

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS  
E BIOQUÍMICOS

**EDUARDO LIMA SENRA**

ESTUDO DO EFEITO DOS ADITIVOS QUÍMICOS CONTIDOS NA ÁGUA  
PRODUZIDA NO PROCESSO DE PERMEAÇÃO COM MEMBRANAS CERÂMICAS

RIO DE JANEIRO

2019

**Eduardo Lima Senra**

**ESTUDO DO EFEITO DOS ADITIVOS QUÍMICOS CONTIDOS NA ÁGUA  
PRODUZIDA NO PROCESSO DE PERMEAÇÃO COM MEMBRANAS CERÂMICAS**

Dissertação 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 grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca

Silvio Edegar Weschenfelder

Rio de Janeiro

2019

## CIP - Catalogação na Publicação

S474e Senra, Eduardo Lima  
Estudo do efeito dos aditivos químicos contidos na água produzida no processo de permeação com membranas cerâmicas / Eduardo Lima Senra. -- Rio de Janeiro, 2019.  
91 f.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca.  
Coorientador: Silvio Edegar Weschenfelder.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Água produzida. 2. Aditivos químicos. 3. Membrana. I. Fonseca, Fabiana Valéria da, orient. II. Weschenfelder, Silvio Edegar, coorient. III. Título.

ESTUDO DO EFEITO DOS ADITIVOS QUÍMICOS CONTIDOS NA ÁGUA  
PRODUZIDA NO PROCESSO DE PERMEAÇÃO COM MEMBRANAS CERÂMICAS

**Eduardo Lima Senra**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

---

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.  
EQ/UFRJ (Orientadora)

---

Silvio Edegar Weschenfelder, D.Sc.  
CENPES/PETROBRAS (Orientador)

---

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.  
EQ/UFRJ

---

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.  
COPPE/UFRJ

Dedico esta dissertação à minha mãe, Ione,  
e à minha orientadora, Fabiana.

“Mama said: Fulfill the profecy

Be something greater, go make a legacy

Burn your biographies

Rewrite your history, light up your wildest dreams...”

Brendon Urie et al.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores, Fabiana e Silvio, pelo apoio e pelo ensinamento imensurável na elaboração deste trabalho. Um agradecimento especial à Fabiana, por ter acreditado em mim quando nem eu mesmo acreditava, e por não largar minha mão.

À minha mãe, Ione, por incentivar desde sempre o meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos colaboradores dos laboratórios Labtare e Pam Mebranas, que foram fundamentais na realização deste estudo. Um agradecimento especial para Chrislaine, Débora e Nity, que me ouviram, auxiliaram e incentivaram durante toda essa jornada.

Aos meus amigos Allan, Felipe, João, Julio e Leonel, que concederam o apoio e incentivo do lado de fora das portas da universidade.

À Petrobras, pelo fornecimento das amostras e materiais necessários para os ensaios realizados.

## RESUMO

SENRA, Eduardo Lima. **Estudo do efeito dos aditivos químicos contidos na água produzida no processo de permeação com membranas cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

O processo de exploração de petróleo é resultado de técnicas que produzem elevado volume de efluente, denominado água produzida. Para um processo de extração com melhor rendimento e um processo de separação mais eficiente, aditivos químicos são adicionados nas correntes do processo. Em razão dos efeitos econômicos e ambientais do descarte do fluido aquoso, o reúso torna-se importante para este setor industrial. Técnicas de tratamento utilizadas comumente, não colocam a água produzida tratada nas plataformas *offshore* nos padrões necessários para reúso, na forma de reinjeção nos reservatórios, sendo, portanto, necessário o estudo de novas técnicas. Na literatura, a permeação por membranas mostra resultados promissores, tendo as membranas cerâmicas uma vantagem, pela sua resistência química, mecânica e térmica, além da geração de elevados fluxos de permeado. Este estudo visa avaliar o efeito de aditivos químicos, utilizados na cadeia produtiva do petróleo, no processo de permeação com membrana cerâmica. Os aditivos estudados englobaram o uso de um agente redutor, antiespumante, anti-incrustante, biocida e desemulsificante. Uma análise preliminar utilizando a determinação do MFI (Índice de Fouling Modificado) mostrou que o agente redutor e o desemulsificante influenciam significamente o processo de filtração. Ao avaliar o efeito destes dois aditivos no processo de permeação com membrana cerâmica, verificou-se, em comparação aos dados da emulsão sem aditivos, um incremento no fluxo de permeado na presença do agente redutor e uma leve atenuação no fluxo na presença do desemulsificante. Dada a interferência causada pelo desemulsificante, optou-se por submeter a emulsão oleosa com este aditivo a um processo preliminar de oxidação com  $H_2O_2/UV$ . O processo oxidativo foi capaz de reduzir a matéria orgânica presente na emulsão oleosa, bem como a concentração de óleos e graxas e aumentar significativamente o fluxo de permeado no sistema de filtração com membranas cerâmicas. Levando-se em consideração os teores de óleos e graxas, em todas as condições experimentais foi possível a obtenção de correntes de permeados com teores inferiores a  $5\text{ mg.L}^{-1}$ , valores considerados adequados para o reúso do efluente na forma de reinjeção em reservatórios.

Palavras-chave: Água Produzida; Aditivos Químicos; Membrana.



## ABSTRACT

SENRA, Eduardo Lima. **Study of the effect of chemical additives contained in produced water in the permeation process with ceramic membranes.** Dissertation (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

The petroleum exploration process is the result of techniques that produce a high volume of effluent, called produced water. For a better yield extraction process and a more efficient separation process, chemical additives are added to the system. Considering the economic and environmental effects of the disposal of this aqueous fluid, its reuse becomes important for this industrial sector. Commonly used treatment techniques do not place the treated produced water, from *offshore* platforms, within the necessary limits for reuse in the form of reinjection into the reservoirs, so it is necessary new techniques. Among the processes presented in the literature, membrane permeation shows satisfactory results, and ceramic membranes have a great advantage, due to their chemical, mechanical and thermal resistance, besides generation of high permeate fluxes. This study aims to evaluate the effect of chemical additives, used in the oilfield industry, in the membrane permeation process with ceramic membrane. The additives studied are reducing agent, antifoam, anti-fouling, biocide and demulsifier. A preliminary analysis using the MFI (Modified Fouling Index) procedure showed that the reducing agent and the demulsifier are significant in the filtration process. The effect of these two additives on the ceramic membrane permeation process was evaluated, in which the improvement of the permeate flux in the presence of the reducing agent and a slight attenuation in the presence of the demulsifier was observed, compared to emulsion without additives. Due to the interference caused by the demulsifier, the emulsion with this additive was submitted to a preliminary oxidation process with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. The oxidative process reduced the organic matter present in the oily emulsion as well as the concentration of oils and greases, and significantly increased permeate flux in the ceramic membrane filtration system. According to oil and grease concentration, under all experimental conditions, it was possible to obtain permeate currents with concentrations below 5 mg.L<sup>-1</sup>, which is considered adequate for the effluent reuse in the form of reinjection in reservoirs.

Keywords: Produced Water; Chemical Additives; Membrane.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVO</b> .....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1. Extração do Petróleo .....	21
3.2. Água Produzida.....	22
<b>3.2.1. Emulsão</b> .....	24
<b>3.2.2. Aditivos Químicos</b> .....	26
<b>3.2.2.1. Surfactante</b> .....	26
<b>3.2.2.2. Agente Redutor</b> .....	28
<b>3.2.2.3. Antiespumante</b> .....	29
<b>3.2.2.4. Anti-incrustante</b> .....	30
<b>3.2.2.5. Biocida</b> .....	32
<b>3.2.2.6. Desemulsificante</b> .....	33
3.3. Tratamentos .....	34
<b>3.3.1. Permeação por Membranas</b> .....	35
<b>3.3.2. Processo Oxidativo Avançado</b> .....	42
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
4.1. Óleo.....	46
4.2. Aditivos Químicos .....	46

4.3. Emulsão .....	47
4.4. Óleos e Graxas .....	48
4.5. Modified Fouling Index (MFI) .....	48
4.6. Análise da Influência dos Aditivos .....	49
4.7. Permeação por Membrana .....	51
4.8. Limpeza da Membrana .....	54
4.9. Processo Oxidativo Avançado .....	54
4.10. Peróxido Residual .....	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
5.1. Análise Preliminar .....	56
5.2. Biocida .....	59
5.3. Permeação por Membrana .....	61
<b>5.3.1. Agente Redutor .....</b>	<b>62</b>
<b>5.3.2. Desemulsificante .....</b>	<b>63</b>
<b>5.3.3. Bissulfito de Sódio .....</b>	<b>65</b>
<b>5.3.4. Agente Redutor + Desemulsificante .....</b>	<b>66</b>
5.4. Processo Oxidativo Avançado .....	69
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>71</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>82</b>

<b>Apêndice A: Planejamento Fatorial Fracionado .....</b>	<b>83</b>
---	-----------

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Emulsão Óleo em Água. Fonte: Elaboração Própria. ....	25
Figura 2 - Distribuição de Cargas ao Redor da Gotícula de Óleo. Fonte: Elaboração Própria.	27
Figura 3 - Teoria DLVO. Fonte: Elaboração Própria. ....	28
Figura 4 - Representação das Bolhas da Espuma. Fonte: Adaptado de DELICATO, 2007. ...	29
Figura 5 - Processo de Incrustação de uma Tubulação. Fonte: Elaboração Própria. ....	31
Figura 6 - Características Morfológicas das Membranas. Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006. ....	36
Figura 7 - Representação dos Cenários de Alimentação no Processo de Permeação. Fonte: Elaboração Própria. ....	37
Figura 8 - Fluxograma Representativo do Trabalho Executado na Dissertação. ....	45
Figura 9 - Esquema Utilizado para o Preparo da Emulsão. Fonte: Elaboração Própria. ....	47
Figura 10 - Sistema de Filtração Utilizado para Análise do MFI. ....	48
Figura 11 - Membrana de Nitrocelulose Utilizada na Análise de MFI. ....	49
Figura 12 - Representação do Sistema de Permeação por Membranas Utilizado nos Ensaios. Fonte: Adaptado de WESCHENFELDER, 2015. ....	51
Figura 13 - Sistema de Permeação por Membranas Utilizado nos Ensaios. ....	52
Figura 14 - Membrana Cerâmica Utilizada nos Ensaios. ....	52
Figura 15 - Imagem dos Canais da Membrana Cerâmica Utilizada nos Ensaios. ....	53
Figura 16 - Esquema do Reator do Processo Oxidativo Avançado H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. Fonte: Elaboração Própria. ....	54

Figura 17 - Emulsão Sintética Utilizada para Representar a Água Produzida de Concentração de Óleos e Graxas de 100 mg.L <sup>-1</sup> . .....	56
Figura 18 - Membrana Antes (Esquerda) e Após (Direita) o Processo de Permeação para Análise de MFI. ....	57
Figura 19 - Gráfico de Pareto dos Ensaio Realizados.....	58
Figura 20 - Efeito do Biocida no Processo MFI.....	60
Figura 21 - Gráfico Utilizado para o Cálculo da Permeabilidade da Membrana. ....	62
Figura 22 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes ao Agente Redutor.....	63
Figura 23 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes ao Desemulsificante. ....	64
Figura 24 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes aos Ensaio Comparativos com Bissulfito.....	66
Figura 25 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes aos Aditivos Químicos Utilizados.....	67
Figura 26 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes aos Ensaio com Processo Oxidativo Avançado.....	70
Figura 27 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 1. ....	83
Figura 28 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 2. ....	83
Figura 29 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 3. ....	84
Figura 30 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 4. ....	84
Figura 31 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 5. ....	85
Figura 32 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 6. ....	85
Figura 33 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 7. ....	86

Figura 34 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 8. ....	86
Figura 35 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 9. ....	87
Figura 36 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 10. ....	87
Figura 37 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 11. ....	88
Figura 38 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 12. ....	88
Figura 39 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 13. ....	89
Figura 40 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 14. ....	89
Figura 41 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 15. ....	90
Figura 42 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 16. ....	90
Figura 43 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 17. ....	91
Figura 44 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 18. ....	91
Figura 45 - Estimativa dos Efeitos do Planejamento Fatorial Fracionado. ....	92
Figura 46 - Gráfico com a Relação Entre os Valores Preditos e os Valores Observados. ....	92

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e Propriedades da Água Produzida. Fonte: NEEF et al., 2011; TIBBETTS et al., 1992.....	22
Tabela 2 - Informações Sobre Alguns Processos de Permeação por Membranas. Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006. ....	36
Tabela 3 - Estudos Referentes à Permeação por Membranas de Água Produzida. ....	40
Tabela 4 - Estudos Referentes ao Antiespumante Analisados na Dissertação. ....	41
Tabela 5 - Estudos Referentes ao Biocida Analisados na Dissertação.....	41
Tabela 6 - Estudos Referentes ao Anti-incrustante Analisados na Dissertação. ....	42
Tabela 7 - Caracterização do Óleo Utilizado para o Preparo das Emulsões. ....	46
Tabela 8 - Valores de Concentração de Aditivos ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) Utilizados em Cada Nível. ....	50
Tabela 9 - Matriz de Planejamento da Influência dos Aditivos Químicos.....	50
Tabela 10 - Ensaios Estudados no Processo de Permeação por Membranas. ....	53
Tabela 11 - Matriz de Planejamento com os Resultados Experimentais Obtidos. ....	57
Tabela 12 - Informações Referentes ao Ensaio de MFI da Emulsão com Biocida. ....	60
Tabela 13 - Concentrações Médias de Óleos e Graxas Apresentadas nos Ensaios Realizados e Fluxos Obtidos ao Final dos Ensaios.....	68



## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é utilizado nos mais variados setores industriais e está presente no dia-a-dia da sociedade mundial. Seu destino versátil e seu elevado valor energético o tornaram um dos químicos mais utilizados (WALTERS, 2017). Para sua extração, comumente é necessária a injeção de água no reservatório, com o objetivo de manter a pressão da zona produtora e aumentar o grau de recuperação de petróleo. Juntamente com o óleo extraído, ocorre a produção de gás e uma corrente aquosa, denominada água produzida ou água de produção, a qual é composta pela água de injeção e água de formação, presente naturalmente no reservatório. Durante o processamento primário, a corrente aquosa é segregada nos vasos separadores e encaminhada para o sistema de tratamento de água (BRASIL et al., 2014).

A água produzida é constituída por uma emulsão de óleo em água, gases dissolvidos, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, metais pesados, minerais, materiais radioativos, sólidos suspensos e aditivos químicos, os quais são empregados para propiciar um processo de extração com maior produtividade e uma melhor eficiência na etapa de separação das correntes petróleo/água/gás (WESCHENFELDER, 2015).

O óleo (fase dispersa) está presente na água produzida (fase contínua) principalmente na forma emulsionada (MCCLEMENTS, 2007). A emulsão é formada pela presença de surfactantes e pela energia fornecida durante a trajetória dos fluidos no reservatório até a plataforma (acidentes e escoamentos através de válvulas). Vale destacar que os surfactantes podem ser adicionados ou já fazerem parte da composição do fluido produzido, em que asfaltos e resinas são exemplos destes componentes naturais (SHEHZAD et al., 2017). Além de favorecer a geração de emulsões, os surfactantes colaboram para a estabilidade das gotículas de óleo emulsionadas, processo este regido por forças de van der Waals, forças eletrostáticas de repulsão e fatores físicos (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Dentre os aditivos comumente adicionados durante o processamento primário, podemos destacar os agentes redutores, antiespumantes, anti-incrustantes, biocidas e desemulsificantes.

- ❖ **Agente Redutor:** Oxigênio e cloro se mostram presentes no processo de extração e apresentam alta reatividade e elevado potencial corrosivo, sendo necessário a adição de um agente redutor para manter suas concentrações em níveis toleráveis. O agente é um

químico que interage com o oxigênio e o cloro em uma reação de oxirredução, sendo responsável pela redução de ambos (EGGUN et al., 2015; MARTIN et al., 2016).

- ❖ **Antiespumante:** A dispersão do gás na corrente aquosa, na presença de surfactantes, é capaz de gerar bolhas que se aglomeram para a produção de espuma. Sendo gerada desde o início do processo, a presença de espuma acarreta problemas para o sistema de bombas e dificulta a transferência de massa. Antiespumantes, constituídos geralmente por óleos ou compostos hidrofóbicos, atuam no filme da espuma, drenando-o ou produzindo filmes fracos, resultando na sua desestabilização (DELICATO, 2007; FRAGA ET AL., 2014).
  
- ❖ **Anti-incrustante:** As condições do sistema de exploração e tratamento são favoráveis à formação de incrustação, ou seja, a deposição de precipitado inorgânico (comumente sulfatos e carbonatos) nas tubulações. Essa precipitação gera uma diminuição da circunferência dos dutos. Anti-incrustantes são adicionados para evitar a formação destes precipitados, por meio da prevenção ou retardo da nucleação e crescimento de cristais (OSCAR et al., 2016; OLAJIRE, 2015).
  
- ❖ **Biocida:** Os biocidas são adicionados ao sistema para inativar ou prevenir o crescimento microbiano, evitando a formação de biofilme e, conseqüente, corrosão. Este fenômeno ocorre devido ao fato de a comunidade microbiana aderir às tubulações, com o auxílio de uma matriz extracelular de polissacarídeos, gerando produtos que promovem a corrosão (LOPES, 2016).
  
- ❖ **Desemulsificante:** Para a desestabilização da emulsão presente na água produzida, processos físicos, biológicos ou químicos podem ser empregados. Por acelerarem o processo de quebra da emulsão, o processo químico é geralmente o mais utilizado. Sua técnica consiste na utilização de desemulsificantes (moléculas anfifílicas), que apresentam uma atividade interfacial mais forte que a interação água-óleo. O desemulsificante acaba por penetrar no filme, desestabilizando e promovendo a separação da água e do óleo (RAJAK et al., 2016; SHEHZAD et al., 2017).

Para atingir os parâmetros de descarte preconizados pela Resolução CONAMA nº 393 de 2007, que rege o descarte, são comumente empregados hidrociclones e flotores para o

tratamento da água produzida. Estes equipamentos são capazes de gerar, na forma combinada, um efluente com teores de óleos e graxas inferiores a  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRASIL et al., 2014). Visando o reúso desta corrente, técnicas mais eficientes devem ser empregadas, de modo a garantir que o efluente atinja os requisitos necessários para o reúso na forma de reinjeção, ou seja, uma concentração de óleos e graxas inferior a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  (JUDD et al., 2014).

Tecnologias capazes de adequar a água produzida ao reúso já são amplamente utilizadas nos processos terrestres de produção de petróleo. Comumente, nestes ambientes, diferentemente do que ocorre em plataformas marítimas, não há limitações de espaço físico e restrições de peso para instalação de equipamentos. Para unidades marítimas, o processo de separação por membranas é considerado uma opção tecnológica com grande potencial de aplicação, em função principalmente da elevada resistência térmica, química e mecânica das membranas (DICKHOUT et al., 2017).

Algumas desvantagens podem ser associadas ao emprego de materiais cerâmicos, como, por exemplo, o custo de instalação, *footprint* e peso. Contudo, estas desvantagens acabam sendo compensadas pelo maior fluxo de permeado gerado com este tipo de membrana.

## 2. OBJETIVO

Esta dissertação teve como objetivo principal a avaliação dos efeitos de aditivos químicos, comumente presentes na água produzida, no tratamento de permeação com membranas cerâmicas.

Os objetivos específicos abordados no trabalho foram:

- ✓ Análise do efeito dos aditivos químicos utilizados no fluxo de filtração do processo de permeação;
- ✓ Correlação entre o efeito dos aditivos e a incrustação das membranas;
- ✓ Avaliação do uso de processo oxidativo avançado ( $H_2O_2/UV$ ) como etapa de pré-tratamento para o processo de separação com membranas cerâmicas.
- ✓ Avaliação da eficiência dos processos (permeação por membranas cerâmicas e processo oxidativo avançado) na remoção de óleos e graxas e matéria orgânica, presentes nas emulsões oleosas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Extração do Petróleo

Uma das misturas químicas mais complexas presentes na natureza, o petróleo, é utilizado desde o tempo bíblico, sendo empregado como combustível, material de construção, e em finalidades militares (WALTERS, 2017). Seu alto valor energético elucida a larga utilização no setor de industrial e de transporte. Segundo dados da ANP (2019), em dezembro de 2018, o Brasil produziu aproximadamente 2,58 milhões de barris de petróleo por dia nos poços *offshore*.

Em 1856, De la Rue e Miller, deram início a estudos referentes à composição do petróleo. Desde então, essa mistura vem sendo amplamente estudada e cada vez mais detalhada (WALTERS, 2017). Podendo se apresentar como sólido, líquido ou gasoso, a composição do petróleo bruto se apresenta de forma distinta entre os poços. Seus compostos são basicamente hidrocarbonetos, com pequenas porcentagens de enxofre (0,2 – 3 %), nitrogênio (< 0,1 – 2 %), oxigênio (1 – 1,5 %), compostos organo-metálicos e traços de outros metais. Observa-se também elevada concentração de sais inorgânicos, como cloreto de magnésio e cloreto de sódio (CHAUDHURI, 2011).

Os poços apresentam um sistema com ao menos uma camada de deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica, que possibilitará a geração do petróleo. Após ser gerado, ele migrará por falhas permeáveis e se acumulará em uma rocha de elevada porosidade e permeabilidade, que atuará como um reservatório. Uma rocha de baixa permeabilidade completa o sistema e possibilita a retenção deste petróleo bruto (WALTERS, 2017).

No processo de extração do petróleo, água de injeção é utilizada para manter a pressão da zona produtora e aumentar o grau de recuperação de petróleo. Uma mistura de óleo, água e gás é gerada dessa extração e segue para o manifold, um sistema que controla a produção e nivela a pressão. A mistura obtida segue para o processamento primário, onde passará por separadores em série, gerando correntes distintas de óleo, água e gás. A corrente de óleo segue para venda ao mercado. A corrente de gás gerará produto para venda e para reinjeção no sistema. A corrente de água se dividirá em duas, com uma a ser descartada e outra reinjetada no processo (BRASIL et al., 2014).

### 3.2. Água Produzida

Além das rochas apresentarem petróleo bruto, nelas contém uma parcela de água, que se encontra abaixo da rocha reservatório (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009). No processo de extração, essa água presente no poço é retida no manifold junto com o óleo e o gás. Esta parcela de água em conjunto com a água de injeção constituem a água produzida.

A água produzida é constituída por uma emulsão de óleo em água, gases dissolvidos, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, metais pesados, minerais, materiais radioativos, sólidos suspensos e produtos químicos (WESCHENFELDER, 2015). Um resumo da composição, assim como algumas propriedades, pode ser observado na Tabela 1. Seu volume e características dependerão de fatores como a natureza da produção, idade do poço e condições operacionais, dentre outros. O volume de água produzida gerada é substancialmente grande, aumentando conforme o poço é explorado, principalmente pela necessidade de um maior volume de água de injeção para extração (SANTOS et al., 2014).

Tabela 1 - Composição e Propriedades da Água Produzida. Fonte: NEEF et al., 2011; TIBBETTS et al., 1992.

Parâmetro	Intervalo de Valores
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	13 – 25.800
Sódio (mg.L <sup>-1</sup> )	132 – 97.000
Potássio (mg.L <sup>-1</sup> )	24 – 4.300
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	8 – 6.000
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	310 – 410
Bário (mg.L <sup>-1</sup> )	1,3 – 650
Cloreto (mg.L <sup>-1</sup> )	46 – 141.000
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	22 – 1.650
Brometo (mg.L <sup>-1</sup> )	46 – 1.200
Estrôncio (mg.L <sup>-1</sup> )	7 – 1.000
Lítio (mg.L <sup>-1</sup> )	3 – 50
Manganês (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,004 – 175
Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	0,02 – 1,1
Boro (mg.L <sup>-1</sup> )	5 – 95

Amônio (mg.L <sup>-1</sup> )	23 – 300
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,1 – 100
Bicarbonato (mg.L <sup>-1</sup> )	77 – 3.990
Carbonato (mg.L <sup>-1</sup> )	30 – 450
Carbono Orgânico Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,1 – 1.500
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	2 – 565
Densidade (kg.m <sup>-3</sup> )	1.014 – 1.140
Tensão Superficial (dyn.cm <sup>-1</sup> )	43 – 78
Condutividade (μS.cm <sup>-1</sup> )	4 – 58.000
pH	4,3 - 10

---

De acordo com a ANP (2019), em dezembro de 2018, aproximadamente 2,11 milhões de barris de água produzida por dia foram gerados nos poços *offshore*. Este elevado volume leva a uma necessidade de estudar o tratamento e reúso deste fluido, principalmente para o processo de injeção, que demanda grande volume de água. O reúso da água produzida diminui o impacto ambiental gerado com o descarte, assim como o custo gerado com a captação da água de injeção.

A Resolução CONAMA nº 393 de 2007, dita valores referentes ao descarte de água produzida. Segundo a norma, a média aritmética mensal e o valor máximo diário da concentração de óleos e graxas devem ser inferiores a 29 mg.L<sup>-1</sup> e 42 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o reúso desta água, na forma de reinjeção, além da remoção ainda mais eficiente da concentração de óleos e graxas, faz-se necessária a remoção de sólidos suspensos. Judd et al. (2014) define que, muitas vezes, ambos parâmetros devem ser inferiores a 5 mg.L<sup>-1</sup>, de forma a evitar diminuição da eficiência da reinjeção.

No trabalho em poços *onshore*, o processo de reúso da água produzida já se encontra difundido e em prática, porém, a barreira de espaço dificulta a utilização destas rotinas nas plataformas *offshore*. Nas unidades marítimas, hidrociclones e flotores são comumente utilizados para o tratamento da água produzida. Esses equipamentos se mostram eficientes para o alcance dos parâmetros necessários para o descarte, contudo, dificilmente são capazes de

gerar efluentes com características adequadas para a reinjeção (WESCHENFELDER et al, 2015).

Devido à limitação de área para instalação em unidades marítimas, novas opções tecnológicas vêm sendo estudadas para fornecer um tratamento adequado para esta corrente. Dentre as tecnologias disponíveis no mercado, destacam-se os processos de permeação com membranas, que vem apresentando resultados satisfatórios, especialmente com o uso de membranas cerâmicas (DICKHOU et al., 2017).

### **3.2.1. Emulsão**

Uma emulsão consiste em um sistema composto por duas fases, a fase dispersa e a fase contínua. Composta por dois líquidos imiscíveis, um deles (fase dispersa) estará disperso na forma de gotículas no segundo (fase contínua). Quando os líquidos do sistema são o óleo e a água, podemos observar três variedades de emulsões: emulsão água em óleo, emulsão óleo em água e emulsão múltipla (sistema complexo com a presença simultânea de ambas emulsões) (MCCLEMENTS, 2007; WONG et al., 2015).

A água produzida apresenta, em sua composição, emulsão óleo em água. O surfactante, fundamental para a formação e estabilização da emulsão, interage com o óleo e a água simultaneamente. A parte lipofílica do surfactante interage com o óleo, envolvendo-o na forma de uma gotícula, enquanto a parte hidrofílica do surfactante interage com a água, fornecendo a estabilidade necessária para a emulsão. Um esquema ilustrativo desta emulsão pode ser observado na Figura 1. A parte lipofílica do surfactante está representada pela linha orientada para o interior da gotícula, enquanto a parte hidrofílica está representada pelo círculo preenchido, orientado para o exterior da gotícula.





Figura 1 - Emulsão Óleo em Água. Fonte: Elaboração Própria.

Sendo as fases aquosa e oleosa imiscíveis, uma força externa é necessária para que haja a mistura das mesmas e ocorra o processo de emulsificação. A tubulação, assim como os equipamentos (bombas e válvulas) são os principais provocadores dessa mistura, resultando na formação de emulsão desde o momento da extração do óleo (WESCHENFELDER, 2015).

A necessidade da força externa para a geração da emulsão pode ser observada na equação 1, onde  $\Delta F$  é a energia livre,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $\Delta A$  é a variação da área interfacial. Durante a produção, a área interfacial entre o óleo e a água irá aumentar, resultando, conseqüentemente, em um aumento da energia livre. Ou seja, para que se possa obter uma emulsão, é necessário a inserção de energia ao sistema, representado pela mistura provocada pelo procedimento de extração do óleo (DICKHOUT et al., 2017).

$$\Delta F = \gamma \cdot \Delta A$$

Equação 1 - Energia Livre da Emulsão.

A área da interface pode ser obtida pela equação 2, onde  $A$  é a área superficial,  $V$  é o volume da dispersão,  $\emptyset$  é a fração volumétrica da fase dispersa e  $a$  é o diâmetro da gotícula. Relacionando-se as equações 1 e 2, algumas observações podem ser verificadas, como o caso em que o menor diâmetro resulta em uma maior quantidade de energia para que a emulsão possa ser gerada (DICKHOUT et al., 2017).

$$A = \frac{6V\emptyset}{a}$$

Equação 2 - Área Superficial.

A estabilidade da emulsão será influenciada pelas forças de van der Waals, forças eletrostáticas de repulsão e fatores físicos. A composição da água produzida irá dialogar com a estabilidade, trazendo elementos que podem favorecer a estabilização, como outros que favorecerão a coalescência. A durabilidade desta emulsão poderá ser de poucos minutos a anos, dependendo da composição do óleo e da água. Os principais aspectos que afetam esta estabilidade são temperatura, pH, salinidade, viscosidade, densidade e tamanho da gotícula (ZOLFAGHARI et al., 2016; ALSABAGH et al., 2016).

### **3.2.2. Aditivos Químicos**

Durante o processo de extração do óleo e do processamento primário, diversos aditivos são adicionados, seja para fornecer uma extração mais favorável ou para promover uma separação mais eficiente da fase oleosa das outras fases. Os aditivos acabam ficando retidos em alguma das fases trabalhadas, alterando sua composição e propriedades.

#### **3.2.2.1. Surfactante**

Também conhecidos como tensoativos, os surfactantes são substâncias que interagem com a superfície de contato de dois líquidos, diminuindo a tensão superficial e permitindo a formação ou estabilização de uma emulsão. Sua origem na água produzida pode ser proveniente da adição do mesmo no processamento primário, a fim de se obter uma emulsão óleo em água e realizar a devida separação para posterior descarte ou reúso. Porém, sua presença pode estar vinculada ao próprio óleo extraído, isso porque algumas substâncias contidas no óleo podem atuar como surfactantes, tal como asfaltenos e resinas (SHEHZAD et al., 2017).

O surfactante é, em sua maioria, uma molécula com uma parte polar e uma apolar. Na Figura 1 apresentada anteriormente, podemos observar a parte lipofílica direcionada para dentro (em contato com o óleo) e a parte hidrofílica para fora (em contato com a água), representando uma gotícula de uma emulsão óleo em água. Sua interação com a água é mais favorável que a interação água-óleo, resultando em uma diminuição da tensão interfacial e favorecendo a emulsão (PAL et al., 1992).

Os surfactantes podem se apresentar na forma de catiônicos (fornecem cátions), aniônicos (fornecem ânions), não iônicos e anfóteros. Quando o surfactante presente possui carga (catiônico e aniônico), a superfície carregada irá favorecer a repulsão eletrostática entre as gotículas da emulsão, evitando a coalescência. Na ausência de carga (não iônico), a estabilidade será resultado do impedimento estérico entre as moléculas. Numa molécula anfótera, uma camada de hidratação será formada em torno da gotícula de óleo, interagindo, assim, com a fase aquosa e favorecendo a emulsão (SHAIKH et al., 2017).

Uma representação de como as cargas se comportarão pode ser observada na Figura 2. A camada de Stern é uma camada compacta de íons de carga contrária à da gotícula de óleo, seguida por uma camada difusa que contém as camadas contidas nos planos de cisalhamento e de Gouy. Na camada difusa, encontramos cargas iguais e opostas, tendo-se um excesso da carga oposto à da gotícula. O conjunto das duas camadas é denominado dupla camada elétrica e é essencial para a emulsão, pois resulta na repulsão eletrostática entre as moléculas, favorecendo-a (SHEHZAD et al., 2017; ADAIR et al., 2001).

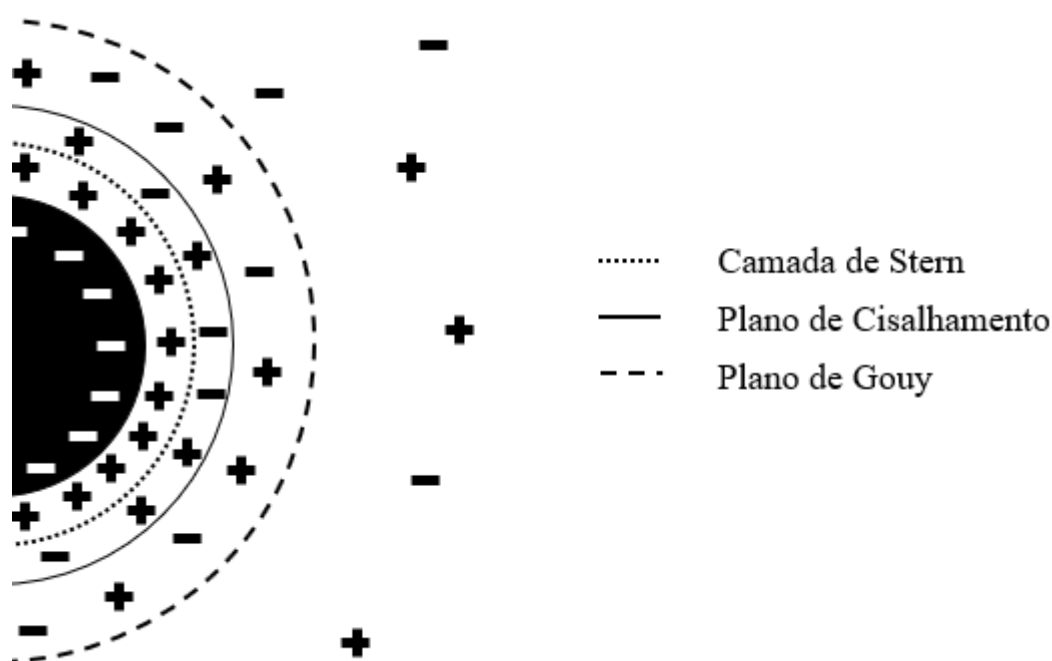


Figura 2 - Distribuição de Cargas ao Redor da Gotícula de Óleo. Fonte: Elaboração Própria.

Como relatado anteriormente, a estabilidade da emulsão é resultado das forças de van der Waals e das forças eletrostáticas de repulsão, promovido pela dupla camada elétrica. Uma forma de visualizar essa relação, é pela teoria DLVO, resultado dos trabalhos de Derjagin,

Landau, Verwey e Overbeek, e ilustrado na Figura 3. A energia de interação entre duas gotículas de óleo será dada pela soma da energia de atração (forças de van der Waals) e da energia de repulsão (forças eletrostáticas de repulsão). A energia de repulsão depende exponencialmente da distância entre as gotículas, resultando numa alteração mais lenta. A energia de atração, no entanto, é inversamente proporcional à distância, apresentando uma alteração maior de acordo com a aproximação (ADAIR et al., 2001).

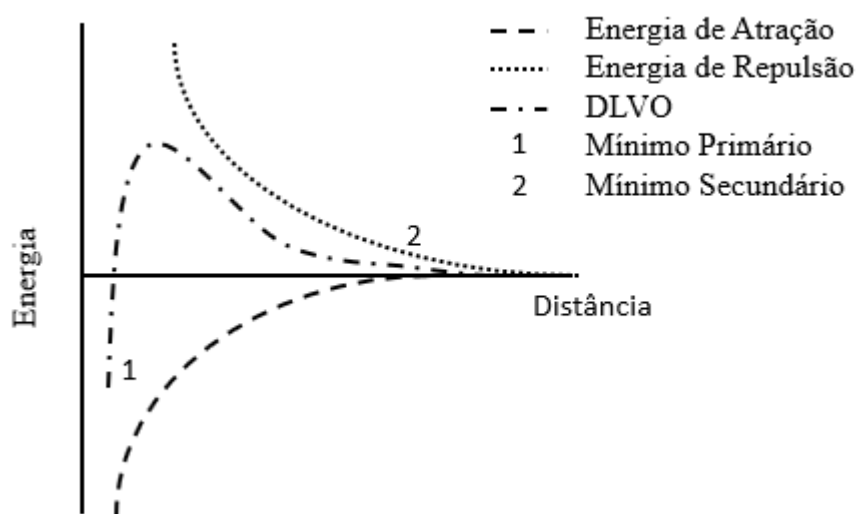


Figura 3 - Teoria DLVO. Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura 3 dois pontos de mínimo. No mínimo primário, o sistema é instável, a distância entre as gotículas é pequena e elas se atraem e agregam de forma comumente irreversível. No mínimo secundário, temos uma atração fraca, sendo desfeita por agitação, reestabelecendo assim o sistema. O mínimo secundário costuma ser presente em soluções com partículas grandes ou concentrações elevadas (LINS et al., 2000).

### 3.2.2.2. Agente Redutor

O cloro é altamente reativo e sua presença na água de injeção contribui para uma elevação da taxa de corrosão da tubulação utilizada no processo de extração. O oxigênio, por sua vez, compartilha um potencial corrosivo análogo, sendo superior ao  $H_2S$  e ao  $CO_2$ , presentes no processo de extração. Para desacelerar a oxidação das tubulações, utiliza-se agentes redutores, aditivos químicos que mantêm as concentrações de oxidantes como o cloro e o

oxigênio em níveis baixos. Estes agentes costumam ser inseridos juntos à água de injeção utilizada no processo de extração do petróleo (EGGUN et al., 2015; MARTIN et al., 2016).

Um agente redutor é, por definição, um composto químico que sofre oxidação (consequentemente, provoca redução) em uma reação de oxirredução (reação em que ocorre transferência de elétrons). Para que ele seja funcional, deve apresentar alto poder redutor, atuar como inibidor de incrustação, possuir ação duradora e não gerar sólidos dissolvidos.

Uma gama de agentes redutores pode ser utilizada, como sulfito, formaldeído, hidrazina, ácido isoascórbico e outros. Os sulfitos são usados de forma frequente na indústria do petróleo, podendo estar presente na forma de sulfito, bissulfito ou tiosulfato (DAI et al., 2018). Apesar de sua larga utilização, apresenta como desvantagem a sua inibição frente à presença de etileno glicol (SALASI et al., 2017).

### 3.2.2.3. Antiespumante

Espumas são dispersões de gás (fase dispersa) em um líquido (fase contínua). Sua leveza e elevada área superficial (que contribui positivamente para a energia livre do sistema) podem ser uma vantagem ou desvantagem para o processo industrial (BHAKTA, 1997). Inicialmente, formam-se bolhas de forma esférica (menor espaço e menor energia), que ao se aproximarem, acabam se deformando e se organizando em uma forma poliédrica, como pode ser observado na Figura 4, onde do lado esquerdo temos as bolhas distantes umas das outras e do lado direito elas já agrupadas (DELICATO, 2007).

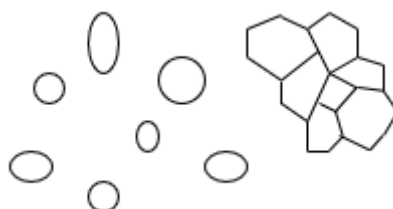


Figura 4 - Representação das Bolhas da Espuma. Fonte: Adaptado de DELICATO, 2007.

Para que as bolhas possam ser formadas e gerem a espuma, a presença de surfactante se faz necessária para construção da camada interfacial entre o gás e o líquido. Não há uma teoria geral que abrange o mecanismo de formação e estabilização da espuma, mas fatores estudados

ao longo dos anos se apresentam de forma significativa, dentre eles: presença e concentração de surfactante, tensão superficial, viscoelasticidade da interface, forças intermoleculares, maturação de Ostwald, composição química e outros (WANG et al., 2016; BUZZACCHI et al., 2006; GEORGIEVA et al., 2009).

A presença de espuma no sistema acaba sendo desvantagem em determinados processos, sendo necessário a adição de antiespumantes. Este aditivo é comumente um óleo, um composto hidrofóbico ou uma mistura dos dois (DENKOV, 2004). Tem como definição ser um produto químico utilizado para desestabilizar as bolhas da espuma e desfazer a mesma.

Na junção entre as bolhas da espuma, temos um filme do líquido da dispersão, que é constantemente drenado por capilaridade, diminuindo assim a sua espessura até a ruptura da bolha. O antiespumante agirá acelerando a drenagem deste líquido ou formando filmes com baixa elasticidade (WANG et al., 2015).

No processo de extração do petróleo, o antiespumante se faz presente desde o início do processo. A energia fornecida pela passagem na tubulação e pelas falhas é suficiente para a geração de bolhas e formação da espuma, assim como é para a formação da emulsão óleo em água. Essa espuma pode fornecer problemas para o sistema de bombas e dificultar a transferência de massa necessária nos processos, tendo como consequência a necessidade da utilização de aditivos que impeçam sua formação (FRAGA et al., 2014).

#### **3.2.2.4. Anti-incrustante**

A composição da água de injeção e da água produzida, em conjunto com os métodos de exploração e de tratamento da indústria petrolífera, possuem um elevado potencial de formação de incrustação. Incrustação é a deposição de precipitados inorgânicos nas tubulações ou poços, sendo em sua maioria sulfatos e carbonatos. Sendo um dos maiores desafios da indústria, a deposição diminui a circunferência das tubulações, pois os precipitados irão se aderir nas paredes de forma contínua, como observado na Figura 5. Esse decréscimo costuma apresentar, como consequência, a diminuição do fluxo de produção, gerando perda de produto (OSCAR et al., 2016; OLAJIRE, 2015).



Figura 5 - Processo de Incrustação de uma Tubulação. Fonte: Elaboração Própria.

Os precipitados inorgânicos presentes nas incrustações apresentam elevadas porcentagens de sulfatos de bário, estrôncio e cálcio, assim como carbonatos de cálcio e magnésio. Comumente utiliza-se água do mar como água de injeção no processo de perfuração. Essa água contém sulfato, que entra em contato com íons presentes na água de formação, gerando os precipitados. Em virtude disso, procedimentos para retirada deste íon são realizados nas plataformas, resultando em uma diminuição (mas não cessando) do potencial incrustante. Os carbonatos são em sua maioria formados durante a vida dos poços, resultado do aumento do dióxido de carbono dissolvido, sendo este, consequência da variação de pressão do poço (DYER et al., 2002; ROMERO et al., 2007).

Dentre os procedimentos para diminuição da incrustação, temos a utilização de anti-incrustantes, substâncias químicas solúveis, capazes de prevenir ou retardar a nucleação e o crescimentos dos cristais inorgânicos. Seu mecanismo de atuação pode ser de se adsorver aos cristais quando eles começam a ser formados e ainda são pequenos, impedindo o seu crescimento, ou podem se aderir à superfície dos cristais já formados, impedindo a precipitação (OLAJIRE, 2015).

Sendo em sua maioria fosfatos inorgânicos, compostos organofosforados e polímeros orgânicos, os anti-incrustantes mais comuns utilizados na indústria são o PPCA (ácido fosfínico policarboxílico) e DETPMP (ácido metileno-fosfônico). Estudos indicam um potencial toxicológico destas substâncias para o meio ambiente, resultando numa corrente para utilização de químicos verdes, como o PGLV (ácido fólico), extrato de folhas de oliveira e polissacarídeos extraídos de algas do mar (KUMAR et al., 2018)

### 3.2.2.5. Biocida

Biocida é o termo utilizado para designar substâncias que neutralizam ou impedem a atuação indesejada de microrganismos. Sua utilização na indústria é de grande valia, pois evita a proliferação deles, evitando a formação de biofilme e a consequente biocorrosão das tubulações.

A biocorrosão é a corrosão de um determinado material causada pela atividade microbiana. Ao estar em contato com um componente metálico, na presença de água, materiais excretados pelos microrganismos podem resultar no desgaste da tubulação ou material utilizado. O contato do material microbiológico com o metal será resultado da presença de biofilme, um consórcio microbiano envolto por uma matriz extracelular de polissacarídeos (SUFLITA et al., 2012). Alguns processos também são afetados pela presença de microrganismos, como, por exemplo, o processo de separação por membranas, onde a presença de comunidade microbiana resulta em *biofouling* (BAKER & DUDLY, 1998). Estas consequências resultam em gastos elevados na indústria, sendo necessário a adição de biocidas para minimizar a ação microbiana.

Os biocidas utilizados em processos que envolvem óleos e graxas, costumam ser divididos em duas categorias, os oxidantes e não oxidantes. Os oxidantes, como cloro, apresentam altas taxas de mortalidade, porém, alta reatividade (atuam como substâncias não seletivas, que reagem com outras espécies presentes no sistema) e potencial corrosivo (LOPES, 2006). Os biocidas não oxidantes são mais amplamente utilizados, particularmente por serem menos corrosivos e mais seguros de se trabalhar. Os mais comuns utilizados são o tetrakis hidroximetil fosfônico sulfato (THPS), glutaraldeído e compostos de amônio quartenário, sendo o THPS o mais aplicado. Estudos indicam que agentes redutores compostos por bissulfito acabam por prejudicar a ação do THPS (EI, 2005).

Em um sistema anaeróbio, como os poços petrolíferos, microrganismos anaeróbios, principalmente bactérias redutoras de sulfato (BRS), acabam se desenvolvendo. As BRS fazem parte do ciclo do enxofre, produzindo  $H_2S$ , e são as principais responsáveis pela geração de produtos de corrosão, gerando elevados prejuízos econômicos para o setor industrial. O grupo de BRS é composto por uma grande família, contendo bactérias gram-negativas mesofílicas, bactérias gram-positivas, bactérias termofílicas e arqueobactérias termofílicas. (CASTRO et al., 2000; BHAGOBATY, 2014; LI et al., 2016).



A presença de biocida na cadeia produtiva de petróleo pode ser observada já no fluido de perfuração. Sua finalidade é inativar a comunidade microbiológica presente no poço a ser perfurado e minimizar o processo de corrosão das tubulações e o entupimento das operações unitárias do processamento primário.

### **3.2.2.6. Desemulsificante**

A presença de óleo na água produzida está principalmente na forma de emulsão, e sua remoção é necessária para o descarte ou reúso. As técnicas para desemulsificação podem ser classificadas como química, física (centrifugação, tratamento térmico, entre outros) e biológica (biosurfactantes e outros). Para o tratamento de emulsões óleo em água, o método químico é o mais utilizado devido aos aditivos químicos acelerarem o processo de desestabilização da emulsão (HAO et al., 2016; ZOLFAHARI et al., 2016).

O método químico consiste na utilização de desemulsificantes, podendo ser surfactantes poliméricos, líquidos iônicos ou nanopartículas. Geralmente anfífilos (apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas), os desemulsificantes apresentam propriedades interfaciais que o farão interagir com a interface água-óleo. Eles deslocarão os estabilizadores que sustentam a emulsão, favorecendo a drenagem do filme e desestabilizando a mesma. A separação do óleo e da água ocorrerá na sequência por coalescência ou floculação (KANG et al., 2006; SHEHZAD et al., 2017). Alguns fatores que afetam o processo de desestabilização da emulsão são: composição do óleo e da água, temperatura, pH, dosagem de desemulsificante e equilíbrio hidrofílico-lipofílico (RAJAK et al., 2016).

Segundo a literatura, surfactantes poliméricos são mais comumente utilizados, pois apresentam um desempenho superior. São macromoléculas, estruturalmente complexas, compostas por partes hidrofílicas e hidrofóbicas, podendo ser poliésteres de silício, dendrímeros, polímeros naturais ou polímero de bloco EO/PO, sendo este último o mais presente na indústria (RAFFA et al., 2015). Com elevada massa molar, os polímeros de bloco EO/PO apresentam a hidrofilicidade do poli(óxido de etileno) (EO), sendo este o grupo polar, e a hidrofobicidade do poli(óxido de propileno) (PO) (ALEXANDRIDIS, 1997).

A adição deste aditivo no processo de separação das correntes obtidas da extração, permite a quebra da emulsão tanto para as emulsões água em óleo presentes na corrente de óleo, como para as emulsões óleo em água presentes na corrente de água produzida. Sua utilização permite um óleo mais puro e uma água menos concentrada de óleos e graxas.

### **3.3.Tratamentos**

O tratamento da água produzida é realizado visando a adequação à resolução CONAMA nº 393 de 2007, que dita o valor de óleos e graxas necessário para descarte. O efluente descartado deve apresentar uma concentração média de  $29 \text{ mg.L}^{-1}$ , com um valor máximo diário de  $42 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Após a segmentação das correntes de água produzida, óleo e gás geradas pelos separadores, a corrente aquosa segue, comumente, para o tratamento com hidrociclones e flotadores. Os hidrociclones utilizam da força centrífuga para separar as partículas oleosas através da diferença de massa específica. Atinge-se uma concentração de óleos e graxas no intervalo de  $100\text{-}300 \text{ mg.L}^{-1}$ . Na sequência, a corrente aquosa segue para flotadores, onde microbolhas arrastam o óleo para a superfície, gerando uma corrente tratada com uma concentração de óleos e graxas no intervalo de  $20\text{-}30 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRASIL et al., 2011; WESCHENFELDER, 2015).

O volume de água produzida gerada, tratada e descartada é bastante elevado. Muitos dos produtos adicionados no processo de extração e geração podem vir a ser tóxicos para o ambiente marinho, gerando uma corrente de estudo para um melhor tratamento ou direcionamento deste efluente gerado. Considerando-se o fator ambiental atrelado ao fator econômico, o reúso desta água passa a ser importante para o cenário petrolífero. Judd et al. (2014) descrevem em seu trabalho que uma concentração de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  é a adequada para o reúso, reinjetando nos reservatórios no processo de extração. Como pode ser observado, as técnicas comumente utilizadas para tratamento não alcançam estes parâmetros.

O reúso da água produzida já se mostra amplamente difundido no processo *onshore*, porém, devido a dificuldades de espaço físico, ainda é um desafio para a utilização *offshore*. Estudos indicam o processo de permeação de membranas como uma solução satisfatória para o tratamento desta água, mostrando resultados em conformidade com os parâmetros necessários (JANKNECHT et al., 2004; DICKHOUT et al., 2017).

### 3.3.1. Permeação por Membranas

Uma membrana consiste numa barreira seletiva entre duas fases, e os processos de permeação por membranas são os que utilizam essas membranas para favorecer ou não o transporte de massa de determinado produto. Sendo utilizada em diversos setores industriais, como alimentício e farmacêutico, também na medicina e tratamento de água, esses processos possuem como algumas de suas vantagens a economia de energia e a simplicidade de operação (HABERT et al., 2006).

Para que a transferência de massa possa ocorrer através da membrana, é necessário que haja uma força motriz agindo no sistema. Essa força é expressa como gradiente de potencial químico ( $\Delta\mu$ ) e gradiente de potencial elétrico ( $\Delta E$ ). Como os processos de permeação costumam ser atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser representado pelo gradiente de pressão ( $\Delta P$ ) e de concentração ( $\Delta C$ ) (ou pressão parcial). O material que ultrapassa a barreira da membrana recebe o nome de permeado, enquanto o material retido é denominado concentrado (HABERT et al., 2006; MORORÓ, 2013).

As membranas podem ser divididas em dois grupos: densas e porosas. Esses grupos podem ainda ser subdivididos cada um em isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas). Quando uma membrana anisotrópica é fabricada com um material, ela recebe a denominação de anisotrópica integral, porém, quando algum outro material (pele) é adicionado à sua superfície, ela é denominada anisotrópica composta (HABERT et al., 2006; MORORÓ, 2013). Um esquema representativo é ilustrado na Figura 6.

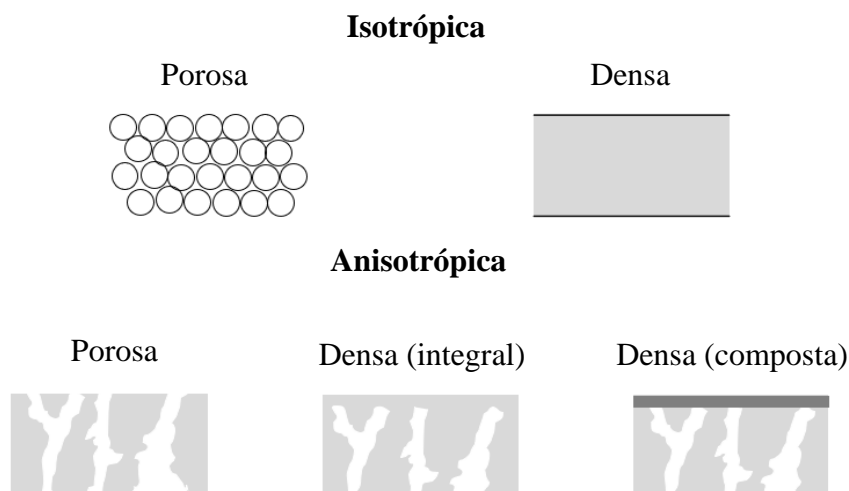


Figura 6 - Características Morfológicas das Membranas. Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006.

Alguns dos processos de permeação por membranas podem ser observados na Tabela 2, tal como informações acerca do material retido e permeado.

Tabela 2 - Informações Sobre Alguns Processos de Permeação por Membranas. Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006.

Processo	Força Motriz	Concentrado	Permeado
Microfiltração	$\Delta P$ (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias e moléculas de massa molar superior a 500.000 Da.	Água e sólidos dissolvidos.
Ultrafiltração	$\Delta P$ (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas e moléculas de massa molar superior a 5.000 Da.	Água e sais de baixa massa molar.
Nanofiltração	$\Delta P$ (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar no intervalo $500 < Da < 2.000$ Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.
Osiose Inversa	$\Delta P$ (15 – 80atm)	Material solúvel ou em suspensão.	Água.
Diálise	$\Delta C$	Moléculas de massa molar superior a 5.000 Da.	Íons e compostos orgânicos de baixa massa molar.
Eletrodiálise	$\Delta E$	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.

Com múltiplas aplicações nos mais variados setores industriais, as membranas precisam apresentar características que favoreçam o processo a ser desempenhado. Uma dessas características é a geometria da membrana, que se apresenta como plana (espiral ou placa-quadro) ou cilíndrica (tubular, capilar e fibra-oca).

A alimentação do sistema utilizada na introdução desta técnica (filtração convencional) passou a apresentar desvantagens no que tange à transferência de massa. Por ser uma alimentação com a corrente indo em contato direto com a membrana, uma torta (com o material presente na amostra) rapidamente era formada e resultava em uma queda drástica do fluxo de permeado. Uma alimentação com escoamento paralelo à membrana (filtração tangencial) passou a ser utilizada para minimizar esta desvantagem apresentada. Na alimentação tangencial, o processo de incrustação do sistema apresenta um retardo quando comparado à convencional. Uma representação dos dois cenários de alimentação pode ser observada na Figura 7 (MULDER, 1996).

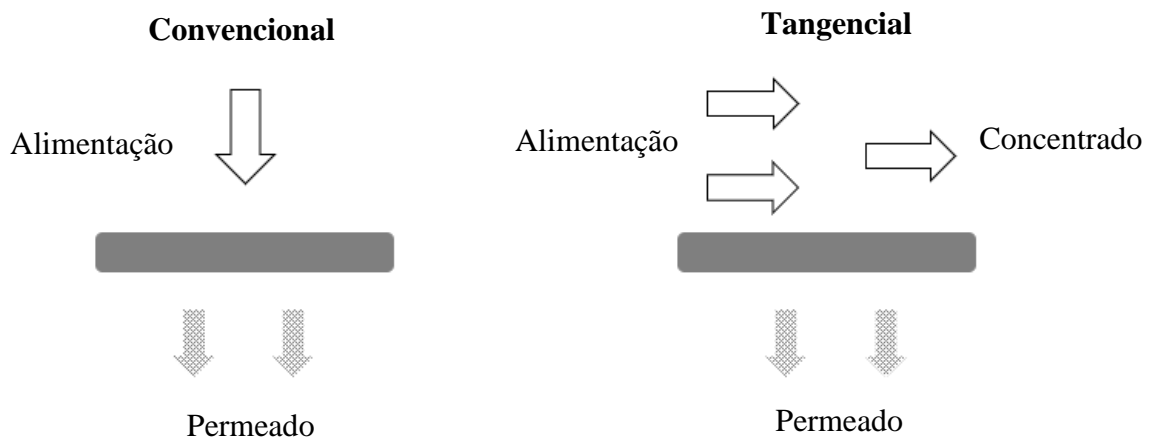


Figura 7 - Representação dos Cenários de Alimentação no Processo de Permeação. Fonte: Elaboração Própria.

Um aspecto dos processos de permeação é a polarização de concentração. Durante o processo, um aumento da concentração do soluto próximo à superfície da membrana. Esse aumento resultará numa concentração de soluto na superfície da membrana superior ao seio da solução, tendo como consequência, um fluxo difusivo contrário ao escoamento convectivo. No sistema tangencial, o fluxo convectivo do soluto transportando em direção à membrana, o fluxo difusivo do soluto próximo à membrana em direção ao seio da solução, e o fluxo do soluto arrastado pelo solvente que permeia a membrana, ficam em

equilíbrio após o início do processo. Esse equilíbrio resulta em um perfil de concentração de soluto próximo à membrana que independe do tempo. Este fenômeno é denominado polarização de concentração (MULDER, 1996; HABERT et al., 2006).

A avaliação deste processo pode ser realizada através de alguns parâmetros como, por exemplo, fluxo de permeado ( $J$ ) e índice de rejeição ( $Y_{rej}$ ). O fluxo de permeado, representado pela razão entre a vazão da corrente de permeado ( $Q$ ) e a área da membrana ( $A$ ), reflete a produtividade do processo. O índice de rejeição, representado pela quantidade de soluto retido pela membrana, reflete a redução da concentração de soluto. As equações do fluxo de permeado e índice de rejeição são apresentadas na Equação 3 e 4, respectivamente. Na Equação 4,  $C_0$  representa a concentração do soluto na alimentação, e  $C_p$  representa a concentração no permeado.

Equação 3 - Equação do Fluxo de Permeado.

$$J \left( \frac{L}{hm^2} \right) = \frac{Q}{A}$$

Equação 4 - Equação do Índice de Rejeição.

$$Y_{rej}(\%) = \left( 1 - \frac{C_p}{C_0} \right) \times 100$$

Uma das desvantagens do processo de permeação por membranas é a ocorrência de incrustação (*fouling*). Essa interferência pode ser causada pela adsorção das moléculas de soluto na superfície, entupimento dos poros ou depósito do material suspenso. O processo de incrustação resulta em uma barreira adicional ao processo de permeação, gerando uma queda contínua do fluxo de permeado, ou seja, decréscimo no resultado do sistema. Em acréscimo ao *fouling*, temos a possibilidade de ocorrência de *biofouling*, que é o processo de incrustação gerado pela atuação dos microrganismos.

O fluxo de permeado pode ser representado em função da resistência à transferência de massa ( $R_T$ ). Como observado na Equação 5, a resistência total é função da soma das resistências ao transporte através da membrana ( $R_m$ ), ao fenômeno de adsorção ( $R_a$ ), ao bloqueio físico de poros ( $R_b$ ), à formação de uma camada gel ( $R_g$ ), e à polarização de concentração ( $R_{pc}$ ).

Equação 5 - Fluxo de Permeado em Função da Resistência à Transferência de Massa.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc})}$$

No que tange o tratamento da água produzida gerada no processamento primário da extração de petróleo, os processos de permeação com membranas apresentam resultados favoráveis. Grande parte dos estudos são referentes a processos de microfiltração e ultrafiltração, podendo estar atrelados a outros processos convencionais (SIAGIAN et al., 2018). Dentre os processos de permeação, as membranas cerâmicas vêm ganhando destaque.

Os motivos que promovem evidência às membranas cerâmicas são muitos: distribuição dos poros estreita e bem definida, alta estabilidade térmica, resistência a condições operacionais extremas, possibilidade de utilização de produtos abrasivos para limpeza, dentre outros (CHEN et al., 1991; PADAKI et al., 2015).

Weschenfelder (2015) relata em seu estudo o tratamento de água produzida sintética e real utilizando a permeação com membrana cerâmica. Com amostras sintéticas variando entre 100 a 1.800 mg.L<sup>-1</sup> de concentração inicial de óleos e graxas, foi possível obter concentrações de óleos e graxas (5 mg.L<sup>-1</sup>) e sólidos suspensos totais (1 mg.L<sup>-1</sup>) adequadas para o reuso como água de reinjeção no poço. A pesquisa utiliza uma membrana de óxido de zircônio com camada intermediária de dióxido de titânio, como poros de 0,05, 0,1 e 0,2 µm. A membrana que apresenta maior fluxo ao final do processo é a de 0,1 µm, com um valor de 261 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

Alguns estudos referentes ao processo de permeação com membranas cerâmicas de Água Produzida podem ser observados na Tabela 3. Artigos referentes aos aditivos químicos, utilizados como base para a realização desta dissertação, são exibidos nas Tabelas 4 a 6.

Tabela 3 - Estudos Referentes à Permeação por Membranas de Água Produzida.

Referência	Observações
YANG et al., 1998	Com a avaliação de uma membrana de $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ de poro 0,2 $\mu m$ frente a um efluente industrial contendo 5 $g.L^{-1}$ de óleos e graxas, o estudo observa uma rejeição do soluto de 99,8 % e um fluxo de permeado de 93 $L.h^{-1}.m^{-2}$ .
HUA et al., 2007	Com a avaliação de uma membrana de $\alpha-Al_2O_3$ de poro 0,05 $\mu m$ frente a um efluente oleoso sintético, o estudo observa uma rejeição de 92,4% e um fluxo de permeado de aproximadamente 97 $L.h^{-1}.m^{-2}$ .
CUI et al., 2008	Com a avaliação de uma membrana de $\alpha-Al_2O_3$ de poro 1,2 $\mu m$ frente a uma emulsão de 100 $mg.L^{-1}$ , e operando a 50 kPa, o estudo observa uma rejeição de óleo superior a 99% e um fluxo de permeado de 85 $L.h^{-1}.m^{-2}$ .
ZHOU et al., 2008	Com a avaliação de uma membrana de $ZrO_2/Al_2O_3$ frente a uma emulsão de 1 $g.L^{-1}$ , o estudo observa uma queda de apenas 12 % do fluxo e uma rejeição de óleo de 97,8 %.



Tabela 4 - Estudos Referentes ao Antiespumante Analisados na Dissertação.

Referência	Observações
MCGREGOW et al., 1988	Com a avaliação de diferentes concentrações de antiespumante, o estudo observa uma queda maior do fluxo de permeado conforme a concentração é aumentada.
MINIER et al., 1995	Com a avaliação de uma suspensão de leveduras com e sem antiespumante no processo de microfiltração e ultrafiltração, o estudo não observa o efeito incrustante do aditivo.
DOW CORNING 2014	O estudo observa fouling na presença do antiespumante.
PAUZI et al., 2018	Com a avaliação de diferentes concentrações de antiespumante no processo de filtração, o estudo observa a redução da eficiência do processo na presença do aditivo.

Tabela 5 - Estudos Referentes ao Biocida Analisados na Dissertação

Referência	Observações
SAAD, 1992	Com a avaliação do biocida na prevenção de biofouling, o estudo observa uma maior queda no fluxo no ensaio sem o aditivo.
JIA et al., 2017	Com a avaliação do biocida no efluente petrolífero, o estudo observa sua destruição do biofilme, favorecendo o fluxo.

Tabela 6 - Estudos Referentes ao Anti-incrustante Analisados na Dissertação.

Referência	Observações
ATAMANENKO et al., 2002	Com a avaliação de $\text{CaSO}_4$ com e sem anti-incrustante no processo de osmose inversa, o estudo observa um aumento do índice de rejeição na ausência do aditivo.
SPINELLI et al., 2003	Avaliando a eficiência do anti-incrustante na presença de desemulsificantes e floculantes, o estudo observa que o mesmo é afetado negativamente.
TZOTZI et al., 2007	Com a avaliação de $\text{CaCO}_3$ com e sem anti-incrustante no processo de osmose inversa e nanofiltração, o estudo observa uma queda mais acentuada do fluxo no efluente sem o aditivo.
SILVA, 2012	Com a avaliação de $\text{CaSO}_4$ com e sem anti-incrustante no processo de nanofiltração, o estudo observa uma maior queda no fluxo no efluente sem o aditivo. A diferença é observada após 4 h de ensaio.

### 3.3.2. Processo Oxidativo Avançado

Os processos oxidativos avançados (POA) são comumente utilizados para tratamento de efluentes recalcitrantes, ou seja, que apresentam dificuldade para serem tratados. Esses processos se caracterizam pela transformação da grande maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Quando não é possível uma degradação completa, o processo oxida a molécula, gerando um intermediário (FONSECA, 2003).

Estes processos são possíveis em razão da presença de agentes oxidativos de elevado potencial, sendo o radical livre hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) o principal. Radicais livres são átomos ou grupamentos que apresentam elétrons desemparelhados em sua configuração, conferindo uma alta reatividade.

O radical hidroxila pode ser gerado pela combinação de agentes oxidantes e/ou catalisadores, podendo haver a presença de radiação ultravioleta. Alguns dos processos utilizados são: ozonização, fenton, foto-fenton,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e fotocatalise heterogênea.

O processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  é amplamente utilizado e apresenta como vantagem a elevada solubilidade do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em água, a geração de dois radicais hidroxila, boa estabilidade térmica e operação simples. O procedimento consiste na utilização de peróxido de hidrogênio sob irradiação ultravioleta (UV). Os radicais serão formados pela fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela irradiação UV, no comprimento de onda adequado. Uma das reações de iniciação pode ser observada abaixo (FIOREZA et al., 2014).



Reação 1 - Reação de Iniciação do Processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

A avaliação deste processo pode ser realizada por alguns parâmetros importantes, como a dose de UV e o peróxido residual. A dose de UV representa a quantidade de radiação necessária para atingir a decomposição dos compostos orgânicos, enquanto o peróxido residual evidencia a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente no sistema após o procedimento. O não consumo do peróxido de hidrogênio é consequência da não geração do radical hidroxila. A avaliação pode ser verificada também pelo perfil de concentração do poluente estudado, ou seja, seu provável decréscimo (GUIMARÃES, 2012).

Coelho et al. (2018) apresentam em seu estudo uma avaliação do uso do processo oxidativo avançado  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  como pré-tratamento para o processo de microfiltração da água produzida. Com uma emulsão sintética de concentração de  $100 \text{ m.L}^{-1}$  de óleos e graxas, na presença de aditivos químicos, o estudo avalia a relação DQO: $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:1 com doses de UV de 964,8 e 1447,2  $\text{J.m}^{-2}$ . O estudo observa um fluxo final de permeado da amostra pré-tratada duas vezes superior ao fluxo da amostra sem intervenção.

Com um estudo em que avalia o potencial incrustante, através do MFI, da água produzida, Silva et al. (2018) avaliam uma emulsão sintética de 100 m.L<sup>-1</sup> de óleos e graxas sob o processo fotocatalítico H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. O estudo observa uma redução de 60 % da concentração de óleos e graxas e uma amostra com menor potencial incrustante após processo oxidativo avançado.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi iniciado com uma análise preliminar do potencial de incrustação dos aditivos químicos utilizados no processamento primário da indústria petrolífera. Para tal, optou-se por determinar o Índice de Fouling Modificado, também chamado Modified Fouling Index (MFI). Após análise, os aditivos de significância para o processo de filtração seguiram para avaliação no processo de permeação com uma membrana cerâmica. Ao estudar os ensaios no processo de permeação, selecionou-se a emulsão com o aditivo químico responsável por causar maior potencial incrustante. Na etapa posterior, o efluente selecionado foi submetido a um processo oxidativo avançado com  $H_2O_2/UV$ , com o intuito de avaliar o impacto no fluxo de permeado. A amostra pré-tratada seguiu para o processo de permeação para nova avaliação do potencial incrustante.

As etapas experimentais executadas neste trabalho seguiram a ordem cronológica apresentada na Figura 8.

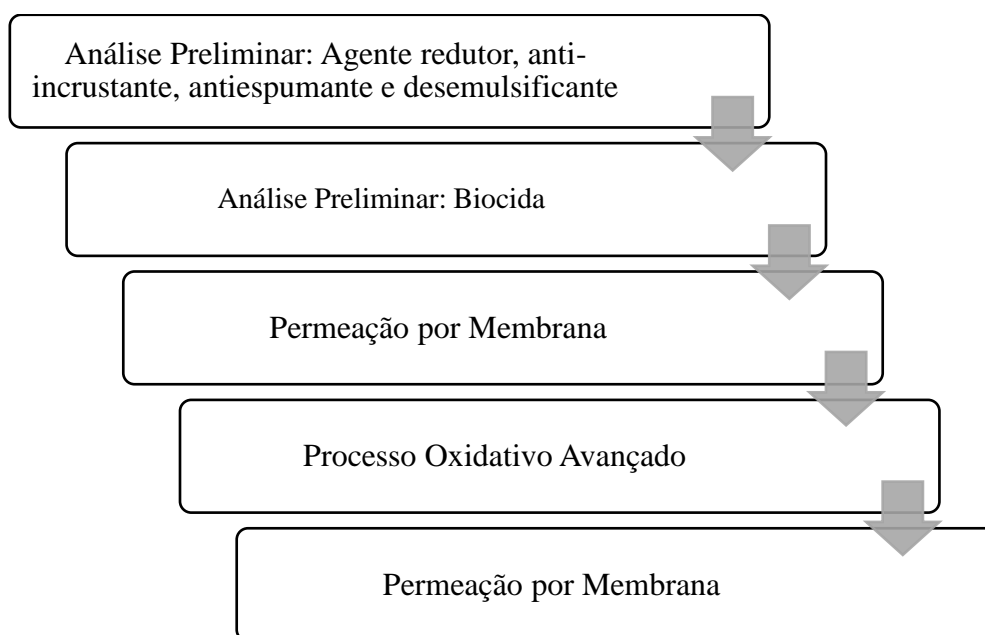


Figura 8 - Fluxograma Representativo do Trabalho Executado na Dissertação.

#### 4.1. Óleo

O óleo empregado para o preparo da emulsão foi caracterizado pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras. Os principais parâmetros físicos e químicos são listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização do Óleo Utilizado para o Preparo das Emulsões.

Parâmetro	Valor
Densidade (°API)	28,1
Densidade Relativa (kg.L <sup>-1</sup> )	0,8824
Ponto de Fluidez (°C)	-26
Viscosidade a 25 °C (mPa.s)	75,0
Viscosidade a 50 °C (mPa.s)	27,0
Viscosidade a 75 °C (mPa.s)	13,6
Teor de Água (%)	2,9
Resíduo de Carbono (% m/m)	4,6
Asfalteno (% m/m)	1,6
Teor de Água por Karl Fisher (%)	0,26
Resinas (% m/m)	16,0
Saturados (% m/m)	55,4
Aromáticos (% m/m)	27,0
Enxofre (% m/m)	0,58
Nitrogênio Total (% m/m)	0,30
Acidez Total (mgKOH/g)	0,09

#### 4.2. Aditivos Químicos

Os aditivos químicos utilizados neste estudo estão listados abaixo.

- ❖ **Anti-incrustante:** Mistura para controle de depósito em membranas. Fornecedor: General Electric (GE);
- ❖ **Antiespumante:** Mistura de hidrocarbonetos e outros. Fornecedor: Bluestar Silicones;
- ❖ **Desemulsificante:** Mistura de tensoativo não iônico e polímero de bloco EO/PO em solventes orgânicos. Fornecedor: Clariant;

- ❖ **Agente Redutor:** Bissulfito de sódio e outros. Fornecedor: General Electric (GE);
- ❖ **Biocida:** Dietileno glicol, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida, etileno glicol e outros. Fornecedor: General Electric.

### 4.3. Emulsão

100 g de NaCl foram adicionados e solubilizados em 2 L de água desmineralizada. Em seguida, a solução foi aquecida com o auxílio de uma placa de aquecimento, até a temperatura de 80 °C. Sob a agitação de um Ultra-Turrax, a 16.000 rpm, uma alíquota de óleo foi adicionada para a geração de uma emulsão com concentração de óleos e graxas de 100 mL<sup>-1</sup>. A agitação e o aquecimento foram cessados após 10 minutos. Nos ensaios com presença de aditivos químicos, estes foram adicionados 8 minutos após a adição do óleo (adaptado de WESCHENFELDER, 2015). O sistema para o preparo da emulsão é ilustrado na Figura 9.

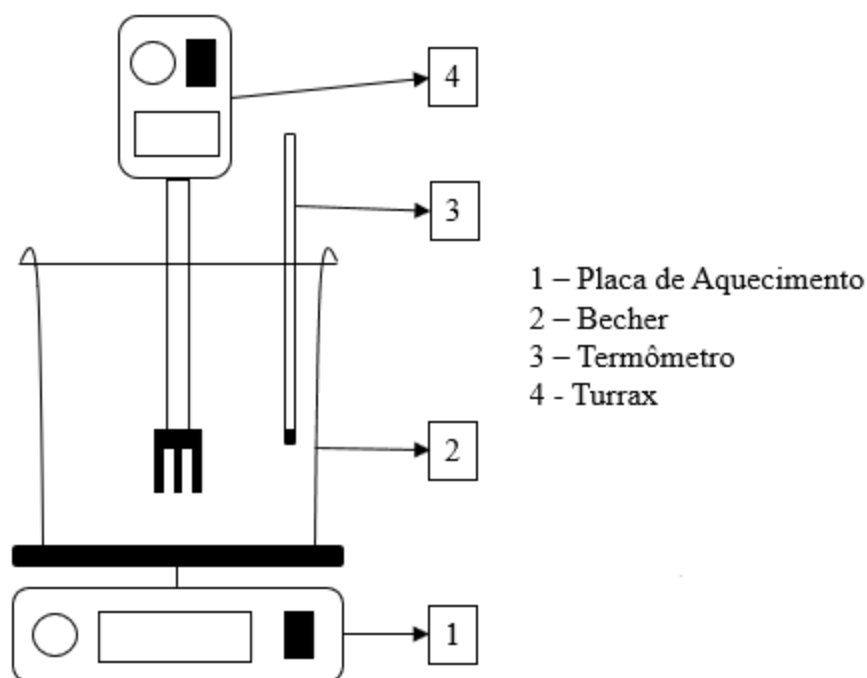


Figura 9 - Esquema Utilizado para o Preparo da Emulsão. Fonte: Elaboração Própria.

#### 4.4. Óleos e Graxas

100 mL de amostra e 10 mL de hexano foram adicionados a um funil de decantação, onde a mistura foi acidificada para um pH inferior a 2, com uma solução diluída de HCl. Na sequência, o sistema foi agitado por 2 minutos para completa extração do óleo. Após a separação das duas fases, a fase líquida foi descartada, enquanto a fase aquosa foi filtrada em um filtro de papel, com presença de sulfato de sódio. A amostra filtrada foi encaminhada para leitura no analisador de infravermelho Infracal TOG/TPH (Wilkis).

#### 4.5. Modified Fouling Index (MFI)

A amostra preparada foi filtrada utilizando uma membrana de nitrocelulose de  $0,45\mu\text{m}$  e uma pressão de 20 psi. Dados referentes ao tempo de filtração e volume de permeado foram registrados. Um gráfico da relação tempo/volume versus volume foi montado, onde o coeficiente angular da região linear representa o parâmetro MFI. Uma foto do processo, assim como a da membrana utilizada podem ser observados na Figura 10 e 11, respectivamente.



Figura 10 - Sistema de Filtração Utilizado para Análise do MFI.





Figura 11 - Membrana de Nitrocelulose Utilizada na Análise de MFI.

O MFI (ou Índice Modificado de Fouling) é um parâmetro que permite avaliar de forma indireta o fouling da membrana. Sua análise considera em seu cálculo majoritariamente o mecanismo de filtração por torta, seguindo a equação de Carman-Kozeny (SCHIPPERS & VERDOUW, 1980). A expressão matemática utilizada é representada na Equação 6, onde  $t$  é o tempo,  $V$  é o volume de permeado,  $\eta$  é a viscosidade dinâmica,  $R_m$  é a resistência intrínseca da membrana,  $\Delta P$  é a pressão através da membrana,  $A$  é a área superficial da membrana, e  $I$  é o produto entre a resistência específica da torta e a concentração de sólidos no efluente.

Equação 6 - Equação de Carman-Kozeny.

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta I}{2 \Delta P A^2} V$$

#### 4.6. Análise da Influência dos Aditivos

Um planejamento fatorial fracionado  $2^{4-1}$  foi montado com as emulsões contendo os aditivos agente redutor, antiespumante, anti-incrustante e desemulsificante. Os testes foram realizados em duplicata, com a adição de ponto central, totalizando 18 experimentos. As variáveis independentes do processo foram as concentrações dos aditivos, e o parâmetro MFI foi a variável dependente. A Tabela 8 apresenta os valores de concentração de aditivos utilizados em cada nível estudado, e a Tabela 9 apresenta a matriz de planejamento utilizada. Na sequência, o programa Statistica 7.0 foi utilizado para o tratamento dos dados.

O aditivo químico biocida foi analisado obtendo-se o parâmetro MFI para as emulsões com presença de biocida nas concentrações de 0, 50, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 8 - Valores de Concentração de Aditivos (mg.L<sup>-1</sup>) Utilizados em Cada Nível.

Aditivo Químico	-1	0	+1
Agente Redutor	0	2,5	5
Antiespumante	0	20	40
Anti-incrustante	0	22,5	45
Desemulsificante	0	10	20

Tabela 9 - Matriz de Planejamento da Influência dos Aditivos Químicos.

Ensaio	Agente Redutor	Antiespumante	Anti-incrustante	Desemulsificante
1	+1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	+1
3	+1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	+1	+1	+1	+1
8	+1	+1	+1	+1
9	-1	-1	-1	-1
10	-1	-1	-1	-1
11	-1	-1	+1	+1
12	-1	-1	+1	+1
13	-1	+1	-1	+1
14	-1	+1	-1	+1
15	+1	-1	+1	-1
16	+1	-1	+1	-1
17	-1	+1	+1	-1
18	-1	+1	+1	-1

A concentração dos aditivos utilizada neste estudo foram as utilizadas nos processos na plataforma *offshore*.

#### 4.7. Permeação por Membrana

Para o processo de permeação por membrana, foi utilizado um sistema de permeação de bancada composto por um módulo de PVC acoplado a uma rede de tubulações de aço inox. Uma representação esquemática do sistema de permeação é observada na Figura 12, assim como uma foto na Figura 13.

A alimentação foi aquecida até 70,0 °C em um reservatório (T-1), com o auxílio de um banho de aquecimento (PA), e foi inserida no sistema com o auxílio de uma bomba (P-1). A vazão de alimentação (FI-1), do módulo contendo a membrana (M), é controlada pela frequência da bomba, e as pressões do permeado (PI-3) e concentrado (PI-2) são ajustadas pelas válvulas de controle do permeado (CV-1) e concentrado (CV-2), respectivamente. As correntes de permeado e concentrado retornam ao tanque de alimentação, resultando em reciclo da emulsão. No momento da coleta do dado de fluxo de permeado, foi utilizado a válvula direcionadora de fluxo (V-1) para encaminhar o permeado para o reservatório (T-2).

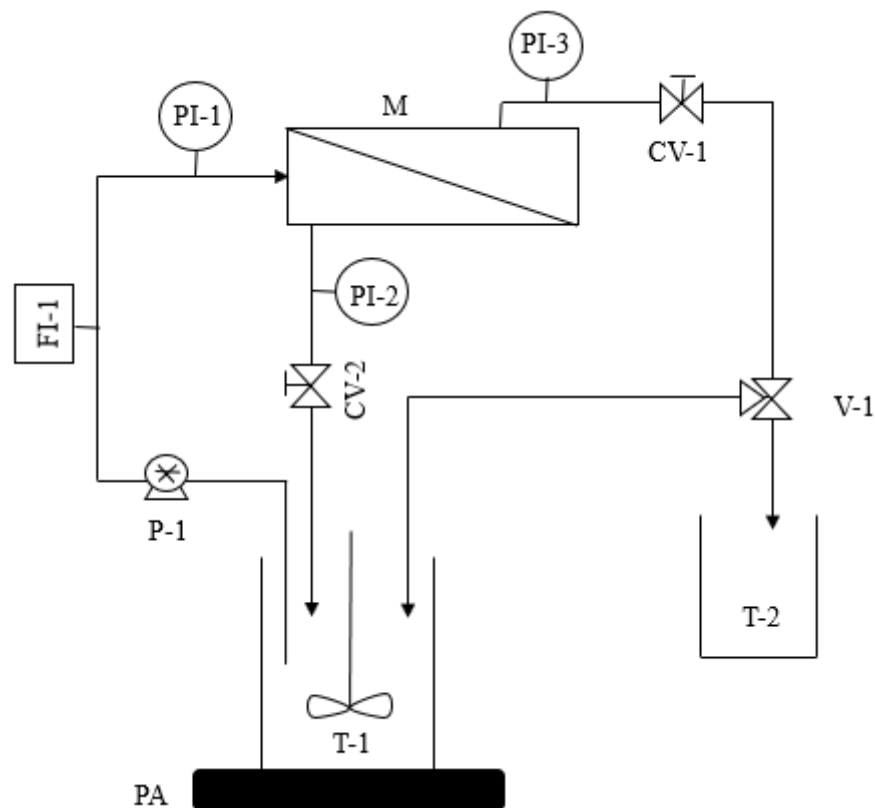


Figura 12 - Representação do Sistema de Permeação por Membranas Utilizado nos Ensaio. Fonte: Adaptado de WESCHENFELDER, 2015.



Figura 13 - Sistema de Permeação por Membranas Utilizado nos Ensaios.

A membrana utilizada para os ensaios (ilustrada nas Figuras 14 e 15) é uma membrana cerâmica de óxido de zircônio com uma camada intermediária de  $\text{TiO}_2$  com poro de  $0,1 \mu\text{m}$ . Possuindo apenas 1 canal, de  $3,0 \text{ mm}$  de diâmetro, a membrana possui comprimento de  $0,20 \text{ m}$  e área total de permeação de  $0,0019 \text{ m}^2$ .



Figura 14 - Membrana Cerâmica Utilizada nos Ensaios.



Figura 15 - Imagem dos Canais da Membrana Cerâmica Utilizada nos Ensaio.

Para a permeabilidade da membrana, água desmineralizada foi utilizada como alimentação num sistema com pressões ajustadas de 1, 1,5, 2 e 2,5 bar. 10,0 mL de permeado foram recolhidos em cada pressão analisada e o tempo necessário foi anotado.

Para a análise de fluxo, as emulsões utilizadas foram as representadas na Tabela 10. As condições operacionais utilizadas foram temperatura de operação de 70 °C, vazão de trabalho de 80 L.h<sup>-1</sup>, velocidade de escoamento cruzado de 3 m.s<sup>-1</sup> e pressão de operação de 2,0 bar. Para o controle do fluxo de permeado, foi recolhido 10,0 mL de permeado a cada 5 minutos de operação, e foi anotado o tempo necessário para esta coleta, por um período de aproximadamente 2 h.

Tabela 10 - Ensaio Estudados no Processo de Permeação por Membranas.

Ensaio	Componentes			
	Óleo	Agente Redutor	Desemulsificante	Bissulfito de Sódio
19	X			
20	X	X		
21	X		X	
22	X	X	X	
23		X		
24			X	
25	X			X
26				X

#### 4.8.Limpeza da Membrana

A limpeza do sistema de permeação e da membrana foi realizada após cada ensaio. O procedimento foi constituído por 3 etapas, representadas a seguir:

- ❖ **1ª etapa:** Passagem de 2 L de água desmineralizada contendo 10 mL de detergente alcalino e 1,0 g de percarbonato de sódio. Sistema contínuo com vazão e pressão mínima.
- ❖ **2ª etapa:** Retrolavagem com 2 L de água desmineralizada contendo 10 mL de detergente alcalino e 1,0 g de percarbonato de sódio.
- ❖ **3ª etapa:** Passagem de 4 L de água desmineralizada. Sistema em batelada com vazão e pressão mínima.

#### 4.9.Processo Oxidativo Avançado

O processo oxidativo avançado  $H_2O_2/UV$  foi realizado com o auxílio de um reator de aço inox de 1,1 L de volume e lâmpada UV de baixa pressão (20 W de potência) acoplada em seu interior. O esquema representativo pode ser observado na Figura 16.

Em um becher, foi adicionado 1,1 L da amostra a ser estudada e um volume de  $H_2O_2$  em uma relação DQO: $H_2O_2$  de 1:2. A amostra foi misturada e inserida no reator. A lâmpada foi ligada e o sistema foi exposto a uma dose de UV de  $964,8 J.m^2$ . Após o ensaio, análises de óleos e graxas e peróxido residual foram realizadas e o efluente foi transferido para nova avaliação no processo de permeação por membranas.

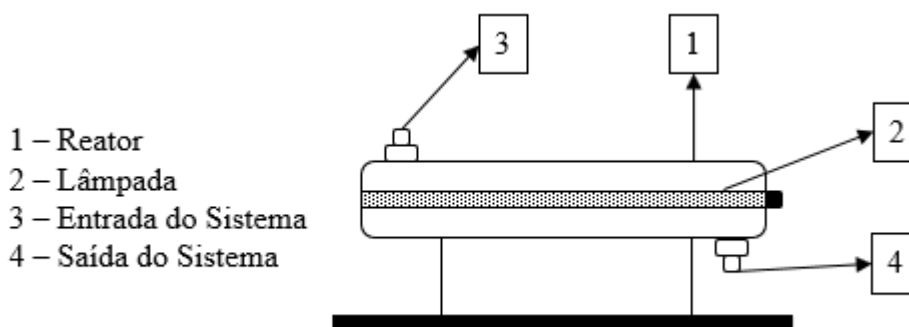


Figura 16 - Esquema do Reator do Processo Oxidativo Avançado  $H_2O_2/UV$ . Fonte: Elaboração Própria.

#### **4.10. Peróxido Residual**

Foram adicionados 8,4 mL da amostra a ser analisada em um tubo Hach junto a 1,6 mL de metavanadato de amônio em meio ácido. Após agitar o sistema, foi lido a absorbância em espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR2800 (adaptado de NOGUEIRA et al., 2005).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar a estabilidade da emulsão sintética empregada para representar a água produzida, análises de óleos e graxas foram realizadas, por meio de coletas de alíquotas a cada 3h. As amostras apresentaram flutuações pouco significativas nos valores de óleos e graxas durante todo o período de realização dos experimentos. Pode-se observar o aspecto da emulsão na Figura 17.



Figura 17 - Emulsão Sintética Utilizada para Representar a Água Produzida de Concentração de Óleos e Graxas de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

### 5.1. Análise Preliminar

À medida que o processo de permeação está sendo realizado, o óleo emulsionado acaba por se depositar na membrana, incrementando o processo de incrustação. Observa-se na Figura 18 o aspecto visual da membrana antes e após o processo de permeação. É possível observar formação de uma fina camada de óleo (torta) na membrana.

Na Tabela 11, junto com a matriz de planejamento, são mostrados os resultados de MFI obtidos no planejamento fatorial. Os gráficos utilizados para obtenção deste parâmetro, assim como outras informações obtidas no Statistica, estão representados no Apêndice A.





Figura 18 - Membrana Antes (Esquerda) e Após (Direita) o Processo de Permeação para Análise de MFI.

Tabela 11 - Matriz de Planejamento com os Resultados Experimentais Obtidos.

Ensaio	Agente Redutor	Antiespumante	Anti-incrustante	Desemulsificante	MFI ( $\times 10^{-5}$ s.mL $^{-2}$ )
1	+1	-1	-1	+1	9
2	+1	-1	-1	+1	10
3	+1	+1	-1	-1	5
4	+1	+1	-1	-1	4
5	0	0	0	0	8
6	0	0	0	0	8
7	+1	+1	+1	+1	7
8	+1	+1	+1	+1	6
9	-1	-1	-1	-1	1
10	-1	-1	-1	-1	2
11	-1	-1	+1	+1	7
12	-1	-1	+1	+1	5
13	-1	+1	-1	+1	6
14	-1	+1	-1	+1	8
15	+1	-1	+1	-1	5
16	+1	-1	+1	-1	5
17	-1	+1	+1	-1	4
18	-1	+1	+1	-1	4

O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 19, demonstra o efeito das variáveis experimentais.

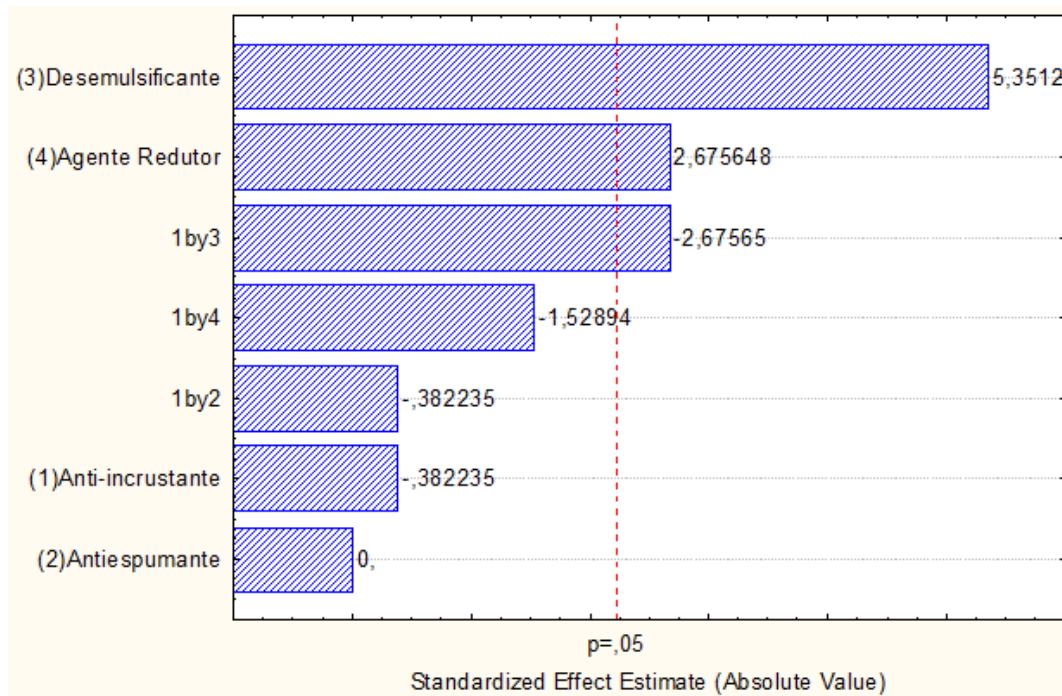


Figura 19 - Gráfico de Pareto dos Ensaios Realizados.

O resultado indica que há efeitos positivos e significativos devido a presença do agente redutor e do desemulsificante na emulsão empregada no processo de permeação pela membrana. Os aditivos químicos anti-incrustante e antiespumante não apresentaram efeitos significativos nas condições estudadas.

As informações literárias reunidas para o estudo sinalizam o antiespumante como um potencial incrustante no processo de filtração (MCGREGOR et al., 1988; DOW CORNING, 2012; PAUZI et al., 2017). Este fenômeno se mostra consistente quando se analisa a composição dos antiespumantes, que contém, em sua maioria, hidrocarbonetos. Minier et al. (1995) realizaram um estudo com uma suspensão de leveduras na presença e ausência de antiespumante, nos processos de microfiltração e ultrafiltração. O resultado obtido sugere que o possível efeito incrustante do aditivo foi de menor ordem que o soluto do efluente, ou seja, foi desprezível. A analogia apresentada pode ser utilizada para a explicação do motivo do antiespumante não se mostrar significativo na análise realizada. Composto por hidrocarbonetos, o antiespumante estava em uma emulsão de óleo em água, onde a concentração de hidrocarbonetos é elevada em comparação com a sua concentração. O efeito incrustante do

aditivo pode ter sido desprezível ou mascarado pelo efeito incrustante da emulsão em si nessas condições.

O anti-incrustante é apresentado na literatura como um aditivo que melhora o fluxo de permeado no processo de permeação por membranas (ATAMANENKO et al., 2002; TZOTZI et al., 2007; SILVA, 2012). Ao se analisar a sua composição e atuação, é de se esperar este fenômeno. Ao atuar nos possíveis precipitados inorgânicos de carbonato e sulfato que podem ser formados, o anti-incrustante minimiza os efeitos negativos causados por eles e apresenta uma melhora na resposta do fluxo de permeado no processo de permeação. De acordo com a literatura, espera-se que este aditivo apresente significância no processo de permeação, ao contrário do que é observado. Os estudos avaliados apresentam os resultados favoráveis para o anti-incrustante com longos períodos de análise, chegando-se a horas. Para se visualizar o efeito dele no processo, um período maior de ensaio é necessário, para que sua interação com os carbonatos e sulfatos possa ser observada de forma indireta no fluxo de permeado. Na inexistência ou baixa concentração dos sais inorgânicos causadores da incrustação, a presença ou não do aditivo não influenciará o processo.

É observado significância na interação entre o anti-incrustante e o desemulsificante no gráfico de Pareto. Apesar de haver na literatura estudos que mostram a interação entre estes dois aditivos (SPINELLI et al., 2003), o planejamento realizado é de resolução IV e, nele, interações de segunda ordem são confundidas entre si, não podendo se afirmar a significância desta interação. Para uma melhor avaliação, um planejamento mais completo é necessário.

As análises mostraram a significância do agente redutor e do desemulsificante. Com isto, a emulsão com estes dois aditivos químicos foi utilizada nos estudos com permeação por membrana utilizando membrana cerâmica. Os aditivos antiespumante e anti-incrustante não serão mais empregados.

## **5.2. Biocida**

A concentração típica de biocida, conforme indicado por técnicos da Petrobras, é de aproximadamente 100 mg.L<sup>-1</sup>. Vale lembrar que esta concentração é consideravelmente superior às concentrações dos outros aditivos químicos utilizados. Como uma medida

preventiva para que o possível efeito do biocida não ocultasse os efeitos dos demais aditivos, optou-se pela não incorporação do mesmo no planejamento fatorial. O estudo comparativo foi realizado com emulsões contendo a concentração fornecida, assim como concentrações inferior e superior. A representação gráfica e os valores absolutos do MFI podem ser observados na Figura 20 e Tabela 12, respectivamente.

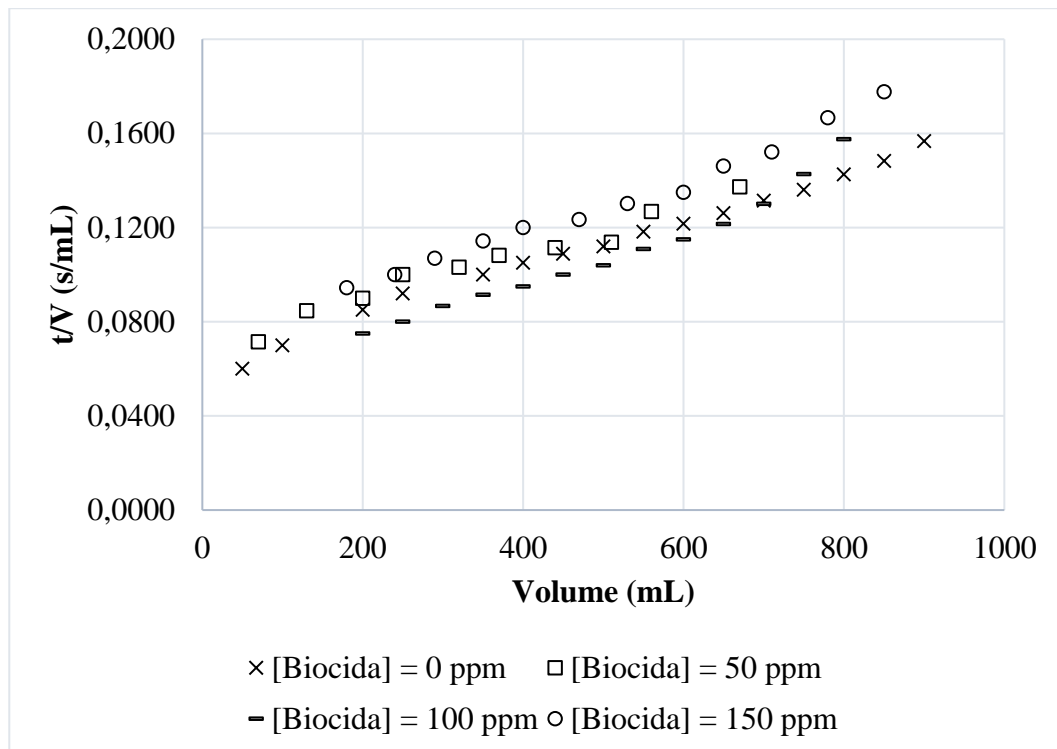


Figura 20 - Efeito do Biocida no Processo MFI.

Tabela 12 - Informações Referentes ao Ensaio de MFI da Emulsão com Biocida.

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	MFI (x10 <sup>-4</sup> s.mL <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>
0	1	0,9894
50	1	0,9657
100	1	0,9588
150	1	0,9806

A presença do biocida no processo de permeação tem papel fundamental para a minimização do efeito do *biofouling*. A desativação dos microrganismos impede a formação do biofilme, ou seja, evita a deposição, de forma estável, da comunidade microbiana na superfície da membrana. Este processo tem impacto direto no grau de incrustação e, conseqüentemente, no fluxo de permeado (LIAO et al., 2004 & NGUYEN et al., 2012). Saad (1992) e Jia et al. (2017) demonstraram em seus estudos um comparativo entre correntes de alimentação na presença e ausência de biocida. Quando o sistema não possui biocida, o fluxo decresce de forma mais acelerada, mostrando os benefícios da presença deste aditivo na redução do *biofouling*.

Os ensaios realizados mostram valores de MFI equivalentes, representando uma não influência deste aditivo no processo de filtração. O processo de formação do biofilme e subsequente incrustação é um processo lento, de forma que os estudos comparativos apresentam ensaios com elevados tempos de duração. A não interferência do biocida neste ensaio está inteiramente ligada ao tempo que o mesmo dura para ser realizado. Em caso de um estudo com um maior tempo, a interação do biocida com os microrganismos poderia ser visualizada na resposta ao potencial incrustante da membrana.

Frente ao resultado observado, o biocida não foi utilizado para os ensaios de permeação por membrana cerâmica.

### 5.3. Permeação por Membrana

Para os estudos com permeação utilizando membrana cerâmica, foram utilizados os aditivos químicos agente redutor e desemulsificante.

Antes de todos os ensaios realizados, procedeu-se a limpeza da membrana e do sistema de permeação de acordo com o processo explicitado no item 4.8 desta dissertação. Procurou-se manter a membrana utilizada em condições iniciais análogas, para uma comparação mais fidedigna. Na Figura 21, pode-se observar o gráfico utilizado para o cálculo da permeabilidade da membrana, que é representada pelo coeficiente angular do gráfico. O ensaio em questão apresenta uma permeabilidade de  $538 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ , com coeficiente de ajuste ( $R^2$ ) 0,9946. A permeabilidade média obtida nos ensaios é de  $526 \pm 44 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ . Weschenfelder (2015) obteve em seus estudos, com esta membrana, uma permeabilidade de  $966 \pm 35 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ ,

sendo superior ao valor encontrado. As membranas utilizadas nesta dissertação não são novas, já tendo sido utilizadas em estudos anteriores. O valor inferior de permeabilidade representa a incrustação irreversível da membrana, que é proveniente dos estudos anteriores.

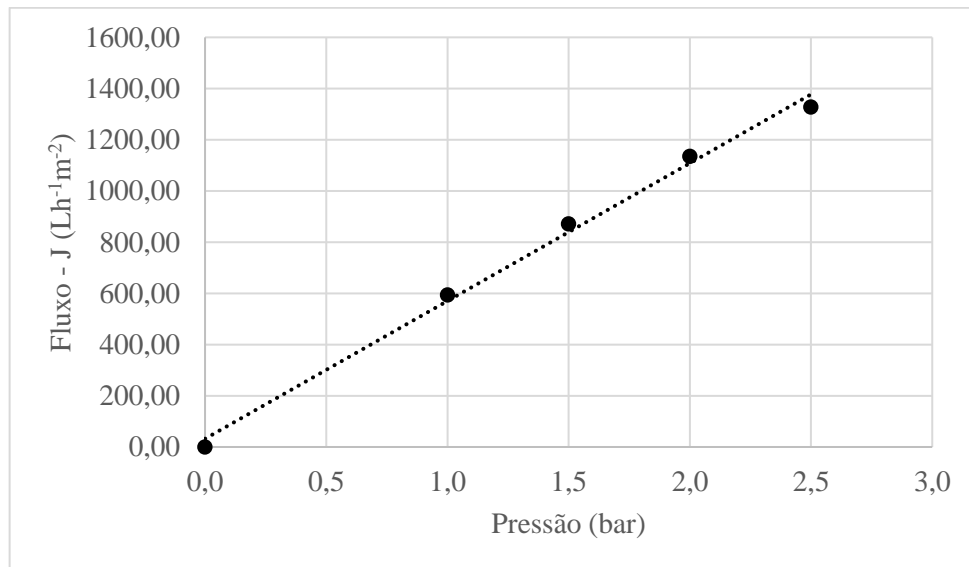


Figura 21 - Gráfico Utilizado para o Cálculo da Permeabilidade da Membrana.

### 5.3.1. Agente Redutor

Os fluxos de permeado normalizado obtidos nos ensaios com o agente redutor podem ser observados na Figura 22.

Analisando-se o perfil do fluxo normalizado apresentado, é observado como os ensaios se comportam no processo de permeação. O ensaio com apenas o agente redutor apresenta leve queda do fluxo ao início do processo, seguido de uma queda contínua igualmente leve. A análise da emulsão sem aditivo retrata um efluente com queda de fluxo inicial expressiva e contínua, se estabilizando a partir de 1 h e 15 min de ensaio. O ensaio com emulsão na presença do aditivo apresenta uma queda inicial igualmente expressiva quando comparado à emulsão pura, porém, segue diminuindo de uma forma inferior no decorrer do estudo. O fluxo final representa metade do fluxo inicial do processo.

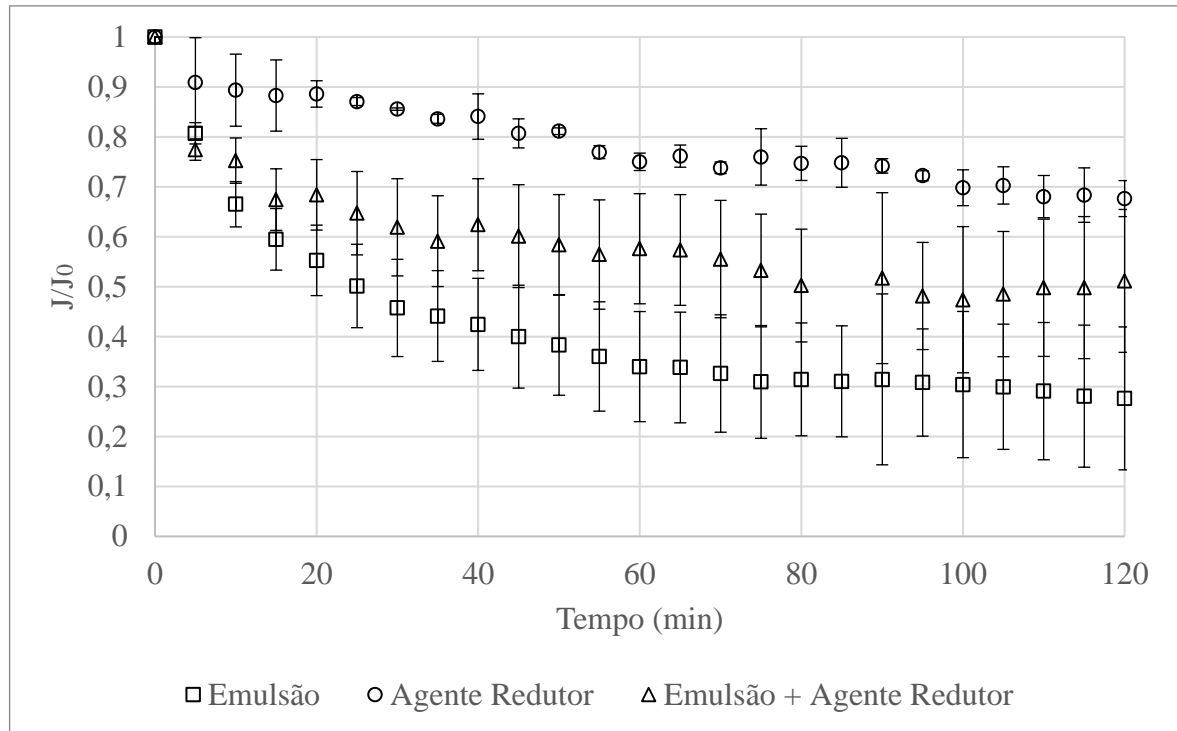


Figura 22 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes ao Agente Redutor.

Não se encontrou na literatura estudos que expusessem o efeito do agente redutor no processo de permeação. Seu controle das concentrações de oxigênio e cloro no sistema, levam a conjecturar que a presença deste aditivo colabora para um sistema de maior duração, visto que ele impede a corrosão da membrana por parte destes compostos. Observa-se que o agente redutor utilizado apresenta o menor potencial incrustante, visto que este ensaio apresenta a menor queda de fluxo entre os três analisados. Com um aumento do fluxo na presença do aditivo na emulsão, supõe-se a interação do mesmo com o óleo presente na emulsão. Frente aos ensaios realizados, a presença do agente redutor minimiza o processo de incrustação, gerando um permeado de maior fluxo.

### 5.3.2. Desemulsificante

Os fluxos de permeado normalizado obtidos nos ensaios com o desemulsificante podem ser observados na Figura 23.

Um padrão semelhante pode ser observado nos 3 ensaios. A emulsão sem aditivos apresenta queda expressiva do fluxo e estabiliza próximo a 1h e 15 min de análise. O

desemulsificante apresenta uma queda do fluxo levemente menor no decorrer do processo, alcançando, ao final, resultados de fluxo superiores aos outros ensaios. A emulsão com desemulsificante apresenta comportamento semelhante à emulsão sem desemulsificante, porém, continua a decrescer após 1h de ensaio, enquanto a emulsão sem o aditivo apresenta uma aparente estabilidade.

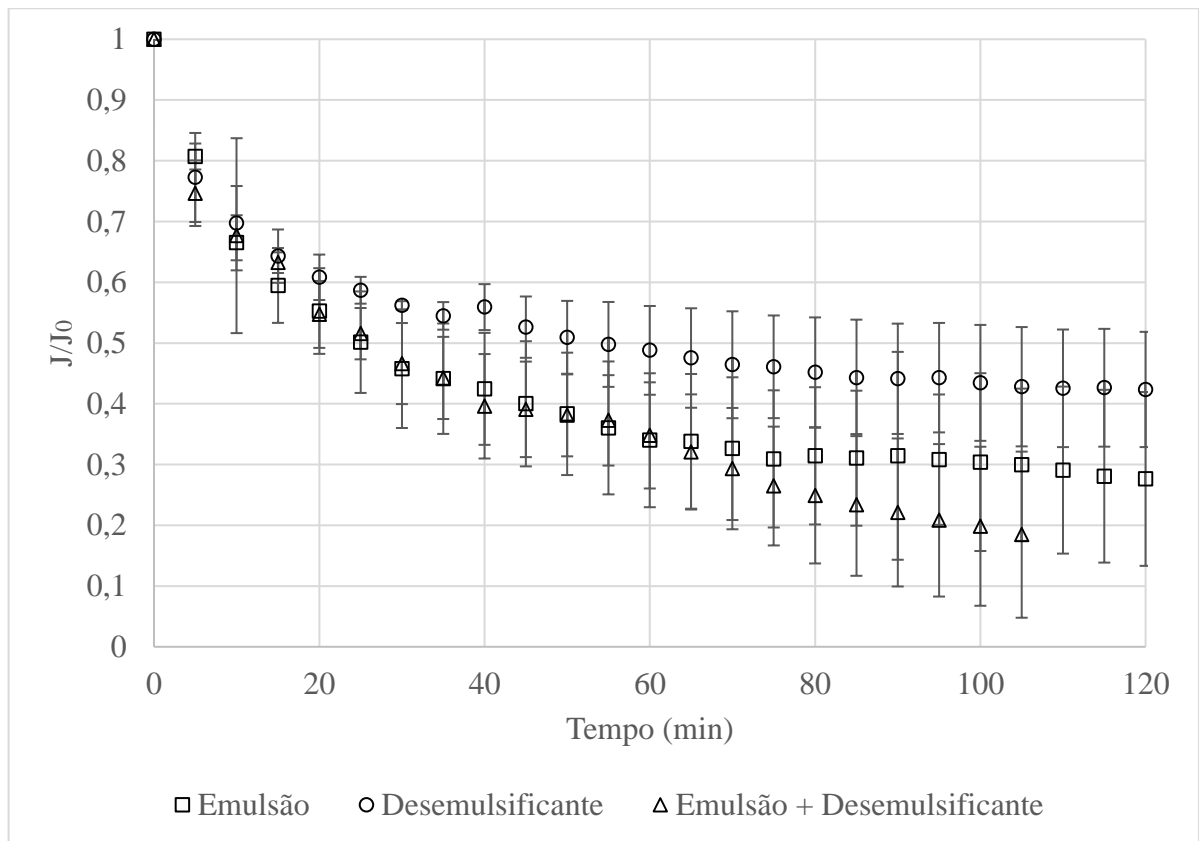


Figura 23 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes ao Desemulsificante.

Uma pluralidade de estudos tratando a desestabilização de emulsões de óleo em água utilizando desemulsificantes pode ser encontrada na literatura. Em conjunto com outras técnicas convencionais, a utilização destes químicos apresenta resultados favoráveis no processo de redução do teor de óleos e graxas (HAO et al., 2016; RAJAK et al., 2016).

O decréscimo inicial do fluxo de permeado é uma resposta à polarização de concentração e à obstrução dos poros pelas gotículas presentes na emulsão. A utilização de



emulsificantes de copolímero de bloco EO/PO reduz a rigidez dos emulsificantes naturais que estabilizam a emulsão, desfazendo-a (SHEHZAD et al., 2017). Como as gotículas da emulsão são deformáveis, a pressão aplicada pode comprimir a mesma através dos poros da membrana, aumentando a concentração de óleos e graxas no permeado (CHAKRABARTY et al., 2008). A desestabilização da emulsão pelo desemulsificante, leva às gotículas de óleo a se aglomerarem, ou seja, formarem gotículas de maior diâmetro. Essas gotículas serão rejeitas com mais facilidade.

Sendo compostos de elevada massa molar, os polímeros são retidos pelos processos de permeação por membranas com certa facilidade. O potencial incrustante do polímero presente no desemulsificante pode ser observado com a queda do fluxo de permeado no ensaio contendo apenas este aditivo químico, potencial este que se compara ao potencial da emulsão sem aditivos. A emulsão na presença do desemulsificante apresenta um potencial aumentado, proveniente não apenas da composição do aditivo, como também do bloqueio dos poros pelas gotículas de óleo de maior diâmetro.

De acordo aos ensaios realizados, o desemulsificante não fornece ao ensaio um fluxo de permeado mais favorável. Sua presença intensifica moderadamente o potencial incrustante da emulsão.

### **5.3.3. Bissulfito de Sódio**

Nos resultados apresentados no item 5.3.1, a interação do óleo com o agente redutor passa a ser importante para o entendimento do seu efeito no processo de permeação. O único composto registrado na FISPQ (Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos) deste aditivo é o bissulfito de sódio. Realizou-se um ensaio da emulsão na presença de bissulfito de sódio e comparou-se com a emulsão na presença do agente redutor. Os fluxos de permeado normalizado obtido nos ensaios podem ser observados na Figura 24.

Ao se comparar a queda de fluxo do bissulfito de sódio com o agente redutor, observa-se que o bissulfito apresenta uma queda inicial, característico da polarização de concentração, e segue tendo o mesmo perfil do agente redutor aproximadamente todo o período do ensaio. Ao se analisar a emulsão com bissulfito de sódio e com o aditivo químico, observa-se que ambas

apresentam perfis bem similares. De acordo com o resultado obtido, verifica-se que a presença do bissulfito favorece o fluxo do permeado e minimiza o processo de incrustação. Essa resposta pode ser observada devido à interação deste composto químico com o óleo presente na emulsão. Uma possível redução dos compostos presentes pode estar acontecendo e favorecendo esta melhora no processo.

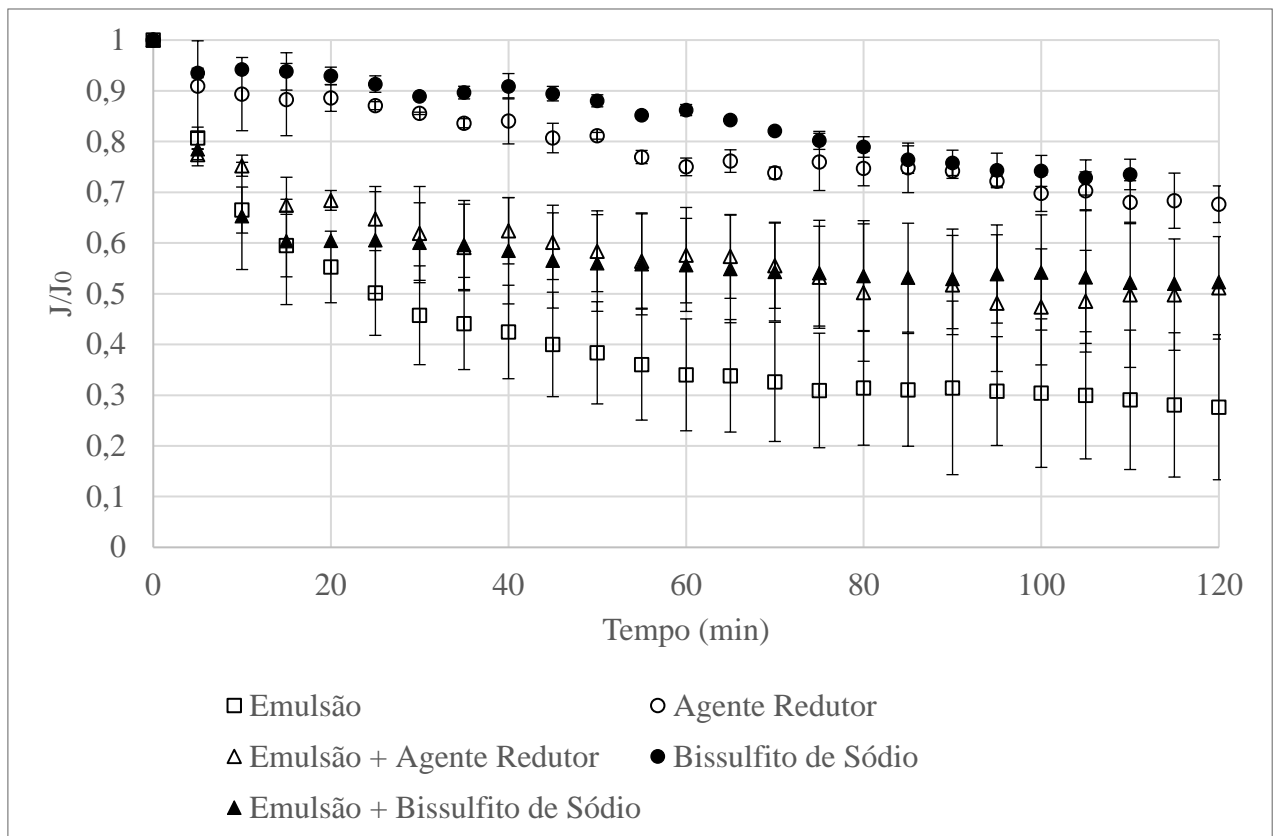


Figura 24 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes aos Ensaio Comparativos com Bissulfito.

### 5.3.4. Agente Redutor + Desemulsificante

Para ilustrar a comparação entre a emulsão com os diferentes aditivos, podem ser observados, na Figura 25, os fluxos de permeado normalizado obtidos nos ensaios com o agente redutor e o desemulsificante. Fica mais uma vez explícito que a presença do agente redutor minimiza o processo de incrustação, contrário ao desemulsificante.

Adicionou-se uma emulsão composta pelos dois aditivos estudados, e observa-se que ela apresenta potencial incrustante mais próximo ao da emulsão com desemulsificante. Essa

observação expõe como a composição do desemulsificante tem papel fundamental no processo de permeação. Embora o agente redutor apresente propriedades redutoras que minimizam o processo incrustante, o desemulsificante apresenta papel predominante quando se trata de uma emulsão com ambos aditivos. O agente redutor não interage quimicamente, ou interage de forma desprezível, com o desemulsificante.

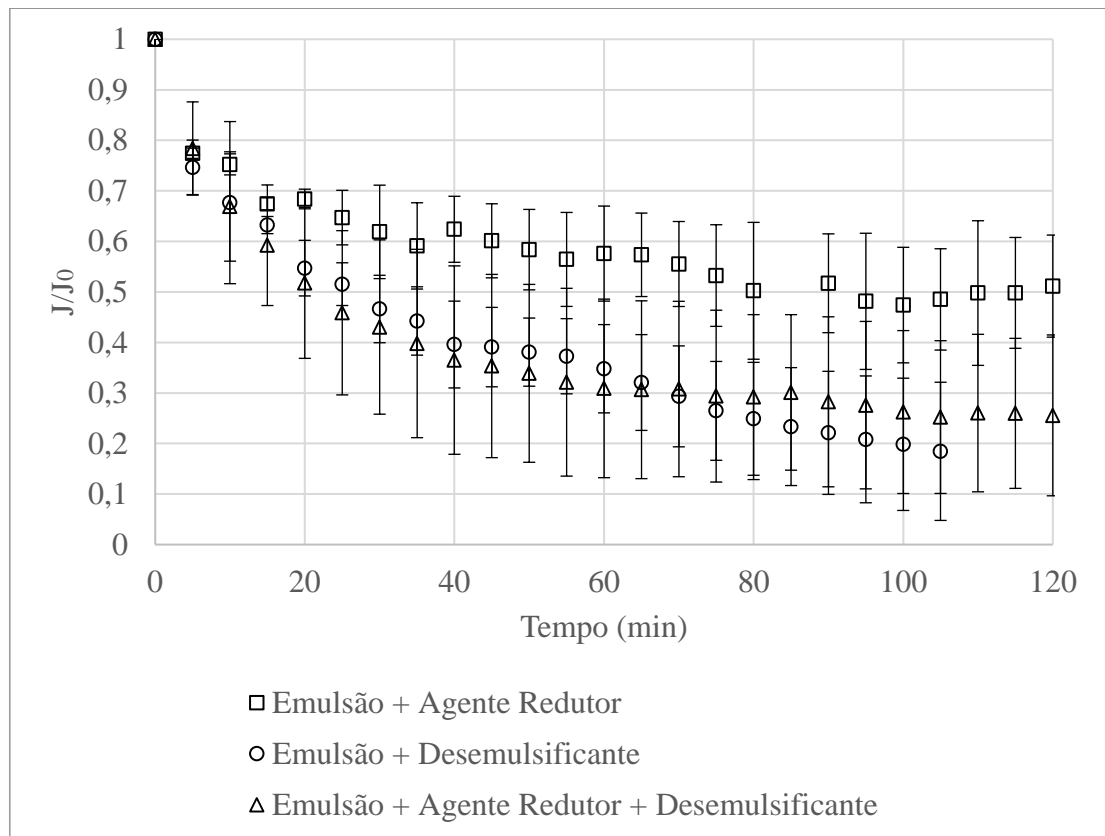


Figura 25 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes aos Aditivos Químicos Utilizados.

Na Tabela 13 pode-se observar as concentrações médias de óleos e graxas referentes aos ensaios realizados, assim como o fluxo obtido ao final das 2 h de análise no sistema de permeação com membranas.

Os índices de rejeição obtido nos ensaios realizados são todos aproximadamente 95 %. Apesar dos índices apresentados na literatura serem maiores (alcançando valores superiores a 99 %), a concentração média de permeado em todos os ensaios foi aproximadamente, em média,

5 mg.L<sup>-1</sup>. O processo proposto e estudado nessa dissertação resulta, portanto, em um efluente que atende ao parâmetro de óleos e graxas necessário para ser reinjetado como água de injeção no processo de extração.

Tabela 13 - Concentrações Médias de Óleos e Graxas Apresentadas nos Ensaios Realizados e Fluxos Obtidos ao Final dos Ensaios.

	Concentração Média de Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )				Fluxo (t = 2 h)
	Alimentação	Concentrado	Permeado	Y <sub>rej</sub> (%)	J (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
Emulsão	98	31	5	94,9	250
Emulsão + Agente Redutor	104	38	5	95,2	672
Emulsão + Desemulsificante	102	33	5	95,1	215
Emulsão + Agente Redutor + Desemulsificante	98	35	5	94,9	267

Os fluxos obtidos após 2 h de ensaio da emulsão sem aditivo químico e na presença de agente redutor e desemulsificante apresentam valores bem semelhantes. A emulsão na presença de desemulsificante apresenta o fluxo de menor magnitude, devido ao seu maior potencial incrustante. A emulsão na presença de agente redutor apresenta um elevado valor de fluxo, devido à sua interação com o óleo emulsionado, que resulta numa diminuição do potencial incrustante.

#### 5.4. Processo Oxidativo Avançado

A partir de estudos previamente realizados pelo grupo de estudo presente no Labtare (Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes), optou-se pela escolha das condições DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:2 e dose de UV de 964,8 J.m<sup>-2</sup>. Para a dosagem requerida, 450,9 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados a cada ensaio realizado.

Após os ensaios processados no reator fotoquímico, o peróxido residual médio das amostras pós tratamento foi de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Com uma redução de aproximadamente 90%, este resultado indica a formação e consumo do radical hidroxila, composto reativo essencial no processo oxidativo avançado. A análise de óleos e graxas apresentou um valor médio de 33 mg.L<sup>-1</sup>, uma redução de aproximadamente 65% deste parâmetro. Esta redução testifica a geração do radical hidroxila no ensaio. Sem a formação do radical oxidante altamente reativo e não seletivo, a remoção de óleos e graxas não seria visualizada.

O valor de óleos e graxas apresentado após o processo oxidativo avançado está abaixo do máximo diário permitido, porém acima da média mensal que consta na legislação, também demasiado acima do valor necessário para reúso no processo de reinjeção na plataforma.

O fluxo de permeado normalizado obtido após o pré-tratamento pode ser observado na Figura 24, em comparação com a emulsão na presença e ausência de desmulsificante. Observa-se que o ensaio após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV apresenta um aumento expressivo no fluxo de permeado. Apenas uma queda inicial do fluxo é observada, sendo característica da polarização de concentração. Como observado em Coelho et al. (2018) e Silva et al. (2018), o processo oxidativo avançado atua como minimizador do potencial incrustante.

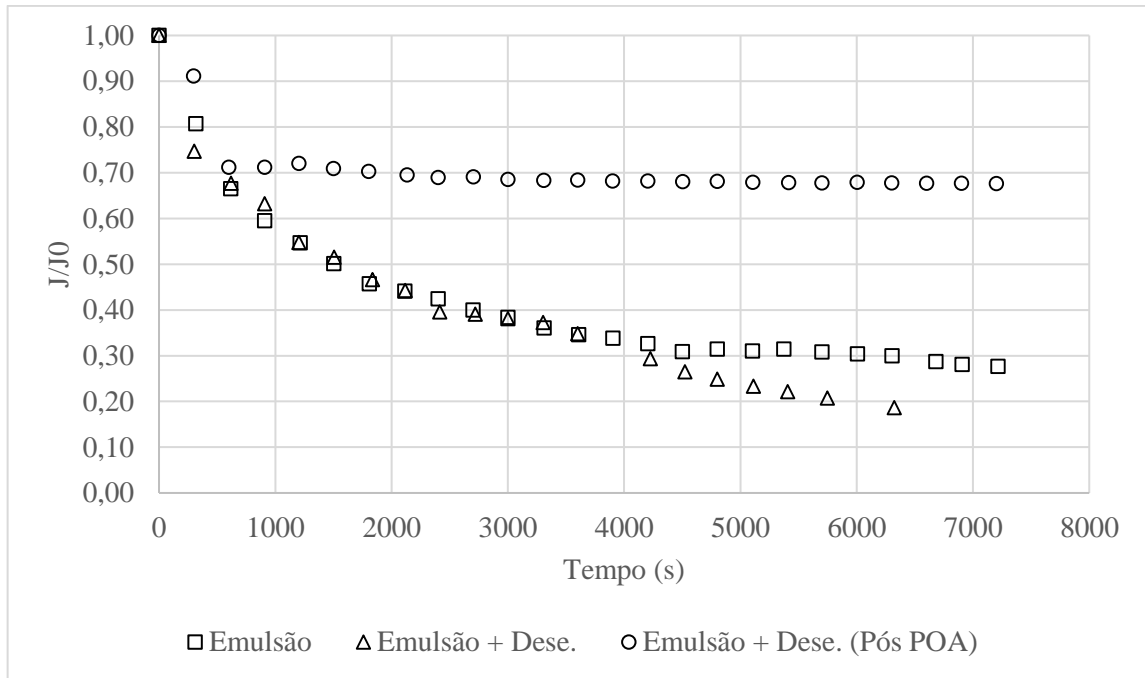


Figura 26 - Análise do Fluxo de Permeado das Análises Referentes aos Ensaio com Processo Oxidativo Avançado.

## 6. CONCLUSÕES

Empregado como procedimento inicial para a análise da influência dos aditivos químicos no processo de permeação, o MFI (Modified Fouling Index), que representa o potencial incrustante da amostra, mostrou que os aditivos químicos anti-incrustante, antiespumante e biocida, nas condições experimentais utilizadas, não influenciam significativamente o processo de permeação. Foi observado que os aditivos químicos agente redutor e desemulsificante, nas condições estudadas, influenciam de forma significativa o processo de permeação. A análise do MFI foi utilizada para selecionar os aditivos a serem estudados no processo de permeação com membrana cerâmica.

Foi verificado que a presença do agente redutor na emulsão minimiza o processo de incrustação no processo de permeação por membrana cerâmica, nas condições estudadas, resultando em um aumento no fluxo de permeado. Este fenômeno pode ser atribuído à presença de bissulfito de sódio, que possui a capacidade de interagir quimicamente com componentes do óleo presentes na emulsão.

A presença do desemulsificante na emulsão resultou em uma leve queda de fluxo de permeado, nas condições estudadas, em comparação à emulsão sem aditivos químicos. A justificativa encontrada para tal influência foi atrelada ao entupimento dos poros provocados pelo polímero presente no aditivo que, conseqüentemente, foram responsáveis pelo aumento do potencial incrustante.

O uso do processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta, empregado como etapa de pré-tratamento para a emulsão contendo desemulsificante, mostrou-se eficiente para diminuição do processo de incrustação da membrana. O peróxido de hidrogênio foi capaz de gerar radical hidroxila que, por sua vez, pode reagir com o óleo e o aditivo químico presente na emulsão. Este processo, apesar de não reduzir de forma considerável a concentração de óleos e graxas, foi eficiente para minimizar o potencial incrustante da emulsão, apresentando essencialmente a polarização de concentração durante o processo de permeação com membranas.

Também pode ser verificado, com o estudo proposto, que os aditivos químicos empregados não influenciam negativamente na eficiência de remoção de óleos e graxas da membrana cerâmica utilizada. Deste modo, as emulsões oleosas tratadas, por apresentarem

teores de óleos e graxas constantemente iguais ou inferiores a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , podem ser consideradas adequadas para o reúso na forma de reinjeção nos reservatórios.

**Recomendações:**

- ✓ Realizar um planejamento fatorial mais completo, para uma análise dos efeitos de segunda ordem;
- ✓ Realizar análises de longa duração, no processo de permeação com membranas, com os aditivos químicos anti-incrustante e biocida;
- ✓ Estudar o efeito dos aditivos químicos em diferentes membranas cerâmicas;
- ✓ Comparar o efeito dos aditivos químicos alterando suas composições e concentrações;
- ✓ Estudar as variáveis presentes no pré-tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAIR, J. H.; SUVACI, E.; SINDEL, J. Surface and colloid chemistry. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier, p. 1-10, 2001.

ALEXANDRIDIS, P. Poly (ethylene oxide)/ poly (propylene oxide) block copolymer surfactants. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 2, p. 478-489, 1997.

ALSABAGH, A.; HASSAN, M.; DESOUKY, S.; NASSER, N.; ELSHARAKY, E.; ABDELHAMID, M. Demulsification of W/O emulsion at petroleum field and reservoir conditions using some demulsifiers based on polyethylene and propylene oxides. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 585-595, 2016.

ANP. Produção de petróleo e gás natural, dezembro 2018. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em março de 2019.

ATAMANENKO, I; KRYVORUCHKO, A.; YURLOVA, L.; TSAPIUK, E. Study of the CaSO<sub>4</sub> deposits in the presence of scale inhibitors. **Desalination**, v. 147, p. 257-262, 2002.

BHAGOBATY, R. K.; Culture dependent methods for enumeration of sulphate reducing bacteria (SRB) in the oil and gas industry. **Review in Environmental Science and Biotechnology**, v. 13, p. 11-16, 2014.

BAKER, J. S.; DUDLY, L. Y. Biofouling in membrane systems – a review. **Desalination**, v. 118, p. 81-90, 1998.

BHAKTA, A.; RUCKENSTEIN, E. Decay of standing foams: drainage, coalescence and collapse. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 70, p. 1-124, 1997.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M.; QUELHAS, A. D. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro, BR: LTC, 2 ed., 2014.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA n° 393**, de 8 de agosto de 2007.

BUZZACCHI, M.; SCHMIEDEL, P.; VON RYBINSKI, W. Dynamic surface tension of surfactant systems and its relation to foam formation and liquid film drainage on solid surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 273, p. 47-54, 2006.

CASTRO, H. F.; WILLIAMS, N. H.; OGRAM, A. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 31, p. 1-9, 2000.

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

CHAUDHURI, U. R. **Fundamental of Petroleum and Petrochemical Engineering**. Calcutta, IND: CRC Press, 2011.

CHEN, A.; FLYNN, J.; COOK, R.; CASADAY, A. Removal of oil grease and suspended solids from produced water with ceramic crossflow microfiltration. **SPE Production Engineering**, v. 6, p. 131-136, 1991.

COELHO, D.; GOMES, Y.; NASCIMENTO, K.; FONSECA, F.; CAMPOS, J.; BORGES, C.; WESCHENFELDER, S. Processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como pré-tratamento para microfiltração da água produzida. **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 1-4, 2018.

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

DAI, C.; ZHAO, F. Oilfield wastewater treatment. **Oilfield Chemistry**. Springer Singapore, p. 373-395, 2018.

DELICATO, T. **Drenagem de Espumas Gás-Líquido e Influência da Presença de Partículas e Anti-espumantes**. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto, SP, 2007, 67 fl.

DENKOV, N. D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. **Langmuir**, v. 20, p. 9463-9505, 2004.

DICKHOUT, J. M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P. M.; BOELS, L.; VOS, W. M.; LAMMERTINK, R. G. H. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 523-534, 2017.

DYER, S. J.; GRAHAM, G. M. The effect of temperature, and pressure on oilfield scale formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 35, p. 95-107, 2002.

DOW CORNING. **The Effects of Antifoam on Ultrafiltration Membranes**. 2012. Disponível em: < <http://www.dowcorning.com/contente/publishedlit/95-1094.pdf> >. Acessado em: Fev/2018.

EGGUM, T.; TAJALLIPOUR, N.; ARUMUGAM, S.; TEEVENS, P. Comprehensive approach to oxygen corrosion analysis of water injection systems. **NACE International**, 11 p., 2015.

**EI. Guidelines for the Management of Microbiological Influenced Corrosion in Oil and Gas Production**. Energy Institute, London, 2015.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.; BIAK, D.; MADAENI, S.; ABDIN, Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

FIGUEIRA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**, v. 18, p. 79-91, 2014.

FONSECA, F. V. **Estudo da Degradação de Corantes Reativos por Oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fotoativado com Radiação Ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2003, 103 fl.

FRAGA, A. K.; SOUZA, L. F. I.; MAGALHÃES, J. R.; MANSUR, J. R. Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agents for petroleum. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 1-9, 2014.

GEORGIEVA, D.; CAGNA, A.; LANGEVIN, D. Link between surface elasticity and foam stability. **Soft Matter**, v. 5, p. 2063-2071, 2009.

GUIMARÃES, T. M. **Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Seguido de Osmose Inversa para Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido Residual em Efluente de Refinaria de Petróleo Visando ao Reuso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012, 131 fl.

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

HAO, L.; JIANG, B.; ZHANG, L.; YANG, H.; SUN, Y.; WANG, B.; YANG, N. Efficient demulsification of diesel-in-water emulsion by different structural dendrimer-based demulsifiers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 1748-1759, 2016.

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

JANKNECHT, P.; LOPES, A. D.; MENDES, A. M. Removal of industrial cutting oil from oil emulsion by polymeric ultra- and micro-filtration membranes. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 4878-4883, 2004.

JIA, R.; YANG, D.; RAHMAN, H. B. A.; GU., T. Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 125, p. 116-124, 2017.

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

KANG, W.; JING, G.; ZHANG, H.; LI, M.; WU, Z. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 27-31, 2006.

KUMAR, S.; NAIYA, T. K.; KUMAR, T. Developments in oilfield scale handling towards green technology – a review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 169, p. 428-444, 2018.

LI, X. X.; LIU, J. F.; YAO, F.; WU, W. L.; YANG, S. Z.; MBADINGA, S. M.; GU, J. D., MU, B. Z. Dominance of desulfotignum in sulfate-reducing community in high sulfate production – water of high temperature and corrosive petroleum reservoirs. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 114, p. 45-56, 2016.

LIAO, B. Q.; BAGLEY, D. M.; KRAEMER, H. E.; LEPPARD, G. G.; LISS, N. A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors. **Water Environmental Research**, v. 76, p. 425-436, 2004.

LINS, F. F.; ADAMIAN, R. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. **Tecnologia Mineral**, v. 78, 29 p., 2000.

LOPES, A. C. **Estudo da degradação de membrana poliméricas de nanofiltração comerciais por hipoclorito de sódio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006, 73 fl.

MARTIN, R.; STEGMANN, L.; DONALD, W.; SOOKPRASONG, P. A. Oilfield corrosion failures analysis: lessons learned from pitting morphologies. **International Petroleum Conference**, p. 1-6, 2016.

MCCLEMENTS, D. J. Critical review of Techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science**, v. 47, p. 611-649, 2007.

MCGREGOR, W.; WEAVER, C.; TANSEY, J. F.; SHAWN, P. Antifoam effects on ultrafiltration. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, p. 385-389, 1988.

MINIER, M.; FESSIER, P.; COLINART, P.; CAVEZZAN, J.; ZIOU, J. K.; RENON, H. Study of the fouling effect of antifoam compounds on the crossflow filtration effect of antifoam compounds on the crossflow filtration of yeast suspensions. **Separation Science and Technology**, v. 30, p. 731-750, 1995.

MORORÓ, R. R. **Estudo de Novo Permeador para Biorreatores com Membranas (BRM) Visando ao Controle de Incrustação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013, 147 fl.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, 2 ed., 1996.

NEEF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced water: overview of composition, fates and effects. **Produced Water**. Springer New York, p. 3-54, 2011.

NGUYEN, T.; RODDICK, F.; FAN, L. Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. **Membranes**, v. 2, p. 804-840, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

OLAJIRE, A. A. A review of oilfield mineral scale deposits management technology for oil and gas production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 723-737, 2015.

OSCAR, V.; FURSOV, I.; MACKAY, E. Automatic optimization of oilfield scale inhibitor squeeze treatment designs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 147, p. 302-307, 2016.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, 2015.

PAL, R.; YAN, Y.; MASLIYAH, J.; SCHRAMM, L. Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry. **Advances in Chemistry Series**, v. 231, p. 295-312, 1992.

PAUZI, S. M.; AHMAD, N.; YYAHYA, M. F.; ARIFIN, M. A. The effects of antifoam agent on dead end filtration process. **IOP Conference Series: Material Science and Engineering**, v. 358, p. 1-6, 2018.

RAFFA, P.; WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymeric surfactants: synthesis, properties, and links to application. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 8504-8563, 2015.

RAJAK, V. K.; SINGH, I.; KUMAR, A.; HANDAL, A. Optimization of separation of oil from oil-in-water emulsion by demulsification using different demulsifiers. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, p. 1026-1032, 2016.

ROMERO, C.; BAZIN, B.; ZAITOUN, A.; LEAL-CALDERON, F. Behavior of a scale inhibitor water-in-oil emulsion in porous media. **SPE Production and Operations**, v. 22, p. 191-201, 2007.

SAAD, H. A. Biofouling prevention in RO polymeric membrane systems. **Desalination**, v. 88, p. 85-105, 1992.

SALASI, M.; POJTANABUNTOENG, T.; WONG, S.; LEHMANN, M. Efficacy of bisulfite ions as an oxygen scavenger in monoethylene glycol (at least 20 wt%)/water mixtures. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 22, p. 1467-1477, 2017.

SANTOS, E. V.; ROCHA, J. H. B.; ARAÚJO, D. M.; MOURA, D. C.; MATÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8432-8441, 2014.

SCHIPPERS, J. C.; VERDOUW, J. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. **Desalination**, v. 32, p. 137-148, 1980.

SHAIKH, S. M. R.; NASSER, M. S.; HUSSEIN, I. A.; BENAMOR, A. Investigation of the effect of polyelectrolyte structure and type on the electrokinetics and flocculation behavior of bentonite dispersions. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 265-276, 2017.

SHEHZAD, F.; HUSSEIN, I. A.; KAMAL, M. S.; AHMAD, W.; SULTAN, A. S.; NASSER, M. S. Polymeric surfactants and emerging alternatives used in the demulsification of produced water: a review. **Polymeric Reviews**, v. 58, p. 63-101, 2017.

SIAGIAN, U. W. R.; WIDODO, S.; KHOIRUDDIN; WARDANI, A. K.; WENTEN, I. G. Oilfield produced water reuse and reinjection with membrane. **MATEC Web of Science**, v. 156, p. 8005-8015, 2018.

SILVA, C. M.; FONSECA, F. V.; CAMPOS, J. C.; COELHO, D. R. B.; WESCHENFELDER, S. E. Tratamento de água de produção de petróleo por processo  $H_2O_2/UV$  visando redução de incrustações em membranas. **Engevista**, v. 20, p. 121-138, 2018.

SILVA, R. G. L. **Estudo dos mecanismos de formação e de inibição de incrustação por sulfato de cálcio em processos de nanofiltração**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos). PUC, Rio de Janeiro, RJ, 2012, 206 fl.

SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. **Efeitos Sinérgicos de Floculantes e Desemulsificantes Sobre Inibidores de Incrustação Empregados na Indústria de Petróleo**. 2003. Disponível em: < <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/2062.pdf> >. Acessado em: Fev/2018.

SUFLITA, J. M.; AKTAS, D. F.; OLDHAM, A. L.; PEREZ-IBARRA, B. M.; DUNCAN, K. Molecular tools to track bacteria responsible for fuel deterioration and microbiologically influenced corrosion. **Biofouling**, v. 28, p. 1003-1010, 2012.

TIBBETTS, P. J. C.; BUCHANAN, I. T.; GAWEL, L. J.; LARGE, R. A comprehensive determination of produced water composition. **Produced Water**. Springer US, p. 97-112, 1992.

TZOTZI, C.; PAHIADAKI, T.; YIANTSROS, S. G.; KANABELAS, A. J.; ANDRITSOS, N. A study of  $CaCO_3$  scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 296, p. 171-184, 2007.

WALETRS, C. C. Origin of petroleum. **Springer Handbook of Petroleum Technology**. Springer International Publishing, p. 359-379, 2017.

WANG, J.; NGUYEN, A. V.; FARROKHPAYY, S. A critical review of the growth, drainage and collapse of foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 55-70, 2016.

WESCHENFELDER, S. E. **Aplicação de Membranas Cerâmicas para o Tratamento de Água Produzida em Unidades Marítimas de Produção de Petróleo**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2015, 247 fl.

WESCHENFELDER, S. E.; LOUVISSE, A. M. T.; BORGES, C. P.; MCABE, E.; IZQUIERDO, J.; CAMPOS, J. C. Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water



treatment aiming reinjection in offshore units. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 51-57, 2015.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: a review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 498-504, 2015.

YANG, C.; ZHANG, G.; XU, N.; SHI, J. Preparation and application in oil-water separation of ZrO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 142, p. 235-243, 1998.

ZOLFAGHARI, R.; FAKHRU'L-RAZI A.; ABDULLAH, L. C.; ELNASHAIE, S. S.; PENDASHTEH, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p.377-407, 2016.

ZHOU, Y.; TANG, X.; HU, X.; FRITSCHIS, S.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 400-406, 2008.

**APÊNDICE**

## Apêndice A: Planejamento Fatorial Fracionado

Nas Figuras 25 a 42 estão representados os gráficos utilizados para obtenção do parâmetro MFI na análise preliminar do potencial de incrustação das emulsões contendo os aditivos químicos agente redutor, antiespumante, anti-incrustante e desemulsificante.

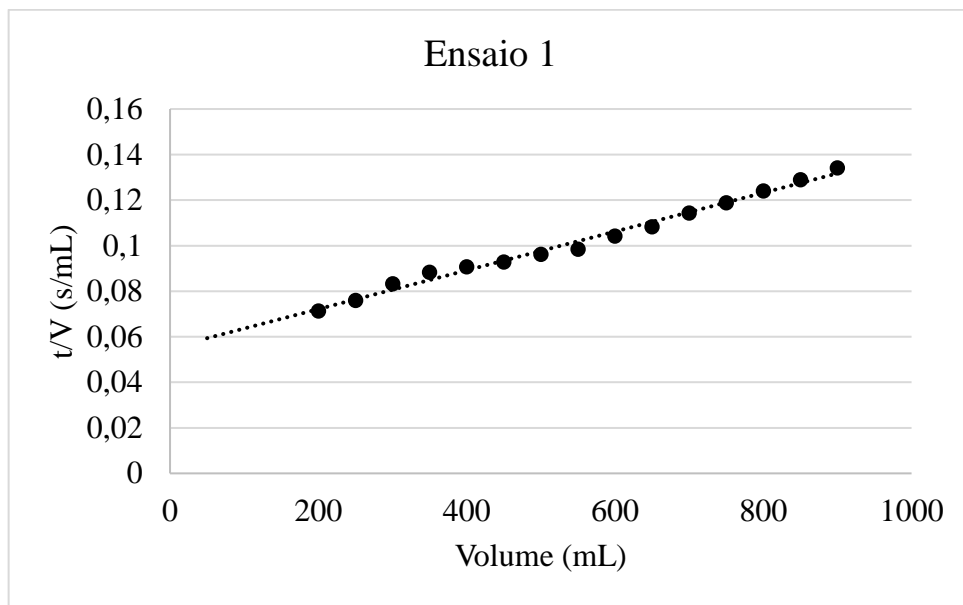


Figura 27 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 1.

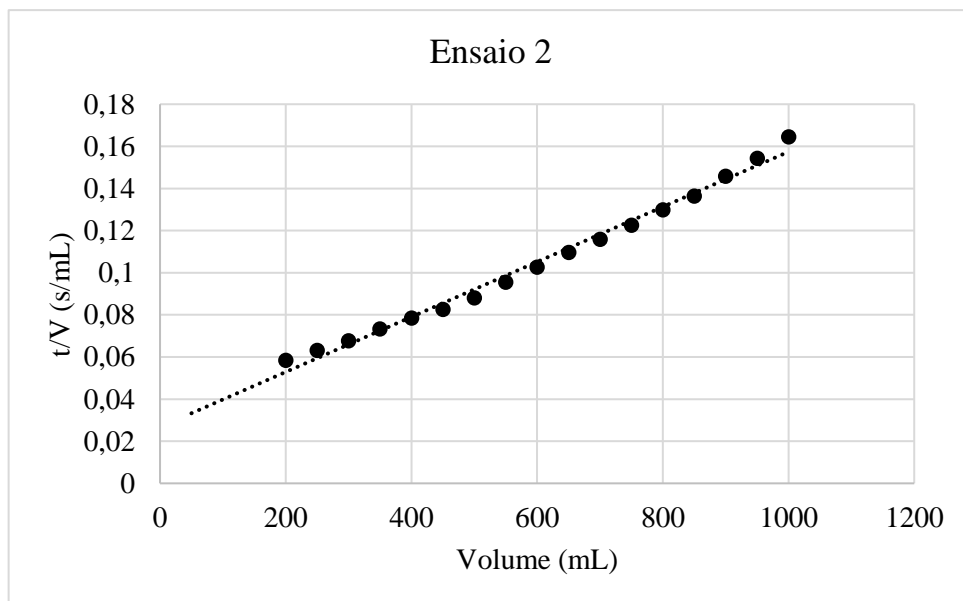


Figura 28 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 2.

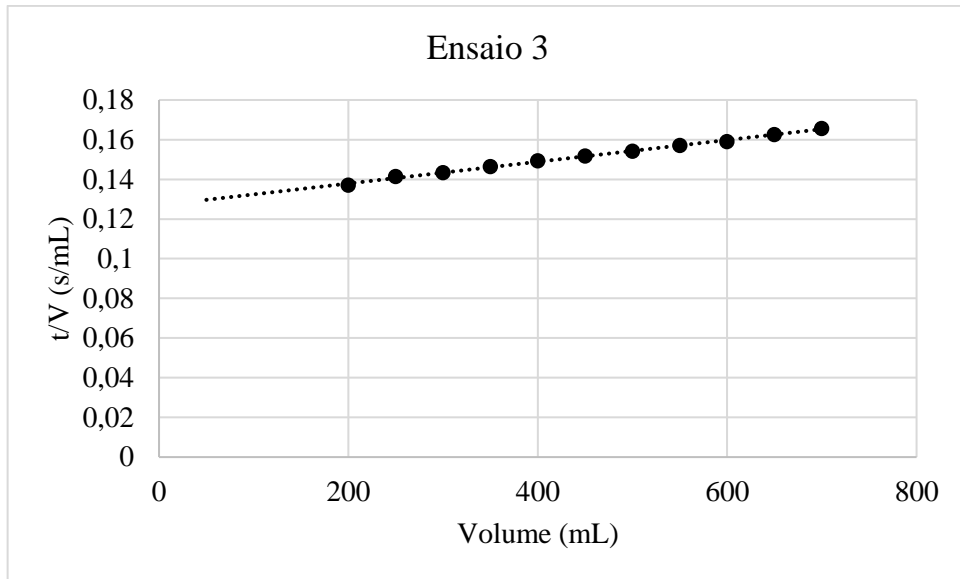


Figura 29 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 3.

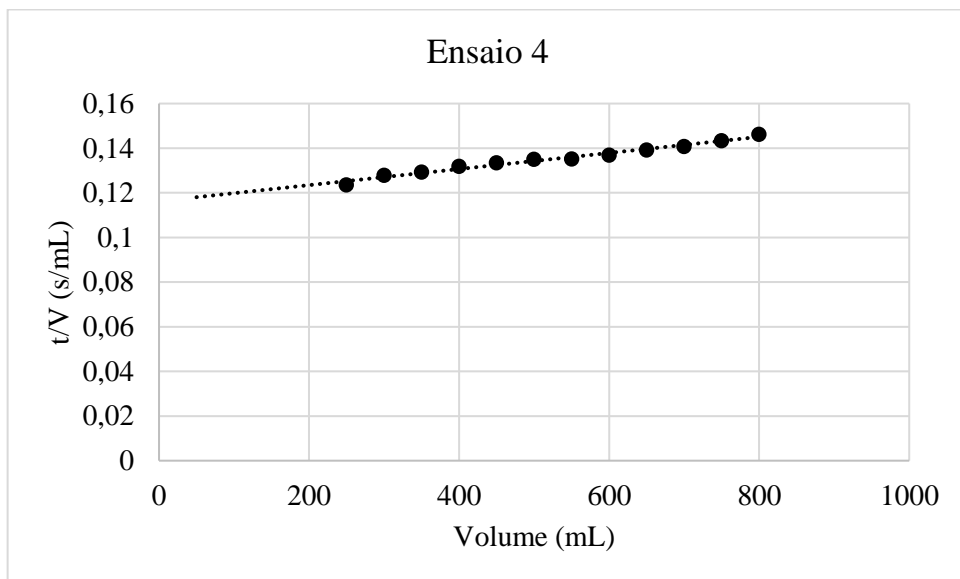


Figura 30 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 4.

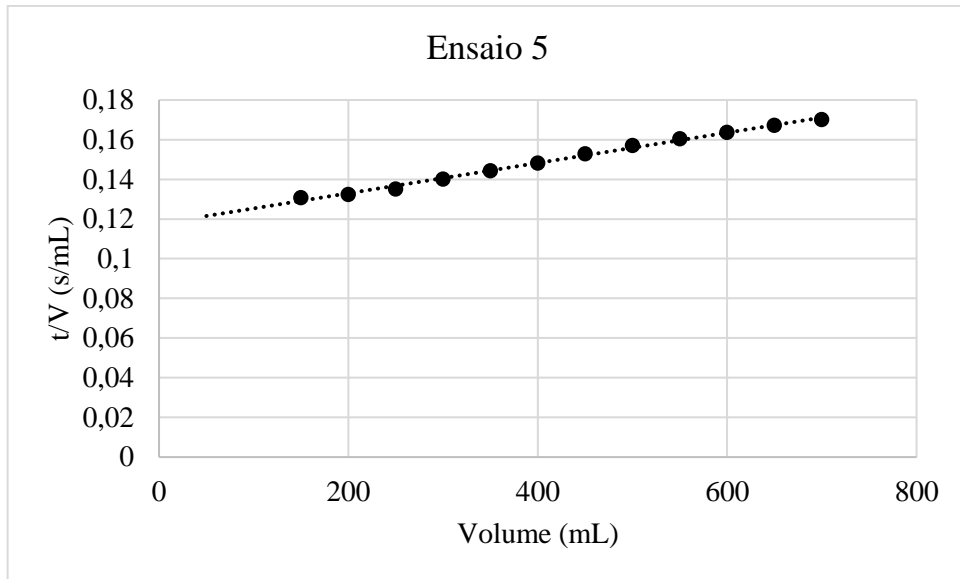


Figura 31 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 5.

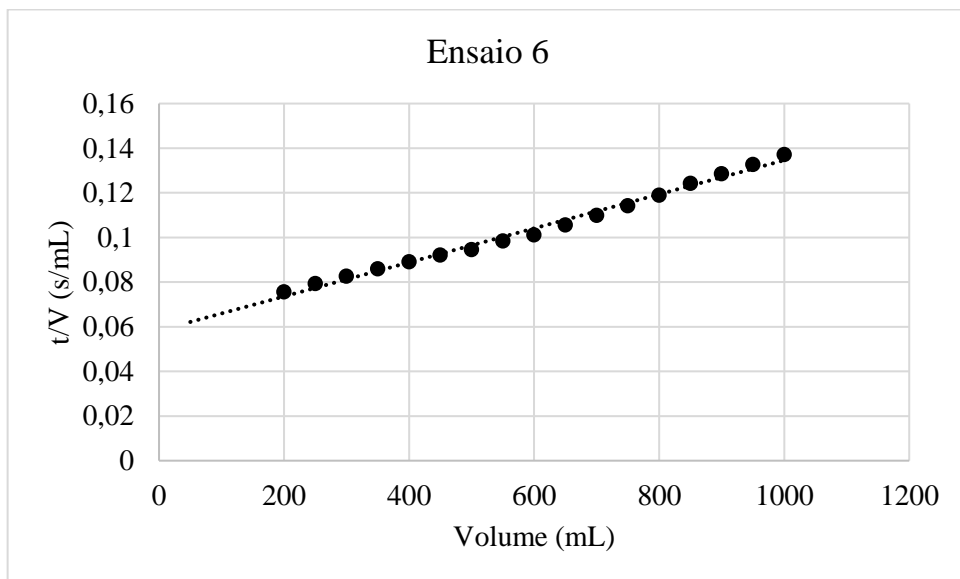


Figura 32 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 6.

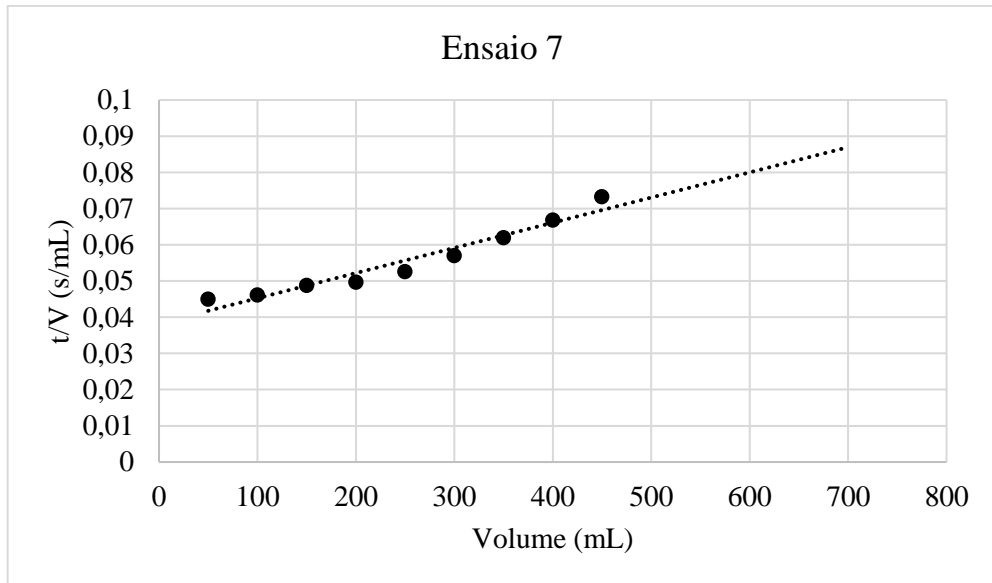


Figura 33 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 7.

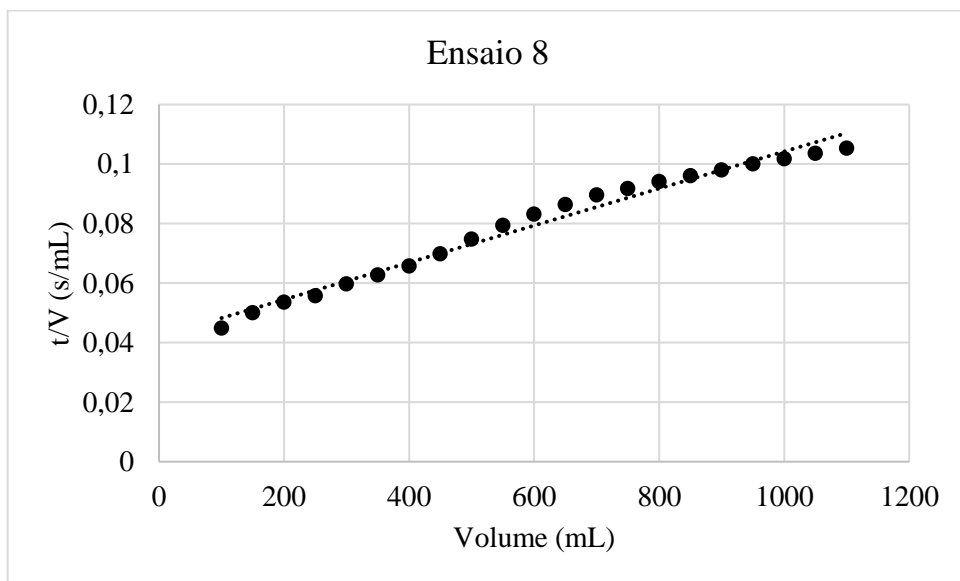


Figura 34 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 8.

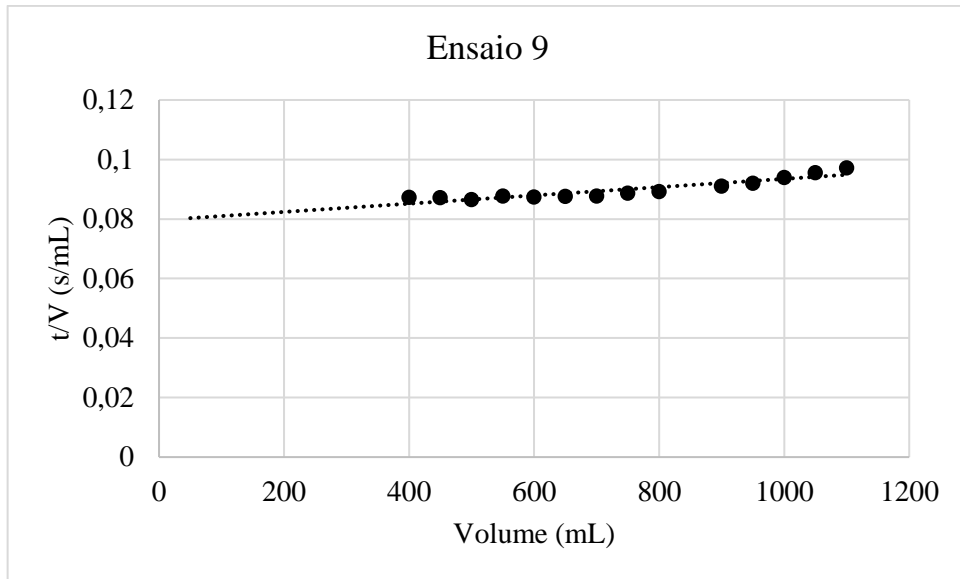


Figura 35 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 9.

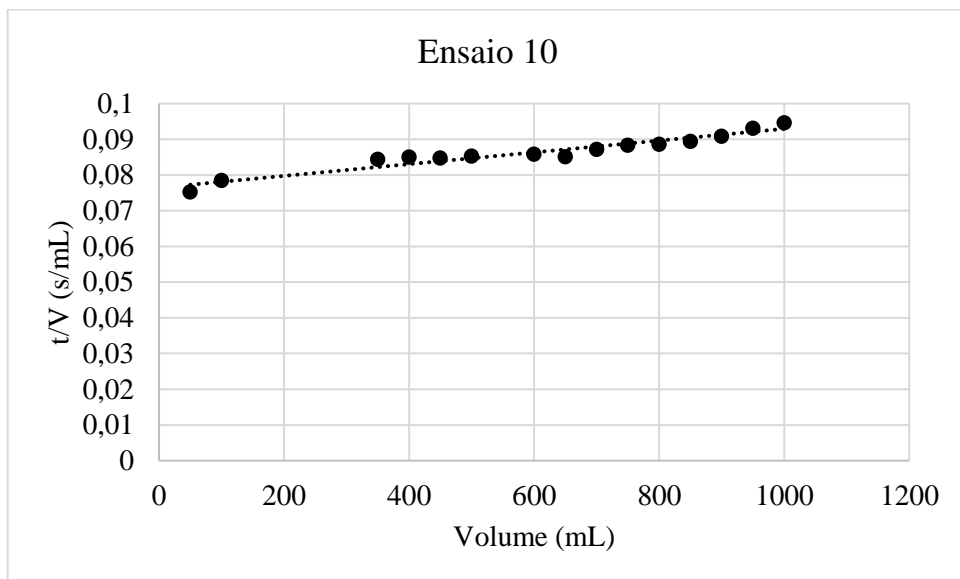


Figura 36 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 10.

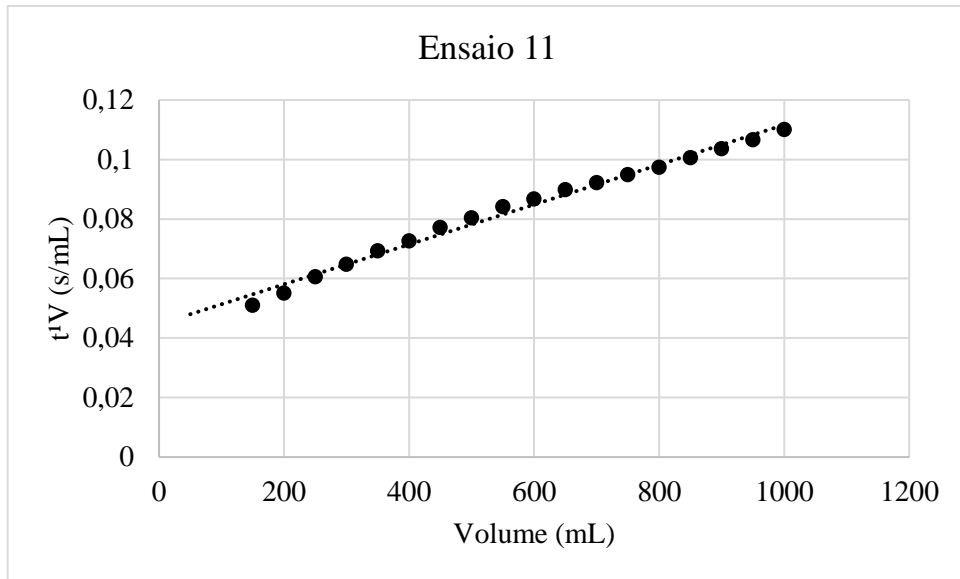


Figura 37 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 11.

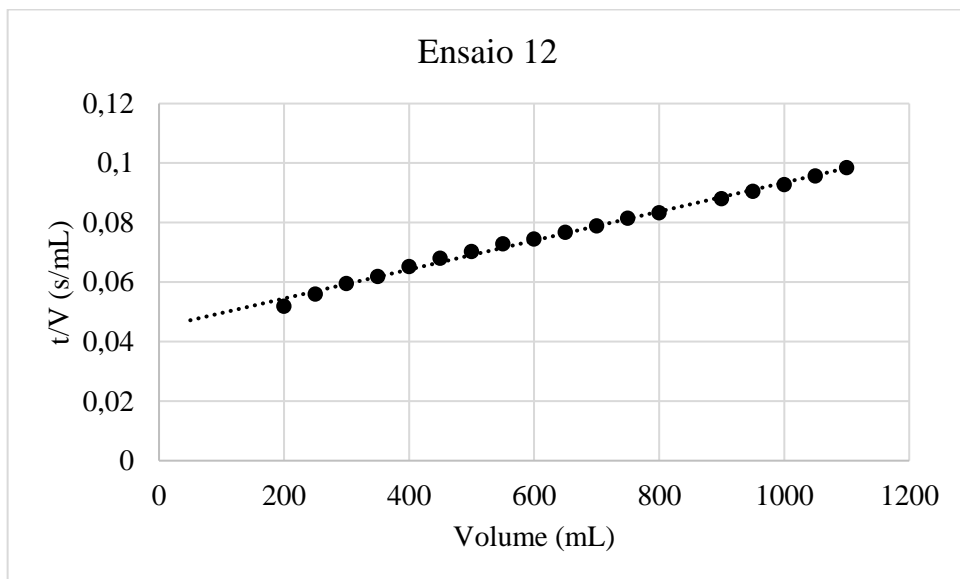


Figura 38 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 12.



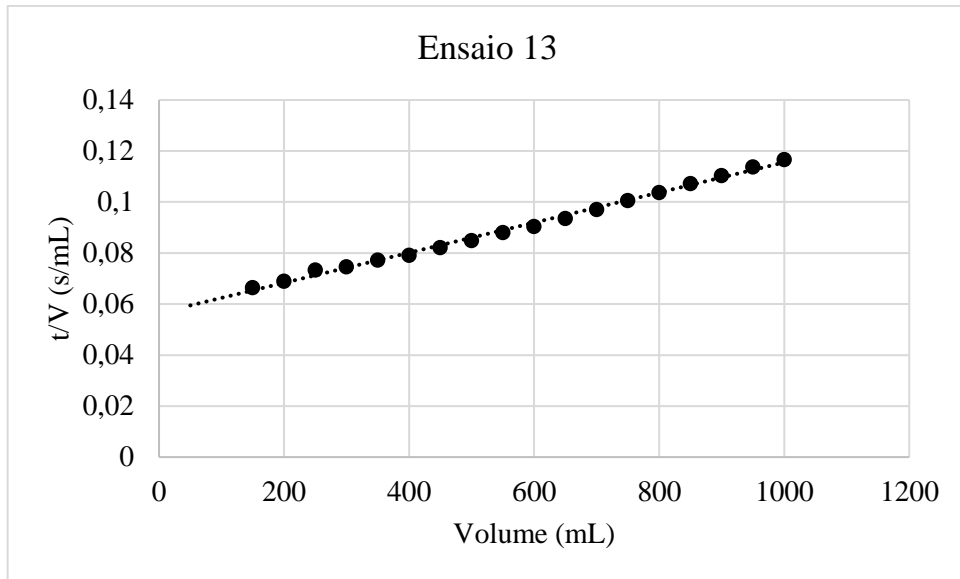


Figura 39 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 13.

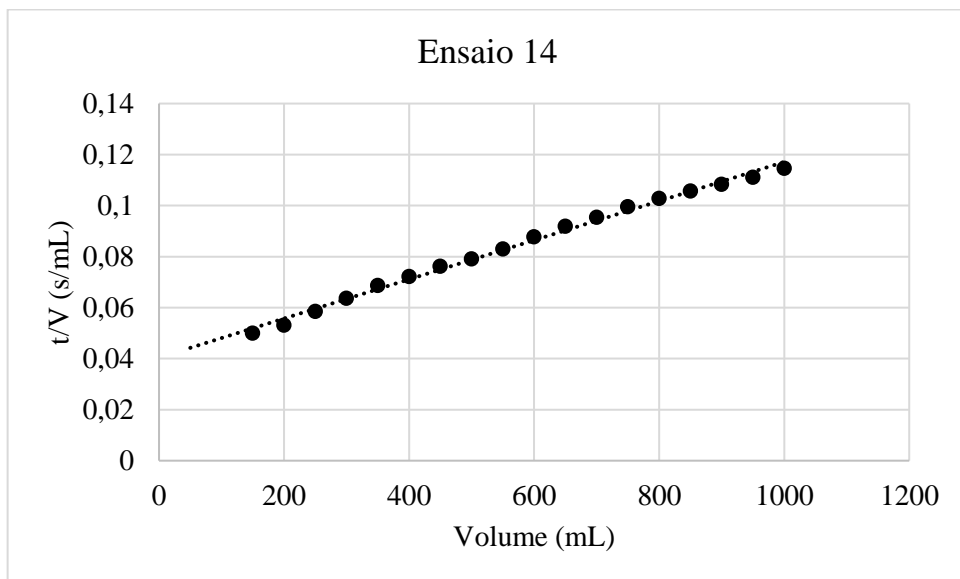


Figura 40 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 14.

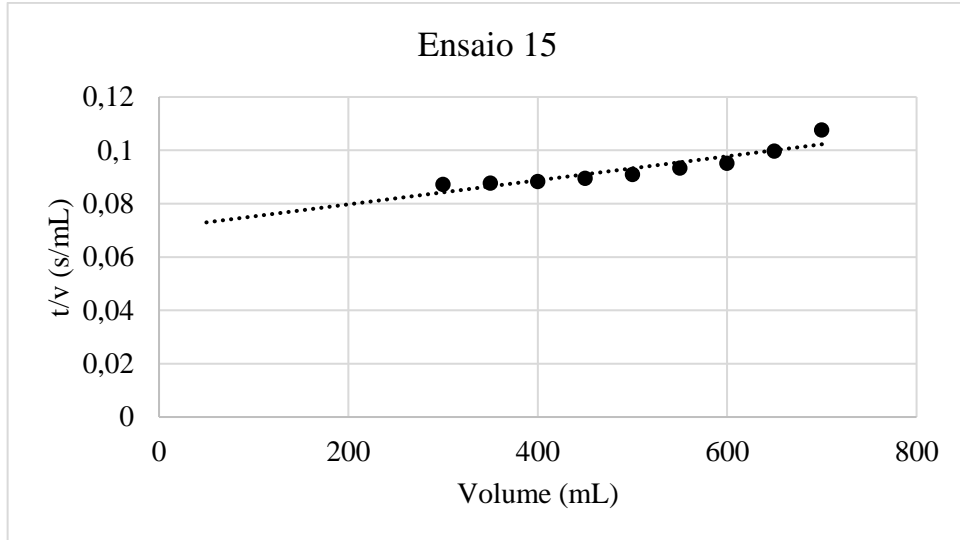


Figura 41 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 15.

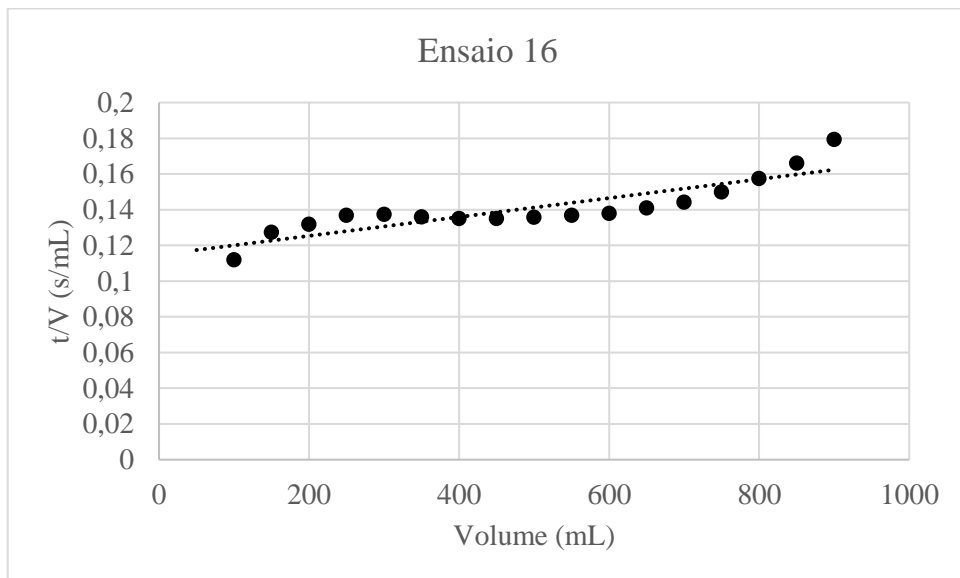


Figura 42 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 16.

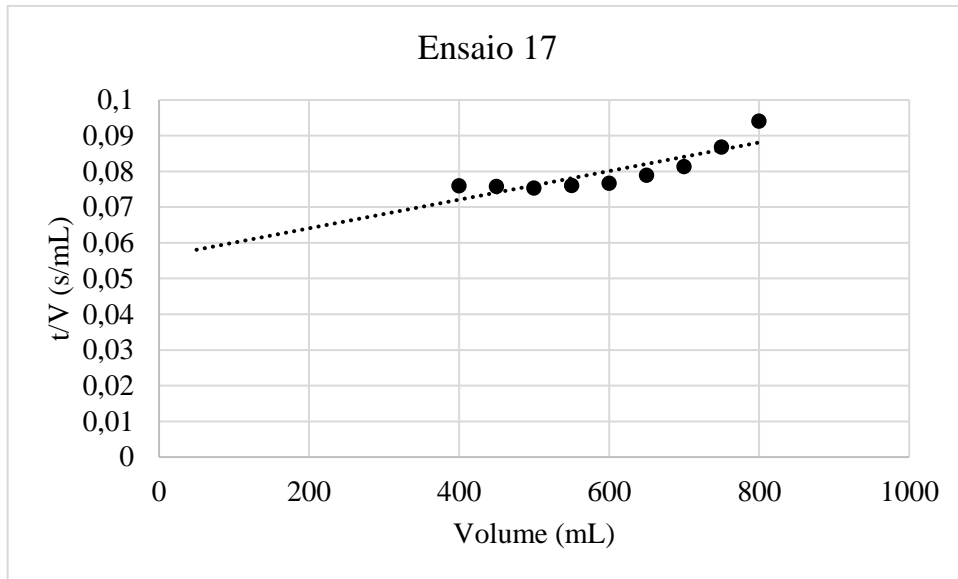


Figura 43 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 17.

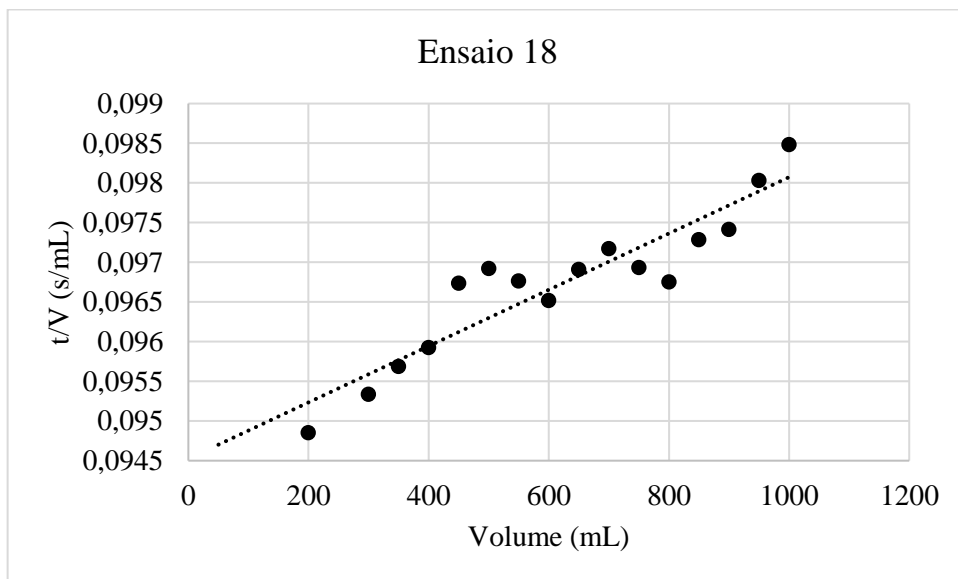


Figura 44 - Planejamento Fatorial Fracionado: Ensaio 18.

Na Figura 43 é possível observar a tabela obtida no Statistica referente à estimativa dos efeitos, enquanto na Figura 44 temos o gráfico referente aos valores preditos e valores observados.

Effect Estimates; Var.:MFI; R-sqr=,82009; Adj.,69416 (Segundo Pl: 2\*\*(4-1) design; MS Residual=0  
DV: MFI

Factor	Effect	Std.Err.	t(10)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,000058	0,000003	18,73950	0,000000	0,000051	0,000065
(1)Anti-incrustante	-0,000002	0,000007	-0,38224	0,710285	-0,000017	0,000012
(2)Antiespumante	0,000000	0,000007	0,00000	1,000000	-0,000015	0,000015
(3)Desemulsificante	0,000035	0,000007	5,35130	0,000323	0,000020	0,000050
(4)Agente Redutor	0,000017	0,000007	2,67565	0,023266	0,000003	0,000032
1 by 2	-0,000003	0,000007	-0,38224	0,710285	-0,000017	0,000012
1 by 3	-0,000018	0,000007	-2,67565	0,023266	-0,000032	-0,000003
1 by 4	-0,000010	0,000007	-1,52894	0,157273	-0,000025	0,000005

Figura 45 - Estimativa dos Efeitos do Planejamento Fatorial Fracionado.

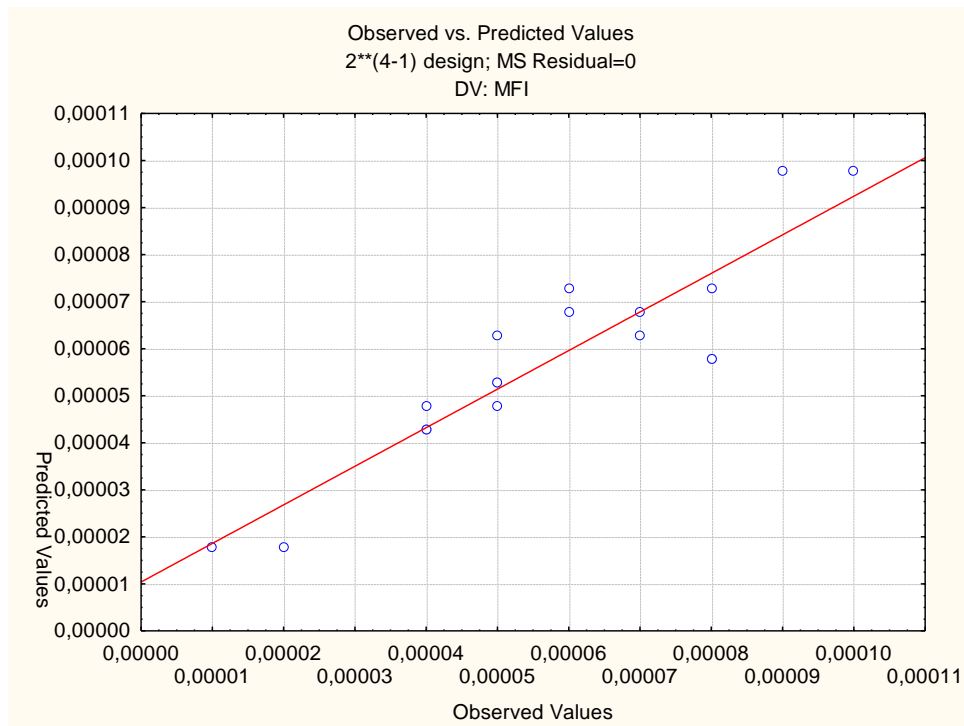


Figura 46 - Gráfico com a Relação Entre os Valores Preditos e os Valores Observados.