



INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE LIMPEZA E PRÉ-TRATAMENTO NO  
DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO  
DE SULFATO DE ÁGUA DO MAR

Guilbert Lima Ayub

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro  
Setembro de 2018

INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE LIMPEZA E PRÉ-TRATAMENTO NO  
DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO  
DE SULFATO DE ÁGUA DO MAR

Guilbert Lima Ayub

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Cláudia Míriam Scheid, D. Sc.

---

Prof. Frederico de Araújo Kronemberger, D. Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2018

Ayub, Guilbert Lima

Investigação da eficiência de limpeza e pré-tratamento no desempenho de membranas de nanofiltração para a remoção de sulfato de água do mar / Guilbert Lima Ayub. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVIII, 96 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 96 – 96.

1. Nanofiltração. 2. Incrustações. 3. Limpeza de membranas. I. Borges, Cristiano Piacsek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai, esteja onde estiver. Aos professores que tiveram uma grande contribuição na minha vida: Corina, que me pediu para nunca parar de estudar; Wanderley, que me ensinou a gostar de química, e à Clarissa, pelos ensinamentos éticos.

*“Ninguém vence sozinho, nem no campo, nem na vida.”*

Papa Francisco

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, antes de tudo, a Deus que me deu forças para vencer mais uma etapa da minha vida. Sem Ele não seria nada.

Agradeço à minha família e minha noiva Camila, que sempre me apoiaram e me entenderam nos momentos de ausência.

Queria agradecer também aos meus gerentes Garcia e Cé, que contribuíram para eu iniciar minha jornada de mestrando. Agradecimento enorme aos meus amigos de trabalho Taniane, Leandro, Henrique, Leo e Luiz, que me ajudaram durante minhas ausências do escritório. À Cris, por me aturar e resolver meus imbróglgios de viagem. Agradeço especialmente à Bruna, que me ajudou muito para ter esse trabalho.

Agradeço ainda aos amigos que fiz durante as matérias do PEQ, Guilherme, Camila, Thiago, Humberto, Marcel e Daniel. Vocês foram sensacionais!

O meu muitíssimo obrigado ao casal mais sensacional de todos, Elber e Ayani, que me abrigavam em sua casa sempre que necessário.

Aos amigos que fiz no PAM, que sempre serão lembrados com muito carinho, Nity, Sarah, Omayra, Bruno, Thaís, Gisele, Nicolas, Cátia, Amanda, Aline, Beth e Cristina. Todos vocês me ensinaram um pouquinho!

Meu agradecimento especial ao melhor aluno de Iniciação Científica que já conheci, que foi meu braço direito (algumas vezes o esquerdo também), Miguel Lima.

Não poderia deixar de agradecer ao João Victor, cara mais chato e ao mesmo tempo paciente comigo, que me ajudou muito no GRIFIT.

Agradeço imensamente à Petrobras, que me deu a oportunidade de me desenvolver e forneceu vários insumos necessários ao desenvolvimento desse trabalho.

Por último, mas não menos importante, ao meu orientador Cristiano, imprescindível na luta para seguir em frente quando pensei em desistir.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE LIMPEZA E PRÉ-TRATAMENTO NO  
DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO  
DE SULFATO DE ÁGUA DO MAR

Guilbert Lima Ayub

Setembro/2018

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

O objetivo dessa pesquisa foi investigar a formação de incrustações em membranas de nanofiltração, assim como a eficiência da limpeza e a influência do pré-tratamento usado antes da nanofiltração. A água do mar da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil) foi coletada, pré-tratada através de microfiltração ou filtração convencional e testada como alimentação de um processo de nanofiltração, para avaliar a formação de incrustações. As condições de turbulência e pressão utilizadas foram similares às de uma unidade industrial de remoção de sulfato da água do mar, sendo monitoradas e registradas. Para a remoção das incrustações formadas foram utilizados dois diferentes procedimentos: um somente com produto alcalino e outro com produto alcalino seguido por produto ácido. A membrana virgem (sem uso), as membranas incrustadas e aquelas que passaram por limpezas químicas tiveram as propriedades de superfície (hidrofilicidade e cargas de superfície) e propriedades de transporte (permeabilidade hidráulica e rejeição) analisadas. Também foram realizadas fotomicrografias da superfície de todas membranas e análise de EDS das incrustações formadas. A microfiltração demonstrou ser um pré-tratamento mais eficiente que a filtração convencional, pois minimiza a formação de incrustações mais severas. Além disso, as limpezas químicas apenas com produto alcalino evidenciaram maior recuperação das características originais da membrana.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRE-TREATMENT AND CLEANING EFFICIENCY INVESTIGATION IN THE  
PERFORMANCE OF NANOFILTRATION MEMBRANE FOR SEAWATER  
SULPHATE REMOVAL

Guilbert Lima Ayub

September/2018

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to investigate the fouling formation on nanofiltration membranes, as well as cleaning efficiency and the pretreatment influence used upstream the nanofiltration. The seawater from Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brazil) was collected, pretreated by microfiltration or conventional filtration and tested as feed of a nanofiltration process to evaluate the fouling formation. The conditions of turbulence and pressure were similar to an industrial seawater sulphate removal unit, being monitored and registered. Two different procedures were used to remove the foulings: one using alkaline agent and another using alkaline followed by acid agents. The virgin membrane (unused), the fouling ones and those chemicals cleaned had the surface properties (hydrophilicity and surface charges) and transport properties (permeability and salt rejection) analyzed. Microfiltration was a pretreatment more efficient than conventional filtration, because it minimizes the formation of more severe fouling. In addition, the chemical cleanings with alkaline product showed a greater recovery of the original characteristics of the membrane.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivo.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Estrutura da dissertação .....</b>	<b>4</b>
<b>2. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Injeção de água do mar em reservatórios de petróleo.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1. Objetivo da injeção da água do mar .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.2. Tratamento da água do mar para injeção.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. Características e parâmetros de qualidade da água do mar .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Características da água do mar .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.2. Parâmetros de para caracterização e qualidade da água .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3. Processo de separação com membranas .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.1. Fundamentos dos processos de separação com membranas..</b>	<b>16</b>
<b>2.3.2. Parâmetros de desempenho .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.3. Mecanismos de transporte e força motriz .....</b>	<b>23</b>
<b>2.3.4. Nanofiltração.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.5. Polarização da concentração .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4. Propriedades de superfície em membranas.....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.1. Morfologia .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.2. Hidrofilicidade .....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.3. Cargas na superfície .....</b>	<b>39</b>
<b>2.5. Tipos de incrustações em membranas .....</b>	<b>42</b>
<b>2.6. Processos de remoção das incrustações.....</b>	<b>46</b>
<b>2.6.1. Tipos de agentes de limpeza.....</b>	<b>48</b>
<b>2.6.2. Forma de atuação dos agentes de limpeza.....</b>	<b>49</b>
<b>2.6.3. Modificação da superfície da membrana .....</b>	<b>51</b>

<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Coleta e pré-tratamento da água do mar .....</b>	<b>55</b>
<b>3.2. Caracterização da água do mar .....</b>	<b>57</b>
3.2.1. pH .....	57
3.2.2. Condutividade .....	57
3.2.3. Turbidez.....	57
3.2.4. Sólidos totais.....	58
3.2.5. Sólidos voláteis totais .....	58
3.2.6. Sólidos suspensos totais .....	58
3.2.7. MFI ( <i>Modified Fouling Index</i> ) .....	59
3.2.8. SDI ( <i>Silt Density Index</i> ) .....	59
3.2.9. Cor.....	60
3.2.10. Espectrometria com UV 254 nm .....	60
<b>3.3. Amostras de membrana .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4. Determinação das condições para formação da incrustação .....</b>	<b>61</b>
<b>3.5. Testes de nanofiltração .....</b>	<b>61</b>
<b>3.6. Remoção das incrustações.....</b>	<b>63</b>
<b>3.7. Morfologia .....</b>	<b>65</b>
<b>3.8. Hidrofilicidade da superfície.....</b>	<b>65</b>
<b>3.9. Potencial zeta.....</b>	<b>66</b>
<b>3.10. Permeabilidade hidráulica .....</b>	<b>67</b>
<b>3.11. Rejeição salina .....</b>	<b>68</b>
<b>3.12. Balanço de massa no sistema de formação de incrustação.....</b>	<b>68</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>70</b>
<b>4.1. Qualidade da água do mar coletada e após pré-tratamento .....</b>	<b>70</b>
<b>4.2. Caracterização da membrana virgem.....</b>	<b>72</b>
<b>4.3. Caracterização da membrana incrustada .....</b>	<b>77</b>

4.4.	Caracterização da membrana após limpezas .....	84
4.5.	Resultado do balanço de massa durante a incrustação .....	91
5.	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>94</b>
5.1.	Conclusões gerais .....	94
5.2.	Sugestões para próximos trabalhos .....	95
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>96</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de tratamento de água do mar para injeção, onde podem ser visto: bomba de captação (1), filtro grosso autolimpante (2), filtro cartucho (3), bomba de alimentação da URS (4), URS (5), desaeradora (6), bomba <i>booster</i> de injeção (7) e bombas principais de injeção (8). ....	8
Figura 2 - Modelo em três dimensões da planta industrial e seu arranjo real. ....	9
Figura 3 - Desenho esquemático de um módulo de membrana em seus dois modos de operação: a operação tangencial (1) e a operação do tipo frontal (“ <i>dead-end</i> ”) (2). 17	17
Figura 4- Diferentes seções transversais de membranas para várias classificações (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). ....	18
Figura 5 – Desenho esquemático associando diâmetro de poro, processos de separação e tamanho de algumas espécies (BAKER, 2004). ....	19
Figura 6 - Fluxo típico de solvente permeado para microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) em função do diferencial de pressão aplicado (adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). ....	23
Figura 7 – Desenho esquemático dos dois principais mecanismos de transporte: exclusão por tamanho e a sorção-difusão. (BAKER, 2004). ....	24
Figura 8 - Representação esquemática do diâmetro nominal de poro e o principal mecanismo do princípio de separação envolvido (adaptado de BAKER, 2004). ....	25
Figura 9 – Número de publicações anuais de nanofiltração nos últimos 10 anos (SCOOPUS, em 24/06/2018). ....	30
Figura 10 - Artigos sobre Nanofiltração publicados desde 2008 até junho de 2018. ....	31
Figura 11 – Desenho esquemático do gradiente de concentração, formado durante o processo de separação de uma solução com dois componentes (adaptado de BAKER, 2004). ....	32
Figura 12 – Desenho esquemático do perfil de concentração, durante o processo de separação com membrana em estado estacionário. ....	33
Figura 13 - Influência da turbulência na polarização da concentração. ....	34
Figura 14 - Influência da concentração do seio do fluido na polarização da concentração. ....	34
Figura 15 - Influência do aumento do fluxo através da membrana na polarização da concentração. ....	35
Figura 16 - Influência da difusividade na polarização da concentração. ....	36

Figura 17 – Desenho esquemático da formação de ângulo de contato de uma gota de líquido sobre uma superfície (HANS-JÜRGEN BUTT, KARLHEINZ GRAF, 2003). .....	39
Figura 18 – Desenho esquemático da dupla camada elétrica, camada de Stern ( $\delta$ ) e onde é medido o potencial zeta.....	41
Figura 19 - Imagem de membranas planas em espiral virgens (MICRODYN-NADIR, 2018). .....	43
Figura 20 - Membrana com incrustação orgânica (FRAVEL JR.; LINDSEY, 2014). .....	44
Figura 21 - Membrana com incrustação inorgânica ( <i>scaling</i> ) (LENNTECH, 2018). .....	45
Figura 22 – Desenho esquemático das fases de formação da incrustação biológica ( <i>biofouling</i> ) (adaptado de MATIN <i>et al.</i> , 2011). .....	46
Figura 23 – Comparação do fluxo de permeado do solvente puro, do processo com várias limpezas químicas e sem limpezas químicas (adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). .....	47
Figura 24 – Desenho esquemático do sistema CIP, com bomba de circulação de solução de limpeza (1), filtro cartucho (2), sistema de membranas (3), suprimento de água industrial e produtos químicos (4) e tanque de solução com resistência elétrica (5). ....	48
Figura 25 - Forma da matéria orgânica dependendo das condições que estão submetidas (adaptado de AL-AMOUDI; LOVITT, 2007). .....	50
Figura 26 - Íon de cálcio se ligando ao agente de limpeza (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007). .....	51
Figura 27 - Membrana (1) com poros bloqueados parcialmente por incrustação orgânica (2) e com poro bloqueado totalmente por incrustação inorgânica (3). .....	52
Figura 28 - Variação da carga superficial da membrana de acordo com o pH do meio (adaptado de SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013b). .....	53
Figura 29 - Forma da dupla camada elétrica da membrana em duas condições: baixa força e alto pH (a); alta força iônica e baixo pH (b) (adaptado de AL-AMOUDI; LOVITT, 2007). .....	53
Figura 30 - Fluxograma do sistema de microfiltração. ....	56
Figura 31 - Fluxograma do sistema de filtração com filtro cartucho. ....	57
Figura 32 – Exemplo do corte e abertura do módulo da membrana. ....	61

Figura 33 – Desenho esquemático do sistema usado na formação das incrustações. .....	62
Figura 34 - Vista lateral da célula metálica onde pode ser vista a disposição do coletor de permeado (1), membrana (2) e do espaçador (3). ....	62
Figura 35 – Vista superior da célula metálica. ....	63
Figura 36 – Desenho esquemático do sistema de limpeza química. ....	63
Figura 37 - Vista lateral da célula usada para a limpeza química. ....	64
Figura 38 – Vista superior da célula usada na limpeza química. ....	64
Figura 39 – Desenho esquemático do sistema de medição de permeabilidade hidráulica. ....	67
Figura 40 – Foto do sistema utilizado para a determinação da permeabilidade hidráulica: 1 – tanque; 2 – bomba; 3 – célula metálica com membrana; 4 – manômetro; 5 – válvula de ajuste e 6 – rotâmetro. ....	68
Figura 41 - Foto da membrana SR90 nova na célula de teste. ....	72
Figura 42 - Microscopia eletrônica da superfície da membrana SR90 nova (a - magnitude 5.000 e b - magnitude 10.000). ....	72
Figura 43 - Microscopia eletrônica da seção transversal da membrana SR90 nova. .....	73
Figura 44 – Gráfico com os resultados de medição de potencial zeta da membrana SR90. ....	75
Figura 45 - Gráfico contendo os dados usados para calcular a permeabilidade hidráulica para a membrana SR90 nova (virgem). ....	76
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura para a membrana incrustada com água microfiltrada (a - magnitude 5.000; b - magnitude 10.000; c - magnitude 5.000 e d - magnitude 1.000). ....	78
Figura 47 - Foto da membrana incrustada com água microfiltrada. ....	78
Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura para a membrana incrustada com água de filtração convencional (a - magnitude 5.000 e b - magnitude 10.000). ....	79
Figura 49 - Foto da membrana incrustada com água de filtração convencional. ....	80
Figura 50 - Potencial zeta medido para a membrana nova e incrustada com diferentes pré-tratamentos. ....	81
Figura 51 - Gráfico com os dados usados para calcular a permeabilidade hidráulica na membrana nova e incrustada com diferentes pré-tratamentos. ....	82

Figura 52 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino, incrustada com água do mar microfiltrada (a – magnitude 10.000, b – magnitude 10.000 de uma área com resquícios de incrustação e c – magnitude 5.000). .....	84
Figura 53 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino e ácido, incrustada com água do mar microfiltrada (a – magnitude 5.000 de uma área sem incrustação, b – magnitude 5.000 da área com resquícios de incrustação). .....	85
Figura 54 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino, incrustada com água do mar de filtração convencional (a – magnitude 5.000, b – magnitude 10.000 da mesma área). .....	85
Figura 55 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino e ácido, incrustada com água do mar de filtração convencional (a – magnitude 5.000 de uma área com resquícios de incrustação, b – magnitude 5.000 uma área sem incrustações). .....	85
Figura 56 - Ângulo de contato medido para as membranas nova, incrustadas e após limpezas. ....	86
Figura 57 - Curvas de medição de potencial zeta para a membrana nova, incrustada e após CIP alcalino e CIP alcalino e ácido, quando usada a microfiltração como pré-tratamento. ....	87
Figura 58 - Curvas de medição de potencial zeta para a membrana nova, incrustada e após CIP alcalino e CIP alcalino e ácido, quando usada a filtração convencional como pré-tratamento. ....	88
Figura 59 - Comparação percentual da permeabilidade hidráulica em relação a membrana nova. ....	89
Figura 60 - Gráfico da variação de concentração de íons do sistema batelada com o tempo. ....	92
Figura 61 - Razão de concentração de íons do sistema batelada com o tempo. .	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração média dos íons presentes na água do mar (BROWN <i>et al.</i> , 1995).....	11
Tabela 2 - Classificação dos processos de separação com membranas por força motriz.....	20
Tabela 3 - Produtos químicos de limpeza e concentrações utilizadas. ....	65
Tabela 4 - Resultados da caracterização da água do mar bruta e após os dois diferentes pré-tratamentos. ....	70
Tabela 5 - Dados da literatura e deste trabalho para ângulo de contato com água de várias membranas de NF. ....	73
Tabela 6 - Dados da literatura para potencial zeta de várias membranas de NF e em quais condições foram medidas. ....	74
Tabela 7 - Dados da literatura para permeabilidade hidráulica de várias membranas de NF.....	75
Tabela 8 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para cada íons presentes na água do mar, usando a membrana SR90. ....	76
Tabela 9 – Condições experimentais para a avaliação da formação de incrustação na membrana SR90 instalada na célula de teste. ....	77
Tabela 10 - Resultados de análise de EDS para a membrana incrustada com água microfiltrada. ....	79
Tabela 11 - Resultados de análise de EDS para a membrana incrustada com água microfiltrada. ....	80
Tabela 12 - Dados de ângulo de contato medido nas membranas nova, incrustada usando os diferentes pré-tratamentos. ....	81
Tabela 13 - Permeabilidade hidráulica calculada para a membrana nova e para membrana incrustada com diferentes pré-tratamentos. ....	82
Tabela 14 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para íons presentes na água do mar usando a membrana incrustada com água microfiltrada e filtração convencional.....	83
Tabela 15 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para membrana incrustada com água microfiltrada, após CIP alcalino e após CIP alcalino e ácido.....	90



Tabela 16 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para membrana incrustada com água de filtração convencional, após CIP alcalino e após CIP alcalino e ácido.....	91
--	----

## NOMENCLATURA

%Recup	Percentual de recuperação
$\mu$	Viscosidade; potencial químico
$\mu_i$	Potencial químico do componente “i”
$\mu_i^\circ$	Potencial químico de referência do componente i
A	Área
$a_i$	Atividade do componente “i”
ANM	Árvore de Natal Molhada
C	Constante; concentração
$C_A$	Concentração do componente A
$C_F$	Concentração na corrente de alimentação
$C_P$	Concentração na corrente de permeado
$C_R$	Concentração na corrente de retido
$C_A(t)$	Função da concentração com o tempo
$C_{A0}$	Concentração inicial de A
$C_i$	Concentração do componente “i”
$C_i^b$	Concentração do componente “i” no <i>bulk</i>
$C_i^m$	Concentração do componente “i” na superfície da membrana
$C_i^p$	Concentração do componente “i” no permeado
$\cos \theta$	Cosseno do ângulo teta ( $\theta$ )
$C_p$	Concentração no permeado
DBNPA	2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamida
Da	Dalton
DCE	Dupla Camada Elétrica
Dh	Diâmetro hidráulico
$D_i$	Difusividade do componente “i”
DTPA	Ácido Dietileno-triaminopentacético
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raio X por Dispersão de Energia)
EDTA	Ácido Etilenoaminotetracético
EPS	<i>Extracellular Polymeric Substances</i>
F	Vazão de alimentação
FC	Filtro cartucho

$F_{med}$	Força motriz média
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i>
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
I	Resistividade da torta e/ou incrustação
J	Fluxo
J <sub>i</sub>	Fluxo do componente “i”
K’	Coefficiente de escoamento do meio poroso
l	Espessura da membrana
L <sub>P</sub>	Permeabilidade hidráulica
m <sub>1</sub>	Massa da cápsula de porcelana vazia
m <sub>2</sub>	Massa da cápsula de porcelana com a amostra evaporada
m <sub>3</sub>	Massa da cápsula de porcelana com a amostra calcinada
m <sub>4</sub>	Massa da cápsula de porcelana e da membrana de vidro
m <sub>5</sub>	Massa cápsula de porcelana com amostra filtrada e evaporada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MFI	<i>Modified Fouling Index</i>
MWCO	<i>Molecular Weight Cut-Off</i>
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
P	Pressão; vazão de permeado
PSM	Processo de Separação por Membrana
Q <sub>P</sub>	Vazão de permeado
Q <sub>R</sub>	Vazão de retido
R	Constante universal dos gases; vazão de retido
R(%)	Rejeição percentual
Re	Número de Reynolds
R <sub>m</sub>	Resistência da membrana
R <sub>T</sub>	Resistência total
SDI	<i>Silt Density Index</i>
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
SDS	<i>Sodium Dodecil Sulfate</i> (Dodecil Sulfato de Sódio)
S <sub>i</sub>	Solubilidade do componente “i”
SST	Sólidos Suspensos Totais

SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
t	Tempo
T	Tempo total; temperatura
t <sub>1</sub>	Primeiro intervalo de tempo para medir um dado volume de filtrado
t <sub>2</sub>	Segundo intervalo de tempo para medir um dado volume de filtrado
UEP	Unidade Estacionária de Produção
UF	Ultrafiltração
URS	Unidade de Remoção de Sulfato
UVA 254	Ultravioleta de 254 nm
v	Velocidade
V <sub>0</sub>	Volume inicial
V <sub>i</sub>	Volume molar do componente “i”
V <sub>p</sub>	Volume permeado
X	Potencial gerador de força motriz
x <sub>i</sub>	Composição molar do componente “i”
z <sub>i</sub>	Número de valência de um íon
γ	tensão interfacial líquido-vapor/gás
γ <sub>SL</sub>	Tensão interfacial sólido-líquido
γ <sub>SV</sub>	Tensão interfacial sólido-vapor/gás
δ	Espessura da camada limite
Δln(a <sub>i</sub> )	Diferença
ΔP	Diferencial de pressão
ΔU	Diferença de potencial elétrico
ΔX	Diferença de potencial
Δx <sub>i</sub>	Diferença de composição molar
Δπ	Diferença de pressão osmótica
ε	Permissividade de um dado solvente
ε <sub>0</sub>	Permissividade no vácuo
η	Viscosidade da solução
κ <sub>c</sub>	Condutividade elétrica dos íons em solução

$\rho$	Massa específica
$\zeta$	Potencial zeta
$\mathcal{F}$	Constante de Faraday

# 1. INTRODUÇÃO

O principal objetivo da indústria de petróleo é a produção de óleo. Entretanto, durante a drenagem dos reservatórios de petróleo, sua pressão interna diminui, devido à retirada de massa do sistema. Para manter a pressão dos reservatórios suficientemente elevadas e permitir a produção de petróleo é necessário garantir a reposição de energia ao sistema.

Um dos métodos mais utilizados para a recuperação de petróleo é a injeção de água, dito como método secundário de recuperação (BADER, 2007; THOMAS, 2004). Além de manter a pressão do reservatório em patamares aceitáveis e promover a varredura do reservatório, a injeção de água aumenta a quantidade de petróleo que é possível de ser retirada de um dado reservatório.

Em plataformas *offshore* destaca-se a injeção de água do mar tratada, devido à abundante disponibilidade da mesma. O tratamento dessa água do mar para a injeção deve atender os seguintes requisitos: impactar o mínimo possível o índice de injetividade dos poços injetores, evitar reações dentro do reservatório e aumentar o fator de recuperação do campo (HORSUP; COMPANY, 2009; STENGER *et al.*, 2013).

A injetividade de poços injetores, medida da vazão de água que seria possível injetar por unidade de pressão, expressa os limites de volume de injeção para um dado poço. Quanto maior o índice de injetividade, mais volume é possível injetar para uma mesmo diferencial de pressão (PANG; SHARMA; TEXAS, 1997; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

O que mais impacta a injetividade são sólidos suspensos na água de injeção. Eles são provenientes, principalmente, da própria água do mar e produtos de corrosão das tubulações por onde essa água passa (VAZ *et al.*, 2010). O modo de evitar a queda da injetividade passa principalmente pela utilização de filtros, injeção de inibidores de corrosão e a desaeração da água.

Os impactos dentro do reservatório, que prejudicam a recuperação do petróleo, são: a formação de incrustações e a acidificação biogênica. Além disso, há ainda a formação de incrustações em poços produtores (ODDO; TOMSON, 1994), que afetam diretamente a produção de petróleo.

As incrustações são majoritariamente formadas pela incompatibilidade entre a água do reservatório (também chamada de água conata) e a água do mar. A mistura desses fluidos, de diferentes composições, pode levar um soluto a atingir seu coeficiente de solubilidade. Dessa forma, ele precipita no interior da rocha reservatório, prejudicando a varredura e, conseqüentemente, a recuperação de petróleo.

Já a acidificação biogênica consiste no aparecimento de ácido sulfídrico no reservatório. Bactérias presentes no reservatório, quando submetidas à presença de sulfato, produzem ácido sulfídrico e levam à modificação do fluido produzido (OLLIVIER; MAGOT, 2016). Na maioria das vezes, os equipamentos não estão preparados para teores de H<sub>2</sub>S maiores que o previsto no projeto inicial. Em casos de aumento desse teor de H<sub>2</sub>S, os equipamentos e tubulações sofrem graves problemas de integridade. Além disso, o H<sub>2</sub>S é tóxico, podendo inclusive levar a morte. Nos campos onde isso ocorre há um aumento do risco da produção.

A incrustação em poços produtores, ocorre no cenário em que a água injetada atinge esses poços, fenômeno chamado de *breakthrough*. Nesse caso, devido à depressurização abrupta do fluido de reservatório, ocorre a formação das incrustações no canhoneados dos poços. Essas incrustações acabam diminuindo a produção do poço, necessitando de grandes intervenções para reverter ou minimizar o ocorrido (ODDO; TOMSON, 1994; STENGER *et al.*, 2013).

Seja no reservatório ou nos poços produtores, os principais sais que causam incrustações são sais de sulfato. Além disso, a acidificação biogênica também é resultado da presença de sulfato no reservatório. O ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) é gerado pelas bactérias redutoras de sulfato, comumente existentes nos reservatórios de petróleo.

Então, há uma necessidade indiscutível de remover o sulfato da água do mar para a injeção. Dessa forma, evitam-se as incrustações no reservatório e nos poços produtores e a acidificação biogênica.

Dentre as tecnologias economicamente viáveis para a remoção de sulfato, destacam-se para os processos de separação com membranas. Esses processos de separação têm como vantagens: ser modular, utilizar menos energia que outras, ser contínuo, operar em condições brandas de temperatura/pressão e poder ser acoplado facilmente a outros processos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Entre os processos de separação por membranas, poderiam ser usados tanto a osmose inversa (OI) como a nanofiltração, mas a nanofiltração (NF) tem sido mais utilizada. A maior permeabilidade das membranas de nanofiltração reduz a área instalada, para uma mesma vazão de produção, e é uma das grandes vantagens em relação a osmose inversa. Além disso, a nanofiltração opera em patamares de pressão menores que a osmose inversa. Sendo assim, comparativamente, o uso da NF proporciona o uso de equipamentos de menor potência, menos robustos (classe de pressão menor) e mais leves. Na construção de plataformas de produção de petróleo *offshore* a área ocupada e peso são fatores importantíssimos na escolha da tecnologia.

Entretanto, os processos de separação com membranas possuem uma desvantagem que se destaca: a formação de incrustações.

A formação de incrustações é inerente ao processo e prejudica a separação, visto que: diminui a permeabilidade da membrana, aumenta a concentração de solutos indesejáveis no permeado, aumenta o diferencial de pressão nos elementos de membrana, leva a operação com pressões de alimentação maiores e aumenta os gastos com energia (MADAENI; MOHAMAMDI; MOGHADAM, 2001; MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Embora as incrustações sejam inevitáveis, mesmo que em menores proporções, há a preocupação de mitigar a sua formação e ter alta eficiência em sua remoção. Há patamares aceitáveis de incrustações, até o qual fica estabelecida a necessidade de aplicar técnicas de remoção de incrustações. Dessa forma, é possível restabelecer as propriedades de transporte próximas às iniciais, diminuindo as perdas causadas pelas incrustações.

Várias Unidades Estacionárias de Produção (UEP) sofrem com problemas de incrustação em suas Unidades de Remoção de Sulfato (URS). As unidades atingem rapidamente os patamares de diferencial de pressão e precisam parar para realizar a limpeza e remoção das incrustações (*Clean In Place* – CIP).

Devido às várias paradas do sistema para os CIP, o volume gerado de água para injeção diminui proporcionalmente. Isso implica numa diminuição do fator de recuperação do campo, levando à redução do petróleo produzido e perdas econômicas. Portanto, diminuir o tempo de limpeza e atingir patamares cada vez melhores das propriedades de transporte, são essenciais para reduzir as perdas econômicas.



## **1.1. Objetivo**

Investigar a formação de incrustações durante o processo de nanofiltração da água do mar, de tal forma que simule o fenômeno que ocorre na planta industrial. Em seguida, analisar as alterações das propriedades das membranas, decorrentes das incrustações formadas.

É também escopo dessa dissertação avaliar a eficiência dos métodos de limpeza de membranas. As propriedades de transporte e superfície foram analisadas antes e após a aplicação das limpezas.

Em relação aos pré-tratamentos utilizados, o intuito é estudar a influência na qualidade da água para a nanofiltração, na formação e também na remoção das incrustações formadas.

## **1.2. Estrutura da dissertação**

Essa dissertação está dividida em cinco partes, sendo a primeira a Introdução. Na segunda parte, Teoria e Revisão Bibliográfica está a fundamentação teórica, abordando as técnicas de separação com membranas de maneira geral, passando pela nanofiltração, que é a técnica especificamente utilizada nessa dissertação.

É discutido, ainda na segunda parte, a teoria das propriedades de transporte e propriedades de superfície das membranas, pontos relevantes da injeção de água em reservatórios de petróleo. Em seguida, há um foco na formação das incrustações nas membranas, abordando os principais tipos, e as técnicas de remoção das incrustações empregadas.

Em seguida, no terceiro tópico, Metodologia Experimental, estão descritos os métodos utilizados para desenvolver os experimentos realizados nessa dissertação, assim como os materiais usados.

No quarto tópico, Resultados e Discussões, são apresentados os resultados obtidos nesse trabalho e sua relevância para o objetivo desse trabalho. Além disso, uma comparação com a literatura e uma interconexão dos resultados é realizada.

Já na quinta parte, são apresentadas as conclusões obtidas na pesquisa, sugestões para futuros estudos. O trabalho é finalizado com a apresentação da Bibliografia utilizada nessa dissertação.

## 2. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Injeção de água do mar em reservatórios de petróleo

Os reservatórios de petróleo possuem uma quantidade de energia intrínseca quando são descobertos. Essa energia é chamada de energia primária. Ela é determinada pela composição dos fluidos, da quantidade de fluidos no reservatório, temperatura e pressão. Quando os fluidos do reservatório são produzidos há perda dessa energia, principalmente para servir de força motriz para o escoamento dos fluidos.

Dessa forma, para minimizar os efeitos do declínio da energia primária existem dois métodos: inserir, artificialmente, energia ao reservatório através da injeção de certos fluidos (mais usada) ou reduzir as resistências viscosas e/ou capilares (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

#### 2.1.1. Objetivo da injeção da água do mar

Durante a produção de um campo de petróleo, continuamente é retirada uma certa quantidade de massa. Essa diminuição de matéria no reservatório faz com que sejam alteradas suas condições, diminuindo a pressão estática do reservatório. Esse fenômeno é conhecido como depleção. Como a produção dos poços depende da pressão estática do reservatório, a diminuição dessa pressão leva a uma diminuição da produção de petróleo (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006; THOMAS, 2004).

Dessa forma, a fim de repor massa ao reservatório, e conseqüentemente energia e pressão estática, é injetado algum fluido. Dentre as alternativas de injeção de fluidos em reservatórios, a injeção de água é o método mais usado como forma de suprir a queda de energia primária (TERRY *et al.*, 2015). Para produção em áreas *offshore*, destaca-se a utilização de água do mar para esse fim, principalmente devido à abundância de disponibilidade.

Além de repor massa, energia e a pressão estática do reservatório, a injeção de água desempenha uma outra função importante: a varredura do reservatório. Os projetos dos poços injetores são feitos de tal maneira que a água injetada passe pelo meio poroso do reservatório e arraste o óleo em direção aos poços produtores. Esse varrido ocorre tanto na horizontal quanto na vertical.

A recuperação de óleo é em torno de 25 a 30% em reservatórios que produzem apenas através da energia primária e pode chegar a 75% em reservatórios onde há injeção de água (TERRY *et al.*, 2015). Isso mostra a importância da injeção de água, confirmando que injetar água é garantir produção de óleo.

### **2.1.2. Tratamento da água do mar para injeção**

Antes de ser injetada no reservatório de petróleo a água de injeção passa por um tratamento, adequando sua qualidade a patamares aceitáveis para a injeção. A principal fonte de água utilizada para esse propósito é a água do mar nas plataformas marítimas e a própria água produzida (água do reservatório ou conata) em campos terrestres. O tratamento da água de injeção tem como objetivo evitar a perda de injetividade dos poços de injeção, evitar incrustação no reservatório, evitar a corrosão de equipamentos e tubulações. Para isso, são removidos sólidos suspensos e o oxigênio dissolvido por meio de filtros e desaeração, respectivamente (SARSEKOV *et al.*, 2017).

Em vários campos de produção, há ainda a necessidade de remover o sulfato da água do mar para injeção, principalmente por dois motivos (BADER, 2007): incompatibilidade da água conata com a água do mar, causando incrustações dentro do reservatório de petróleo, tamponando os poros das rochas, diminuindo a produção de petróleo; e a acidulação biogênica (o chamado *souring*), onde o sulfato é convertido em ácido sulfúrico pelas bactérias redutoras de sulfato presentes no reservatório, gerando sérios problemas em equipamentos e para a segurança da produção de petróleo (AYIRALA; YOUSEF, 2015).

Cada reservatório possui especificidades, que limitam a qualidade da água de injeção e servem como dados de projeto para o sistema de tratamento da água do mar. Esse tratamento deve ser capaz de remover sólidos suspensos, compostos orgânicos dissolvidos, sólidos dissolvidos, gases dissolvidos (principalmente oxigênio) e uma microbiota (SARSEKOV *et al.*, 2017).

Nos últimos 15 anos, na maioria de plataformas de produção de petróleo no Brasil, foram adotados projetos bem similares do tratamento de água do mar para injeção. Esse projeto padrão envolve basicamente captação, filtração, remoção de sulfato e desaeração. A Figura 1 mostra o fluxograma simplificado do processo de tratamento de água do mar

para injeção. A Figura 2 mostra um modelo em três dimensões da planta industrial, indicando os equipamentos existentes e seu arranjo real.

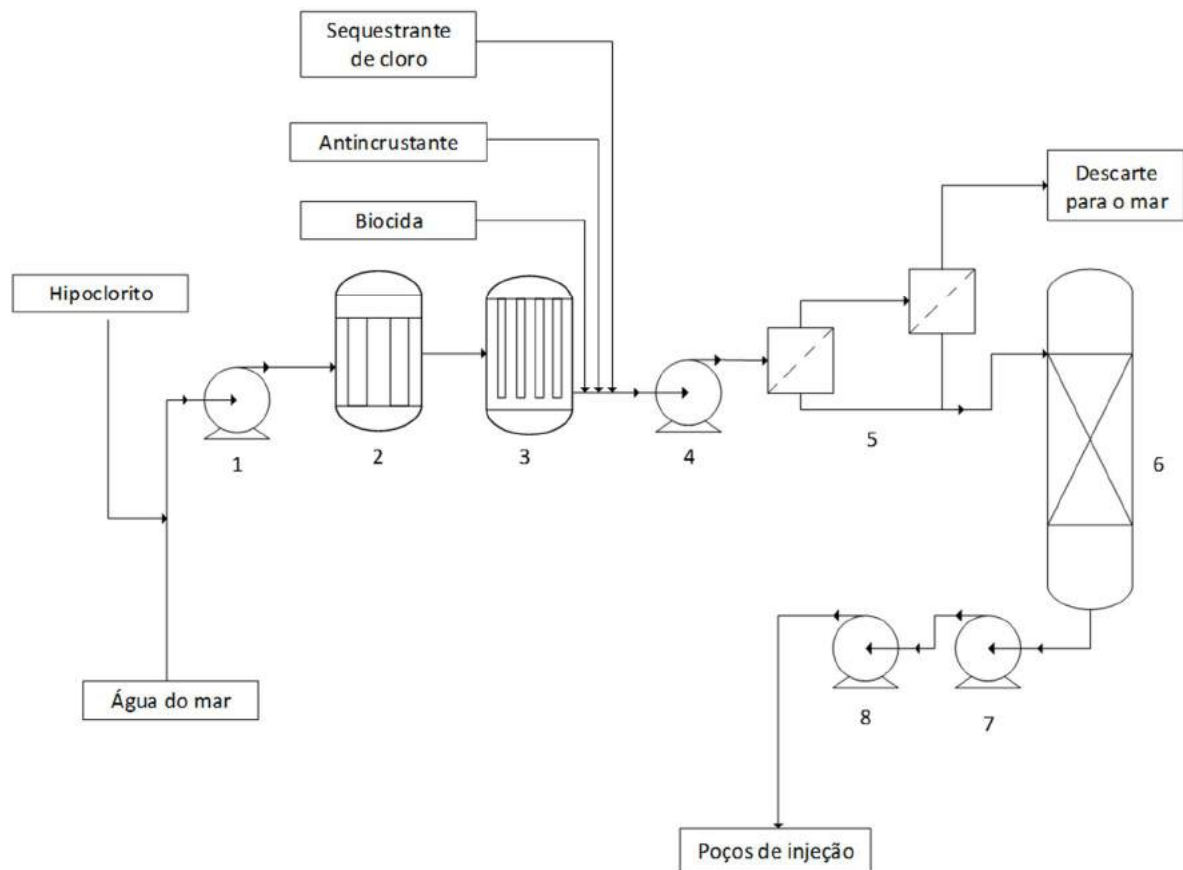


Figura 1 - Fluxograma do processo de tratamento de água do mar para injeção, onde podem ser visto: bomba de captação (1), filtro grosso autolimpante (2), filtro cartucho (3), bomba de alimentação da URS (4), URS (5), desaeradora (6), bomba *booster* de injeção (7) e bombas principais de injeção (8).

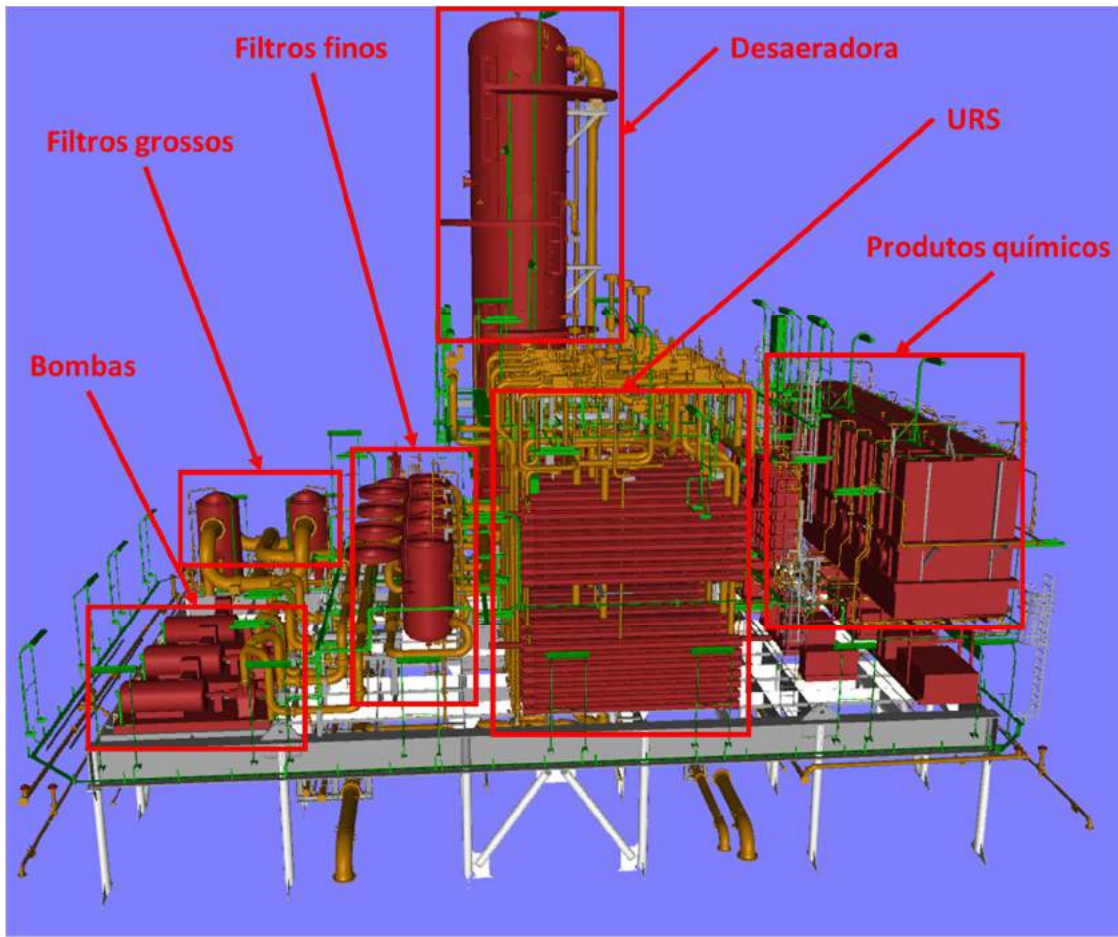


Figura 2 - Modelo em três dimensões da planta industrial e seu arranjo real.

A água do mar é captada por meio bombas centrífugas e enviadas para os filtros onde é realizada a filtração. Ainda na captação, é injetado hipoclorito de sódio, a fim de eliminar os microrganismos presentes na água do mar. Entretanto, altos valores de hipoclorito são indesejáveis, pois causam corrosão nas tubulações.

A filtração é realizada em duas etapas, com níveis de filtração diferentes. A primeira filtração é realizada geralmente em filtros do tipo autolimpante, com filtração nominal de 25 micrômetros, na intenção de retirar sólidos suspensos e outros materiais menores que esse tamanho nominal. Em seguida, a água do mar passa por filtros do tipo cartucho de filtração absoluta de 5 micrômetros. Esse filtro retém uma grande parte de material orgânico e sólidos suspensos de menor diâmetro.

Em seguida, a água passa por bombas que elevam a pressão a patamares necessários para a separação com membranas, algo em torno de 25 a 28 bar. Nesse ponto, são injetados inibidor de incrustação, biocida e sequestrante de cloro. O inibidor de incrustação evita que sais sejam depositados na superfície da membrana. O biocida é injetado em bateladas, dita injeção de choque, no intuito de evitar crescimento biológico

nas membranas. Por ser nocivo as membranas de nanofiltração, o cloro precisa ser sequestrado antes de entrar em contato com as mesmas. Essa etapa, da captação até a entrada no sistema de remoção de sulfato, é chamada de pré-tratamento.

A Unidade de Remoção de Sulfato (URS) organizada em “trens”, cada um deles dotado de dois estágios. Cada um dos estágios tem recuperação de 50%. Sendo assim, o primeiro estágio possui cerca do dobro de membranas do segundo estágio.

De toda a água pré-tratada que entra no primeiro estágio, 50% atravessam a membrana e vão para o permeado. Os outros 50% retidos no primeiro estágio, seguem para alimentar o segundo estágio de membranas. No segundo estágio, 25% do total da água que entra na URS passa para o permeado, formando um total de 75% de permeado. Os outros 25% que ficam retidos no segundo estágio são descartados no mar. O permeado possui teores de sulfato menores que 100 mg/L e uma pressão de cerca de 5 a 8 bar, ou seja, a diferença de pressão entre alimentação e permeado é de cerca de 20 bar.

O controle da URS é feito por meio de válvulas na entrada do primeiro estágio e na saída do segundo estágio. A vazão de entrada de cada trem é monitorada por um medidor de vazão que controla a válvula, ajustando a vazão de cada trem de membranas. As saídas de permeado, tanto do primeiro estágio, quanto do segundo estágio, são monitoradas também por medidores de vazão. A vazão de rejeito do segundo estágio, que é a diferença a vazão total de permeado e a vazão de entrada de cada trem, ajusta a válvula de saída do segundo estágio.

Além do controle do processo, através dos medidores de vazão e válvulas, há outras variáveis que necessitam ser monitoradas e mantidas em patamares aceitáveis para garantir o funcionamento e segurança do processo. Entre as inúmeras variáveis podemos destacar: diferencial de pressão entre entrada e saída do rejeito de cada estágio, pressão de alimentação de cada trem e teor de sulfato na corrente de permeado. Qualquer um desses parâmetros que apresente desenquadramento sugere a necessidade de limpeza química do sistema (CIP).

Após ser filtrada e ter sulfato removido, a água do mar passa por uma torre com sistema de vácuo para retirada de oxigênio dissolvido. O objetivo é atingir patamares de 10 ppb (partes por bilhão) de oxigênio dissolvido na água. Para tanto, além do sistema à vácuo, também é injetado sequestrante de oxigênio, a fim de atingir as especificações

desejadas. Além disso, são também feitas injeções de choque de biocida periodicamente, para evitar acúmulo de microrganismos no recheio da torre desaeradora.

Após a desaeração, a água é novamente bombeada e segue para os poços de injeção de água. Ela passa pelos *risers*, árvore de natal molhada (ANM) e chega ao reservatório de petróleo, repondo massa e energia ao sistema.

## 2.2. Características e parâmetros de qualidade da água do mar

### 2.2.1. Características da água do mar

A água do mar é um fluido muito complexo, já que é formado por substâncias inorgânicas, orgânicas, microrganismos, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e água, é claro. Além da complexidade de sua composição, de maneira geral a água do mar pode ter variação de suas características dependendo da localização, profundidade e temperatura.

A concentração média de sais nos oceanos é em torno de 3,5% em massa, ou seja, 35 gramas de sais por quilograma de água do mar. A composição típica dos íons presentes na água do mar pode ser vista na Tabela 1. Apesar de haver variação desse valor, principalmente pela localização, temperatura e profundidade, a proporção relativa dos sais na água do mar é praticamente constante, ou seja, em base seca (onde se desconsidera a água na composição) o percentual dos sais é constante. A exceção para essa constante relação de proporcionalidade é para o cálcio e bicarbonato, já que estão envolvidos em processos biológicos também (BROWN *et al.*, 1995).

Tabela 1 – Concentração média dos íons presentes na água do mar (BROWN *et al.*, 1995).

<b>Íons</b>	<b>Concentração do íon (g/kg)</b>
<b>Cloreto, Cl<sup>-</sup></b>	18,980
<b>Sulfato, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	2,649
<b>Bicarbonato, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,140
<b>Brometo, Br<sup>-</sup></b>	0,065
<b>Borato, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,026
<b>Fluoreto, F<sup>-</sup></b>	0,001
<b>Sódio, Na<sup>+</sup></b>	10,556
<b>Magnésio, Mg<sup>+2</sup></b>	1,272
<b>Cálcio, Ca<sup>+2</sup></b>	0,400
<b>Potássio, K<sup>+</sup></b>	0,380
<b>Estrôncio, Sr<sup>+2</sup></b>	0,013
<b>TOTAL</b>	<b>34,482</b>



Outro importante componente na água do mar é o material particulado. Este pode ser de origem inorgânica ou orgânica, e é associado a tudo que não está dissolvido na água. Quase que a totalidade das partículas presentes na água do mar possuem densidade maior que a da água. As partículas maiores acabam decantando e indo para o fundo do mar. Entretanto, as de menor tamanho, acabam ficando em suspensão quase que indefinidamente.

O particulado inorgânico é formado principalmente quartzo, feldspato, argilas, silicatos e óxidos de ferro. Esse particulado tem origem dos rios, que arrastam esse material em seu leito até desaguar no mar, e do vento, que leva aos oceanos o produto do intemperismo de rochas. Além disso, meteoritos e material vulcânico também contribuem para a presença de particulado. Na maioria dos casos, esses particulados estão na forma sólida propriamente dita, e tendem a decantar rapidamente devido ao tamanho e à densidade bem maior que a água do mar. Entretanto, alguns componentes estão presentes em suas formas coloidais e tendem a ficarem suspensão indefinidamente.

Já o particulado orgânico, é formado de detritos de origem vegetal e animal, matéria fecal da fauna e substâncias poliméricas extracelulares (*Extracellular Polymeric Substances* - EPS). Os detritos e matéria fecal, presentes na água do mar, têm procedência dos rios ou da própria biota oceânica. Já as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são, em sua grande maioria, produtos da presença biológica de organismos planctônicos (BROWN *et al.*, 1995).

### **2.2.2. Parâmetros de para caracterização e qualidade da água**

Existem vários parâmetros e características importantes da água do mar que podem influenciar no processo de separação com membranas. Entre toda a gama existente, podemos destacar os seguintes:

- pH
- Salinidade e condutividade
- Turbidez
- Cor
- Absorbância de ultravioleta a 254 nm (UVA 254)
- Índice de sedimentos (*Silt Density Index*)
- Índice modificado de incrustação (*Modified Fouling Index*)

- Sólidos totais, fixos e voláteis (STF e STV)
- Sólidos totais suspensos, fixos e voláteis (SSF e SSV)

O pH e a salinidade são importantes parâmetros da água do mar e podem variar de acordo com a localização, entretanto tem uma faixa de variação característica. O pH é fortemente influenciado pela variação de bicarbonato e atividade biológica e varia entre 7,2 e 8,2 na água do mar. A salinidade é influenciada pela relação precipitação/evaporação, mas variam normalmente de 33 a 37 g/kg. Ela também está diretamente relacionada com a condutividade elétrica da água do mar, já que quanto mais íons dissolvidos maior a mobilidade dos elétrons no meio aquoso.

A turbidez e a cor são parâmetros estéticos, mas estão relacionados diretamente com a presença de certos componentes na água do mar.

A turbidez da água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la, resultante tanto da absorção quanto do espalhamento. A turbidez é influenciada principalmente pela presença de sólidos suspensos, mas as substâncias dissolvidas também têm uma certa influência. Vários autores (DEHWAH; MISSIMER, 2016; HUANG; VOUTCHKOV; JIANG, 2013; MONNOT; LABORIE; CABASSUD, 2016; ZHAO, S. *et al.*, 2014) reportaram a medição de turbidez como um importante parâmetro de qualidade da água do mar, que deve ser monitorado em processos de separação com membranas.

Já a cor é o grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessar a água, sendo que essa redução se dá pela absorção. A cor é influenciada principalmente pela presença de matéria dissolvida na água do mar (D'SA *et al.*, 1999; MEI *et al.*, 2010; RUIZ; LUTZ; FROUIN, 2017), em sua maioria coloides orgânicos e inorgânicos, embora a presença de sólidos suspensos influencie também. Existem duas formas de determinação da cor, sendo denominadas cor real e cor aparente. Como a presença de sólidos suspensos influencia na cor, a determinação dessa após a filtração, e consequente retirada de sólidos suspensos, é dita cor real. A determinação direta, sem a filtração prévia da amostra, é dita como cor aparente. Sendo assim, é um parâmetro complementar a turbidez e que também é influenciado por sólidos em suspensão.

Outro parâmetro que está diretamente relacionado ao teor de componentes orgânico dissolvidos na água é a absorbância de ultravioleta no comprimento de onda de

254 nm (UVA 254). Seus valores estão mais relacionados a matéria orgânica húmica e micropoluentes (ALTMANN *et al.*, 2016; SIM *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2015).

Para determinar a qualidade e o potencial de incrustação da água o *Silt Density Index* (SDI) é bastante utilizado nas plantas industriais. Esse é um teste simples, rápido e barato, que pode identificar rapidamente alterações no processo de pré-tratamento. O teste consiste em medir a redução do fluxo em uma membrana de microfiltração de 0,45 µm, operada em filtração frontal a uma pressão constante de 30 psi (aproximadamente 210 kPa). O SDI é determinado pela Equação 1:

$$SDI = \frac{(1 - \frac{t_1}{t_2})}{T} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo assim, no início do teste (t=0) é medido o tempo “t<sub>1</sub>” para filtrar um volume “V” pré-determinado. Após decorrer um tempo “T” pré-determinado (t=T), é medido novamente o tempo necessário para filtrar o mesmo volume “V” pré-determinado, chamado de “t<sub>2</sub>”. Normalmente o volume é pré-determinado em 500 mL e o tempo entre o início das duas medidas de tempo de filtração (T) varia de 5, 10 ou 15 minutos. Para cada tempo “T”, há um valor máximo de SDI. Para os valores mencionados temos, respectivamente: 20; 10 e 6,67.

Embora tenha suas vantagens, o SDI é uma medida empírica e têm sua confiabilidade constantemente questionada (ALHADIDI *et al.*, 2011; SIM *et al.*, 2018).

Dessa forma, na tentativa de desenvolver um método mais confiável que o SDI, Schippers e Verdouw se basearam na teoria da filtração (xxxx) e conceberam o *Modified Fouling Index*. O MFI é o coeficiente angular da reta formada pela razão do tempo de filtração (t) pelo volume permeado (V<sub>p</sub>) em função do volume de permeado, conforme mostra a xxxxx.

$$\frac{t}{V_p} = \frac{\mu \cdot I}{2 \cdot \Delta P \cdot A^2} V_p + \frac{\mu \cdot R_m}{\Delta P \cdot A} \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{t}{V_p} = MFI \cdot V_p + C \quad \text{Equação 3}$$

A determinação do MFI é bem similar ao SDI. É utilizada a mesma membrana de 0,45 µm, em filtração *dead-end* e a 30 psi. São registrados os volumes de permeado ao longo do tempo e, com esses dados, é feita a regressão linear e o MFI é determinado. O

MFI também possui ressalvas em seu uso, já que substâncias menores que 0,45  $\mu\text{m}$  podem ser determinantes para o potencial de incrustação.

Os parâmetros relacionados a teor de sólidos são importantíssimos, principalmente para PSM que usam água do mar. Como há presença inerente de sais, a determinação de uma gama de frações diferentes de sólidos, possibilita identificar qualitativamente o tamanho (menor ou maior que 0,45  $\mu\text{m}$ ) e sua natureza inorgânica ou orgânica (fixos e voláteis).

A determinação dos sólidos suspensos voláteis e fixos é ainda mais determinante para o PSM, já que os materiais em suspensão são os principais causadores de perda de qualidade do permeado e diminuição do fluxo. A análise pode determinar qual é a principal causa desses problemas: substâncias inorgânicas ou orgânicas.

Sendo assim, o monitoramento desses parâmetros é decisivo para entender a natureza da incrustação presente no sistema de separação com membranas, assim como determinar a melhor forma de evitar ou mitigar os problemas de processo. Portanto, é necessário conhecer bem o que está entrando no sistema, a fim de conseguir compreender o que está acontecendo nele.

### **2.3. Processo de separação com membranas**

Na indústria química, que é em sua essência uma indústria de transformação, separar, purificar e concentrar componentes é essencial para chegar aos produtos e purezas desejadas. Os processos de separação vêm sendo paulatinamente melhorados, desde os princípios dessa indústria. O desenvolvimento de separação com membranas surgiu como uma alternativa, na tentativa de aliar as características de permeabilidade e seletividade, assim como existem nas membranas naturais (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Atualmente, o uso dos processos de separação com membranas são destaque na área de processos de separação e têm sido usados em um grande espectro de aplicações. Uma das principais características desses processos é a capacidade de poder controlar o fluxo de permeação das espécies químicas através da membrana.

Entretanto, até meados do século passado, esses processos eram utilizados apenas em pequenas escalas, principalmente em laboratórios e em algumas aplicações industriais bem específicas (BAKER, 2004). Esse fato começou a mudar, principalmente após duas descobertas primordiais: o uso de membranas homogêneas de acetato de celulose com elevada retenção salina, reportado por Reid e Breton (1953), e uma técnica de preparação que produziu membranas com alto fluxo de permeado e boa retenção, reportado por Loeb e Sourirajan (1960-1962). Esse aumento de seletividade e diminuição da resistência ao transporte do permeado, fez com o interesse por esses processos tenham aumentado consideravelmente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O processo de fabricação de membranas de Loeb e Sourirajan originou uma membrana com uma superfície bem seletiva, mas com uma pequena espessura. Porém, abaixo dessa camada seletiva, também chamada de “pele”, havia a formação de um suporte microporoso, muito mais permeável, que dava suporte mecânico a estrutura.

O aprimoramento da técnica original de Loeb e Sourirajan e a criação de outros processos de fabricação, como a polimerização interfacial, conceberam membranas com finas camadas seletivas. O desenvolvimento dessas membranas, aliado a novos métodos de empacotamento, como fibras ocas e espiral, levaram ao início de uma produção em maior escala por parte de várias empresas (BAKER, 2004).

### **2.3.1. Fundamentos dos processos de separação com membranas**

Os processos de separação com membranas têm como característica comum a existência de uma barreira seletiva que separa duas fases. Essa barreira seletiva, chamada de membrana, tem como função separar fisicamente as duas fases e, principalmente, regular o transporte das espécies que atravessam as membranas (MULDER, 1996).

Existem dois modos de operação nos processos de separação com membranas, conforme mostrado na Figura 3. A operação tangencial possui uma entrada e duas saídas. A saída que recolhe o que atravessa a membrana é chamada de permeado, enquanto que o que não atravessou a membrana é chamado de retido. Para o modo frontal (*dead-end*), não existe a corrente de retido. As espécies que não atravessam a membrana ficam retidas e acumulam no lado da alimentação.

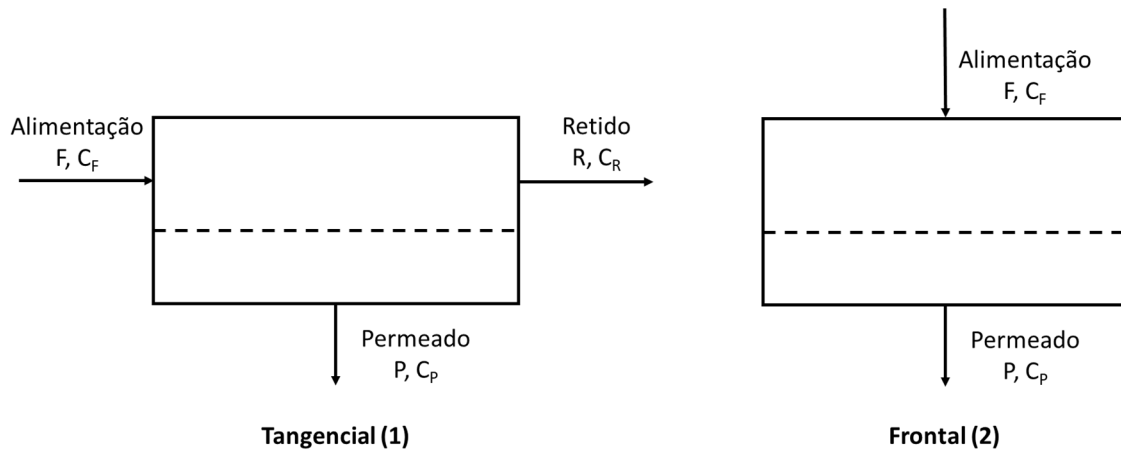
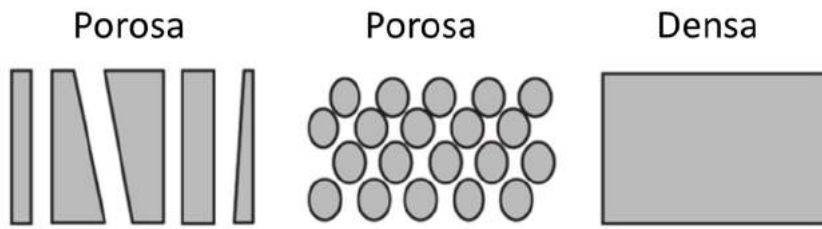


Figura 3 - Desenho esquemático de um módulo de membrana em seus dois modos de operação: a operação tangencial (1) e a operação do tipo frontal (“*dead-end*”) (2).

Em relação à morfologia, as membranas podem ser classificadas em relação a morfologia da superfície e quanto a simetria dessa morfologia ao longo de sua espessura. A morfologia da superfície, pode classificar as membranas em densas ou porosas. Se a superfície da membrana apresentar espaços vazios, ela é classificada como porosa. Caso contrário, ela é classificada como membrana densa.

Para a simetria de distribuição dessa morfologia ao longo da espessura, conforme pode ser visto Figura 4, podemos classificar em isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas isotrópicas, mantêm as mesmas características morfológicas ao longo da espessura. As anisotrópicas possuem uma camada superficial mais seletiva (menos que 1% da espessura), suportada em uma camada inferior mais porosa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

### Membranas isotrópicas (simétricas)



### Membranas anisotrópicas (assimétricas)

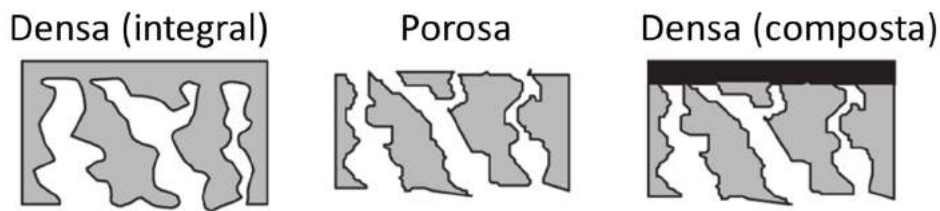


Figura 4- Diferentes seções transversais de membranas para várias classificações (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A regulação das espécies que atravessam a membrana pode se dar de duas formas: através da exclusão por tamanho, onde são retidas as espécies que possuem tamanho maior que os poros das membranas e as demais atravessam; ou pela afinidade das espécies com a membrana, que está intimamente ligada às características químicas das espécies, da própria membrana e a velocidade de difusão dessas espécies pela membrana, processo chamado de sorção-difusão.

A exclusão por tamanho ocorre principalmente em processos como a microfiltração, ultrafiltração, diálise e, de certa forma, nanofiltração. Já o processo de sorção-difusão está envolvido em processos como a osmose inversa, pervaporação e permeação de gases (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996). A aplicação de uma determinada membrana a um processo de separação, depende basicamente de sua morfologia e do material de fabricação da membrana.

Na Figura 5 podemos ver um desenho esquemático que associa o tamanho de algumas espécies e tamanho de poro de um dado processo de separação com membranas. Processos como microfiltração e ultrafiltração podem ser usados como pré-tratamento de outros processos, inclusive de separação com membranas. Esses processos são capazes

de remover sólidos suspensos, bactérias, vírus e até mesmo substâncias poliméricas e proteínas.

Além da morfologia das membranas, a regulação do transporte é dada pela força motriz aplicada no processo de separação. Essa força motriz pode ser, basicamente, o gradiente de potencial químico ou eletroquímico entre as duas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

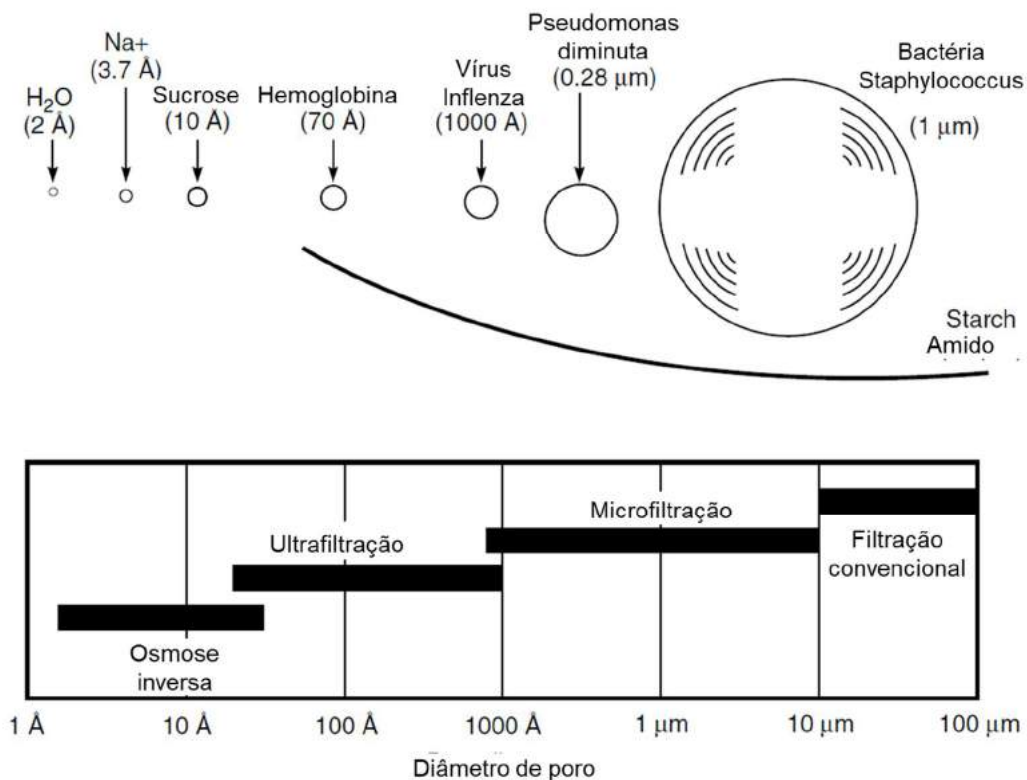


Figura 5 – Desenho esquemático associando diâmetro de poro, processos de separação e tamanho de algumas espécies (BAKER, 2004).

Quando o gradiente de potencial químico é usado como força motriz, podemos dizer que temos, como as variáveis mais usadas para impor esse gradiente, a diferença de concentração e a diferença de pressão.

Deve-se destacar que a classificação de um processo quanto a sua força motriz, não implica em total ausência das demais forças no processo. Essa força é, apenas, a predominante naquele dado processo.

A Tabela 2 mostra os principais processos de separação com membranas, classificados em relação a sua força motriz predominante.



Tabela 2 - Classificação dos processos de separação com membranas por força motriz.

<b>Força motriz</b>	<b>Processo(s) de separação</b>
<b>Gradiente de pressão</b>	Microfiltração (MF)
	Ultrafiltração (UF)
	Nanofiltração (NF)
	Osmose Inversa (OI)
<b>Gradiente de concentração</b>	Diálise (DI)
	Pervaporação (PV)
	Permeação de gases (PG)
<b>Gradiente de potencial elétrico</b>	Eletrodiálise (ED)

As diferentes possibilidades de morfologia, composição química e força motriz empregada atribuem ao processo de separação com membranas uma flexibilidade e possibilidade de aplicação variada. Atualmente é empregado desde o uso laboratorial e na indústria química, como na medicina e indústria alimentícia. Entre seus inúmeros usos, destacam-se:

- Esterilização bacteriana;
- Purificação de enzimas e proteínas;
- Dessalinização da água do mar;
- Concentração de substâncias;
- Adoçamento do gás natural;
- Tratamento de efluentes;
- Hemodiálise;
- Rins e pulmões artificiais;
- Concentração de oxigênio;
- Concentração de sucos;
- Clarificação de bebidas.

Esses processos ganharam espaço devido à algumas características, que trazem vantagens na utilização deles:

- Separação se dá continuamente;

- Geralmente o consumo de energia é menor que os processos convencionais;
- Facilmente acoplado a outros processos;
- Separação, na maioria dos casos, pode ser feita em condições amenas;
- Fácil escalonamento;
- Operação muito simples quando automatizado;
- Há uma diversidade grande de membranas com propriedades diferentes, que podem ser ajustadas ao processo desejado.
- Menor área de instalação (comparando com os processos convencionais);
- Menor uso de produtos químicos (comparando com os processos convencionais);
- Menor geração de resíduos (comparando com os processos convencionais).

Entretanto, esse processo, assim como todos, possui desvantagens também. Algumas delas são:

- Incrustação;
- Polarização da concentração;
- Baixa vida útil das membranas;
- Baixa seletividade ou fluxo para alguns processos específicos;
- Fator de escalonamento menos linear (comparando com os processos convencionais);
- Incompatibilidade de membranas com alguns químicos.

Um método eficaz de prevenir muitas dessas desvantagens é a aplicação de um pré-tratamento efetivo antes do processo de separação com membranas. Dito isso, nos próximos itens, serão discutidos de forma mais profunda alguns conceitos indispensáveis para a plena compreensão desse trabalho.

### **2.3.2. Parâmetros de desempenho**

Alguns parâmetros são muito importantes para a avaliação dos processos de separação com membranas, de maneira geral. Dentre eles podemos destacar: a rejeição de um dado soluto, o grau de recuperação do produto de interesse, o fluxo do solvente

puro (geralmente água) e a massa molar de exclusão (MWCO – “*molecular weight cut off*”).

A rejeição representa a capacidade que uma dada membrana pode reter um determinado soluto, pela relação entre concentração de alimentação e permeado. Essa medida pode ser calculada pela Equação 4 abaixo:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $C_p$  é a concentração do soluto na corrente de permeado e  $C_A$  é a concentração do soluto na alimentação. Portanto, quanto mais próximo de zero a concentração do permeado maior será a rejeição e mais seletiva a membrana. Quanto mais próxima a concentração do permeado da concentração de alimentação, menos seletiva a membrana (BAKER, 2004).

Essa medida é muito importante nos processos de separação e é influenciada por diversos fatores como: temperatura, diferencial de pressão de operação, natureza da membrana, composição da alimentação, concentração do soluto, entre outros mais.

Já a recuperação é uma medida em relação as vazões envolvidas no processo e é definida como a razão entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação, conforme Equação 5 abaixo:

$$\%Recup = \frac{Q_p}{Q_p + Q_r} \cdot 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde %Recup é o percentual de recuperação do sistema,  $Q_p$  é a vazão de permeado,  $Q_r$  é a vazão de retido e a vazão de alimentação é a soma da vazão de permeado e vazão de retido.

Uma alta recuperação sempre é desejada. Mas sua influência na polarização da concentração, na aproximação das concentrações de soluto ao produto solubilidade e no aumento da pressão de operação do sistema, limitam altas recuperações.

O fluxo de solvente puro geralmente é medido para estabelecer o fluxo máximo possível, sem a influência das diversas resistências envolvidas no processo, como diferença de pressão osmótica, camada de polarização, incrustações, adsorção, entupimento de poros, etc.

Por essa medida também é possível inferir o quão “aberto” ou “fechado” é uma dada membrana, conforme pode-se observar na Figura 6. As ordens de grandeza dos fluxos de permeado para membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são mostradas no gráfico abaixo:

Figura 6 - Fluxo típico de solvente permeado para microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) em função do diferencial de pressão aplicado (adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Com as medidas de fluxo de solvente puro, podemos determinar a permeabilidade de uma membrana para um solvente puro ( $L_p$ ) pelo coeficiente angular da reta formada. A Equação 6 mostra como podemos determinar a permeabilidade:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Equação 6}$$

A massa molar de exclusão (MWCO – Molecular Weight Cut-Off) é um termo usado para descrever aproximadamente o que seria o maior poro da membrana. Sendo assim, para uma membrana com um MWCO de 200 Da (Dalton) rejeita mais que 90% de moléculas com essa massa molar. Para a nanofiltração temos uma faixa típica de MWCO que varia entre 150 – 500 Da.

Os parâmetros descritos são indispensáveis para o pleno entendimento dos fenômenos envolvidos nos processos de separação com membranas, seu desempenho e ineficiências. Além disso, permite avaliar o impacto de um dado fenômeno aos vários parâmetros envolvidos no processo.

### **2.3.3. Mecanismos de transporte e força motriz**

Como já foi mencionado, os dois principais mecanismos de permeação envolvidos no processo de separação com membranas: exclusão por tamanhos, com fluxo pelos poros das membranas, e a sorção-difusão, com a solubilização de espécies na superfície da membrana, seguido por difusão até a outra fase (permeado). A Figura 7, a seguir, ilustra a diferença entre os dois mecanismos.

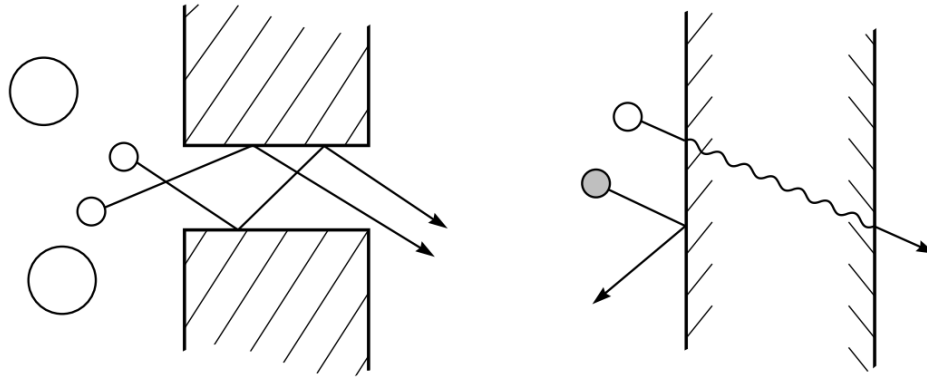


Figura 7 – Desenho esquemático dos dois principais mecanismos de transporte: exclusão por tamanho e a sorção-difusão. (BAKER, 2004).

A exclusão por tamanhos está relacionada com o tamanho das espécies e o tamanho dos poros da membrana utilizada. As espécies, com tamanho menor que os poros, atravessam a membrana e migram para a fase “permeado”. As espécies com tamanho maior ficam retidas e são concentradas na fase “retido”. Deste modo, as espécies que permeiam são transportadas pelo fluxo convectivo, gerado principalmente pela diferença de pressão.

Esse mecanismo é geralmente modelado pela lei de Darcy (Equação 7), que descreve o fluxo convectivo através de um capilar ou meio poroso, com o gradiente de pressão como principal força motriz (BAKER, 2004).

$$J_i = K' \cdot C_i \cdot \frac{dP}{dx} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $J_i$  é o fluxo da espécie “i”,  $K'$  é o coeficiente que considera as características do meio por onde ocorre o fluxo,  $C_i$  é a concentração do componente “i” e  $dP/dx$  é o gradiente de pressão.

Já na sorção-difusão, as espécies com maior afinidade ao material da superfície da membrana se solubilizam em sua superfície. Essa solubilização faz com que se estabeleça uma maior concentração que no lado oposto, gerando um gradiente de concentração. Esse gradiente de concentração formado é o que leva a difusão da superfície da membrana para o lado do permeado.

O processo de sorção e a concentração de uma espécie na superfície da membrana depende, de maneira simplificada, do grau de afinidade de um material e da concentração da espécie, conforme Equação 8.

Equação 8

$$C_i = S_i \cdot C_i^m$$

Onde  $C_i$  é a concentração da espécie “i” na superfície do polímero,  $S_i$  é a solubilidade da espécie “i” na superfície da membrana e  $C_i^m$  é a concentração da espécie “i” na fase em contato com a membrana.

Já o processo de difusão pode ser modelado pela lei de Fick (Equação 9), que descreve o fluxo difusivo de uma dada espécie pelos volumes vazios de uma matriz densa, em função do gradiente de concentração como força motriz.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad \text{Equação 9}$$

Esses dois mecanismos estão envolvidos tanto em separação de líquidos, quanto de gases. Na Figura 8 podemos ver um resumo desses processos e seus mecanismos, associando-os ao diâmetro de poro.

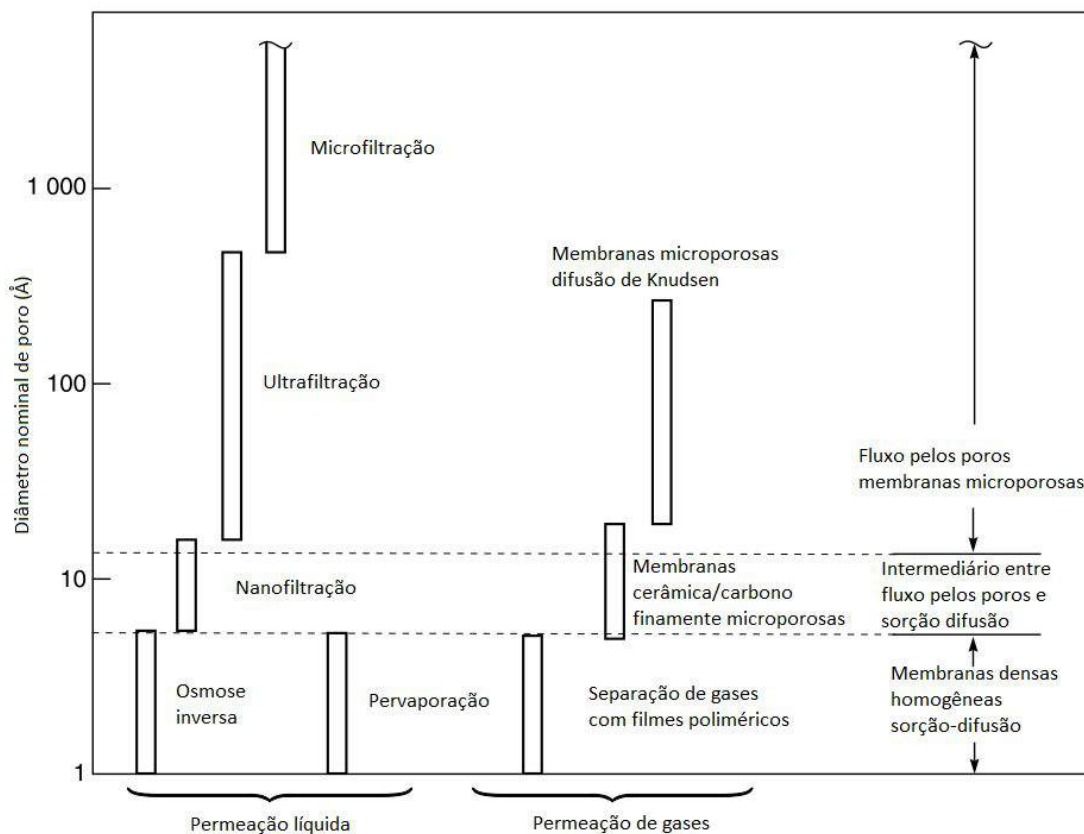


Figura 8 - Representação esquemática do diâmetro nominal de poro e o principal mecanismo do princípio de separação envolvido (adaptado de BAKER, 2004).

Como podemos ver, existe uma faixa de transição entre os dois modelos, onde não há explicitamente a predominância de um mecanismo em relação ao outro, ou seja, nessa faixa ambos mecanismos contribuem para o transporte das espécies presentes.

Além desses dois mecanismos, quando há o uso de membranas com cargas superficiais fixas, devemos levar em conta o efeito dessas no processo, principalmente quando temos espécies iônicas envolvidas. Essas cargas superficiais acabam repelindo íons de mesma carga, levando à maior rejeição desses íons.

Essa teoria é baseada em dois princípios básicos: a equação de Nernst-Planck e o equilíbrio de Donnan (eletroneutralidade), isto é, o fluxo também depende do gradiente de potencial elétrico, além do gradiente de concentração, e da manutenção da eletroneutralidade em ambas as fases.

A abordagem teórica do processo de separação com membranas envolve, necessariamente, as duas fases que estão separadas pela membrana. Entre essas fases há o transporte das espécies da fase de menor potencial (químico ou elétrico) para a de maior potencial. Quando as fases atingem o equilíbrio, há igualdade no potencial das duas fases.

A dinâmica desses processos sempre está associada à aplicação de uma força motriz externa. Essa força altera o potencial e faz com que as espécies migrem para uma dada fase, ou seja, os processos de separação são, intrinsecamente, processos que não estão no equilíbrio.

Quando a força motriz total é mantida constante, o fluxo de espécies é mantido constante também. Isso demonstra que há uma relação de proporcionalidade entre essas duas variáveis (MULDER, 1996), conforme mostra a Equação 10:

$$J = A \cdot \Delta X \quad \text{Equação 10}$$

Onde J é o fluxo, A é a constante de proporcionalidade e  $\Delta X$  é a diferença de potencial.

A diferença de potencial entre as fases acaba aparecendo quando há, entre elas, uma diferença de pressão, temperatura, concentração ou potencial elétrico. Dito isso, deve-se atentar para o fato de que, quando há espécies químicas carregadas, há um acoplamento de forças motrizes e a espécie seguirá na direção da força resultante.

Dessa forma, podemos equacionar o potencial químico ( $\mu_i$ ) para uma dada espécie, a temperatura constante, conforme a Equação 11 (MULDER, 1996).

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R.T. \ln(a_i) + V_i.P \quad \text{Equação 11}$$

Onde  $\mu_i^\circ$  é o potencial químico padrão da espécie “i”, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura,  $a_i$  é a atividade da espécie “i”,  $V_i$  é o volume molar da espécie “i” e P é a pressão. Sendo assim, para a diferença de potencial ( $\Delta\mu_i$ ) químico entre duas fases, de um componente “i”, a temperatura constante, chegamos a Equação 12.

$$\Delta\mu_i = R.T. \Delta\ln(a_i) + V_i. \Delta P \quad \text{Equação 12}$$

Se considerarmos o sistema ideal, fazendo com que  $\Delta\ln(a_i) \approx (\Delta x_i/x_i)$ , onde  $x_i$  é a fração molar do componente “i”, temos a Equação 13.

$$\Delta\mu_i = R.T. \frac{\Delta x_i}{x_i} + V_i. \Delta P \quad \text{Equação 13}$$

A força motriz média ( $F_{med}$ ) entre os dois lados de uma membrana pode ser dado, aproximadamente, pela diferença do potencial ( $\Delta X$ ) dividido pela espessura da membrana (l), conforme a Equação 14.

$$F_{med} = \frac{\Delta X}{l} \quad \text{Equação 14}$$

Se considerarmos como força motriz o potencial químico e potencial elétrico, temos a Equação 15.

$$F_{med} = \frac{R.T.}{l} \cdot \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{V_i}{l} \cdot \Delta P + \frac{\mathcal{F} \cdot z_i}{l} \cdot \Delta U \quad \text{Equação 15}$$

Essa equação mostra o acoplamento das três principais forças motrizes do processo de separação com membranas: gradiente de concentração; gradiente de pressão e gradiente de potencial elétrico.

No caso em que o gradiente de pressão é predominante, o transporte através de uma membrana é descrito pelo modelo das resistências ou o modelo osmótico.

O modelo das resistências admite que a diferença entre o fluxo de permeado e o fluxo de solvente puro, se dá pela associação de várias resistências ao transporte de massa. Essa resistência seria a soma de várias resistências ao transporte, como: bloqueio de poros, adsorção na superfície dos poros, formação de gel na superfície da membrana, resistência da própria membrana, incrustação, etc., que seria representada por uma



resistência ao transporte total ( $R_T$ ) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Sabemos também que o fluxo de permeado é inversamente proporcional à viscosidade da solução ( $\eta$ ) e proporcional a diferença de pressão aplicada entre a alimentação e o permeado ( $\Delta P$ ). Sendo assim, chega-se à Equação 16:

$$J = \frac{1}{\eta \cdot R_T} \cdot \Delta P \quad \text{Equação 16}$$

Podemos ainda estabelecer que  $1/(\eta \cdot R_T)$  representa a permeabilidade ( $L_p$ ), conforme descrito na Equação 17:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Equação 17}$$

Já o modelo osmótico admite que a queda de fluxo entre permeado e solvente puro é devido a diferença de pressão osmótica do soluto na solução de alimentação e no permeado, nas condições de operação do sistema. Esse modelo estabelece o que realmente produz o fluxo é a diferença entre o diferencial de pressão aplicado ( $\Delta P$ ) e a diferença de pressão osmótica entre as soluções na alimentação e permeado ( $\Delta \pi$ ), e proporcional a permeabilidade do solvente puro ( $L_p$ ), conforme mostra a Equação 18:

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{Equação 18}$$

Ambas abordagens são válidas, tanto para membranas porosas, com mecanismos de transporte baseados em fluxo convectivo pelos poros, quanto para membranas densas, com mecanismo de transporte baseado na sorção-difusão.

Entretanto, para cada tipo de abordagem a permeabilidade será função de diferentes variáveis. Por exemplo, para membranas de osmose inversa, aplicando o modelo osmótico, a permeabilidade será função da solubilidade de cada espécie na membrana e do coeficiente de difusão no interior da membrana. Já no modelo das resistências, para membranas de microfiltração, será função da resistência gerada pela formação de gel, polarização da concentração, concentração dos solutos, entre outros.

#### **2.3.4. Nanofiltração**

A nanofiltração surgiu na década de 1970, em função do desenvolvimento de membranas de osmose inversa (OI) com um maior fluxo de água e menores pressões de operação. Em casos em que a qualidade do permeado não exige especificações tão

restritas, a nanofiltração surge como importante processo, já que a energia necessária para a separação é muito menor (LI, N. N. *et al.*, 2008).

Quando não havia uma classificação definida, a nanofiltração era chamada de osmose inversa “aberta” ou ultrafiltração (UF) “fechada”. O termo nanofiltração só foi alcunhado por volta da década de 1980.

A nanofiltração possui algumas particularidades como uma alta rejeição para íons multivalentes (>99%) e compostos orgânicos de massa molar entre 150 a 300 Da (>90%), e ainda rejeição intermediária para íons monovalentes (0-70%) (LI, N. N. *et al.*, 2008). Essas características mostram que não apenas o tamanho de poros está envolvido na separação, mas também as cargas existentes na superfície da membrana.

Apesar do extenso estudo existente sobre nanofiltração na literatura, sua faixa intermediária entre osmose inversa e ultrafiltração suscita uma zona obscura sobre o mecanismo de transporte nesse tipo de membrana. Há um acoplamento de vários fenômenos como: repulsão eletrostática, exclusão por tamanho e manutenção da eletroneutralidade (Potencial de Donan).

As membranas de nanofiltração mais usadas são as poliméricas, principalmente as obtidas a partir de reação de polimerização interfacial. Os materiais tipicamente usados são as poliamidas (principalmente as aromáticas), polisulfonas, polietersulfonas, polimidas e polipiperazina. Mistura desses polímeros podem ser usados em alguns casos, assim como esses com maior grau de reticulação, a fim de promover maior estabilidade química a membrana (BAKER, 2004).

A presença de grupos funcionais ionizáveis na estrutura dos polímeros ou a inserção desses grupos, leva a formação de superfície eletricamente carregada na membrana. Dependendo da natureza dos grupamentos podemos ter cargas negativas ou positivas. Entretanto, o mais comum são membranas negativamente carregadas e com um ponto isoelétrico em torno de pH 3 – 4. A nanofiltração possui inúmeras aplicações como:

- Remoção de dureza da água;
- Remoção de sulfato da água do mar;
- Remoção de metais pesados para água potável;
- Remoção de micro poluentes;
- Remoção de corantes;

- Remoção de íons tóxicos;
- Utilização na área farmacêutica.

De acordo com pesquisa feita na base SCOPUS observa-se, na Figura 9, que nos últimos 10 anos houve um crescimento em relação à pesquisa relacionada a nanofiltração. De 2008 para 2017, houve um aumento de 88,5% no número de publicações que envolvem esse tema. Só em 2018 (443 publicações), até o mês de junho, o número de publicações já supera as de 2008 (407 publicações).

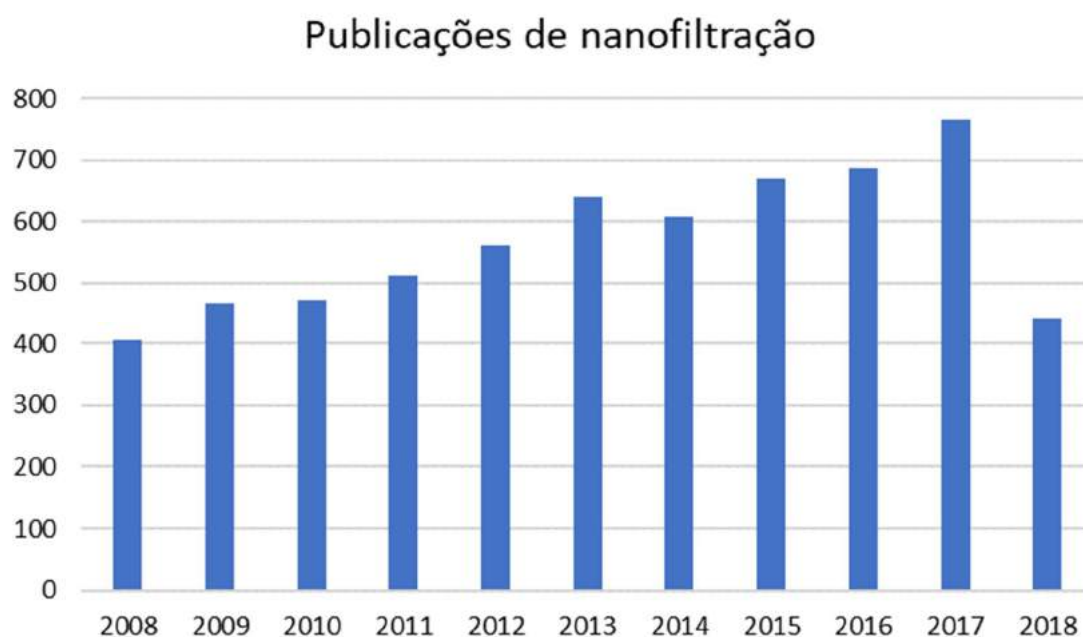


Figura 9 – Número de publicações anuais de nanofiltração nos últimos 10 anos (SCOPUS, em 24/06/2018).

As áreas com maior destaque são engenharia, química e bioquímica, ambiental e materiais, conforme podemos ver na Figura 10. Mas também há uma significativa parcela relacionada com aplicações em energia, medicina e saúde, agricultura e na indústria farmacêutica. Isso mostra que há uma gama de aplicações que ainda podem ser mais exploradas e estão em desenvolvimento.

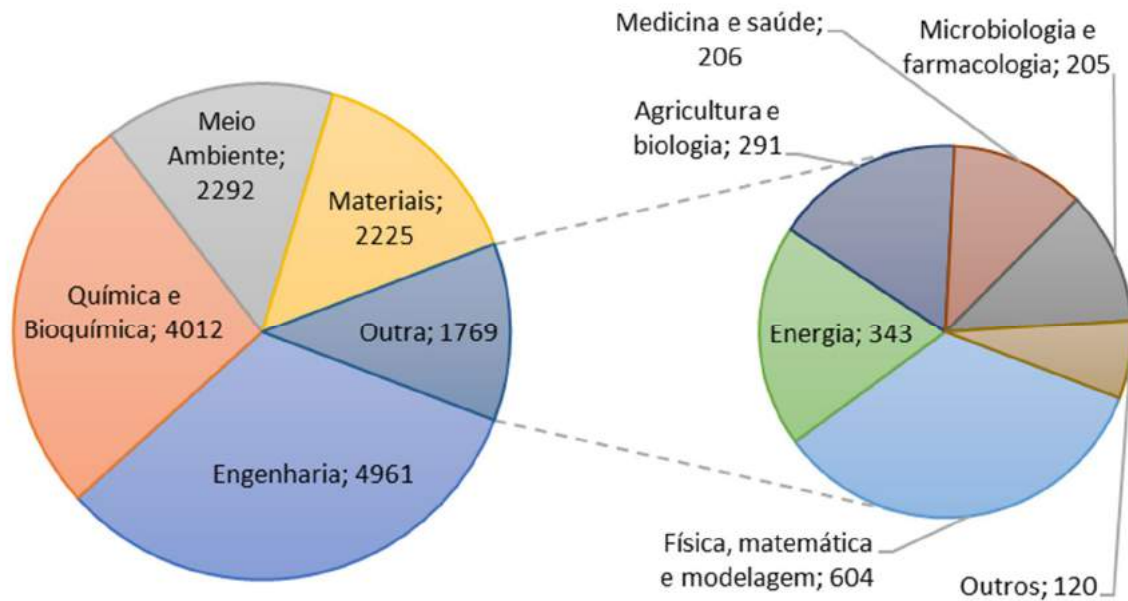


Figura 10 - Artigos sobre Nanofiltração publicados desde 2008 até junho de 2018.

### 2.3.5. Polarização da concentração

Nos processos de separação com membranas, em geral, um componente apresenta maior afinidade pela membrana que outro. Como esse processo é dinâmico, temos então que, à medida que se aproxima da superfície da membrana, há uma migração desse componente para a fase permeado, diminuindo a concentração desse componente de maior afinidade.

Contrariamente, os componentes de menor afinidade, aumentam sua concentração, chegando ao valor máximo na superfície da membrana. Devido a essa maior concentração na superfície da membrana, é gerado um fluxo difusivo contrário, fazendo com que esses solutos migrem novamente para o seio da solução em contato com a membrana. Esse fenômeno é chamado de polarização da concentração.

Conforme podemos ver no desenho esquemático da Figura 11, o componente “j” é o de maior afinidade, enquanto o componente “i” é o de menor afinidade. Dessa forma, é gerada uma maior concentração do componente “i” na superfície da membrana e fluxo difusivo dessa espécie de volta ao seio da solução. Para o componente “j”, sua concentração diminui quanto mais próximo da membrana.

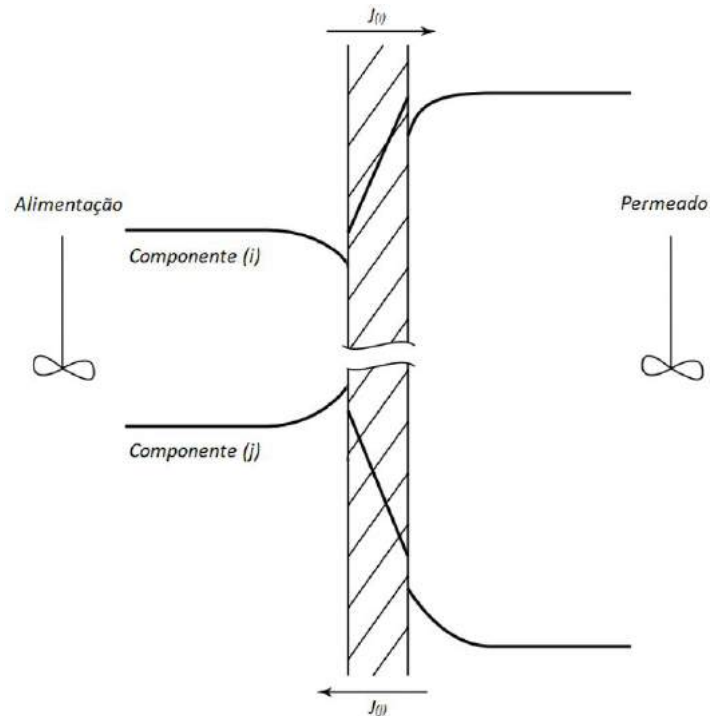


Figura 11 – Desenho esquemático do gradiente de concentração, formado durante o processo de separação de uma solução com dois componentes (adaptado de BAKER, 2004).

Sendo assim, na fase permeado, devido ao maior fluxo do componente “j” nessa direção, é formada uma fase mais rica no componente de maior afinidade. Inversamente, o componente de menor afinidade possui menor concentração na fase permeado.

Dessa forma, conforme o desenho esquemático da Figura 12, no regime estabelecido, há o transporte convectivo dos componentes em direção a membrana no sentido contrário o fluxo difusivo. Esse fluxo difusivo é formado devido ao aumento da concentração do componente “i” na região da camada limite ( $\delta$ ) (MULDER, 1996).

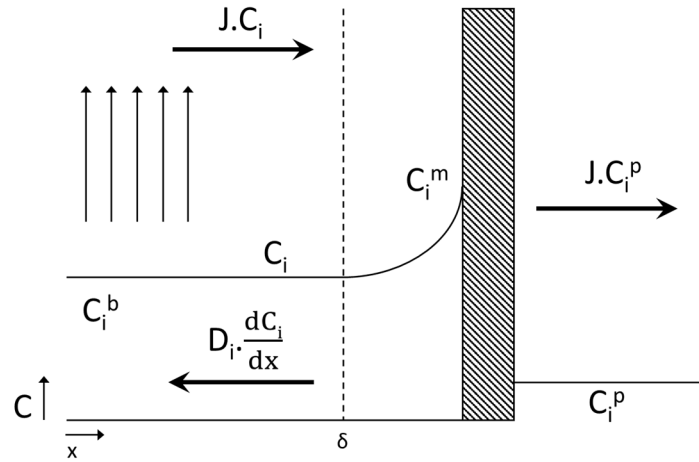


Figura 12 – Desenho esquemático do perfil de concentração, durante o processo de separação com membrana em estado estacionário.

Portanto, como mostra a Equação 19, no regime estabelecido, o fluxo líquido do componente “i” que migra para a fase permeado é igual ao fluxo que chega a superfície da membrana convectivamente subtraído do fluxo que retorna difusivamente ao seio da solução de alimentação (também chamado de *bulk*).

$$J \cdot C_i + D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} = J \cdot C_i^p \quad \text{Equação 19}$$

A integração dessa equação ao longo da camada limite ( $\delta$ ), é possível chegar a conhecida equação da polarização de concentração, a Equação 20.

$$\frac{C_i^m - C_i^p}{C_i^b - C_i^p} = \exp\left(\frac{J \cdot \delta}{D_i}\right) \quad \text{Equação 20}$$

Sendo assim, pode-se perceber que a concentração do componente “i” na fase permeado depende de algumas variáveis. Explicitamente, pode ser observado que a concentração de “i” no permeado depende da concentração na superfície da membrana ( $C_i^m$ ), concentração do componente “i” no seio do fluido ( $C_i^b$ ), espessura da camada limite ( $\delta$ ), do fluxo de permeado ( $J$ ) e da difusividade do componente “i” ( $D_i$ ) (BAKER, 2004).

Entretanto, a concentração do componente “i” na membrana ( $C_i^m$ ) é afetada por todas as demais variáveis. Por exemplo, a mudança do número de Reynolds afeta a camada limite próximo a superfície da membrana. Quanto maior a velocidade de escoamento da alimentação, mais estreita será a camada limite e, conseqüentemente, menor será a concentração na superfície da membrana. Na Figura 13 podemos verificar a influência da turbulência na espessura da camada limite e na polarização da concentração.

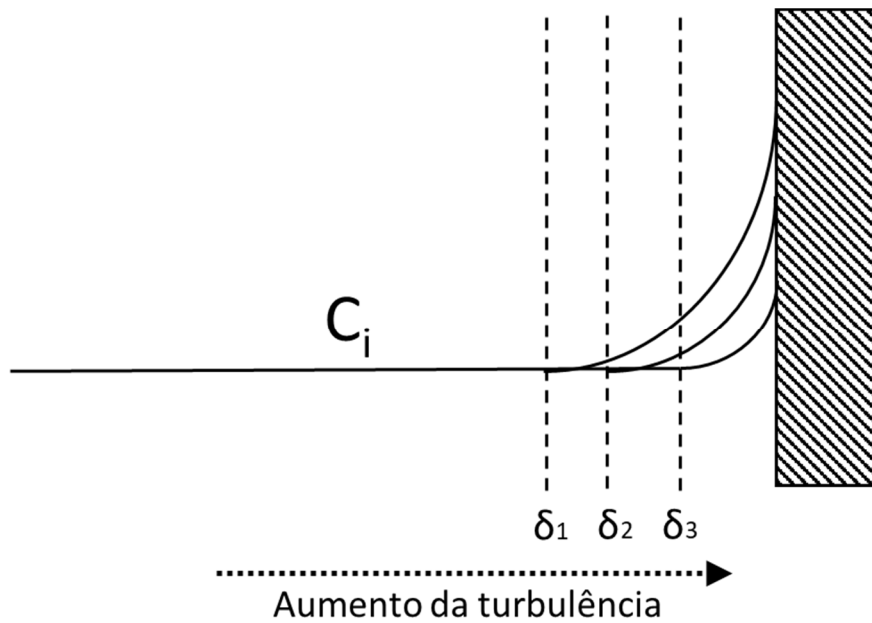


Figura 13 - Influência da turbulência na polarização da concentração.

Já a concentração do seio do fluido (fase *bulk*), influencia diretamente o aumento da concentração na superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006), como pode ser observado na Figura 14. O fluxo convectivo de “i” para a superfície da membrana aumenta, mas o fluxo difusivo também, o que acaba mantendo o perfil de concentração semelhante. Além disso, a concentração de “i” na fase permeado também tende a aumentar.

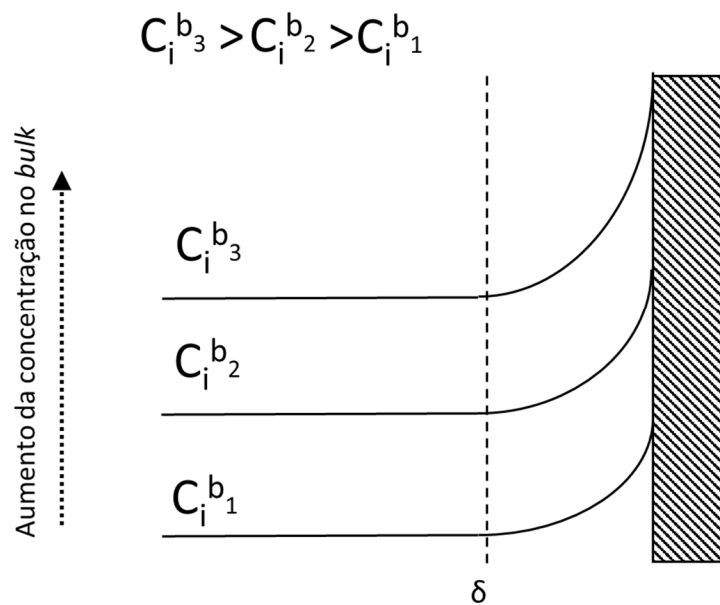


Figura 14 - Influência da concentração do seio do fluido na polarização da concentração.

Já o aumento do fluxo através da membrana, está vinculado ao aumento da força motriz do processo (na maioria dos casos o diferencial de pressão). Dessa forma, o aumento do fluxo faz com que mais solvente seja transportado para a fase permeado, tornando a superfície da membrana mais concentrada no componente “i” e aumentando a polarização. Esse efeito pode é mostrado na Figura 15.

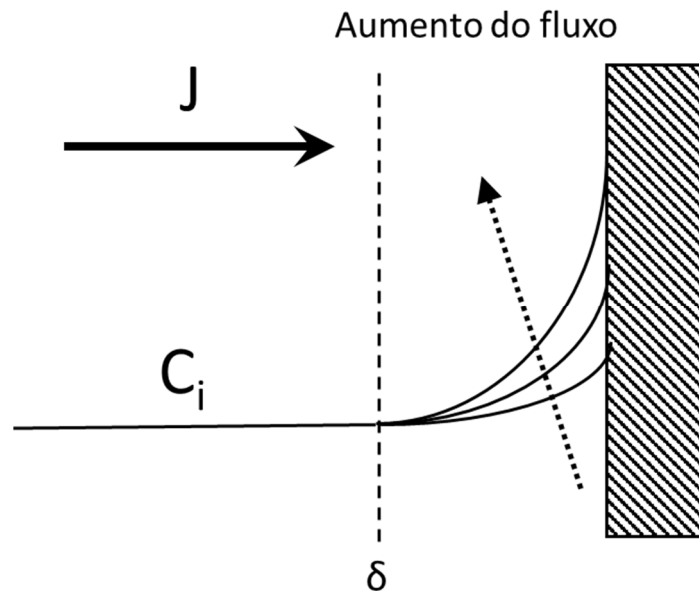


Figura 15 - Influência do aumento do fluxo através da membrana na polarização da concentração.

Outra variável que afeta a polarização da concentração é a difusividade do componente “i” na solução (não na membrana). Na Figura 16, quanto maior a difusividade do componente “i” na solução, maior será o fluxo dele de volta à fase *bulk*. Dessa forma, haverá, comparativamente, uma diminuição da concentração de “i” na superfície da membrana.



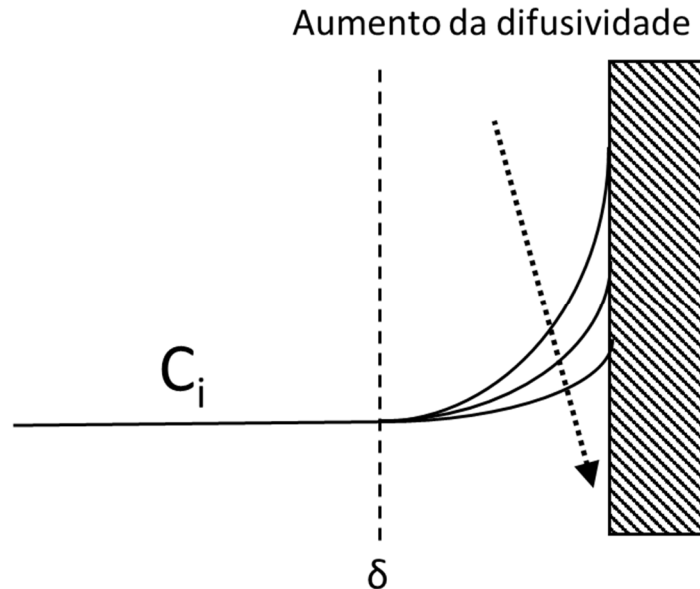


Figura 16 - Influência da difusividade na polarização da concentração.

O principal efeito da polarização da concentração é a diminuição do fluxo de permeado, em alguns casos, a piora da qualidade do permeado e o favorecimento à formação de incrustações.

A queda do fluxo é representada tanto pelo modelo osmótico, como pelo modelo de resistências ao transporte.

Para o modelo das resistências, o aumento da concentração dos componentes do fluido gera um aumento da resistência global ao transporte. Dessa forma, há uma diminuição da permeabilidade ( $L_p$ ), resultando em um menor fluxo, conforme mostrado na Equação 16 e Equação 17.

$$J = \frac{1}{\eta \cdot R_T} \cdot \Delta P \quad \text{Equação 16}$$

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Equação 17}$$

Para o modelo osmótico (Equação 18), quando há um aumento da polarização da concentração, a concentração da solução em contato com a membrana ( $C_i^m$ ) aumenta, aumentando a pressão osmótica. Dessa forma o  $\Delta\pi$  aumenta e, conseqüentemente, a diferença ( $\Delta P - \Delta\pi$ ) diminui. Portanto, o fluxo de permeado diminui com a polarização da concentração (mantendo aplicada a mesma diferença de pressão).

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$$

Já a piora da qualidade do permeado está diretamente relacionada ao mecanismo de sorção-difusão e à concentração do soluto na superfície da membrana. No caso de aumento da concentração do componente “i” na superfície da membrana, em casos em que a solubilidade e difusividade não se alteram, há um conseqüente aumento do componente “i” na fase permeado (Equação 8 e Equação 9). Sendo assim, há uma diminuição da qualidade do permeado, já que aumenta o transporte do componente não desejado para a fase permeado.

$$C_i = S_i \cdot C_i^m \quad \text{Equação 8}$$

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad \text{Equação 9}$$

Adicionalmente, a polarização da concentração favorece a formação de incrustações na superfície da membrana. Em caso de soluções que contém matérias orgânicas ou sólidos suspensos, a polarização da concentração proporciona deposições. Para soluções salinas, a polarização da concentração propicia que a o produto de solubilidade seja atingido e gere incrustações inorgânicas nas membranas.

## 2.4. Propriedades de superfície em membranas

As características físico-químicas da superfície de membranas interferem no processo de separação, assim como as alterações dessas características ao longo de um dado processo. As características mais relevantes são: as características morfológicas da superfície e seção transversal observadas pela microscopia eletrônica de varredura; hidrofiliidade avaliada pela medida do ângulo de contato e a presença de cargas superficiais observadas pela medida do potencial zeta da superfície da membrana. Essas caracterizações são amplamente reportadas por vários autores (Nicolini, 2017; Al-Amoudi, 2015; Agboola, Maree e Mbaya, 2014; Simon, Price e Nghiem, 2013; Yoon *et al.*, 2009; Vrijenhoek, Hong e Elimelech, 2001).

### 2.4.1. Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é realizada aplicando um feixe de elétrons sobre uma amostra no vácuo. As amostras necessárias para essa análise são pequenas e simples preparo, envolvendo secagem e recobrimento com um material

condutor, normalmente ouro. A intensidade dos sinais, criados pela interação do feixe com a amostra, é captada e medida por detectores e uma imagem é criada.

As imagens geradas conseguem mostrar com clareza as características morfológicas das membranas. Além disso, é possível verificar a presença de poros na superfície, a espessura da pele seletiva, deformações, danos nas superfícies e deposições na membrana.

O MEV pode ser usado também para a determinação do tamanho dos poros, distribuição de tamanho de poros na membrana, estrutura dos poros e rugosidade da superfície. Essas características são importantes, pois influenciam no desempenho das membranas.

#### 2.4.2. Hidrofilicidade

A hidrofilicidade de uma dada superfície é um importante parâmetro para investigação do desempenho de membranas. Essa propriedade quantifica a afinidade da superfície da membrana pelo líquido utilizado no teste e, deste modo, consegue ser relacionado com a afinidade pelo solvente envolvido no processo de separação (AGBOOLA; MAREE; MBAYA, 2014; NICOLINI, 2017).

A principal maneira de quantificar a hidrofilicidade é pela medição do ângulo de contato. Esse ângulo é formado entre a tangente do contato líquido-gás e a superfície de contato membrana-líquido (LALIA *et al.*, 2013).

Essa medição, geralmente, é feita utilizando água pura como líquido de teste e uma câmera para registrar o ângulo de contato formado. A forma da gota formada na superfície depende das propriedades da gota, do vapor/gás ao redor da gota e da superfície onde a gota foi depositada. A equação de Young descreve bem essa relação em função da tensão interfacial, conforme Equação 21:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad \text{Equação 21}$$

Onde  $\gamma_{SV}$  é a tensão interfacial sólido-vapor/gás,  $\gamma_{SL}$  é a tensão interfacial sólido-líquido,  $\gamma$  é a tensão interfacial líquido-vapor/gás e  $\theta$  é o ângulo de contato. A tangente traçada na Figura 17 é a linha de balanço de forças entre as três fases.

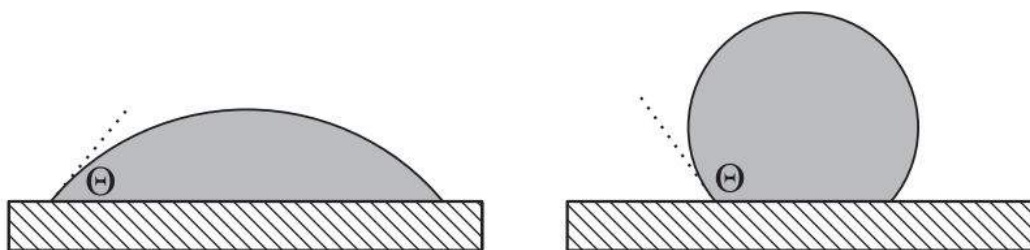


Figura 17 – Desenho esquemático da formação de ângulo de contato de uma gota de líquido sobre uma superfície (HANS-JÜRGEN BUTT, KARLHEINZ GRAF, 2003).

A medição de ângulo de contato tem sido usada para comparar diferentes membranas e avaliar sua propensão a certos tipos de incrustação. Entretanto, mais tarde, começou a ser utilizada para avaliar a alteração da superfície das membranas após sofrer incrustação. Duas membranas, com diferentes ângulos de contato, podem apresentar valores semelhantes após submetidas ao mesmo incrustante (AGBOOLA; MAREE; MBAYA, 2014). Dessa forma, é notado que a modificação da hidrofiliicidade da superfície da membrana é alterada principalmente pela camada de incrustante, sendo que o polímero com o qual a membrana é fabricada tem menor influência.

O ângulo de contato é afetado pela composição química da superfície da membrana, rugosidade, adsorção e dessorção de substâncias na superfície, heterogeneidade da superfície, deposição de sólidos, matéria orgânica e incrustações. A formação de incrustações altera a hidrofiliicidade da membrana, e a medição do ângulo de contato consegue mensurar essa alteração.

Sendo assim, a alteração da hidrofiliicidade impacta no fluxo através da membrana, já que altera a afinidade pelo solvente. Essa alteração é importante principalmente em processos de nanofiltração e osmose inversa, onde o fluxo permeado é predominantemente de solvente.

### **2.4.3. Cargas na superfície**

As membranas podem adquirir cargas na superfície por diversos fatores como, por exemplo, a dissociação de grupos iônicos presentes no próprio polímero que forma a membrana, adsorção de íons da solução em contato com a membrana, adsorção de polieletrólitos, surfactantes e macromoléculas, carregadas ou não. Esse carregamento elétrico acontece tanto na superfície livre da membrana quanto no interior dos poros (SCHAEP; VANDECASTEELE, 2001).

Esse fenômeno é observado principalmente em membranas compostas com pele densa, utilizadas principalmente nos processos de osmose inversa e nanofiltração (NF). Entretanto, o mecanismo de transporte é mais complexo, envolvendo interações eletrostáticas, afinidade entre soluto e membrana e impedimento estérico, e esse carregamento se torna mais importante para entendimento de seu desempenho (AFONSO; HAGMEYER; GIMBEL, 2001).

Membranas comerciais de NF em sua maioria possuem cargas negativas em sua superfície, pois, geralmente, são membranas formadas por poliamida aromática suportada em polisulfona. Essas cargas influenciam o processo de separação que utiliza esse tipo de membrana, devido ao campo elétrico gerado por essas cargas, causando atrações e repulsões aos componentes presentes na solução em contato (AGBOOLA; MAREE; MBAYA, 2014; LALIA *et al.*, 2013).

Superfícies carregadas geram campos elétricos e esse campo atrai contra íons da solução que está em contato com a superfície. A camada formada pelas cargas superficiais e os contra íons é chamada de Dupla Camada Elétrica (DCE). De acordo com a teoria de Helmholtz, essa DCE funcionaria similarmente a um capacitor. Dessa forma, a DCE seria estática e o campo elétrico gerado dependeria da espessura da camada de moléculas. Entretanto, essa teoria não era capaz de explicar a capacitância da DCE. Posteriormente, Gouy e Chapman desenvolveram uma teoria que explicaria melhor esse fenômeno, levando em conta a mobilidade dos íons. Portanto, a DCE seria formada por íons difusos, nas proximidades da superfície carregada.

A teoria da formação de duas DCE elétricas foi melhor abordada por Stern. Ele combinou a teoria de Helmholtz e de Gouy-Chapman, onde haveria a formação de uma camada fixa de contra íons diretamente ligados a superfície carregada e uma camada difusa, nas proximidades da camada fixa. Essa camada fixa é chamada de camada de Stern e delimita onde termina a camada fixa e começa a camada difusa de íons. O potencial elétrico existente nesse ponto de transição entre camadas é chamado de potencial zeta ( $\zeta$ ) (HANS-JÜRGEN BUTT, KARLHEINZ GRAF, 2003).

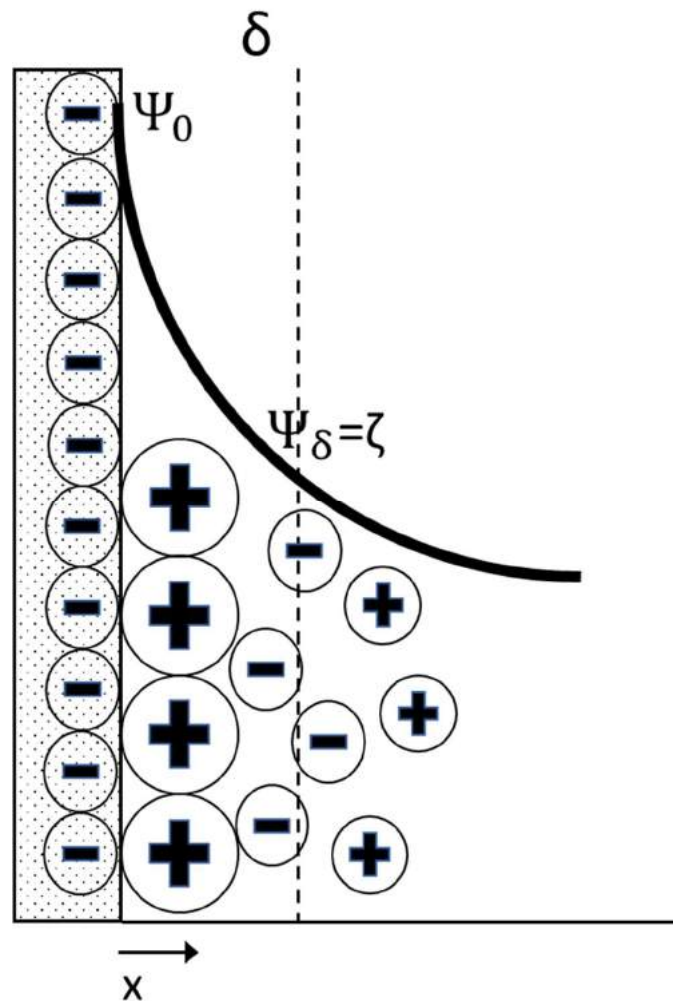


Figura 18 – Desenho esquemático da dupla camada elétrica, camada de Stern ( $\delta$ ) e onde é medido o potencial zeta.

O potencial zeta pode ser medido pelo potencial de escoamento. O potencial de escoamento é gerado quando há um líquido escoando por um canal de superfície carregada. O fluido escoando tangencialmente a superfície produz um cisalhamento na superfície, arrastando os contra íons da DCE para o final do canal. A medida do potencial ocasionado por essa diferença de contra íons nas duas extremidades do canal é chamado de potencial de escoamento. Ele está relacionado diretamente com o potencial zeta, conforme a Equação 22.

$$\Delta U = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{\eta \cdot \kappa_e} \cdot \Delta P \quad \text{Equação 22}$$

Onde  $\Delta U$  é a diferença de potencial elétrico entre as extremidades do canal,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do solvente da solução,  $\zeta$  é o potencial zeta,  $\eta$  é a viscosidade da solução,  $\kappa_e$  é a condutividade elétrica do eletrólito da solução e  $\Delta P$  é o diferencial de pressão aplicado.

Vários fatores podem influenciar o potencial zeta. Dentre eles podemos citar a força iônica, a natureza dos eletrólitos (principalmente relacionado a valência de cargas), temperatura, natureza do solvente e o pH do meio. Desses, o mais importante seria o pH, já que afeta o meio e diretamente o potencial. Quanto menor o pH, mais cargas positivas teremos no meio e, conseqüentemente, mais positivo será o potencial zeta. O pH em que o potencial zeta é zero é chamado de ponto isoelétrico. Esse ponto é diferente do ponto de carga zero (PCZ), pois no PCZ a carga da superfície é zero (HANS-JÜRGEN BUTT, KARLHEINZ GRAF, 2003).

As cargas da superfície de uma membrana também vão influenciar na questão relacionada à formação de incrustações. A magnitude do carregamento da superfície de uma membrana altera promove um caráter mais ou menos hidrofílico. Dessa forma, temos duas formas de contribuição do carregamento da superfície na formação de incrustações: a atração de incrustantes, de carga oposta à da superfície da membrana, e a afinidade de acordo com a hidroflicidade (LALIA *et al.*, 2013).

Sendo assim, membranas carregadas negativamente, tendem a atrair para sua superfície contra íons carregados positivamente. Essa maior concentração de cátions, principalmente cálcio, magnésio, estrôncio e bário, podem levar a formação de incrustações. Da mesma forma, coloides e matéria orgânica carregados, com carga oposta à da membrana, podem aderir na superfície e alterar o potencial zeta e as propriedades de transporte.

De outro lado temos as interações de substâncias não carregadas com a membrana. Essa interação é dada pelo caráter mais ou menos hidrofílico da substância e da superfície, ou seja, quanto mais próximo ao ponto isoelétrico, maior será a interação com substâncias eletricamente neutras e hidrofóbicas. Inversamente, quanto mais carregada a membrana, maior a interação com substâncias hidrofílicas.

## **2.5. Tipos de incrustações em membranas**

O maior problema para os processos de separação com membranas é a incrustação. Incrustações levam à diminuição do fluxo de permeado, aumento da pressão de alimentação, aumento do gasto energético do processo, diminuição da qualidade do permeado, menor disponibilidade do sistema (mais paradas para limpeza) e diminuição da vida útil das membranas (BAKER, 2004).

Há vários mecanismos envolvidos na formação das incrustações, mas, quase sempre, haverá mais de um mecanismo contribuindo para a formação da incrustação. Os principais mecanismos envolvidos são: adsorção, bloqueio de poros, formação de torta e formação gel.

Outra característica relevante para entender as incrustações é que, quase em todos os casos, existe mais de um tipo material incrustante presente no fluido de alimentação do PSM. Mesmo assim, sempre existe um tipo de incrustação predominante. Isso ocorre porque as incrustações são fenômenos complexos, que dependem majoritariamente da combinação de três fatores: composição do fluido de alimentação, propriedades da membrana e condições de operação. A alteração em um desses fatores pode alterar substancialmente o tipo de incrustação predominante (MOHAMMAD *et al.*, 2015).

As incrustações podem ter diversas naturezas, mas sempre atreladas à qualidade e composição do fluido de alimentação do sistema. Os principais tipos de incrustação são: particulado e coloides em suspensão (*silt fouling*), compostos orgânicos (*organic fouling*), compostos inorgânicos (*scaling*) e biológicos (*biofouling*) (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; BAKER, 2004; MOHAMMAD *et al.*, 2015; SIM *et al.*, 2018). Para efeito de comparação, a Figura 19 mostra como é uma membrana espiral virgem (sem uso).



Figura 19 - Imagem de membranas planas em espiral virgens (MICRODYN-NADIR, 2018).



A incrustação formada por particulados suspensos e coloides são uma das mais graves no processo de NF e OI. Esse tipo de incrustante geralmente tem tamanho pequeno o suficiente para passar pelo pré-tratamento e chegar às membranas. Mesmo coloides de maior tamanho conseguem chegar às membranas, devido ao seu formato e flexibilidade. Os principais particulados e coloides formadores desse tipo de incrustação são argilas, óxido e hidróxido de ferro (principalmente produto de corrosão de tubulações), sílicas, proteínas, polissacarídeos, bactérias e vírus. Logo que entram em contato com as membranas há uma interação e essas substâncias se depositam, ou seja, acabam acumulando nos primeiros módulos de membrana do sistema.

As incrustações orgânicas estão relacionadas à matéria orgânica presente no fluido de alimentação do PSM e são o tipo de incrustação mais difícil de remover. Geralmente são substâncias extracelulares, originadas de algas e bactérias, ou óleos e outras substâncias orgânicas dissolvidas, originados de algum efluente. A severidade e propensão para a formação desse tipo de incrustação depende de alguns fatores como o pH do meio, força iônica e presença de cátions bivalentes (principalmente  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ) (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007). Assim como as incrustações de particulado em suspensão e coloides, as incrustações orgânicas tendem a acumular nos primeiros módulos de membrana (Figura 20).



Figura 20 - Membrana com incrustação orgânica (FRAVEL JR.; LINDSEY, 2014).

As incrustações inorgânicas são geralmente deposições de sais presentes na água do mar que, devido a sua concentração na fase rejeito, acabam precipitando. A principal contribuição para a ocorrência dessa incrustação, além do aumento intrínseco de concentração no rejeito, é a polarização da concentração, que pode levar um dado sal a atingir o coeficiente de solubilidade próximo à superfície da membrana, propiciando a formação de depósitos salinos (Figura 21). O mais comum são precipitações de carbonatos e sulfatos, embora haja históricos de incrustações de halita, fosfatos e silicatos na indústria. Esse tipo de incrustação é influenciado pelo pH do meio, temperatura de operação, coprecipitação, polarização da concentração, força iônica do meio e fluxo de permeado. Como esse tipo de incrustação tem grande dependência da alta concentração de sais, ela tende a ser formada nos últimos módulos dos últimos estágios de membranas (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; BAKER, 2004; SIM *et al.*, 2018).



Figura 21 - Membrana com incrustação inorgânica (*scaling*) (LENNTECH, 2018).

Já a incrustação biológica ocorre quando os microrganismos estão envolvidos ativamente na queda de eficiência do processo. Como a água do mar é rica em microrganismos e nutrientes, quando aliado à grande área superficial das membranas, forma um ambiente propício para a formação de colônias e, conseqüentemente, biofilme. O cenário piora quando membranas são intolerantes a produtos bactericidas, como o cloro, por exemplo. A formação do *biofouling* tem início quando os microrganismos se aderem à superfície da membrana e/ou ao espaçador, formam colônias e começam a proliferar. Quando isso ocorre, é quase impossível reverter o quadro, já que o biofilme, formado por células e substâncias poliméricas extracelulares (EPS), já aderiu e se

espalhou por todo o conjunto de membranas (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; MATIN *et al.*, 2011).

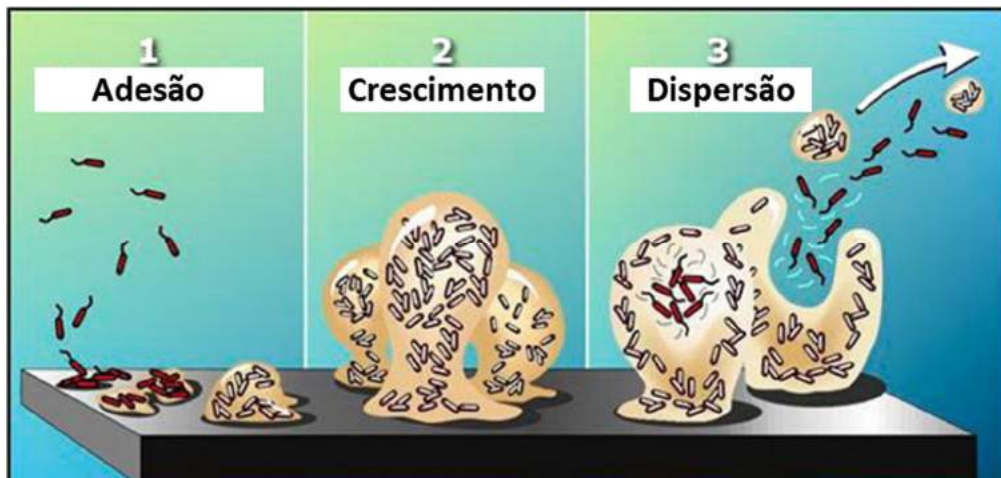


Figura 22 – Desenho esquemático das fases de formação da incrustação biológica (*biofouling*) (adaptado de MATIN *et al.*, 2011).

Para cada tipo específico de incrustação há um método mais indicado para sua remoção, aliando produto químico e condições operacionais. Sendo assim, conhecer bem cada tipo de incrustação é fundamental para conseguir eficiência em sua remoção.

## 2.6. Processos de remoção das incrustações

A fim de evitar os impactos das incrustações, duas ações podem ser tomadas: prevenção ou mitigação. A prevenção consiste em evitar que as incrustações se formem nos processos com membranas, utilizando pré-tratamento adequado, inibidores de incrustação, membranas modificadas, entre outras. A mitigação consiste basicamente na remoção do material incrustado da superfície e poros das membranas através de limpezas químicas, também chamado de *Clean In Place* - CIP. Dessa forma, conseguimos um fluxo médio de permeado maior, minimizando os impactos das incrustações no processo, conforme mostra a Figura 23 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

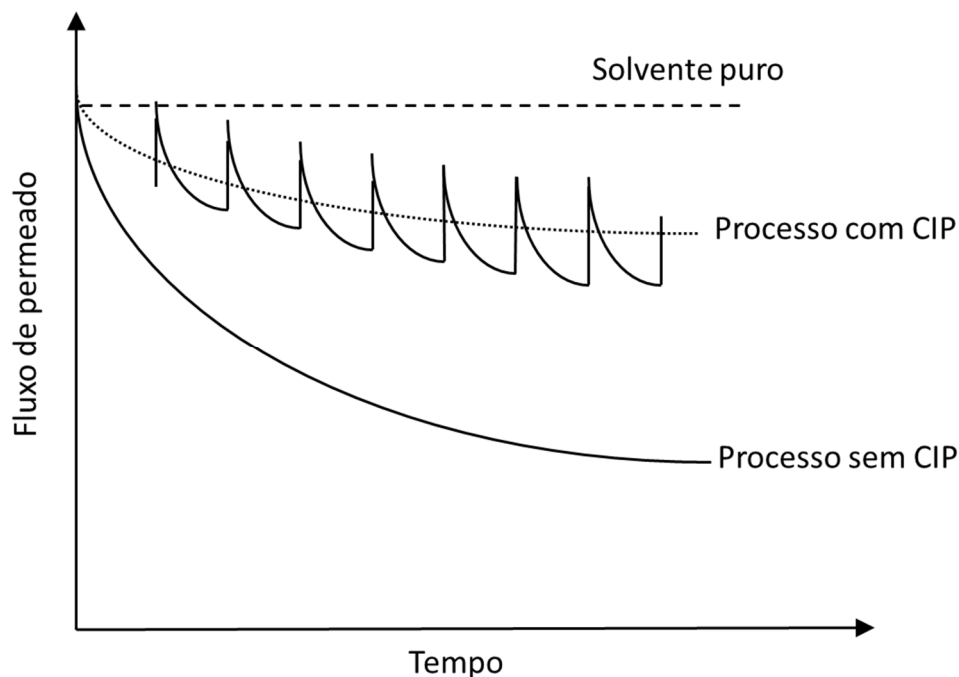


Figura 23 – Comparação do fluxo de permeado do solvente puro, do processo com várias limpezas químicas e sem limpezas químicas (adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As limpezas químicas consistem em um processo de recirculação de produtos químicos pelo conjunto de membranas, de maneira a remover o material incrustante, que é retido por um filtro. Esse processo é normalmente precedido de uma lavagem com água industrial, removendo o fluido de processo. No fim do processo, com o objetivo de evitar contaminações, é realizada uma segunda lavagem, retirando o fluido de limpeza das membranas (BAKER, 2004). O processo ainda pode contar com etapas de molho, que consiste em deixar a solução de limpeza em contato com a membrana em fluxo baixo ou nenhum, ou com o aquecimento da solução.

A Figura 24 mostra um desenho esquemático de um sistema CIP normalmente encontrado em plantas de remoção de sulfato da água do mar, entretanto, essa configuração pode variar bastante conforme o fabricante do sistema.

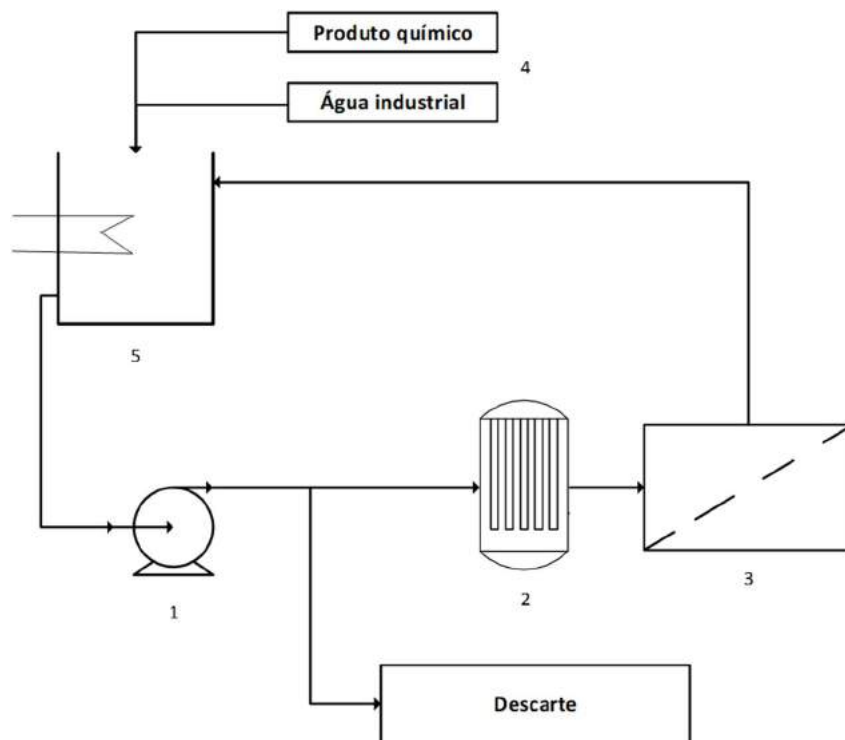


Figura 24 – Desenho esquemático do sistema CIP, com bomba de circulação de solução de limpeza (1), filtro cartucho (2), sistema de membranas (3), suprimento de água industrial e produtos químicos (4) e tanque de solução com resistência elétrica (5).

O tipo específico de incrustação leva a pensar que sua remoção, logicamente, será bem específica para cada caso. Embora seja possível encontrar alguns estudos e recomendações dos fabricantes para o assunto, com agentes de limpeza pré-definidos, sempre haverá particularidades para cada instalação.

Embora o processo venha sendo aprimorado ao longo dos anos, ainda há uma lacuna em relação aos mecanismos exatos de como acontece o processo incrustação e sua respectiva remoção/limpeza. Entretanto, já é consolidado que a alta frequência de limpezas químicas acaba danificando as membranas, levando a diminuição de sua vida útil.

### 2.6.1. Tipos de agentes de limpeza

Existe uma grande gama de agentes de limpeza usados para remover incrustações de membranas. Cada tipo é indicado para a remoção de uma dada incrustação. Entretanto, os produtos químicos mais usados são agentes básicos e ácidos (AL-AMOUDI, 2015; AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; HIJNEN *et al.*, 2012; KOO *et al.*, 2016; MOHAMMAD *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2007; SIMON *et al.*, 2013; SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013a,b; ZHAO, D.; YU, 2014). O produto básico normalmente é uma solução hidróxido

de sódio com pH entre 10 e 12. O produto ácido pode geralmente é uma solução de ácido cítrico ou clorídrico com pH entre 2 e 4, podendo ser usado sozinho ou como uma etapa complementar após uma limpeza com produto básico. A combinação de etapas CIP de diferentes produtos pode gerar ganhos significativos, pois cada produto agirá na remoção de um dado tipo de incrustante.

Há descrito na literatura a utilização de outros inúmeros agentes de limpeza (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; HIJNEN *et al.*, 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2015; SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013a,b). Podemos citar, por exemplo:

- Agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, peróxido de carbamida, percarbonato de sódio;
- Outros agentes tensoativos como dodecil sulfato de sódio (SDS), trifosfato de sódio, dodecil benzeno sulfato de sódio (NaDDBS) e fosfato de trisódio;
- Produtos complexantes/quelantes, principalmente EDTA e DTPA;
- Agentes biocidas como hipoclorito de sódio, DBNPA e cloroamina;
- Enzimas como dextrose e savinase.

Além disso, em alguns casos pode ser feita a combinação desses agentes, formando um novo agente de limpeza. A combinação de produtos pode gerar uma sinergia, melhorando o processo de remoção das incrustações (HIJNEN *et al.*, 2012). Os principais produtos usados para fazer combinações com outros são o SDS e o EDTA. É normal encontrar produtos básicos e ácidos combinados com agentes complexantes ou tensoativos. Os agentes oxidantes são evitados, pois podem reagir com o polímero da membrana e danificá-la (LI, H.; YU; LUO, 2016).

Há ainda estudos e avaliações do uso de fluxo bifásico (fluido de limpeza combinado com ar ou nitrogênio) para a remoção de alguns tipos de incrustações, aumentando bastante a eficiência em relação ao fluido de limpeza sozinho (WIBISONO *et al.*, 2015).

### **2.6.2. Forma de atuação dos agentes de limpeza**

Cada produto de limpeza química interage de forma diferente com a incrustação, alterando suas propriedades e a interação com a membrana, visando aumentar a solubilidade e/ou mobilidade do incrustante na solução de limpeza.

Para incrustações coloidais e particulados, a principal função dos agentes de limpeza é aumentar a mobilidade e favorecer o arraste desses componentes, já que são partículas maiores e que não se solubilizam facilmente. A diminuição da interação incrustante-membrana pode ser feita pela alteração do pH ou pela solvatação das partículas por um tensoativo. Dessa forma, ao imprimir alta vazão no sistema, o particulado é arrastado e retirado da membrana.

As incrustações orgânicas possuem uma natureza mais complexa, tornando mais difícil a escolha e o uso do produto químico adequado para sua remoção. Sua forma varia por diversos fatores com, por exemplo, força iônica, pH e presença de cátions bivalentes, conforme visto na Figura 25. Através da modificação desses parâmetros, é possível que a incrustação se conforme de maneira mais dispersa e delgada, dando maior mobilidade e facilitando seu arraste (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013b; ZHAO, D.; YU, 2014).

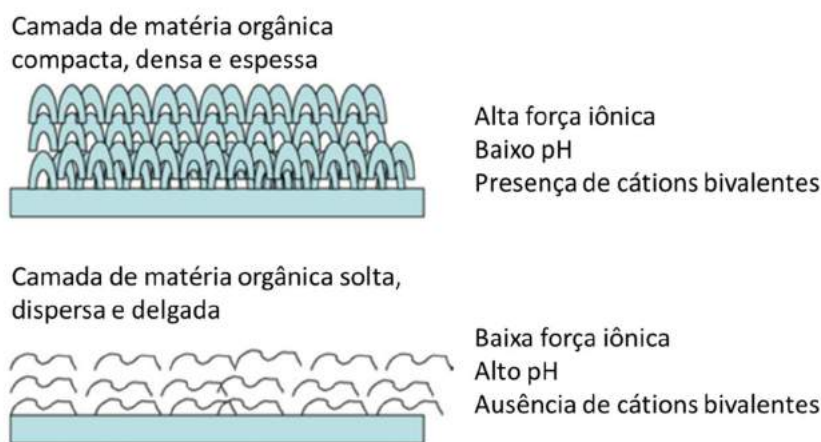


Figura 25 - Forma da matéria orgânica dependendo das condições que estão submetidas (adaptado de AL-AMOUDI; LOVITT, 2007).

Componentes químicos tensoativos e complexantes têm papel importante na remoção de incrustações orgânicas e inorgânicas. Eles atuam principalmente se ligando aos cátions bivalentes, como cálcio e magnésio, favorecendo a fragmentação das incrustações (Figura 26). Em sistemas que operam com água do mar e água com dureza elevada, o uso desses tipos de químicos como agentes de limpeza é imprescindível.

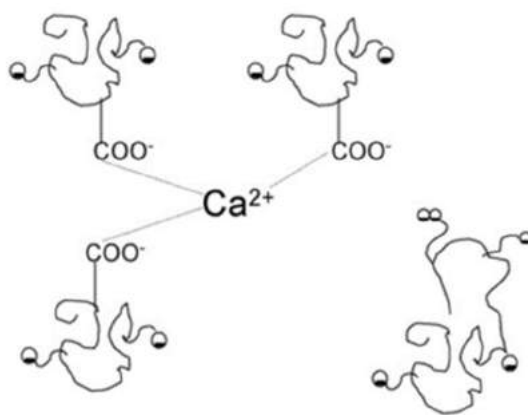


Figura 26 - Íon de cálcio se ligando ao agente de limpeza (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007).

Quando as incrustações são inorgânicas é mais simples determinar o agente de limpeza mais adequado, pois é mais fácil identificar a composição da incrustação. Para incrustações de carbonato, por exemplo, agentes de limpeza eficientes seriam os ácidos. Eles reagem com o carbonato, gerando sais mais solúveis e liberando gás carbônico. Já para incrustações de sulfato já é necessário o uso de um produto complexante e/ou tensoativo. Deste modo, os produtos de limpeza agem diretamente na solubilidade do incrustante, removendo-o (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; BAKER, 2004; OLIVEIRA, 2007).

A principal dificuldade para a ação dos agentes de limpeza, na remoção de incrustações biológicas, é a presença das substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Além de remover essas substâncias orgânicas, é preciso eliminar os microrganismos para evitar sua proliferação e que eles formem mais EPS. As EPS funcionam como uma barreira para os microrganismos, dificultando que agentes biocidas consigam agir. Dessa forma, é necessário que a limpeza realizada para remover biofilmes se baseie na escolha de agentes químicos que removam as EPS e elimine os microrganismos (AL-JUBOORI; YUSAF, 2012; FLEMMING *et al.*, 1997; NGUYEN; RODDICK; FAN, 2012). Escolher um produto que seja capaz de realizar essas duas funções é muito difícil, então, normalmente são realizados duas ou mais etapas de CIP para remover biofilmes.

### 2.6.3. Modificação da superfície da membrana

Um dos principais problemas vinculados às incrustações é a alteração das propriedades da superfície da membrana. O incrustante modifica as características originais da membrana, principalmente hidrofobicidade, carga superficial e tamanho de poro.



Os incrustantes podem agir de diversas formas na superfície da membrana, como, por exemplo, obstruindo os poros. Podem ainda adsorver na membrana, alterando a hidrofiliicidade ou neutralizando as cargas superficiais. Essas alterações impactam diretamente na diminuição de fluxo de permeado e alteração da rejeição salina do sistema.

A obstrução dos poros pode ser ocasionada principalmente por particulado e coloides, mas incrustações inorgânicas que formem cristais maiores e o aparecimento de biofilme também são causas comuns desse problema. Com a obstrução dos poros, parcial ou total, acaba que a área total para permeação e, conseqüentemente, o fluxo de permeado são propensos a diminuição (Figura 27).

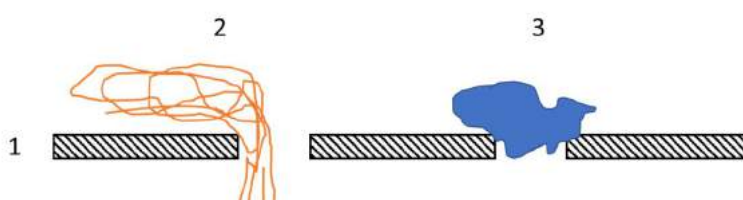


Figura 27 - Membrana (1) com poros bloqueados parcialmente por incrustação orgânica (2) e com poro bloqueado totalmente por incrustação inorgânica (3).

A alteração da hidrofiliicidade e das cargas superficiais estão intimamente ligadas uma à outra, pois a diminuição das cargas superficiais altera diretamente a hidrofiliicidade. A deposição de matéria orgânica, coloides e microrganismos, que possuem caráter mais neutro, acaba blindando essas cargas superficiais das membranas e alterando a hidrofiliicidade. O mesmo resultado ocorre quando há adsorção de compostos de carga oposta na superfície da membrana.

Entretanto, não são apenas as incrustações que alteram as características e propriedades das membranas. As próprias condições do meio onde a membrana está contribuem para essa alteração, principalmente pH e força iônica do meio, embora a temperatura e pressão também possam contribuir.

Para as membranas de NF que possuem cargas superficiais negativas, por exemplo, quanto mais alcalino o pH do meio, mais carregada negativamente é a membrana (Figura 28) (SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013b).

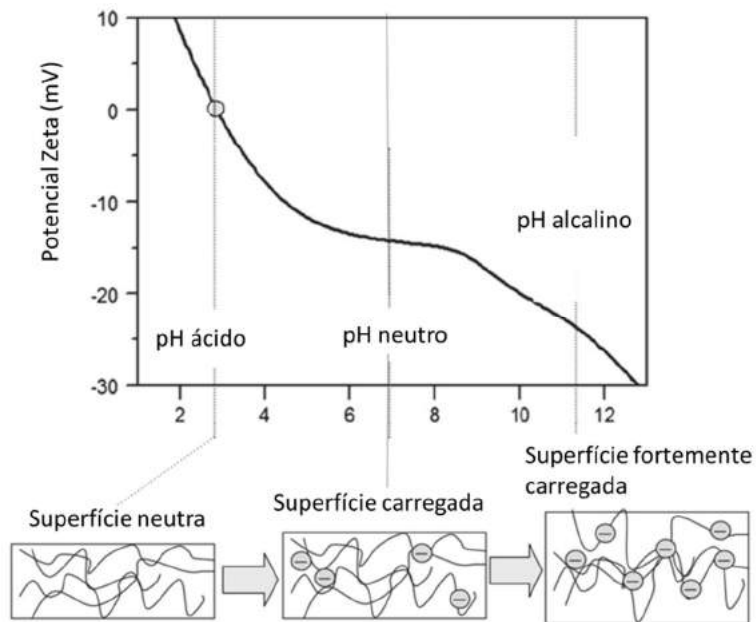


Figura 28 - Variação da carga superficial da membrana de acordo com o pH do meio (adaptado de SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013b).

Ainda podemos dizer que, conforme a força iônica e o pH, a dupla camada elétrica da superfície da membrana se altera. A força iônica está ligada ao achatamento da DCE, deixando os poros mais livres para a permeação. Já o pH, como dito anteriormente, está ligado ao aumento ou diminuição das cargas, também contribuindo para a tamanho efetivo do poro (AL-AMOUDI, 2015; AL-AMOUDI; LOVITT, 2007).

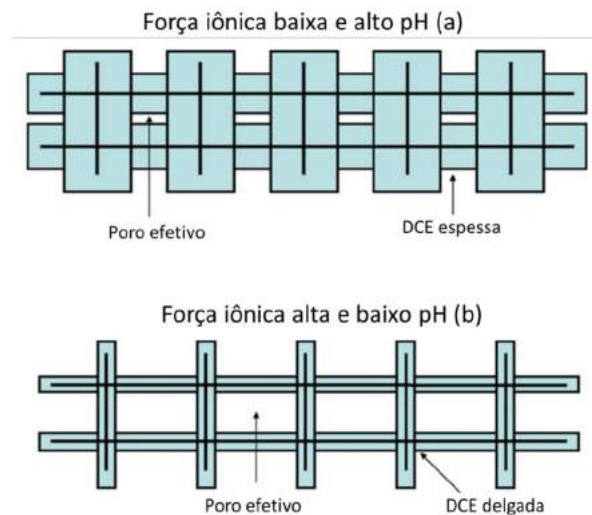


Figura 29 - Forma da dupla camada elétrica da membrana em duas condições: baixa força e alto pH (a); alta força iônica e baixo pH (b) (adaptado de AL-AMOUDI; LOVITT, 2007).

Além do já dito, há também alterações na membrana causado pelos próprios agentes de limpeza. Para promover a remoção das incrustações, muitas das vezes é necessário modificar a interação incrustante-membrana. Para isso, a solução de limpeza

muitas vezes altera a propriedade superficial da membrana, fazendo com que a incrustação perca aderência e seja carreada.

Adicionalmente, as soluções de limpeza possuem pH diferente do qual a membrana opera normalmente, o que por si só já alteraria suas cargas superficiais. Alguns produtos também têm tensoativos, que podem adsorver na superfície da membrana e modificar sua hidrofobicidade.

Dessa forma, de acordo com o produto de limpeza usado, mesmo removendo a incrustação, as membranas podem ter suas propriedades alteradas e não retornar aos patamares originais.

Como pôde ser visto ao decorrer dessa seção, os estudos sobre a formação e remoção de incrustações, assim como seus impactos nas propriedades das membranas, precisam ser melhor estudados. Além disso, alterações no pré-tratamento e nos CIP tem potencial para melhorias do processo e diminuição das perdas atualmente geradas pelas incrustações. Nesse contexto, o uso de microfiltração como pré-tratamento da nanofiltração mostra grande potencial, visto que esse processo é muito impactado por sólidos suspensos, bactérias e substâncias poliméricas extracelulares, que normalmente conseguem ser retidas no processo de microfiltração.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O estudo consistiu nas seguintes etapas:

- Avaliar as propriedades de superfície da membrana virgem (nova, sem uso);
- Submeter à nanofiltração com água do mar após diferentes pré-tratamentos;
- Avaliar a membrana incrustada;
- Realizar a limpeza química;
- Avaliar a membrana após a limpeza.

As propriedades da superfície das membranas foram avaliadas utilizando medição de ângulo de contato, medição de potencial zeta e MEV/EDS. Também foram avaliadas as propriedades de transporte (permeabilidade hidráulica e rejeição de soluto). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

#### 3.1. Coleta e pré-tratamento da água do mar

A coleta de água do mar foi feita na costa da baía de Guanabara, Ilha do Fundão, cidade do Rio de Janeiro-RJ, Brasil, mais precisamente no píer próximo ao LabOceano – Parque Tecnológico da UFRJ. Para cada experimento de nanofiltração, precedido da etapa de pré-tratamento, era feita uma coleta de cerca de 120 litros de água do mar.

As amostras eram armazenadas em local abrigado, em temperatura ambiente (25-30°C). A água coletada passava pelo processo de pré-tratamento e logo era utilizada para alimentar tanque da nanofiltração. A fim de minimizar a interferência do crescimento microbiano, a água sem pré-tratamento não era armazenada por mais de uma semana, ou seja, toda água coletada em uma dada semana era totalmente pré-tratada e utilizada na semana corrente.

Foram realizados dois diferentes tipos de pré-tratamento, a fim de verificar a influência dessa etapa nas incrustações formadas. Os pré-tratamentos usados foram a microfiltração em módulo de membranas na forma de fibras-ocas ou filtração convencional em filtro cartucho de polipropileno.

O sistema de microfiltração possui um tanque, uma bomba e 2 módulos de microfiltração, conforme Figura 30. Cada módulo possui 0,5 m<sup>2</sup> de área de filtração, um total de 1,0 m<sup>2</sup>, propriedade do Laboratório de Separação com Membranas – PAM. As

membranas usadas são de geometria cilíndrica, em forma de fibras ocas, feitas de poli(imida), diâmetro externo de 0,9 a 1,0 mm, com tamanho médio de poros de 0,4  $\mu\text{m}$  na superfície externa, retenção de 99,99% de microrganismos e sólidos suspensos.

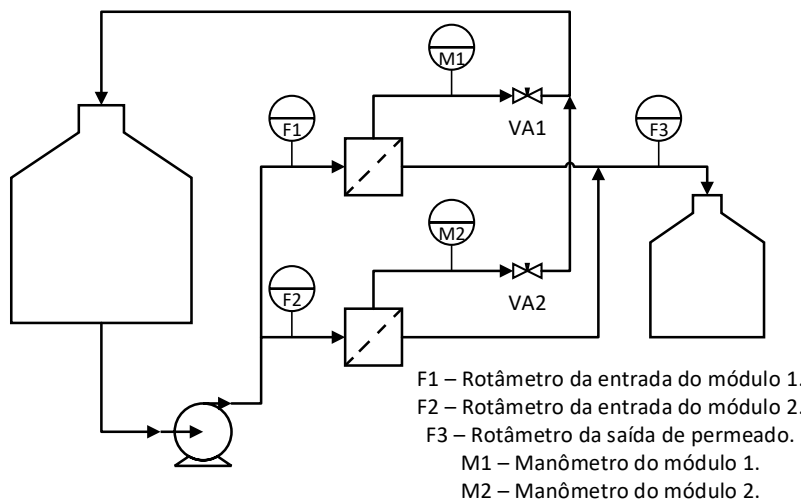


Figura 30 - Fluxograma do sistema de microfiltração.

O pré-tratamento foi realizado ajustando a vazão de entrada de cada módulo em 30,0 L/h, produzindo uma vazão total (F3 da Figura 30) de 10,0 L/h de permeado. As válvulas eram ajustadas manualmente, mantendo a produção de permeado dentro da faixa de vazão estipulada.

A diferença de pressão usada era em torno de 0,5 bar. Foi realizada a limpeza do sistema todas as vezes que ele atingia 1,0 bar de diferencial de pressão entre a alimentação e o permeado ou quando ficava sem ser usado por longos períodos. O sistema era mantido em solução de azida de sódio quando não estava em uso. A retrolavagem não foi usada, embora fosse possível.

Em um segundo momento, a fim de avaliar a diferença e o impacto de diferentes pré-tratamentos, utilizou-se filtro cartucho. O filtro cartucho de polipropileno, modelo QMPT-050-400US-M8 da fabricante Pall é idêntico ao utilizado em algumas plataformas da PETROBRAS, fabricado com tecnologia *melt blown*, com eficiência de retenção de 90% para partículas de até 5 $\mu\text{m}$  e de 99,9% para partículas de até 12 $\mu\text{m}$ .

O filtro cartucho foi adaptado ao sistema de pré-tratamento, ficando conforme o desenho esquemático mostrado na Figura 31, propriedade do Laboratório de Separação com Membranas – PAM.

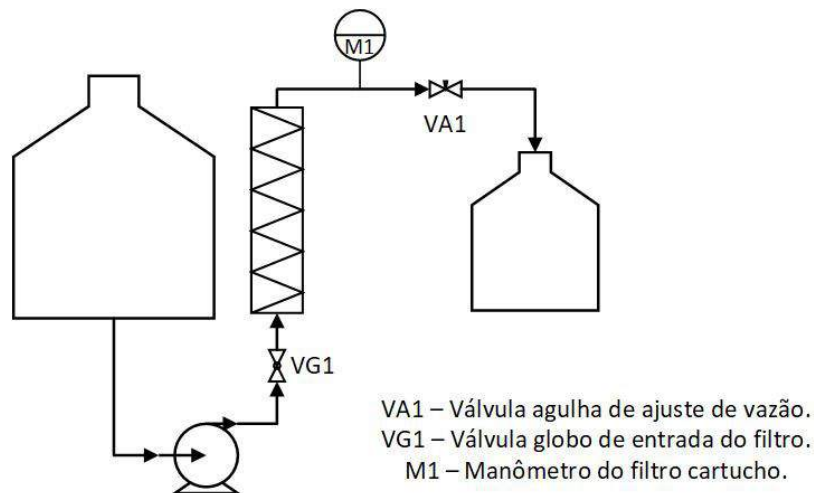


Figura 31 - Fluxograma do sistema de filtração com filtro cartucho.

Durante a filtração da água do mar o variador de velocidade da bomba de alimentação era ajustado de tal forma obter 0,5 bar no manômetro a jusante do filtro. Ao longo do tempo, devido ao aumento da perda de carga no filtro, era necessário o ajuste do variador a fim de manter a produção de água tratada em torno de 20 L/h.

### 3.2. Caracterização da água do mar

A água do mar foi caracterizada após a coleta e depois do pré-tratamento (com microfiltração ou filtro cartucho). Os seguintes parâmetros foram medidos: pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, sólidos voláteis totais, sólidos suspensos, SDI, MFI, cor e espectrometria com UV.

#### 3.2.1. pH

A aferição do pH foi realizada sempre em triplicata, utilizando 3 amostras diferentes da água a ser analisada. O equipamento usado foi um pHmetro de bancada Quimis, modelo Q400AS.

#### 3.2.2. Condutividade

A aferição foi realizada utilizando 3 amostras diferentes da água a ser analisada. O equipamento usado foi um condutímetro de bancada Quimis, Q405M2. As soluções, quando necessário, eram diluídas na proporção 1:100.

#### 3.2.3. Turbidez

A aferição foi realizada utilizando 3 amostras diferentes da água a ser analisada. O equipamento usado foi um turbidímetro de bancada PoliControl, modelo AP-2000.

### 3.2.4. Sólidos totais

Na determinação de sólidos totais (ST), uma cápsula de porcelana foi lavada com água destilada, seca e calcinada por 1 (uma) hora em forno mufla a 550°C. Em seguida, a cápsula foi resfriada a temperatura ambiente, condicionada dentro de um dessecador de sílica. Após chegar a temperatura ambiente, a cápsula foi pesada (massa da cápsula –  $m_1$ ).

Uma alíquota de 10 mL de amostra foi transferida para a cápsula. A amostra foi evaporada, primeiramente em banho térmico e depois em estufa a 105±2°C até massa constante. A cápsula, com a amostra evaporada, foi resfriada em dessecador até a temperatura ambiente. Após chegar a temperatura ambiente, a cápsula foi pesada novamente (massa da cápsula com amostra evaporada –  $m_2$ ).

O valor de sólidos totais, em mg/L, é dado de acordo com a Equação 23, abaixo:

$$ST = \frac{m_1 - m_2}{10} \cdot 10^6 \quad \text{Equação 23}$$

### 3.2.5. Sólidos voláteis totais

Para a determinação dos sólidos voláteis totais (SVT), após a determinação dos sólidos totais (ST), a cápsula de porcelana, com o resíduo da secagem, era calcinada em forno mufla a 550±50°C por 30 minutos. Depois dessa etapa, a cápsula era novamente resfriada a temperatura ambiente dentro de um dessecador. Quando atingia a temperatura ambiente, a cápsula era pesada (massa da cápsula com amostra calcinada –  $m_3$ ).

O valor de sólidos voláteis totais, em mg/L, é dado pela Equação 24, abaixo:

$$SVT = \frac{m_2 - m_3}{10} \cdot 10^6 \quad \text{Equação 24}$$

### 3.2.6. Sólidos suspensos totais

Na determinação dos sólidos suspenso totais (SST), foi usado um cadinho, onde foi colocada uma membrana de fibra de vidro e filtrada uma pequena quantidade de água destilada, até aderência da membrana ao cadinho. O conjunto de cadinho e membrana foram secos em estufa a 105±2°C por 15 minutos e na sequência levado ao forno mufla a 550±50°C por 30 minutos. O conjunto foi resfriado a dentro de um dessecador até a temperatura ambiente. O conjunto foi pesado (massa do cadinho e membrana de vidro –  $m_4$ ).

Uma alíquota da amostra foi filtrada no conjunto cadinho e membrana, utilizando um sistema de filtração a vácuo. O cadinho, após a filtração, foi levado a estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até peso constante. Após a evaporação da amostra, o cadinho foi novamente pesado (massa do cadinho com amostra filtrada e evaporada –  $m_5$ ).

O valor de sólidos suspensos totais (SST), em mg/L, é dado pela Equação 25, abaixo:

$$SST = \frac{m_4 - m_5}{10} \cdot 10^6 \quad \text{Equação 25}$$

### 3.2.7. MFI (*Modified Fouling Index*)

Para a determinação do MFI foi utilizado o um sistema que possui um tanque, válvulas, uma bomba, um manômetro e uma célula. A membrana usada foi de tamanho de poro igual  $0,45 \mu\text{m}$  e pressão de 210 kPa (30 psi). Foram medidos volumes de filtrado a cada 60 segundos de experimento.

Esses dados foram registrados, e o MFI determinado através da regressão linear dos dados obtidos de volume de permeado acumulado e tempo dividido pelo volume de permeado acumulado, de acordo com o que é mostrado na Equação 2 e Equação 3. Os dados dos primeiros 4 minutos foram desconsiderados.

$$\frac{t}{V_p} = \frac{\mu \cdot l}{2 \cdot \Delta P \cdot A^2} V_p + \frac{\mu \cdot R_m}{\Delta P \cdot A} \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{t}{V_p} = MFI \cdot V_p + C \quad \text{Equação 3}$$

### 3.2.8. SDI (*Silt Density Index*)

A determinação do SDI foi realizada usando os mesmos dados obtidos na determinação do MFI. Os dados de tempo e volume filtrado foram interpolados usando equações logarítmicas para a água do mar bruta e de segundo grau para a água microfiltrada e filtrada em filtro cartucho.

Foi estabelecido o tempo “T” com valor de 5 minutos. Os tempos “t1” e “t2” foram calculados através das equações obtidas da interpolação dos dados. A determinação do SDI foi realizada usando a Equação 1.



$$SDI = \frac{(1 - \frac{t_1}{t_2})}{T} \times 100$$

Equação 1

### 3.2.9. Cor

A aferição da cor foi realizada sempre em triplicata, utilizando 3 amostras diferentes da água a ser analisada. O equipamento usado foi um espectrofotômetro da faixa de luz visível, Hach, modelo DR-2800.

### 3.2.10. Espectrometria com UV 254 nm

A aferição da espectrometria de ultravioleta foi realizada sempre em triplicata, utilizando 3 amostras diferentes da água a ser analisada. O equipamento usado foi um espectrofotômetro, da faixa de luz ultravioleta, Shimadzu, modelo UV-1800.

## 3.3. Amostras de membrana

Foi adquirido um módulo espiral de 8" de membrana SR90-440i, fabricada pela DOW FILMTEC, número de série F6925426. Essa é a membrana mais usada nos sistemas industriais das plataformas *offshore* no Brasil. Todas as etapas foram realizadas utilizando o mesmo tipo de membrana.

A membrana SR90 é usada para remoção de sulfato da água do mar desde a década de 1990 e possui como características principais a alta rejeição aos íons sulfato, entretanto usando pressões menores que a osmose inversa. Adicionalmente, são removidas todas partículas maiores que 0,001 µm, resultando em uma água de alta qualidade, livre de sílica e bactérias. Essa membrana é formada por uma fina camada de poliamida reticulada, suportada em polisulfona microporosa (DAVIS; LOMAX; PLUMMER, 1996).

Foi feito o corte das extremidades do módulo espiral, um corte na metade do módulo e mais um longitudinal para retirar a cobertura de resina e fibra de vidro que cobriam a membrana.



Figura 32 – Exemplo do corte e abertura do módulo da membrana.

Em seguida, as várias folhas de membrana foram cortadas em pedaços menores. O armazenamento foi feito em solução aquosa de azida de sódio 0,1% m/m. A solução era periodicamente trocada a cada 3 meses para que não houvesse crescimento biológico.

### 3.4. Determinação das condições para formação da incrustação

A premissa desse estudo foi implementar, em menor escala, as mesmas condições de escoamento que a usada na planta industrial. Para tanto, foi estabelecido que o número de Reynolds serviria como parâmetro a ser ajustado.

Dessa forma, foi calculado o número de Reynolds para o primeiro elemento da planta industrial, conforme Equação 26. Em seguida, foi feito o cálculo inverso para determinar a velocidade, e consequentemente a vazão, a ser usada nesse trabalho.

$$Re = \frac{Dh \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad \text{Equação 26}$$

As informações de todas as dimensões, incluindo espessura do espaçador, foram retirados da folha de dados do módulo de membrana comercial. Com essas dimensões, foi possível calcular a área da seção transversal por onde flui a água do mar e o perímetro molhado. Dessa forma, era possível calcular o diâmetro hidráulico e o número de Reynolds, com a Equação 27.

$$Dh = \frac{4 \cdot A}{P} \quad \text{Equação 27}$$

De posse do número de Reynolds da planta industrial, foi realizado o cálculo da velocidade de escoamento e, consequentemente, da vazão de alimentação da célula de teste.

### 3.5. Testes de nanofiltração

Os testes de nanofiltração foram realizados pela permeação da água do mar pré-tratada, usando um sistema composto por célula metálica para a membrana, válvulas, bomba, inversor de frequência, tanque, manômetro e rotâmetro, conforme mostra a Figura 33.

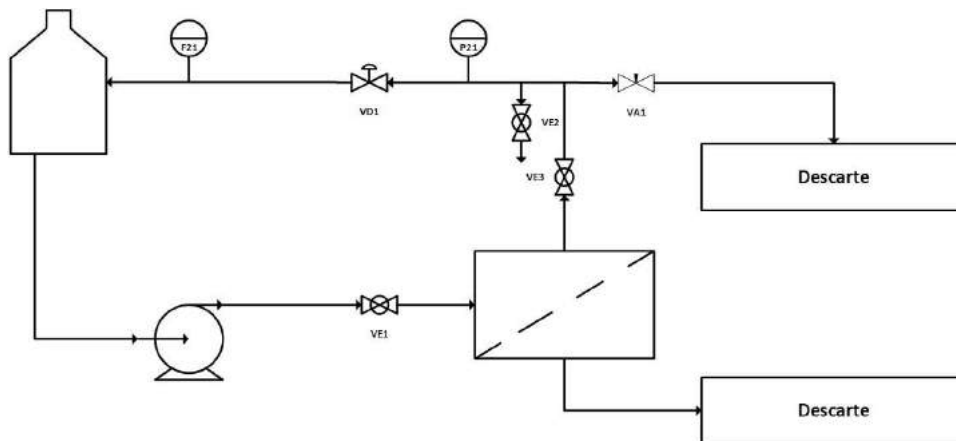


Figura 33 – Desenho esquemático do sistema usado na formação das incrustações.

A vazão foi ajustada de forma que o número de Reynolds ficasse o mais próximo possível do valor calculado para a planta industrial, com o valor de  $56 \pm 2$  L/h. Ao longo do experimento as vazões médias de descarte eram de 1,5 L/h de permeado e de rejeito, ou seja, um total de 3,0 L/h de descarte de água. Os testes foram realizados à 20 bar e temperatura ambiente.

Dentro da célula sempre foi utilizado o coletor de permeado e o espaçador, ambos retirados do módulo comercial. As dimensões e o *layout* da célula usada são mostrados na Figura 34 e Figura 35. A célula possui uma área útil de permeação de 186,0 cm<sup>2</sup>.

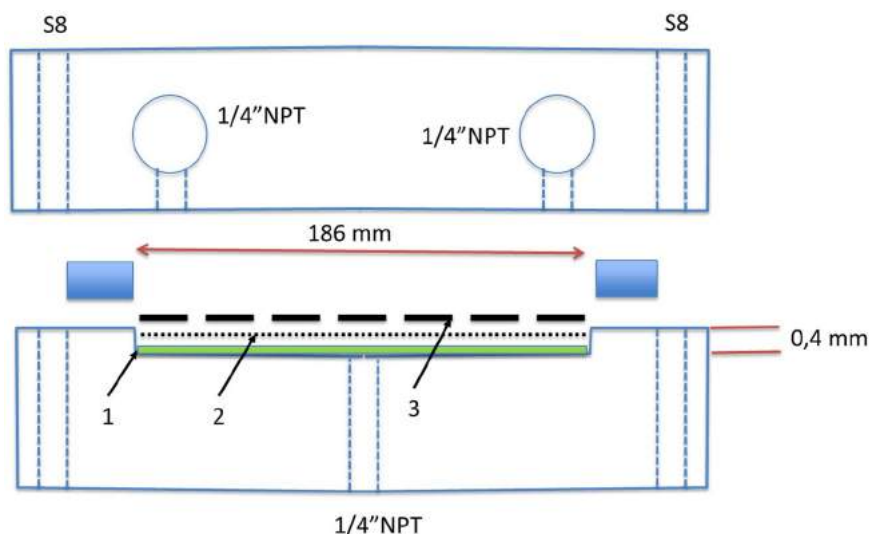


Figura 34 - Vista lateral da célula metálica onde pode ser vista a disposição do coletor de permeado (1), membrana (2) e do espaçador (3).

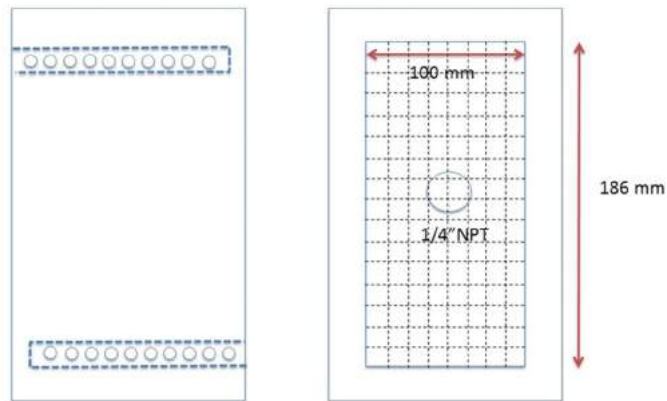


Figura 35 – Vista superior da célula metálica.

Foi realizado periodicamente o ajuste das vazões de permeado e rejeito, que eram descartados, de maneira a mantê-las iguais. Era feito também um reabastecimento de água do mar pré-tratada após 20 horas de operação ou quando o tanque se esgotava.

### 3.6. Remoção das incrustações

As amostras de membrana incrustada foram divididas em partes menores e adaptadas em uma célula menor para realização das limpezas químicas. O restante do sistema utilizado foi o mesmo da formação das incrustações, mas com a válvula de descarte de rejeito (VA1) fechada e o permeado retornando para o tanque. A Figura 36 mostra o desenho esquemático do sistema e a Figura 37 e Figura 38 mostram o desenho esquemático e dimensões da célula utilizada na limpeza química.

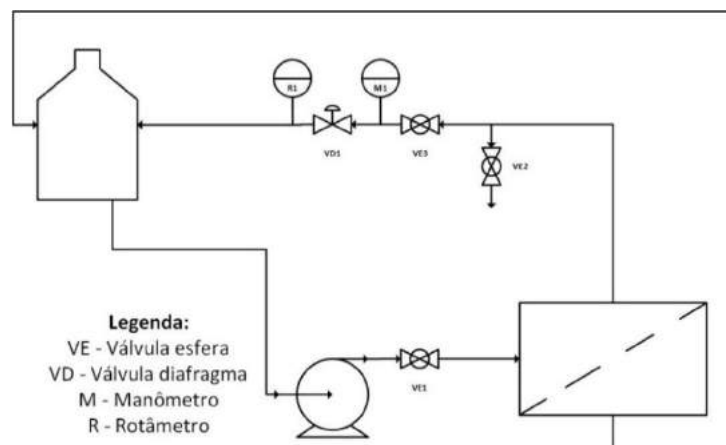


Figura 36 – Desenho esquemático do sistema de limpeza química.

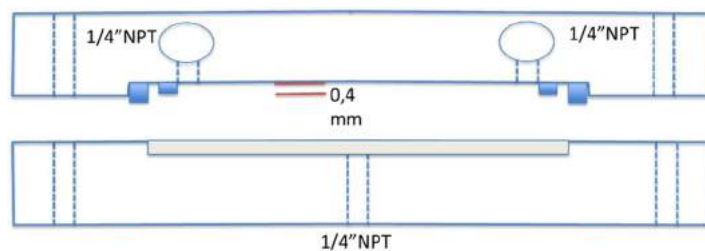


Figura 37 - Vista lateral da célula usada para a limpeza química.

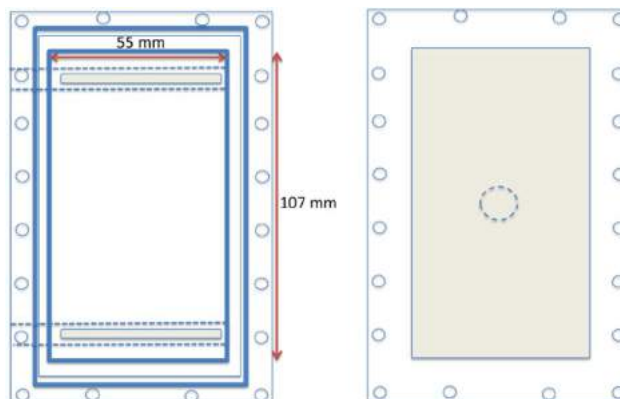


Figura 38 – Vista superior da célula usada na limpeza química.

Foram utilizados os mesmos produtos químicos comerciais que são usados industrialmente na limpeza de membranas de nanofiltração. O produto alcalino usado foi o Kleen MCT 511 e o produto ácido foi o Kleen MCT 882.

O Kleen MCT 511 é um produto de alto pH (em torno de 11,0), composto por agentes complexantes e solubilizantes, tais como: mono, di e trietanolamina, HEDTA-Na<sub>3</sub>, cloridrato de atanolamina, glicolato de sódio e dodecil difenil éter disulfonato de sódio.

O Kleen MCT 882 é um produto de baixo pH (em torno de 1,2), composto principalmente por ácido cítrico, mas também possui agentes surfactantes e complexantes.

Antes de iniciar a limpeza, o sistema era despressurizado e a água do mar era drenada. O tanque era abastecido com 6 litros de água doce microfiltrada sem cloro. Era feita a circulação dessa água a uma vazão de 24 L/h. A condutividade e pH eram acompanhados periodicamente, até atingir valor inferior a 500  $\mu$ S/cm e entre 6 – 9, respectivamente.

O sistema era novamente drenado e um volume de 4L de água doce sem cloro era abastecido. O produto químico a ser utilizado era dosado conforme a Tabela 3. O volume de água nas linhas, válvulas e equipamentos era de aproximadamente 1L e era

contabilizado para a dosagem do produto químico. A bomba era colocada em funcionamento, e a vazão ajustada em 24 L/h por 10 minutos. Dessa forma, a solução era homogeneizada.

Tabela 3 - Produtos químicos de limpeza e concentrações utilizadas.

<b>Produto</b>	<b>Concentração</b>
<b>Alcalino</b>	2% v/v ou 10<pH<11,5
<b>Ácido</b>	0,6% v/v ou 4<pH<5

O pH e condutividade eram medidos e a limpeza era iniciada circulando a solução para o tanque, com uma vazão de 46 L/h durante 2 horas. A bomba era então desligada e a solução mantida em contato com a membrana, sem fluxo, por 2 horas. Então, era novamente feita uma circulação por 2 horas, com a mesma vazão de 46 L/h.

As limpezas com produto ácido eram feitas apenas com uma etapa de recirculação por 2 horas e sem a etapa de molho. As limpezas ditas “básicas e ácidas” foram realizadas em sequência, ou seja, primeiramente realizada a limpeza com produto básico e, em seguida, a limpeza ácida.

Ao final da limpeza básica ou ácida, era feito o mesmo processo de drenagem e lavagem do sistema, até atingir condutividade inferior a 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e pH entre 6 – 9.

### **3.7. Morfologia**

Para verificar a morfologia da membrana usada nos experimentos, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI Company Quanta 200 com detector ETD e EDS da Oxford Instruments INCA PENTA FET X3.

Para avaliar a camada seletiva, é necessário descolar a mesma do suporte microporoso. Em seguida as amostras eram fraturadas em nitrogênio líquido a  $-196^{\circ}\text{C}$ , evitando a deformação durante o processo de fratura.

Além disso, foi realizado recobrimento com ouro no metalizador tipo “*sputtering*” (Quorum Q150RES), a fim de gerar uma superfície condutora de elétrons. A morfologia da superfície e seção transversal das membranas foi analisada no MEV funcionando com corrente entre 90 e 100  $\mu\text{A}$  e à alto vácuo.

### **3.8. Hidrofilicidade da superfície**

A hidrofiliçidade foi determinada através da medição do ângulo de contato da água pura MiliQ com a superfície da membrana. A medição foi feita utilizando o equipamento goniômetro OCA 15EC (Dataphysics), com o auxílio do software SCA.

Foi empregado o método da gota séssil, usando o aparato experimental composto de uma base móvel, uma microcâmera, uma micropipeta e uma fonte intensa de luz. A amostra, previamente seca, era colada na base móvel do equipamento. O foco e o grau de ampliação eram ajustados, de tal modo que o contraste da gota e do fundo estavam bem definidos.

Então, 1  $\mu\text{L}$  era dispensado na superfície da membrana, a imagem era capturada pela câmara e o programa calculava o ângulo de contato através do método de Young-Laplace.

Em cada amostra de membrana eram realizadas três medidas, em três pontos distintos da superfície da amostra.

### **3.9. Potencial zeta**

As medidas do potencial zeta das membranas foram realizadas no equipamento SurPASS (Anton Paar). O aparato instrumental possui um analisador, dois eletrodos, sistema de controle de dados e uma célula de medição.

As medidas do potencial zeta foram baseadas no fenômeno eletrocinético do potencial de escoamento (*streaming potential*), resultante do fluxo da solução eletrolítica diluída circulando por um fino canal formado por duas amostras. As amostras eram imersas em solução de KCl 0,01M por 24h. Em seguida as amostras eram montadas na célula do equipamento. A solução usada nos experimentos também era solução de KCl 0,01M.

Como a membrana está fixa durante a circulação da solução, ocorre um movimento relativo das cargas da membrana provenientes de sua camada elétrica dupla, gerando a diferença de potencial, que é detectado pelos eletrodos. A condutividade, temperatura e pH do meio são registrados simultaneamente.

O ajuste de pH foi realizado de titulação manual, pela adição de HCl 0,1M e NaOH 0,1M à solução eletrolítica. conforme varredura da faixa de pH, entre 2 e 10. As medidas representam a média de 4 pontos realizados em um mesmo experimento.

### 3.10. Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica era realizada no mesmo sistema utilizado para incrustação e remoção das incrustações, conforme Figura 39. Foi utilizada água destilada e deionizada, aplicando pressões de 5, 10, 15 e 20 bar. Após o ajuste da pressão, eram aguardados cerca de 15 minutos para a estabilização do sistema.

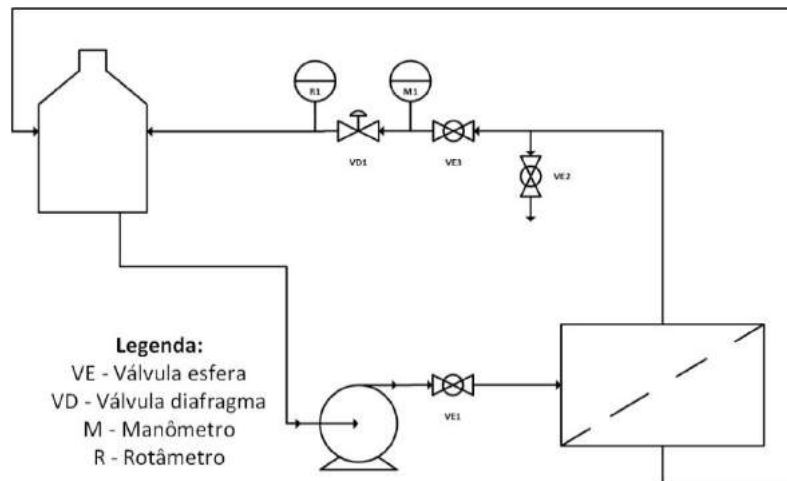


Figura 39 – Desenho esquemático do sistema de medição de permeabilidade hidráulica.

A vazão de permeado era medida com o auxílio de uma proveta graduada e cronômetro. Eram feitas, no mínimo, três medidas por pressão ajustada no sistema. Os dados eram registrados em uma planilha de cálculo e, com a área de membrana conhecida, era possível gerar um gráfico de fluxo por diferencial de pressão. Foi realizada uma regressão linear dos dados obtidos, forçando a interseção no ponto (0,0), pois quando não há diferencial de pressão não existe fluxo.





Figura 40 – Foto do sistema utilizado para a determinação da permeabilidade hidráulica: 1 – tanque; 2 – bomba; 3 – célula metálica com membrana; 4 – manômetro; 5 – válvula de ajuste e 6 – rotâmetro.

### 3.11. Rejeição salina

As amostras da alimentação e permeado foram coletadas após cerca de 15 min do início dos testes de medição de fluxo com água do mar, sempre como sistema ajustado com um diferencial de pressão em 20 bar.

As rejeições aos íons contidos na água do mar foram obtidas a partir de cromatografia iônica. O equipamento utilizado foi o Compact IC Flex 930 (Metrohm), alternando as colunas cromatográficas para detecção ora de cátions, ora de ânions. As colunas utilizadas foram a Metrosep A Supp 5 150/4.0 e a Metrosep C 6 150/4.0, ambas da Metrohm. Os resultados de rejeição foram obtidos a partir da concentração de cada íon, usando a Equação 4.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

### 3.12. Balanço de massa no sistema de formação de incrustação

No intuito de demonstrar a alteração da composição de sais no tanque de alimentação do sistema, foi realizado um balanço de massa. Os valores de concentração inicial dos íons analisados, e suas respectivas rejeições, foram estimados de acordo com os resultados de análise de cromatografia iônica feita de acordo com o

Equação 28

item 3.11. Também foi considerado que após 20 horas o tanque era abastecido novamente com 50 litros de água do mar pré-tratada novamente.

$$\frac{d(V \cdot C_A(t))}{dt} = -Q_R \cdot C_A(t) - Q_P \cdot C_P$$

$$V = V_0 - (Q_R + Q_P) \cdot t$$

Foi considerado que num intervalo pequeno de tempo a concentração da corrente que entra na célula e a que retorna para o tanque são constantes. Isso pois, o volume de solvente (água) retirados pela corrente de permeado é pequena, não alterando significativamente a composição global.

Combinando a Equação 4, Equação 29 e Equação 28 chegamos à Equação 30, abaixo:

$$\frac{1}{C_A(t)} \cdot \frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{Q_P \cdot R}{V_0 - (Q_R + Q_P) \cdot t} \quad \text{Equação 30}$$

Ao integrarmos a Equação 30, usando como condições de contorno ( $t=0$ ,  $C_A(t)=C_{A0}$ ), chegamos à Equação 31:

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp \left\{ \frac{-Q_P \cdot R}{Q_R + Q_P} \cdot \ln \left[ 1 - \left( \frac{Q_R + Q_P}{V_0} \right) \cdot t \right] \right\} \quad \text{Equação 31}$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Qualidade da água do mar coletada e após pré-tratamento

Os resultados da caracterização feita para a água do mar, antes e após os diferentes pré-tratamentos, estão reunidos na Tabela 4. Como era esperado, o pH e a condutividade não tiveram grandes variações. Entretanto, os demais parâmetros apresentaram diferenças significativas.

Tabela 4 - Resultados da caracterização da água do mar bruta e após os dois diferentes pré-tratamentos.

Parâmetro	Característica da água do mar		
	Bruta	Microfiltrada (MF)	Filtrada com filtro cartucho (FC)
<b>pH</b>	7,37	7,70	7,48
<b>Condutividade (mS/cm)</b>	45,73	46,07	45,73
<b>Sólidos totais (mg/L)</b>	38.993	28.187	29.300
<b>Sólidos fixos totais (mg/L)</b>	26.160	23.583	23.543
<b>Sólidos voláteis totais (mg/L)</b>	12.833	4.603	5.757
<b>Sólidos suspensos totais (mg/L)</b>	7.010	400	2.073
<b>Sólidos suspensos fixos (mg/L)</b>	4.487	165	1.247
<b>Sólidos suspensos voláteis (mg/L)</b>	2.523	235	827
<b>Turbidez</b>	12,80	0,02	1,24
<b>MFI (s/L<sup>2</sup>)</b>	586,6	2,1	10,2
<b>SDI - 5 (min<sup>-1</sup>)</b>	18,3	2,5	4,1
<b>Cor aparente (mg/L Pt)</b>	22,10	5,11	19,95
<b>Cor real (mg/L Pt)</b>	12,02	2,71	4,07
<b>UV 254 aparente (Abs)</b>	0,16	0,14	0,19
<b>UV 254 real (Abs)</b>	0,16	0,14	0,17

A quantidade de Sólidos Totais (ST) foi maior para a água do mar bruta que para a água que passa por algum pré-tratamento, seja ele microfiltração ou filtração convencional. A redução de sólidos totais foi de 27,7% para a água microfiltrada (MF) e de 24,9% para água filtrada em filtro cartucho, valores bem semelhantes, mas com a segunda ligeiramente com mais sólidos totais.

Se observarmos os Sólidos Fixos Totais (SFT), que está relacionado principalmente com a quantidade de substâncias inorgânicas, os valores são praticamente idênticos para a água MF e FC. Em relação à água bruta, a redução foi em torno de 10% em ambos pré-tratamentos. Isso mostra que ambos pré-tratamentos não têm muita diferença na eficiência da remoção de substâncias inorgânicas como um todo.

A principal diferença entre os pré-tratamentos está nos resultados de Sólidos Voláteis Totais (SVT), que infere principalmente o quantitativo de substâncias orgânicas. Em relação à água bruta, a diminuição é muito significativa, chegando a 64,1% na microfiltração e de 55,1% no filtro cartucho. A diferença entre a água MF e FC é basicamente na eficiência de remoção de substâncias orgânicas, confirmado pelos valores de SVT ligeiramente maiores para a água de FC.

Se avaliarmos os teores de sólidos suspensos percebemos que o principal ganho dos pré-tratamentos está na remoção de sólidos suspensos, principalmente os fixos (SSF) que representam areia, argilas e coloides inorgânicos. A microfiltração teve uma eficiência de remoção em torno de 96,3% e a filtração convencional de 72,2%. A MF ainda mostrou uma melhor eficiência que a FC na remoção de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), que representa principalmente a fração de matéria orgânica na água do mar.

Os dados de turbidez, MFI e SDI confirmam a melhora significativa da qualidade da água após o pré-tratamento. Em ambos casos a água estava abaixo dos limites de SDI estabelecidos pelo fabricante da membrana SR90 (SDI menor que 5). Nas URS de plataformas *offshore* o SDI é o principal parâmetro de qualidade acompanhado, sendo realizado duas vezes por dia.

A principal melhoria foi no que diz respeito a remoção de sólidos suspensos. A remoção destes é o que mais influencia nos parâmetros mencionados. O destaque na eficiência, mais uma vez, é para a MF. Esse pré-tratamento conseguiu levar os parâmetros a níveis baixíssimos, demonstrando uma qualidade de água muito superior a bruta e a do FC.

Os resultados de cor aparente mostra que, apesar de ambos pré-tratamentos aumentarem a qualidade da água, a MF é muito mais eficiente. A FC não conseguiu reduzir muito a cor aparente, provavelmente material suspenso finamente disperso são retiradas na MF, mas continuam presentes após a FC, que leva a grande diferença nesse parâmetro. Quando a análise é de cor real, a diferença entre cor real e aparente diminuiu, corroborando com a suposição de materiais finamente divididos retirados na MF, mas que passam pela FC.

A absorvância com UV na faixa de 254 nm não se alterou muito para os três tipos de água, embora tenha reduzido após a MF. Em vista disso, a quantidade de substância

orgânicas dissolvidas, principalmente húmica, não foi muito alterada. O que vale chamar atenção nesse parâmetro é que após a FC o UV254 tenha aumentado. Isso pode ter ocorrido devido ao acúmulo de matéria orgânica de filtrações anteriores, que foram arrastados ou dissolvidos pela água do mar quando passou pelo filtro.

#### 4.2. Caracterização da membrana virgem

A membrana de modelo SR90 foi caracterizada conforme descrito nos itens 3.7 ao 3.11. Para questões de referência e comparação, foram levantados resultados da caracterização da superfície de membranas de nanofiltração de modelos similares.



Figura 41 - Foto da membrana SR90 nova na célula de teste.

Na fotomicrografia da superfície da membrana SR90, Figura 42, não foi possível observar claramente poros, indicando que esse modelo possui poros na escala de nanômetros.

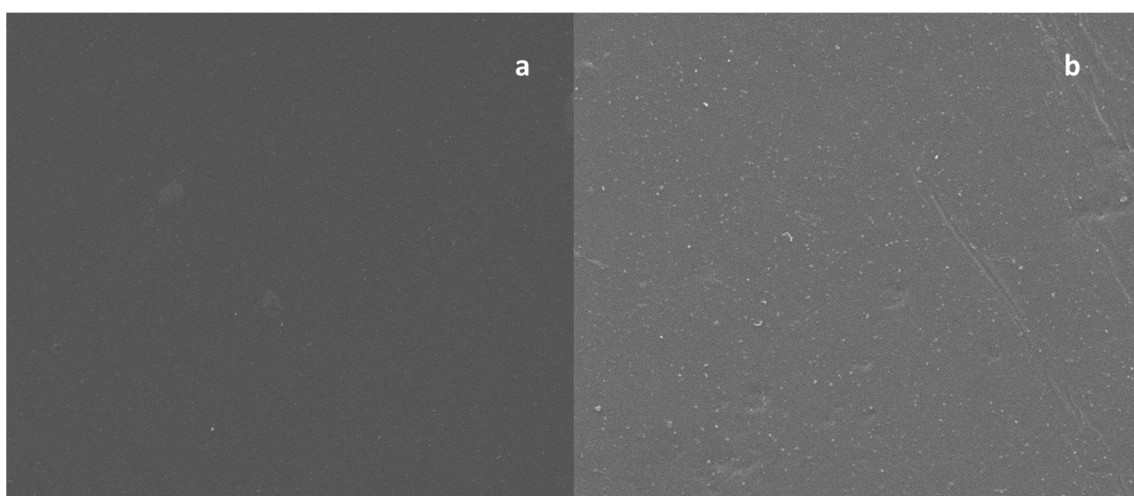


Figura 42 - Microscopia eletrônica da superfície da membrana SR90 nova (a - magnitude 5.000 e b - magnitude 10.000).

Além disso, pode-se observar, pela microscopia da seção transversal (Figura 43), que a membrana é do tipo anisotrópica. Isso quer dizer que possui uma superfície com poros na faixa de nanômetros, seguida por uma camada com maior porosidade.

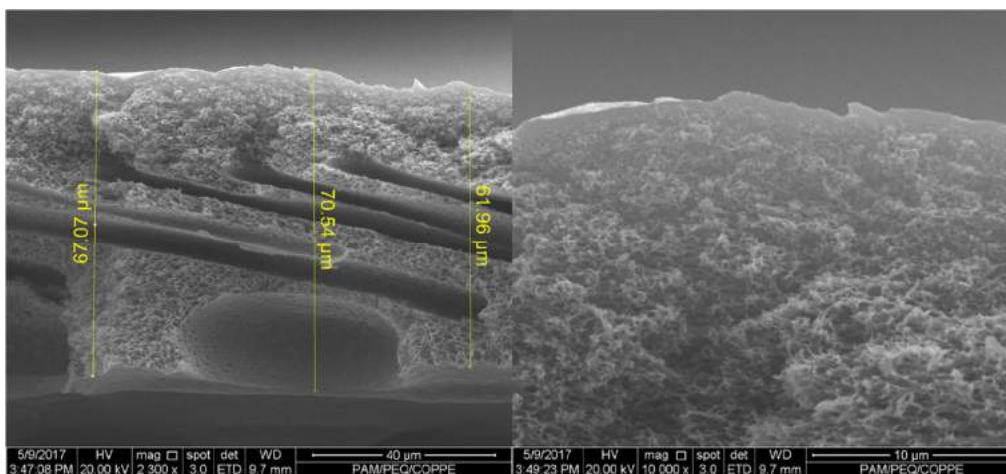


Figura 43 - Microscopia eletrônica da seção transversal da membrana SR90 nova.

Para avaliar a hidrofiliicidade, determinou-se o ângulo de contato com água e os resultados são mostrados na Tabela 5. Pode-se perceber que o modelo usado na remoção de sulfato (SR90) é uma das mais hidrofílicas. Em comparação com os modelos levantados, sendo menos hidrofílica apenas que os modelos TFC-SR100 e NF270. Pode-se notar ainda que há membranas de mesmo modelo que possuem resultados diferentes, o que pode ser devido à diferença de equipamentos ou acondicionamento da membrana antes do experimento.

Tabela 5 - Dados da literatura e deste trabalho para ângulo de contato com água de várias membranas de NF.

Referência	Modelo de membrana	Ângulo de contato
(NICOLINI, 2017)	NF90	43,2
	NPO10	65,9
	NPO30	62,5
(SIMON <i>et al.</i> , 2013)	NF90	63,0
	TFC-SR100	31,0
	NF270	30,0
(AL-AMOUDI <i>et al.</i> , 2008)	DK	45,1
	HL	56,7
	DL	51,0
(VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001)	NF270	51,7
	HL	51,9
(YOON <i>et al.</i> , 2009)	ESNA	57,0
	MX07	45,0

<b>Este trabalho</b>	SR90 (nova)	34,2 ± 0,8
----------------------	-------------	------------

O potencial zeta mostrou também uma característica particular da SR90. Esse modelo possui uma superfície muito carregada negativamente, que fica comprovado quando comparamos com outras membranas em um pH próximo (Tabela 6). O grande carregamento da superfície contribui para a hidrofiliicidade da superfície, confirmando o resultado de ângulo de contato obtido.

Tabela 6 - Dados da literatura para potencial zeta de várias membranas de NF e em quais condições foram medidas.

Referência	Modelo de membrana	Potencial zeta (mV)	pH	Solução do teste
(NICOLINI, 2017)	NF90	-15,0	6,7	0,01M de KCl
	NPO10	-9,0	6,8	
	NPO30	-17,0	6,6	
(SIMON <i>et al.</i> , 2013)	NF90	-15,0	6,0	0,001M de KCl
	TFC-SR100	-13,0	6,9	
	NF270	-14,0	6,3	
(VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001)	NF270	-25,0	6,8	0,01M de NaCl
	HL	-18,0	6,8	
(YOON <i>et al.</i> , 2009)	ESNA	-9,0	6,0	30mS/m com KCl
	MX07	-33,0	6,0	
<b>Este trabalho</b>	SR90 (nova)	-34,1	6,8	0,01M de KCl

A SR90 possui como característica hidrofiliicidade e carregamento de superfície elevados. Essas características contribuem para a função principal da membrana, que é a rejeição de sulfato. O sulfato é também carregado negativamente e, por isso, é repellido pela superfície também negativa da SR90, ou seja, a alta rejeição ao sulfato está mais intimamente ligada ao carregamento da superfície do que ao tamanho do poro.

A avaliação do potencial zeta da membrana SR90 para a faixa de pH de 2,0 a 10,0, mostrou que a membrana possui uma superfície carregada negativamente em toda a faixa, como observa-se na Figura 44.

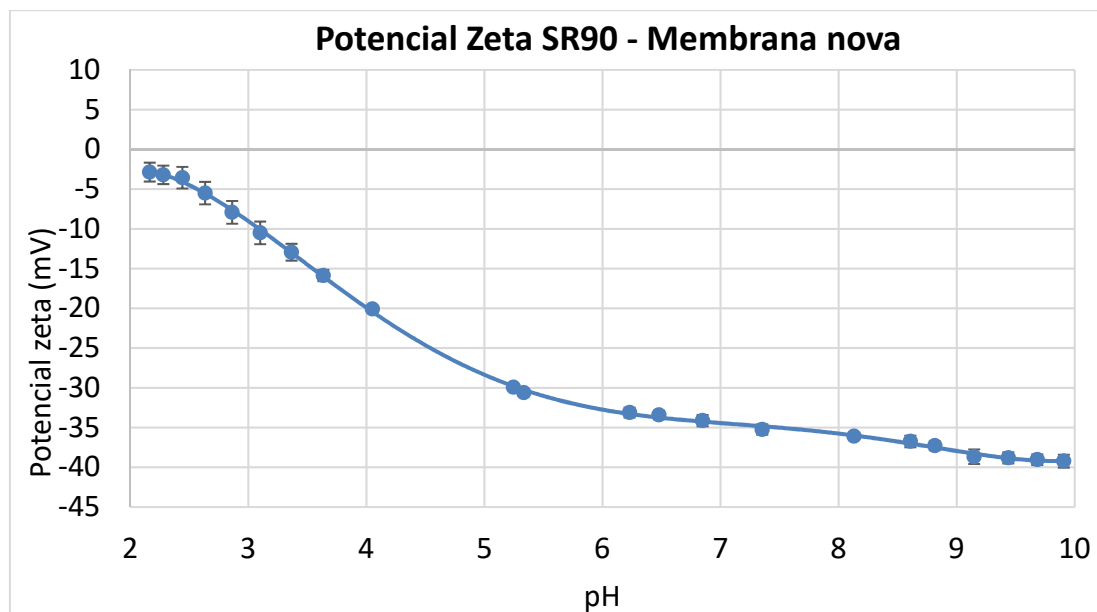


Figura 44 – Gráfico com os resultados de medição de potencial zeta da membrana SR90.

A análise dos resultados de permeabilidade hidráulica levantados da literatura, mostra que há uma faixa grande de variação. Isso acontece porque o fluxo de solvente puro, no caso a água, depende da afinidade da membrana-solvente (influenciado pelas cargas superficiais e hidrofiliicidade da camada seletiva), da porosidade, da distribuição do tamanho de poros, da espessura da camada seletiva e da resistência imposta pelo suporte.

Pela comparação dos valores da Tabela 7, pode-se ver que a SR90 fica em um patamar superior em relação a permeabilidade hidráulica, pois há apenas 3 modelos com valores maiores. Ainda assim, vemos que a maioria das demais membranas possuem permeabilidade hidráulica inferior que a SR90.

Tabela 7 - Dados da literatura para permeabilidade hidráulica de várias membranas de NF.

Referência	Modelo de membrana	Permeabilidade hidráulica (L.m-2.h-1.bar-1)
(NICOLINI, 2017)	NF90	4,7
	NPO10	5,5
	NPO30	1,5
(SIMON <i>et al.</i> , 2013)	NF90	6,3
	TFC-SR100	5,7
	NF270	11,1
(AL-AMOUDI <i>et al.</i> , 2008)	DK	2,6
	HL	16,3
	DL	5,0



(VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001)	NF270 HL	4,0 11,0
(YOON <i>et al.</i> , 2009)	ESNA MX07	43,8 19,6
<b>Este trabalho</b>	SR90 (nova)	12,7

A Figura 45 mostra os valores de fluxo de água pura com a variação do diferencial de pressão medido para a SR90 e a reta da regressão linear, pela qual foi possível calcular a permeabilidade hidráulica da membrana nova.

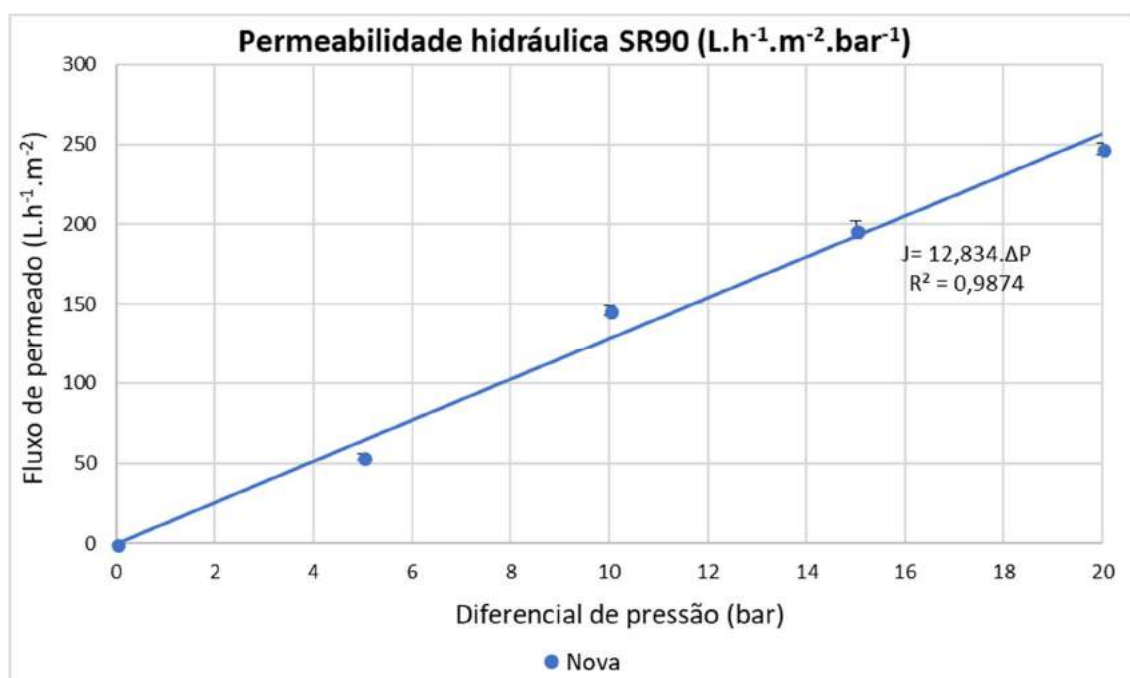


Figura 45 - Gráfico contendo os dados usados para calcular a permeabilidade hidráulica para a membrana SR90 nova (virgem).

A análise da eficiência da rejeição de sais da membrana SR90 pode ser realizada com os resultados apresentados na Tabela 8, ratificando a hipótese de que a seletividade está relacionada principalmente ao alto carregamento negativo da membrana e ao impedimento estérico, levando a alta rejeição de sulfato. Portanto, além do sulfato, os íons de maior tamanho e de carga negativa são preferencialmente rejeitados, como por exemplo nitrato. Entretanto, é mantido o alto fluxo de permeado devido a sua elevada hidrofiliabilidade.

Tabela 8 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para cada íons presentes na água do mar, usando a membrana SR90.

Íons	Concentração do permeado (mg/L)	Concentração da alimentação (mg/L)	Rejeição (%)
------	---------------------------------	------------------------------------	--------------

<b>Na<sup>+</sup></b>	5075	6841	25,8%
<b>K<sup>+</sup></b>	354	449	21,2%
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	22	45	89,8%
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	20	343	94,2%
<b>Cl<sup>-</sup></b>	7859	12426	36,8%
<b>Br<sup>-</sup></b>	403	411	1,9%
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	5	1842	99,7%
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	3	76	96,1%

### 4.3. Caracterização da membrana incrustada

As condições experimentais usadas para a etapa de nanofiltração estão descritas no item 3.4, são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições experimentais para a avaliação da formação de incrustação na membrana SR90 instalada na célula de teste.

<b>Dados e resultados calculados</b>	<b>Valores</b>
<b>Membrana da planta industrial</b>	
<b>Área do módulo</b>	40,9 m <sup>2</sup>
<b>Comprimento do módulo</b>	1,016 m
<b>Largura do módulo</b>	20,128 m
<b>Área da seção transversal membrana</b>	0,01432 m <sup>2</sup>
<b>Vazão de alimentação membrana</b>	11,77 m <sup>3</sup> /h
<b>Velocidade na membrana</b>	0,228 m/s
<b>Diâmetro hidráulico na membrana</b>	0,001422 m
<b>Densidade da água do mar (25°C e 35g/kg)</b>	1023,6 kg/m <sup>3</sup>
<b>Viscosidade da água do mar (25°C e 35g/kg)</b>	0,000959 kg/(m.s)
<b>Reynolds na planta industrial</b>	347
<b>Célula de testes</b>	
<b>Área da seção transversal</b>	0,0000711 m <sup>2</sup>
<b>Diâmetro hidráulico na célula</b>	0,001412 m
<b>Velocidade na célula</b>	0,230 m/s
<b>Vazão de célula</b>	58,9 L/h

Conforme determinado os dados apresentados, para manter as condições de escoamento na célula similares à planta industrial, foi necessário manter a vazão de alimentação em torno de 58,9 L/h. A vazão de permeado, durante os testes de nanofiltração, em média, foi de 1,5 L/h e a vazão de descarte do retido era mantida equivalente à de permeado. A vazão total de retido foi de  $56 \pm 2$  L/h. As membranas incrustadas, conforme o item 3.5, foram caracterizadas da mesma forma que a membrana nova.

Na Figura 46 pode-se observar uma fotomicrografia da membrana incrustada com água do mar microfiltrada. A fotomicrografia mostra deposição, praticamente ausência de formação de cristais e poucos sinais de microrganismos.

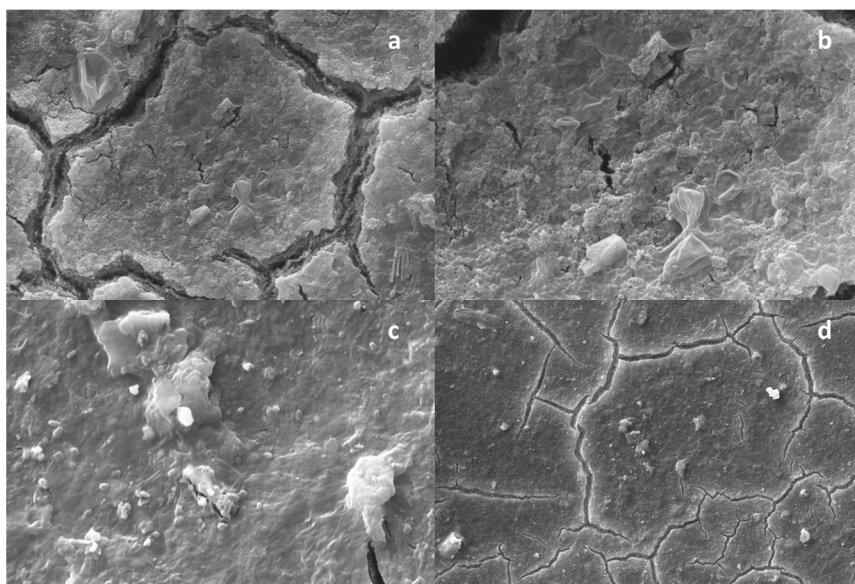


Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura para a membrana incrustada com água microfiltrada (a - magnitude 5.000; b - magnitude 10.000; c - magnitude 5.000 e d - magnitude 1.000)

Na Figura 47, foto da mesma membrana, pode ser visto ainda que a incrustação se deu de maneira homogênea e bem distribuída, exceto das regiões de entrada e saída de fluido, pois a turbulência é mais alta e desfavorece deposições.



Figura 47 - Foto da membrana incrustada com água microfiltrada.

A membrana também foi analisada por espectroscopia de Raio-X por dispersão de energia (EDS), que consegue caracterizar a presença dos elementos químicos. Os resultados são apresentados na Tabela 10, e mostram a presença majoritária de ferro (Fe) e enxofre (S), seguidos por percentuais de alumínio (Al), silício (Si) e cálcio (Ca).

A presença de ferro pode ser resultado, principalmente, de produtos de corrosão dos sistemas experimentais de nanofiltração e microfiltração. O ferro proveniente de

corrosão pode ter formado hidróxido de ferro ou óxido de ferro. Devido a presença de sulfato, há a possibilidade também de deposição de sulfato de ferro.

Como a técnica de EDS penetra por alguns micrômetros a superfície analisada (GORZALSKI; DONLEY; CORONELL, 2016), e o enxofre está presente na matriz polimérica da membrana, ele é o elemento que apresenta os maiores percentuais. Além disso, o enxofre também está presente no sulfato da água do mar e em algumas substâncias orgânicas (principalmente proteicas).

A sílica e o alumínio estão presentes em sólidos suspensos e coloides, que acabam se depositando na superfície. Na água do mar coletada em alto mar não é usual a presença dessas substâncias e elementos. Mas, como a coleta foi feita na costa da baía, era esperada a presença de substâncias dessa natureza.

A presença de cálcio atrelada a presença de enxofre mostra que realmente houve a deposição de substância inorgânica, no caso, sulfato de cálcio.

Tabela 10 - Resultados de análise de EDS para a membrana incrustada com água microfiltrada.

<b>Elemento</b>	<b>Intensidade (c/s)</b>	<b>Percentual molar (%)</b>
<b>Al</b>	17,83	3,9
<b>Si</b>	31,85	5,5
<b>S</b>	340,77	49,9
<b>Fe</b>	184,52	35,8
<b>Ca</b>	35,50	5,0

Já na membrana incrustada usando como pré-tratamento a filtração convencional, Figura 48, é visto uma maior presença de material menos cristalino, aparentemente uma deposição mais orgânica.

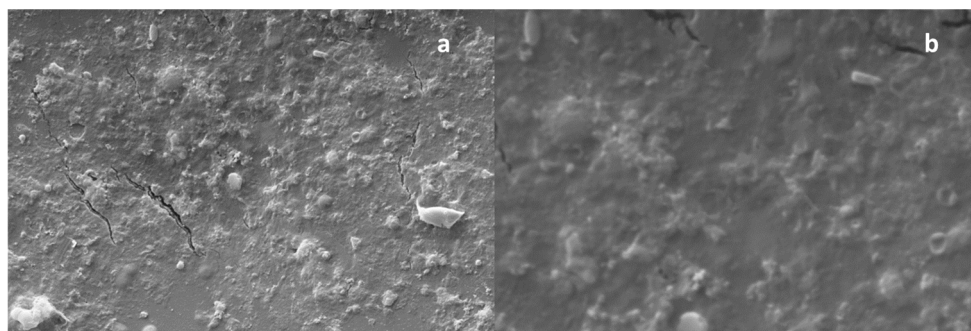


Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura para a membrana incrustada com água de filtração convencional (a - magnitude 5.000 e b - magnitude 10.000)

A, Figura 49 mostra outro cupom de membrana de nanofiltração SR90 quando pré-tratamento usado foi a filtração convencional. Pode-se observar que a deposição também foi homogênea e há uma descontinuidade nas regiões de entrada e saída.



Figura 49 - Foto da membrana incrustada com água de filtração convencional.

A análise de EDS para essa membrana, diferente da membrana incrustada com água microfiltrada, não há grande presença de ferro (Fe). Contudo, o elemento com o maior percentual identificado foi novamente o enxofre (S), fruto novamente da presença na matriz polimérica da membrana. O enxofre também pode estar presente como sulfato, que possa ter se depositado ou originado de substâncias orgânicas.

O alumínio (Al) e o silício (Si), novamente estão presentes pelo fato da coleta ter sido realizada próxima a costa, onde é esperada a presença desses elementos em forma coloidal ou sólidos em suspensão.

Tabela 11 - Resultados de análise de EDS para a membrana incrustada com água microfiltrada.

<b>Elemento</b>	<b>Intensidade (c/s)</b>	<b>Percentual molar (%)</b>
<b>Al</b>	17,83	3,0
<b>Si</b>	25,07	3,5
<b>S</b>	489,21	88,3
<b>Fe</b>	26,52	5,2

A comparação dos resultados de ângulo de contato da membrana nova com as duas membranas incrustadas, Tabela 12, indica que houve uma diminuição severa da hidrofobicidade da superfície. Esse aumento do valor de ângulo de contato é ainda mais acentuado na membrana incrustada com água de filtração convencional, corroborando a hipótese de que há mais deposições orgânicas que na água microfiltrada.

Tabela 12 - Dados de ângulo de contato medido nas membranas nova, incrustada usando os diferentes pré-tratamentos.

Membrana	Média (°)	Desvio Padrão (°)
Nova	34,2	0,8
Incrustada MF	69,7	0,7
Incrustada FC	92,2	1,9

Adicionalmente, os resultados de potencial zeta da Figura 50 confirmam que a superfície da membrana sofreu modificações, ficando menos carregada em relação a membrana nova, o que diminui sua hidrofilicidade.

Além disso, ainda é confirmado que a incrustação usando o filtro cartucho é o que mais diminui as cargas superficiais da membrana. A deposição de matéria orgânica e de sólidos suspensos podem ter o efeito de blindar as cargas superficiais. Ainda assim, presença de coloides e substâncias inorgânicas podem também neutralizar as cargas. Isso explicaria essa diminuição do potencial zeta, e ainda o efeito mais severo quando usada a filtração convencional, já que possui mais componentes orgânicos e sólidos em suspensão.

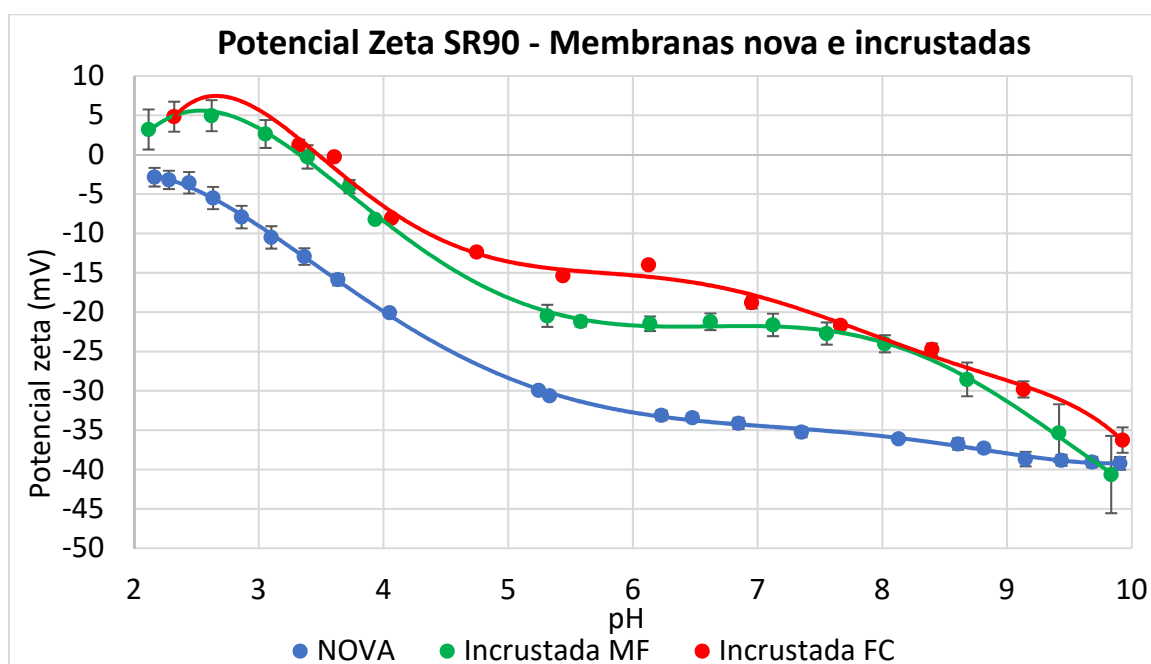


Figura 50 - Potencial zeta medido para a membrana nova e incrustada com diferentes pré-tratamentos.

Todos os efeitos mencionados também impactaram diretamente nos resultados de permeabilidade hidráulica. A permeabilidade diminuiu consideravelmente em ambas membranas incrustadas, conforme resultados apresentados na Tabela 13. Entretanto, novamente, os efeitos foram mais impactantes quando usada a filtração convencional.

Tabela 13 - Permeabilidade hidráulica calculada para a membrana nova e para membrana incrustada com diferentes pré-tratamentos.

Membrana	Permeabilidade hidráulica (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Equação da reta	R <sup>2</sup> (-)
Nova	12,834	J=12,834.ΔP	0,987
Incrustada MF	5,278	J=5,278.ΔP	0,991
Incrustada FC	4,611	J=4,611.ΔP	0,989

A diminuição da permeabilidade hidráulica está ligada justamente a diminuição da hidroflicidade da superfície da membrana. Além disso, há obstrução dos poros, diminuição da área de transferência de massa e maior resistência à transferência de massa, ocasionadas pela incrustação. Esses mesmos efeitos foram reportados por outros autores,

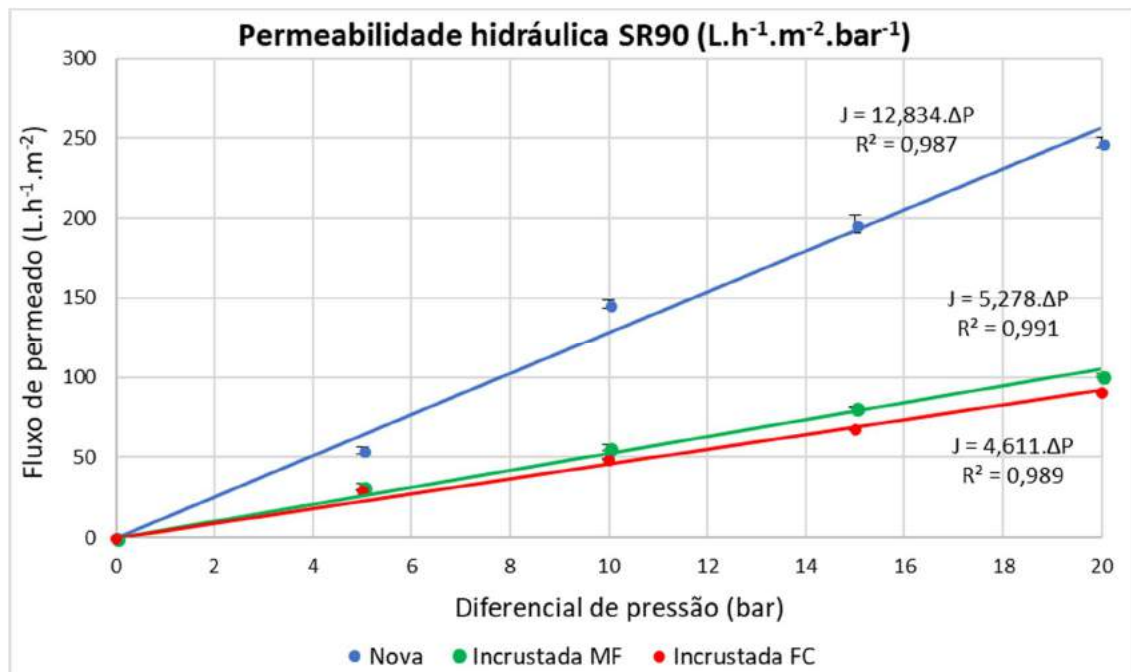


Figura 51 - Gráfico com os dados usados para calcular a permeabilidade hidráulica na membrana nova e incrustada com diferentes pré-tratamentos.

Pela comparação da rejeição da membrana nova (Tabela 8) com os resultados de rejeição da membrana incrustada com água microfiltrada (Tabela 14), pode-se perceber que no geral as rejeições diminuíram.

Diversos outros autores reportaram a diminuição do fluxo de permeado e aumento da rejeição (AL-AMOUDI *et al.*, 2007; SIMON; PRICE; NGHIEM, 2013a), principalmente devido a maior resistência ao transporte, gerado pela incrustação, e pela deposição na superfície da membrana, diminuindo a passagem de soluto para o lado do permeado.

Para o sulfato a rejeição diminuiu consideravelmente. Levando em conta que o principal objetivo do processo usando a SR90 é a remoção do sulfato e que os limites para injeção da água do mar em reservatórios variam de 50 a 120 mg/L, o teor atingido estaria acima ou próximo ao limite. Os limites de sulfato variam conforme a natureza de cada reservatório. Esse aumento de sulfato no permeado está relacionado a incrustação de sulfato de cálcio na membrana, que leva aumento da concentração de sulfato na superfície da membrana, intensificando o fluxo desse íon para o permeado.

A exceção seria para o brometo, para o qual observa-se um aumento de rejeição, entretanto, com uma diminuição de sua concentração na alimentação. Essa variação significativa na concentração de brometo e em sua rejeição está ligada a dois fatores: a variação da composição da água do mar no ponto de coleta e no efeito de eletroneutralidade.

Tabela 14 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para íons presentes na água do mar usando a membrana incrustada com água microfiltrada e filtração convencional.

<b>Íons</b>	<b>Nova</b>	<b>Incrustada MF</b>	<b>Incrustada FC</b>
	<b>R (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>R (%)</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	25,8%	21,8%	34,7%
<b>K<sup>+</sup></b>	21,2%	12,2%	15,4%
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	89,8%	78,9%	82,8%
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	94,2%	37,1%	77,5%
<b>Cl<sup>-</sup></b>	36,8%	32,9%	29,7%
<b>Br<sup>-</sup></b>	1,9%	64,9%	46,5%
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	99,7%	96,5%	94,6%
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	96,1%	93,1%	98,4%

Se a comparação da rejeição for feita entre a membrana nova e a membrana incrustada com água de filtração convencional, pode-se ver que houve uma diminuição das rejeições também. Entretanto, houve um aumento para brometo, que ficou bem similar à da membrana microfiltrada, e para o sódio. Para o sódio, a principal justificativa é a membrana incrustada com água do filtro cartucho ter menor densidade de cargas negativas em sua superfície, o que favorece a rejeição do sódio.

A formação das incrustações gera uma maior resistência ao escoamento do solvente através da membrana, diminuindo seu fluxo. Além disso, devido ao efeito de



polarização da concentração ocorre um maior fluxo dos solutos e de substâncias depositadas na superfície. Esse efeito acaba se traduzindo na diminuição da rejeição.

Para sulfato, principal objetivo de remoção, a rejeição diminuiu consideravelmente também, mas ficou em patamar melhor que ao da membrana incrustada com água microfiltrada.

#### 4.4. Caracterização da membrana após limpezas

As membranas incrustadas foram divididas e submetidas a procedimentos CIP diferentes: alcalinos ou alcalino e ácido. Em seguida, as membranas foram analisadas da mesma forma que a membrana nova.

A Figura 52 mostra várias microscopias da membrana incrustada com água microfiltrada após o CIP alcalino. Pode ser notado que a camada de incrustação foi removida quase totalmente, mas em alguns pontos ainda há resíduos de incrustação.

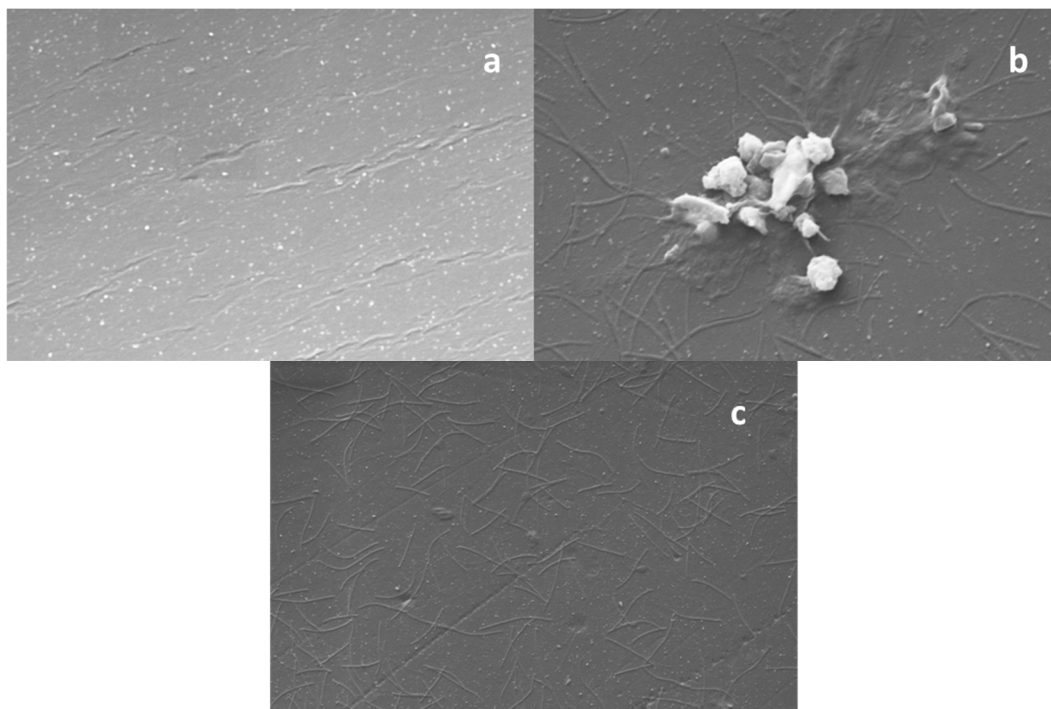


Figura 52 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino, incrustada com água do mar microfiltrada (a – magnitude 10.000, b – magnitude 10.000 de uma área com resquícios de incrustação e c – magnitude 5.000).

Para a membrana incrustada com água microfiltrada após CIP alcalino e ácido, pode-se reparar na Figura 53 que há uma limpeza menos efetiva que com apenas limpeza alcalina. Adicionalmente, ainda há a presença acentuada de incrustação cristalina na superfície da membrana.

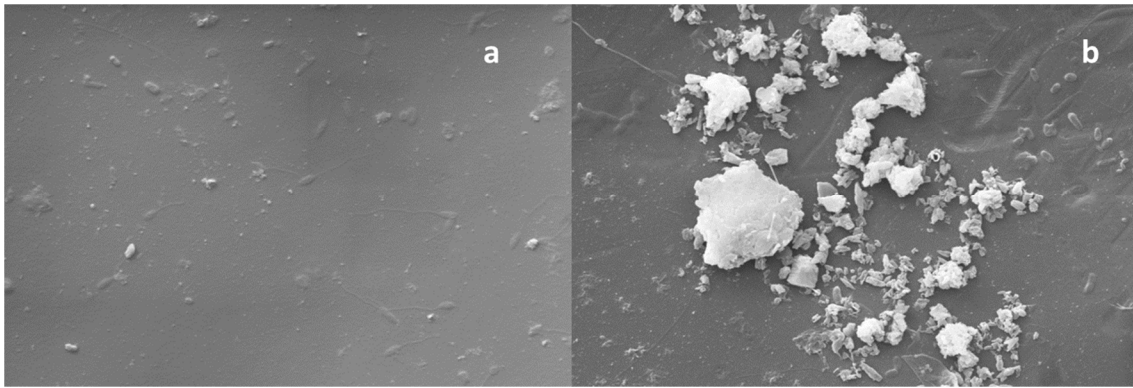


Figura 53 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino e ácido, incrustada com água do mar microfiltrada (a – magnitude 5.000 de uma área sem incrustação, b – magnitude 5.000 da área com resquícios de incrustação).

Ao analisar as microscopias das membranas incrustadas com água de filtração convencional, Figura 54 e Figura 55, é visto um resultado inverso.

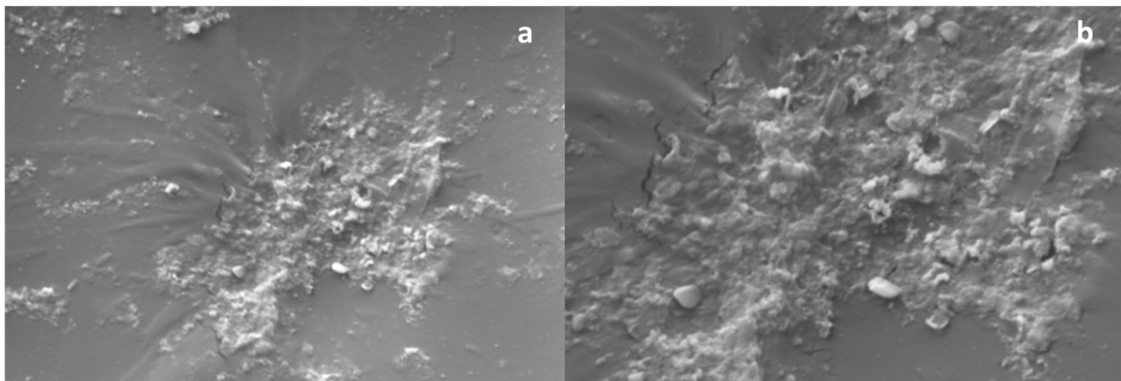


Figura 54 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino, incrustada com água do mar de filtração convencional (a – magnitude 5.000, b – magnitude 10.000 da mesma área).

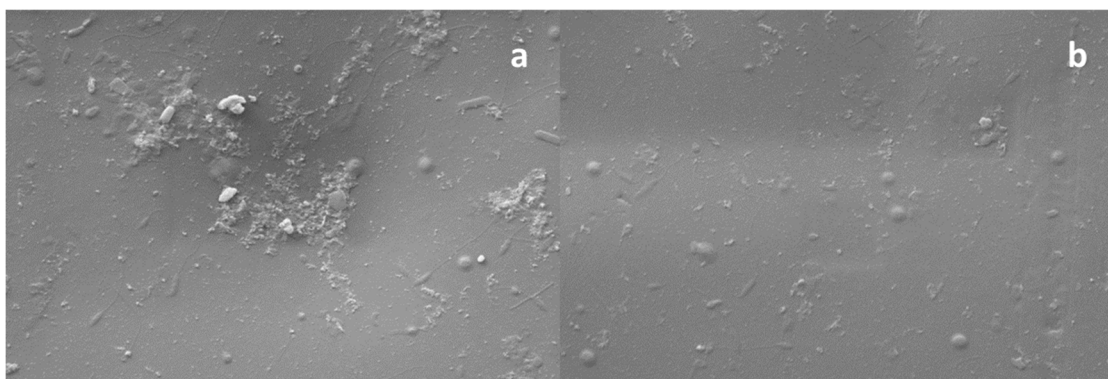


Figura 55 - Microscopia da membrana limpa com CIP alcalino e ácido, incrustada com água do mar de filtração convencional (a – magnitude 5.000 de uma área com resquícios de incrustação, b – magnitude 5.000 uma área sem incrustações).

Enquanto a membrana submetida a CIP alcalino apresenta considerável presença de incrustações, a membrana após CIP alcalino e ácido apresentou menor presença de incrustação. Embora em ambas existam clara melhoria e diminuição da camada de

incrustante, o CIP alcalino e ácido pareceu remover uma quantidade maior de material depositado. Mesmo assim, em ambos procedimentos, observa-se na superfície maior quantidade de resíduos, quando comparado com as membranas utilizadas após a microfiltração e submetidas ao mesmo procedimento de limpeza.

A análise dos resultados de ângulo de contato para as membranas após as limpezas, conforme Figura 56, indica duas comparações: uma em relação a membrana nova e outra em relação a respectiva membrana incrustada que foi submetida ao CIP.

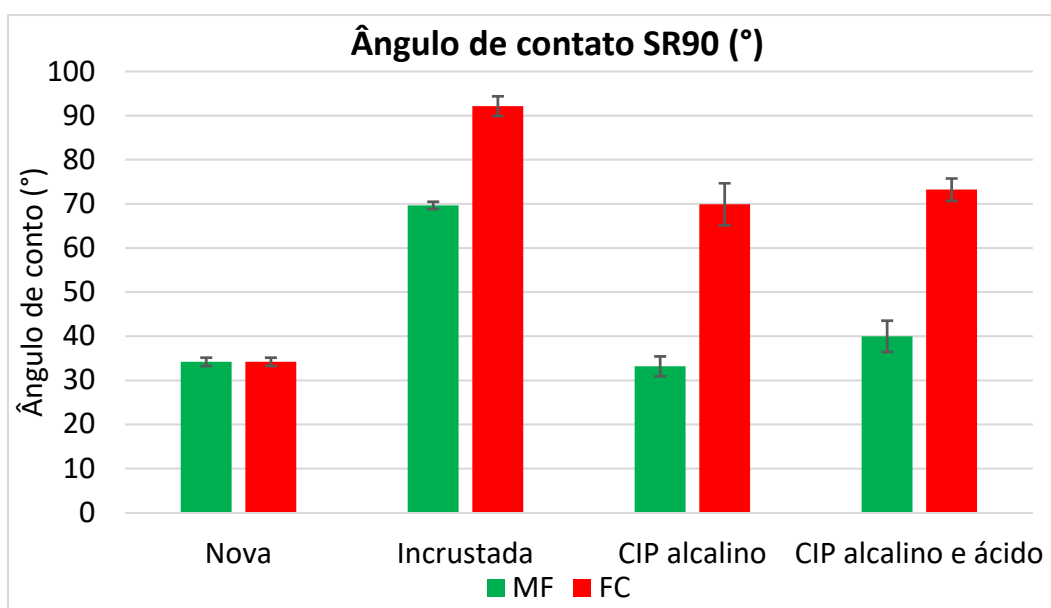


Figura 56 - Ângulo de contato medido para as membranas nova, incrustadas e após limpezas.

Comparando os valores da membrana incrustada aos valores após as limpezas, é notada uma recuperação maior da hidrofiliabilidade nas limpezas alcalinas que nas limpezas combinadas.

A menor hidrofiliabilidade nas membranas submetidas ao CIP alcalino e ácido pode estar relacionada a menor densidade de carga da superfície, já que a exposição da membrana a um produto ácido pode neutralizar as cargas negativas da superfície.

Em relação à membrana nova, sobressai o pré-tratamento com microfiltração, que após a utilização do CIP alcalino, quanto ao CIP alcalino e ácido, readquiriu as características próximas aos originais da membrana. Vale destacar o CIP alcalino, que retornou aos valores originais de ângulo de contato.

A menor hidrofiliabilidade das membranas submetidas à incrustação com água de filtração convencional está ligada principalmente à deposição matéria orgânica, que

possui característica hidrofóbica/apolar (KOO *et al.*, 2016; LI, Q.; ELIMELECH, 2004; ZHAO, D.; YU, 2014).

Os resultados de potencial zeta, registrados na Figura 57, confirmam que a densidade de carga da membrana nova é similar ao da membrana incrustada com água microfiltrada após CIP alcalino. Este resultado corrobora com as observações sobre os resultados do ângulo de contato, confirmando a maior hidrofobicidade após o procedimento de limpeza. Além disso, mostra também um efeito peculiar para a limpeza alcalina e ácida. Para esse CIP, a membrana apresentou valores de potencial zeta maiores que o da membrana virgem, mesmo passando por uma solução alcalina no processo. Resultado similar foi reportado por AL-AMOUDI *et al.*, 2007, onde membranas dos modelos HL e DL virgens foram submetidas a CIP com hidróxido de sódio seguido por ácido clorídrico e tiveram potencial zeta maior que as medidas originais. Provavelmente grupos orgânicos da camada seletiva de poliamida sofreram rearranjo durante a limpeza alcalina. Aliado a isso, a exposição da membrana a uma solução ácida, levando à intensa protonação da superfície da membrana, promoveu um aumento do potencial zeta quando a membrana foi exposta ao pH normal de teste. Ou seja, os grupos funcionais foram protonados, mas devido ao seu rearranjo não puderam ser novamente desprotonados (ZHAO, D.; YU, 2014).

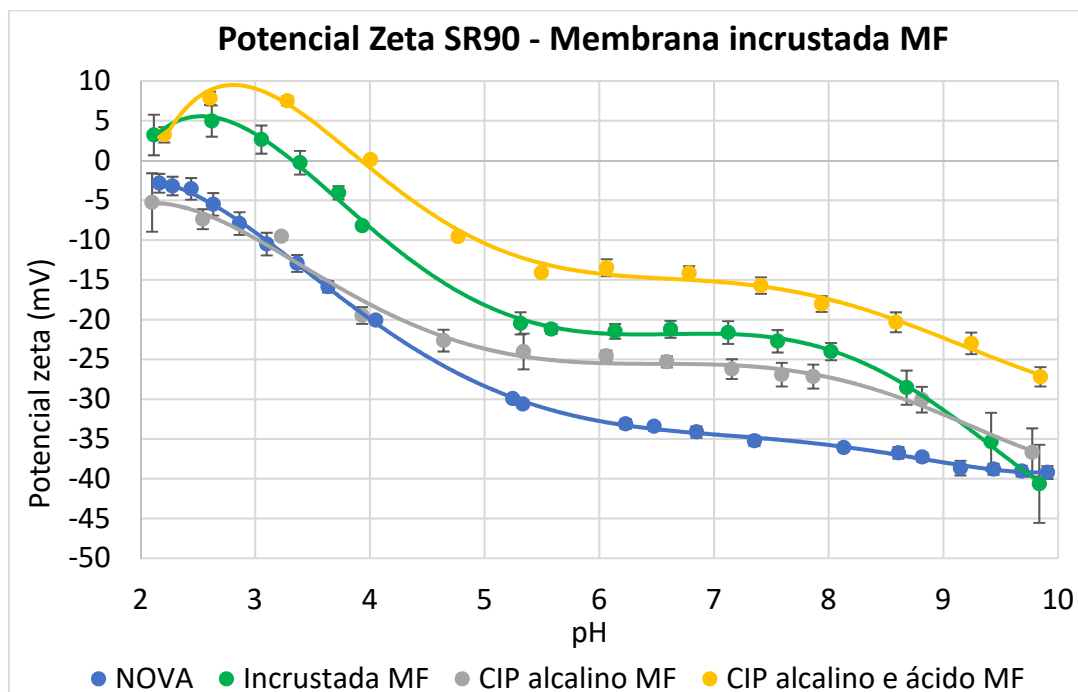


Figura 57 - Curvas de medição de potencial zeta para a membrana nova, incrustada e após CIP alcalino e CIP alcalino e ácido, quando usada a microfiltração como pré-tratamento.

Nota-se também que, nas membranas incrustadas com água do mar após o pré-tratamento por microfiltração e após o procedimento CIP alcalino e ácido, a hidrofiliicidade retorna aos patamares originais. Isso mostra que a hidrofiliicidade não está diretamente relacionada com as cargas da superfície, embora as cargas tenham grande contribuição.

Para as membranas incrustadas com água do mar após filtração em filtro cartucho, mostrados na Figura 58, também mostra uma faixa de potencial zeta com valores mais positivos após CIP alcalino e ácido, confirmando que o ácido deixa a membrana menos hidrofílica devido a menor densidade de carga superficial.

Para a limpeza alcalina, apesar dos resultados mostrarem uma densidade de carga predominantemente negativa, a hidrofiliicidade não mudou muito em relação a membrana incrustada. Isso pode ocorrer devido à presença de matéria orgânica, que apesar de ter cargas, elas são blindadas pelas substâncias e diminuem a hidrofiliicidade da superfície da membrana.

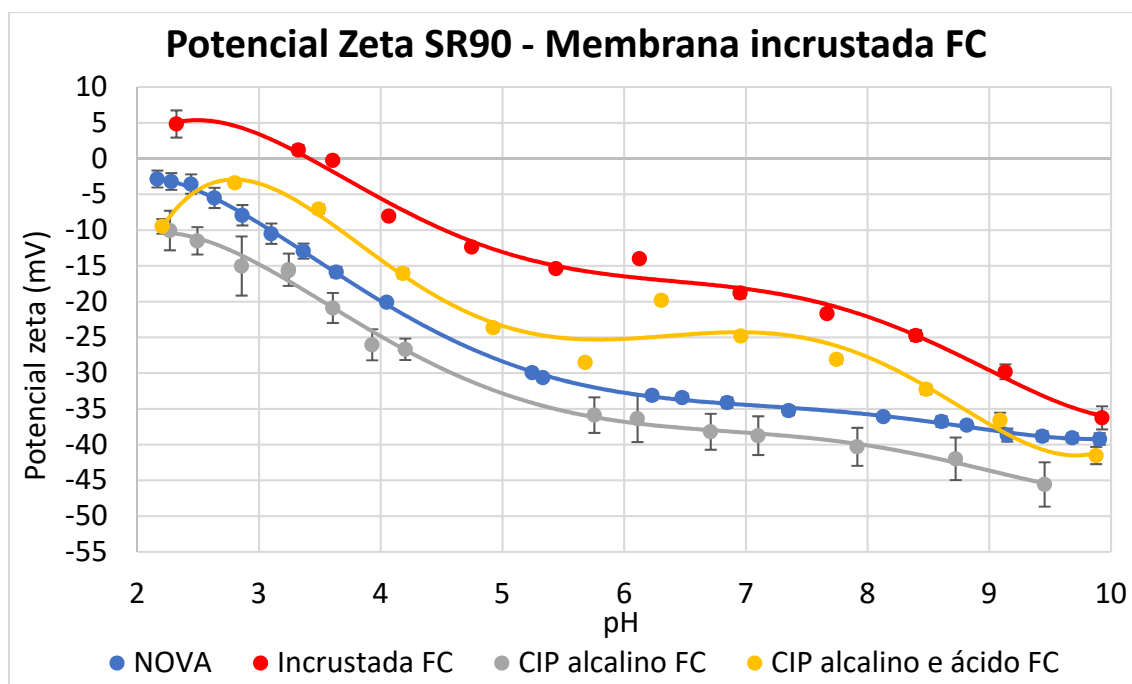


Figura 58 - Curvas de medição de potencial zeta para a membrana nova, incrustada e após CIP alcalino e CIP alcalino e ácido, quando usada a filtração convencional como pré-tratamento.

As cargas na superfície e hidrofiliicidade refletem diretamente no resultado de permeabilidade hidráulica. Os resultados de permeabilidade hidráulica são exibidos na Figura 59.

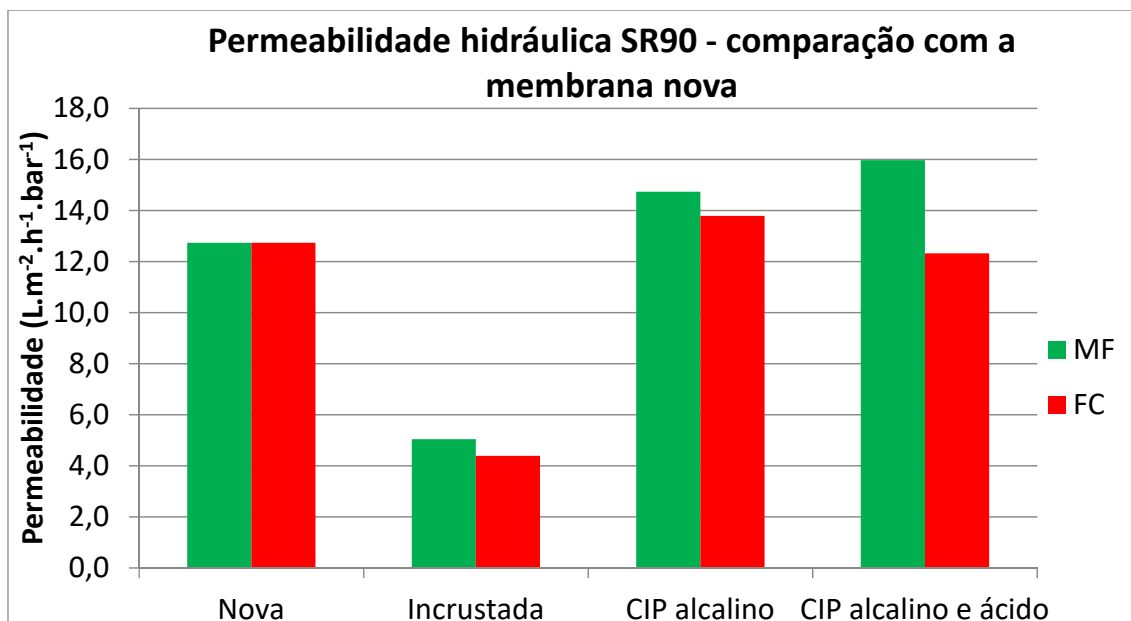


Figura 59 - Comparação da permeabilidade hidráulica em relação a membrana nova.

Como era esperado, devido aos resultados de ângulo de contato e potencial zeta, as membranas incrustadas após o pré-tratamento por microfiltração apresentaram maior permeabilidade hidráulica que incrustada com filtração convencional.

Para todos os procedimentos de limpeza aplicados a permeabilidade da membrana foi recuperada, seja de forma parcial ou total. Entretanto, houve um efeito contrário para o CIP alcalino e CIP alcalino e ácido. Enquanto nas membranas incrustadas com água microfiltrada o CIP ácido e básico gerou um aumento da permeabilidade. Para as incrustadas com filtração convencional, houve uma diminuição da permeabilidade.

Como na membrana incrustada com água microfiltrada há menos incrustação, o ácido pode ter reagido com o polímero da superfície da membrana e alterado sua porosidade, levando a uma maior permeabilidade hidráulica.

Já para as membranas incrustadas com água de filtro cartucho, o ácido não danificou a membrana, apenas diminuiu suas cargas superficiais e sua hidrofobicidade, o que acabou diminuindo também sua permeabilidade hidráulica.

Para a rejeição dos íons após o CIP alcalino da membrana incrustada com água microfiltrada, no geral, houve uma diminuição da rejeição. Porém, para o potássio e brometo houve um aumento, que pode ser justificado pelo balanço de cargas e íons, diferença na composição da água de alimentação e alteração da afinidade da membrana por esses íons. A rejeição de sulfato teve seus patamares restaurados para os originais da

membrana, provavelmente pela remoção do sulfato de cálcio. Isso mostra também que o produto alcalino contém agentes complexantes capazes de remover esse tipo de incrustação.

Tabela 15 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para membrana incrustada com água microfiltrada, após CIP alcalino e após CIP alcalino e ácido.

Íons	Incrustada MF	CIP alcalino MF	CIP alcalino e ácido MF
	R (%)	R (%)	R (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	21,8%	20,9%	40,7%
<b>K<sup>+</sup></b>	12,2%	41,5%	31,0%
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	78,9%	34,3%	15,9%
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	37,1%	34,9%	77,8%
<b>Cl<sup>-</sup></b>	32,9%	31,4%	22,4%
<b>Br<sup>-</sup></b>	64,9%	70,1%	93,9%
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	96,5%	99,7%	95,1%
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	93,1%	93,0%	80,3%

Para a membrana submetida ao CIP alcalino e ácido, incrustada também com água microfiltrada, houve também uma diminuição de praticamente todas as rejeições. As exceções aqui são para o sódio e potássio, provavelmente pela característica mais positivamente carregada da superfície da membrana. O brometo também apresentou maior rejeição, mas provavelmente pelos mesmos motivos apresentados anteriormente.

O sulfato, apresentou valores piores que a membrana incrustada e que a limpa com produto alcalino. A principal razão é o possível dano à membrana causado pela reação do produto ácido na superfície da membrana, que alterou as características dos poros, propiciando a passagem de sulfato para o permeado.

A análise de rejeição para a membrana incrustada com água de filtro cartucho e limpa com CIP alcalino, presente na Tabela 16, mostrou ligeiras diminuições em relação a membrana original. Um aumento da rejeição foi percebido para potássio, brometo e nitrato.

Para o potássio e brometo, novamente, é justificado pelo balanço de cargas e íons, diferença na composição da água de alimentação e alteração da afinidade da membrana por esses íons. Para o nitrato a variação foi pequena e praticamente insignificante. A rejeição para sulfato foi recuperada, ligeiramente, mas ainda ficou menor que a rejeição original. Entretanto, melhorou em relação a membrana incrustada.

Tabela 16 - Concentração na alimentação, concentração no permeado e rejeição para membrana incrustada com água de filtração convencional, após CIP alcalino e após CIP alcalino e ácido.

Íons	Incrustada FC	CIP alcalino FC	CIP alcalino e ácido FC
	R (%)	R (%)	R (%)
Na <sup>+</sup>	34,7%	23,0%	24,9%
K <sup>+</sup>	15,4%	48,1%	52,4%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	82,8%	81,3%	83,0%
Ca <sup>+2</sup>	77,5%	72,1%	77,2%
Cl <sup>-</sup>	29,7%	31,5%	34,2%
Br <sup>-</sup>	46,5%	71,9%	65,3%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	94,6%	99,0%	99,3%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	98,4%	97,5%	95,8%

Para os resultados da membrana após o CIP alcalino e ácido, que foi incrustada com água de filtração convencional, as rejeições diminuiram ligeiramente em relação a membrana nova, mas ficaram em patamares bem próximos. A restrição para esse comportamento fica para o potássio e o brometo, novamente.

Para o sulfato, os patamares ficaram bem próximos aos valores da membrana nova e da membrana limpa apenas com produto alcalino e bem melhor que o valor da membrana incrustada. Além disso, quando há presença de incrustações mais severas, o produto ácido reage com as deposições e não agride a superfície da membrana. Essa foi a principal diferença quando comparamos com o mesmo processo realizado na membrana incrustada com água microfiltrada.

#### 4.5. Resultado do balanço de massa durante a incrustação

O balanço de massa foi realizado conforme indicado no item 3.13, com o intuito de mostrar que as concentrações de íons variavam conforme o tempo de teste para incrustação das membranas. Dessa forma, conforme o passar do tempo, a membrana era exposta à diferentes concentrações de da água do mar. O processo seria semelhante ao de expor um mesmo seguimento de membrana às várias concentrações presentes no processo de remoção de sulfato (da primeira até a última membrana do segundo estágio).

A metodologia utilizada não submete a membrana à concentração de alimentação constante, já que ocorre o descarte de parte da corrente de rejeito. O reciclo de parte do retido para o tanque de alimentação, leva a um aumento da concentração dos solutos com



o passar do tempo de operação. Isso influencia diretamente na tendência de formação de incrustações.

A incrustação gerada é na verdade similar a uma combinação de várias frações de incrustações formadas ao longo processo real de uma URS. A Figura 60, mostra como varia a concentração dos íons conforme o passar do tempo do teste de nanofiltração. Após 20 horas de teste o sistema é realimentado, fazendo com que as concentrações dos íons sejam retornadas para próximo dos patamares iniciais. Era necessária a realimentação, já que o tanque não tinha capacidade para conter todo o volume para 40 horas de testes.

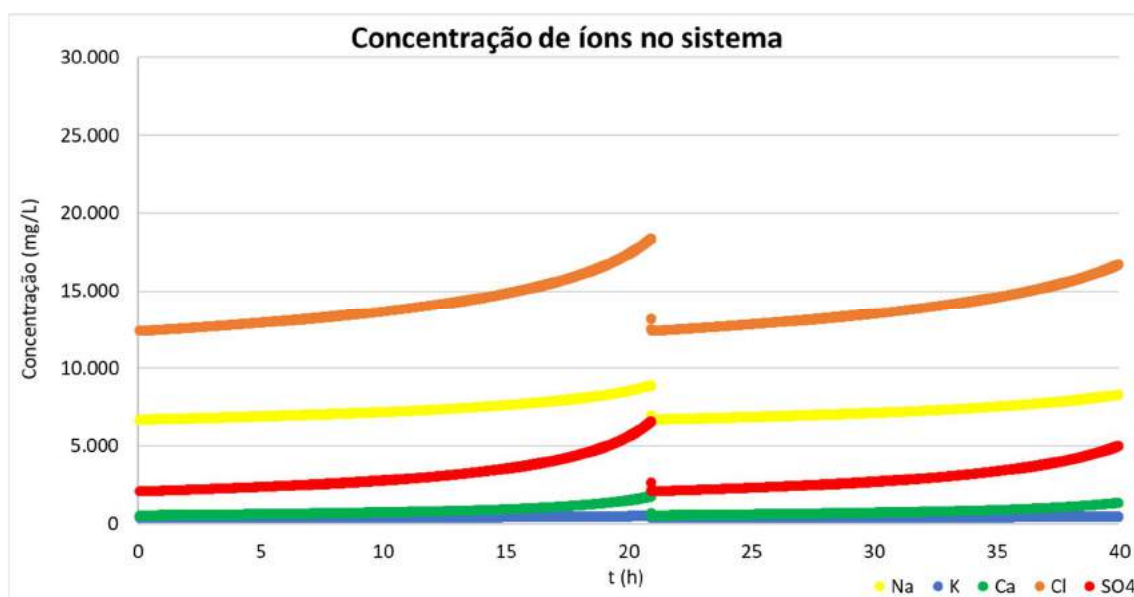


Figura 60 - Gráfico da variação de concentração de íons do sistema batelada com o tempo.

Observando a razão de concentração do íon em relação a sua concentração inicial pode-se notar, na Figura 61, que o aumento se dá principalmente para os íons de maior rejeição, influenciando em sua deposição. Como esperado, observa-se o aumento preferencial das concentrações sulfato e cálcio, justificando a presença de sulfato de cálcio na análise de EDS realizado na deposição da superfície das membranas incrustadas.

Considerando os sólidos suspensos, coloides e substâncias orgânicas de grande massa molar, cujas rejeições em membranas de nanofiltração são maiores que 99% e a curva da razão de concentração ficaria semelhante a curva de sulfato. Ou seja, com o passar do tempo de teste, praticamente toda a quantidade desses materiais são depositados na membrana.

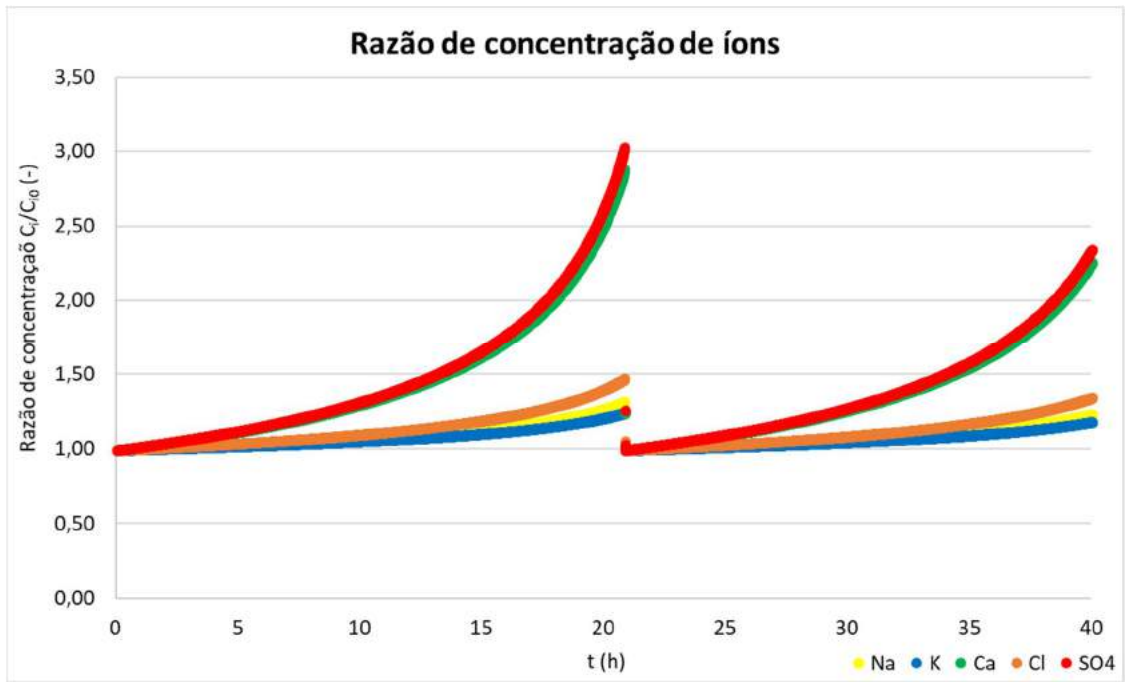


Figura 61 - Razão de concentração de íons do sistema batelada com o tempo.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1. Conclusões gerais

Para o pré-tratamento, o mais eficiente para prevenir a formação de incrustações foi a microfiltração, comparando com a filtração convencional. Além de melhorar a qualidade da água do mar em termos de sólidos suspensos, a MF gerou incrustações menos severas, facilitando a remoção da incrustação e o restabelecimento das propriedades originais da membrana.

As incrustações alteraram a superfície da membrana para formas mais apolares e menos carregadas que as originais, independente do pré-tratamento utilizado. Os valores de ângulo de contato e as curvas de potencial zeta mostram isso de maneira explícita.

Os resultados das análises de superfície da membrana após o CIP alcalino mostraram boa eficiência para a recuperação da hidrofiliabilidade e das cargas superficiais. Entretanto, para o CIP alcalino seguido do ácido, a eficiência foi ruim. Quando usada a MF como pré-tratamento, o CIP alcalino e ácido foi capaz de recuperar apenas a hidrofiliabilidade, mas as cargas de superfície apresentaram valores de uma superfície mais positivamente carregada que a original. Quando usada a FC, a hidrofiliabilidade foi pouco alterada em relação à incrustada, ficando muito afastada do valor original. As cargas de superfície ficaram próximas aos originais, mas ainda assim piores que o CIP alcalino.

A avaliação dos resultados apresentados nesse trabalho mostra que o método mais eficiente de recuperar as propriedades de transporte e características originais é o uso de CIP alcalino. As limpezas alcalinas mostraram recuperar as propriedades de hidrofiliabilidade, cargas de superfície e permeabilidade hidráulica, inclusive para patamares melhores que os originais quando o pré-tratamento usado era a microfiltração.

Já a limpeza combinada, usando produto alcalino e ácido, restaurou parcialmente as propriedades originais da membrana incrustada com água filtrada em filtro cartucho. Quando utilizada para limpeza em membranas incrustadas com água microfiltrada, esse tipo de limpeza danificou a membrana, fazendo com que as propriedades superficiais não fossem restabelecidas ou até mesmo piorando. Limpezas com produto ácido deve ser evitada, devendo ser realizada somente em incrustações mais severas, como em casos de pré-tratamento menos eficiente.

Ao usar como pré-tratamento a microfiltração em plantas industriais traz benefícios comparado com a filtração convencional. As paradas para o CIP serão mais curtas, pois não precisaria da etapa de limpeza ácida e as propriedades da membrana seriam recuperadas aos patamares originais. Devido à melhor qualidade da água, o tempo entre as paradas para CIP seria maior, reduzindo o número de limpezas, economizando produto químico e estendendo a vida útil das membranas.

## **5.2. Sugestões para próximos trabalhos**

Algumas sugestões para futuros trabalhos que venham a ser feitos na mesma área desse trabalho seriam:

- Avaliar a eficiência e influência da temperatura.
- Avaliar a influência da alteração da velocidade de escoamento durante a limpeza.
- Avaliar outros produtos de limpeza não usuais, principalmente oxidantes.
- Usar tempos de incrustação mais longos, tentando refletir de maneira mais fidedigna as condições da planta industrial.
- Usar sistema contínuo ao invés de batelada, minimizando os impactos de concentração das substâncias presentes no fluido de alimentação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, M. D.; HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. **Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 22–23, p. 529–541, 2001. ISBN: 1383-5866, ISSN: 13835866, DOI: 10.1016/S1383-5866(00)00135-0.

AGBOOLA, O.; MAREE, J.; MBAYA, R. **Characterization and performance of nanofiltration membranes.** *Environmental Chemistry Letters*, [s.l.], v. 12, n° 2, p. 241–255, 2014. ISSN: 16103661, DOI: 10.1007/s10311-014-0457-3.

AL-AMOUDI, A. *et al.* **Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 54, n° 2, p. 234–240, 2007. ISSN: 13835866, DOI: 10.1016/j.seppur.2006.09.014.

AL-AMOUDI, A. *et al.* **Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection.** *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 254, n° 13, p. 3983–3992, 2008. ISBN: 1792539029, ISSN: 01694332, DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.12.052.

AL-AMOUDI, A. **Nanofiltration membrane cleaning characterization.** *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], v. 3994, n° October, p. 1–12, 2015. ISSN: 1944-3994, DOI: 10.1080/19443994.2014.940640.

AL-AMOUDI, A.; LOVITT, R. W. **Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 303, n° 1–2, p. 4–28, 2007. ISBN: 0376-7388, ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/j.memsci.2007.06.002.

AL-JUBOORI, R. A.; YUSAF, T. **Biofouling in RO system: Mechanisms, monitoring and controlling.** *Desalination*, [s.l.], v. 302, p. 1–23, 2012. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2012.06.016.

ALHADIDI, A. *et al.* **Silt Density Index and Modified Fouling Index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance.** *Desalination*, [s.l.], v. 273, n° 1, p. 48–56, 2011. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.031.

ALTMANN, J. *et al.* **UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon.** *Water Research*, [s.l.], v. 94, p. 240–245, 2016. ISSN: 18792448, DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.001.

AYIRALA, S.; YOUSEF, A. **A State-of-the-Art Review To Develop Injection-Water-Chemistry Requirement Guidelines for IOR/EOR Projects.** *SPE Production & Operations*, [s.l.], v. 30, n° 01, p. 26–42, 2015. ISBN: 1930-1855, ISSN: 1930-1855, DOI: 10.2118/169048-PA.

BADER, M. S. H. **Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s.l.], v. 55, n° 1–2, p. 93–110, 2007. ISBN: 0920-4105, ISSN: 09204105, DOI: 10.1016/j.petrol.2006.04.010.

BAKER, R. W. **MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS**. Second ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltda, 2004. ISBN: 0470854456.

BROWN, E. *et al.* **SEAWATER: ITS COMPOSITION, PROPERTIES AND BEHAVIOUR**. In: BEARMAN, G. (Org.). *The Open University*. Second ed. Walton Hall: Butterworth-Heinemann, 1995. v. 1, 168 p. ISBN: 0 7506 3715 3, ISSN: 00253227.

D'SA, E. J. *et al.* **Determining optical absorption of colored dissolved organic matter in seawater with a liquid capillary waveguide**. *Limnology and Oceanography*, [s.l.], v. 44, n° 4, p. 1142–1148, 1999. ISSN: 00243590, DOI: 10.4319/lo.1999.44.4.1142.

DAVIS, R.; LOMAX, I.; PLUMMER, M. **Membranes solve North Sea waterflood sulfate problems**. *Oil & Gas Journal*. 1996. Disponível em: <<https://www.ogj.com/articles/print/volume-94/issue-48/in-this-issue/production/membranes-solve-north-sea-waterflood-sulfate-problems.html>>. Acesso em: 25/set./18.

DEHWAH, A. H. A.; MISSIMER, T. M. **Subsurface intake systems: Green choice for improving feed water quality at SWRO desalination plants, Jeddah, Saudi Arabia**. *Water Research*, [s.l.], v. 88, p. 216–224, 2016. ISSN: 18792448, DOI: 10.1016/j.watres.2015.10.011.

FLEMMING, H. C. *et al.* **Biofouling - the Achilles heel of membrane processes**. *Desalination*, [s.l.], v. 113, n° 2–3, p. 215–225, 1997. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/S0011-9164(97)00132-X.

FRAVEL JR., H. G.; LINDSEY, K. **Decrease Membrane Treatment Capital And O&M Costs With Optimum Flux Rates**. *AMTA - America's Authority in Membrane Treatment*. 2014. Disponível em: <<https://www.amtaorg.com/decrease-membrane-treatment-capital-and-om-costs-with-optimum-flux-rates>>. Acesso em: 02/nov./18.

GORZALSKI, A. S.; DONLEY, C.; CORONELL, O. **Elemental composition of membrane foulant layers using EDS, XPS, and RBS**. *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 522, p. 31–44, 2016. ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/j.memsci.2016.08.055.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006. ISBN: 85-7650-085-X.

HANS-JÜRGEN BUTT, KARLHEINZ GRAF, M. K. **Physics and Chemistry of Interfaces**. First ed. Mainz: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN: 3-52740413-9, ISSN: 1098-6596.

HIJNEN, W. A. M. *et al.* **Quantitative assessment of the efficacy of spiral-wound membrane cleaning procedures to remove biofilms**. *Water Research*, [s.l.], v. 46, n° 19, p. 6369–6381, 2012. ISBN: 0043-1354, ISSN: 00431354, DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.013.

HORSUP, D. I.; COMPANY, N. **A Breakthrough Technology for Maximizing Water Injectivity and Asset Integrity**. [s.l.], n° May, p. 233–248, 2009. ISBN: 9781604239263, ISSN: 19301855.

HUANG, S.; VOUTCHKOV, N.; JIANG, S. C. **Investigation of environmental**

**influences on membrane biofouling in a Southern California desalination pilot plant.** *Desalination*, [s.l.], v. 319, p. 1–9, 2013. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2013.03.016.

KOO, C. C. H. *et al.* **Chemical cleaning of nanofiltration membranes fouled by organic matters.** *Journal of Engineering Science and Technology*, [s.l.], v. 11, n° 7, p. 987–1000, 2016. ISSN: 18234690.

LALIA, B. S. *et al.* **A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship.** *Desalination*, [s.l.], v. 326, p. 77–95, 2013. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2013.06.016.

LENNTECH. **Maintenance.** 2018. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/maintenance.htm>>. Acesso em: 02/nov./18.

LI, H.; YU, P.; LUO, Y. **Oxidative cleaning of reverse osmosis membranes during reclamation of steel wastewater.** *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], v. 57, n° 13, p. 5687–5699, 2016. ISSN: 1944-3994, DOI: 10.1080/19443994.2014.1003972.

LI, N. N. *et al.* **Advanced Membrane Technology and Applications.** [s.l.]: John Wiley & Sons Ltda, 2008. 271-295 p.

LI, Q.; ELIMELECH, M. **Natural organic matter fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes.** *4th World Water Congress: Innovation in Drinking Water Treatment*, [s.l.], v. 4, n° 5–6, p. 245–251, 2004. ISBN: 1606-9749.

MADAENI, S. S.; MOHAMAMDI, T.; MOGHADAM, M. K. **Chemical cleaning of reverse osmosis membranes.** *Desalination*, [s.l.], v. 134, n° 1–3, p. 77–82, 2001. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/S0011-9164(01)00117-5.

MATIN, A. *et al.* **Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and prevention.** *Desalination*, [s.l.], v. 281, n° 1, p. 1–16, 2011. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2011.06.063.

MEI, Z. P. *et al.* **Modeling the timing of spring phytoplankton bloom and biological production of the Gulf of St. Lawrence (Canada): Effects of colored dissolved organic matter and temperature.** *Continental Shelf Research*, [s.l.], v. 30, n° 19, p. 2027–2042, 2010. ISBN: 0278-4343, ISSN: 02784343, DOI: 10.1016/j.csr.2010.10.003.

MICRODYN-NADIR. **Products - SPIRA-CEL Spirals.** 2018. Disponível em: <<https://www.microdyn-nadir.com/en/products/spira-cel/>>. Acesso em: 02/nov./18.

MOHAMMAD, A. W. *et al.* **Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects.** *Desalination*, [s.l.], v. 356, p. 226–254, 2015. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.043.

MONNOT, M.; LABORIE, S.; CABASSUD, C. **Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: Impact on water quality and UF fouling.** *Desalination*, [s.l.], v. 383, p. 1–11, 2016. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2015.12.010.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Second ed.

Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. ISBN: 079234247X.

NGUYEN, T.; RODDICK, F. A.; FAN, L. **Biofouling of water treatment membranes: A review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures.** *Membranes*, [s.l.], v. 2, n° 4, p. 804–840, 2012. ISBN: 10.3390/membranes2040804, ISSN: 20770375, DOI: 10.3390/membranes2040804.

NICOLINI, J. V. **FORMULAÇÃO DE ÁGUA DE INJEÇÃO PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DO PETRÓLEO.** 253 p. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. **Why Scale Forms in the Oil Field and Methods To Predict It.** *SPE Production & Facilities*, [s.l.], v. 9, n° 01, p. 47–54, 1994. ISSN: 1064-668X, DOI: 10.2118/21710-PA.

OLIVEIRA, D. R. **Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas.** [s.l.], 2007. ISBN: 9788578110796, ISSN: 1098-6596.

OLLIVIER, B.; MAGOT, M. **Reservoir Souring: Mechanisms and Prevention.** *Petroleum Microbiology*, [s.l.], v. Chapter 7, p. 123–142, 2016. ISBN: 1-55581-327-5, DOI: 10.1128/9781555817589.ch7.

PANG, S.; SHARMA, M. M.; TEXAS, U. **A Model for Predicting Injectivity Decline in Water Injection Wells.** *SPE Formation Evaluation*, [s.l.], v. 12, n° 03, p. 194–201, 1997. ISSN: 0885-923X, DOI: 10.2118/28489-PA.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. **ENGENHARIA DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO.** 1° Edição ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2006. 832 p. ISBN: 8571931356.

RUIZ, M. G.; LUTZ, V.; FROUIN, R. **Spectral absorption by marine chromophoric dissolved organic matter: Laboratory determination and piecewise regression modeling.** *Marine Chemistry*, [s.l.], v. 194, n° August 2016, p. 10–21, 2017. ISSN: 03044203, DOI: 10.1016/j.marchem.2017.03.012.

SARSEKOV, A. *et al.* **Integrated Water Injection Treatment System Optimization and Impact on Field Injectivity on a Giant Offshore Carbonate Field . Case Study General Overview of the field Field Water Injection performance.** *Society of Petroleum Engineers*, [s.l.], 2017.

SCHAEP, J.; VANDECASTEELE, C. **Evaluating the charge of nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 188, n° 1, p. 129–136, 2001. ISBN: 0376-7388, ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00368-4.

SCHIPPERS, J. C.; VERDOUW, J. **The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water.** *Desalination*, [s.l.], v. 32, p. 137–148, 1980. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/S0011-9164(00)86014-2.

SIM, L. N. *et al.* **A review of fouling indices and monitoring techniques for reverse osmosis.** *Desalination*, [s.l.], v. 434, n° May 2017, p. 169–188, 2018. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2017.12.009.

SIMON, A. *et al.* **Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration**



**membranes and their rejection of trace organic chemicals.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 447, p. 153–162, 2013. ISBN: 0376-7388, ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.013.

SIMON, A.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. **Changes in surface properties and separation efficiency of a nanofiltration membrane after repeated fouling and chemical cleaning cycles.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 113, p. 42–50, 2013a. ISBN: 1383-5866, ISSN: 13835866, DOI: 10.1016/j.seppur.2013.04.011.

SIMON, A.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. **Influence of formulated chemical cleaning reagents on the surface properties and separation efficiency of nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 432, p. 73–82, 2013b. ISBN: 0376-7388, ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.029.

STENGER, B. a. *et al.* **Short-Term and Long-Term Aspects of a Water Injection Strategy.** *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, [s.l.], v. 12, n° 06, p. 841–852, 2013. ISBN: 978-1-55563-204-5, ISSN: 1094-6470, DOI: 10.2118/116989-PA.

TERRY, E. R. *et al.* **APPLIED PETROLEUM RESERVOIR ENGINEERING.** Massachusetts: Pearson Education, Inc, 2015. 523 p. ISBN: 978-0-13-315558-7.

THOMAS, J. E. I. **FUNDAMENTOS DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO.** 2° Edição ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2004. 272 p. ISBN: 8571930996.

VAZ, A. S. L. *et al.* **Well Injectivity Decline for Nonlinear Filtration of Injected Suspension: Semi-Analytical Model.** *Journal of Energy Resources Technology*, [s.l.], v. 132, n° 3, p. 033301, 2010. ISBN: 0195-0738, ISSN: 01950738, DOI: 10.1115/1.4002242.

VRIJENHOEK, E. M.; HONG, S.; ELIMELECH, M. **Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 188, n° 1, p. 115–128, 2001. ISBN: 0376-7388, ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00376-3.

WIBISONO, Y. *et al.* **Biofouling removal in spiral-wound nanofiltration elements using two-phase flow cleaning.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 475, p. 131–146, 2015. ISSN: 03767388, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.10.016.

YOON, J. *et al.* **Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes.** *Chemosphere*, [s.l.], v. 77, n° 2, p. 228–235, 2009. ISSN: 00456535, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.028.

YU, H. W. *et al.* **On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process.** *Water Research*, [s.l.], v. 81, p. 250–260, 2015. ISSN: 18792448, DOI: 10.1016/j.watres.2015.05.064.

ZHAO, D.; YU, S. **A review of recent advance in fouling mitigation of NF/RO membranes in water treatment: pretreatment, membrane modification, and chemical cleaning.** *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], n° July, p. 1–22, 2014. ISSN: 1944-3994, DOI: 10.1080/19443994.2014.928804.

ZHAO, S. *et al.* **Hardness, COD and turbidity removals from produced water**

**by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes.**  
*Desalination*, [s.l.], v. 344, p. 454–462, 2014. ISBN: 0011-9164, ISSN: 00119164, DOI:  
10.1016/j.desal.2014.04.014.

## 7. ANEXOS

### 7.1. Dados experimentais da caracterização da água do mar

#### ÁGUA DO MAR BRUTA

Medida	1	2	3	MEDIA	DESVIO PADRÃO
pH	7,39	7,37	7,34	7,37	0,03
Conduvidade (mS/cm)	45,8	46,0	45,4	45,7	0,3
Sólidos totais (mg/L)	39.940	37.030	40.010	38.993	1.701
Sólidos voláteis totais (mg/L)	13.560	13.340	11.600	12.833	1.074
Sólidos suspensos totais (mg/L)	6.240	7.390	7.400	7.010	667
Sólidos suspensos fixos (mg/L)	4.970	5.180	3.310	4.487	1.024
Turbidez	12,60	12,80	13,00	12,80	0,20

#### ÁGUA DO MAR MICROFILTRADA

Medida	1	2	3	MEDIA	DESVIO PADRÃO
pH	7,70	7,62	7,78	7,70	0,08
Conduvidade	46,0	46,0	46,2	46,1	0,1
Sólidos totais (mg/L)	27.210	29.740	27.610	28.187	1.360
Sólidos voláteis totais (mg/L)	4.180	4.920	4.710	4.603	381
Sólidos suspensos totais (mg/L)	1.900	2.050	1.820	1.923	117
Sólidos suspensos fixos (mg/L)	1.020	1.210	940	1.057	139
Turbidez (NTU)	0,020	0,020	0,020	0,020	0

#### ÁGUA DO MAR FILTRAÇÃO CONVENCIONAL

Medida	1	2	3	MEDIA	DESVIO PADRÃO
pH	7,48	7,46	7,50	7,48	0,02
Conduvidade	45,6	45,8	45,8	45,7	0,1
Sólidos totais (mg/L)	28.490	29.160	30.250	29.300	888
Sólidos voláteis totais (mg/L)	4.870	5.790	6.610	5.757	870
Sólidos suspensos totais (mg/L)	2.080	2.130	2.010	2.073	60
Sólidos suspensos fixos (mg/L)	1.290	1.250	1.200	1.247	45
Turbidez (NTU)	1,16	1,23	1,33	1,24	0,09

**ÁGUA DO MAR BRUTA**

<b>Medida</b>	<b>t (s)</b>	<b>Vp (mL)</b>	<b>t/Vp (s/mL)</b>
1	60	580	0,10345
2	120	1025	0,11707
3	180	1300	0,13846
4	240	1475	0,16271
5	300	1590	0,18868
6	360	1680	0,21429
7	420	1750	0,24000
8	480	1805	0,26593
9	540	1850	0,29189
10	600	1890	0,31746
11	660	1925	0,34286
12	720	1955	0,36829
13	780	1980	0,39394
14	840	2005	0,41895
15	900	2030	0,44335

**ÁGUA DO MAR MICROFILTRADA**

<b>Medida</b>	<b>t (s)</b>	<b>Vp (mL)</b>	<b>t/Vp (s/mL)</b>
1	60	925	0,06486
2	120	1740	0,06897
3	180	2490	0,07229
4	240	3140	0,07643
5	300	3770	0,07958
6	360	4410	0,08163
7	420	5000	0,08400
8	480	5550	0,08649
9	540	6130	0,08809
10	600	6690	0,08969
11	660	7260	0,09091
12	720	7830	0,09195
13	780	8380	0,09308
14	840	8930	0,09406
15	900	9500	0,09474
16	960	10050	0,09552
17	1020	10590	0,09632
18	1080	11130	0,09704
19	1140	11670	0,09769
20	1200	12200	0,09836

**ÁGUA DO MAR FILTRAÇÃO  
CONVENCIONAL**

<b>Medida</b>	<b>t (s)</b>	<b>Vp (mL)</b>	<b>t/Vp (s/mL)</b>
1	14,5	250	0,05788
2	29,3	500	0,05852

3	42,2	750	0,05628
4	55,4	1000	0,05536
5	70,8	1250	0,05662
6	86,5	1500	0,05766
7	102,9	1750	0,05878
8	118,5	2000	0,05923
9	135,6	2250	0,06027
10	154,0	2500	0,06158
11	172,9	2750	0,06286
12	191,1	3000	0,06369
13	210,8	3250	0,06486
14	231,0	3500	0,06600
15	254,8	3750	0,06794
16	277,7	4000	0,06941
17	301,9	4250	0,07103
18	328,2	4500	0,07293
19	358,0	4750	0,07536
20	387,4	5000	0,07747
21	418,9	5250	0,07978
22	454,2	5500	0,08258
23	492,1	5750	0,08557
24	531,5	6000	0,08859
25	576,3	6250	0,09220
26	626,7	6500	0,09641

## 7.2. Dados experimentais da Ângulo de contato

Medida	1	2	3	4	Média	Desvio Padrão
<b>Nova</b>	35,2	33,1	33,8	34,7	34,2	0,9
<b>Incrustada MF</b>	70,4	69,1	68,8	70,3	69,7	0,8
<b>CIP alcalino MF</b>	31	31,5	34,7	35,5	33,2	2,3
<b>CIP alcalino e ácido MF</b>	36,3	39,2	44,8	39,6	40,0	3,5

<b>Incrustada FC</b>	89,5	93,2	94,6	91,3	92,2	2,2
<b>CIP alcalino FC</b>	63,1	70,4	72,1	74	69,9	4,8
<b>CIP alcalino e ácido FC</b>	70,8	74,4	76,2	71,5	73,2	2,5

### 7.3. Dados experimentais de permeabilidade hidráulica

<b>Pressão (bar)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>Fluxo - membrana nova (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	54,4	148,1	198,5	242,8
	57,4	148,8	199,8	251,4
	57,0	146,8	201,2	249,5
	55,5	150,1	202,7	249,2
	54,2	149,6	204,3	253,2
	53,4	144,7	190,4	243,6
	50,7	142,5	190,8	245,5
	53,4	143,5	191,6	243,4
	53,9	143,1	190,9	245,6
	53,9	145,4	193,2	248,7
<b>Fluxo - membrana incrustada MF (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	34,1	53,8	81,4	100,1
	31,4	58,5	80,8	102,1
	30,1	56,2	80,7	101,5
<b>Fluxo - membrana após CIP alcalino MF (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	93,6	168,9	234,3	300,0
	91,5	171,5	234,0	296,4
	93,5	169,2	235,3	296,0
<b>Fluxo - membrana após CIP alcalino e ácido MF (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	102,6	184,3	254,9	337,5
	102,1	183,1	244,4	324,5
	111,8	192,7	255,1	316,5
<b>Fluxo - membrana incrustada FC (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	28,9	49,1	68,0	91,1
	29,6	48,4	67,9	89,4
	29,6	48,7	66,7	91,1
<b>Fluxo - após CIP alcalino FC (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	91,0	154,5	213,9	286,4
	93,0	152,0	213,5	281,1
	92,9	153,2	209,6	286,4
<b>Fluxo - após CIP alcalino e ácido FC (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	89,1	144,2	195,8	254,4
	89,5	144,6	197,8	254,1
	91,7	145,3	198,0	254,6

#### 7.4. Dados experimentais de potencial zeta

Membrana	pH	$\zeta$ (mV)	Desvio padrão (mV)
<b>Nova</b>	2,16	-2,86	1,18
	2,28	-3,21	1,17
	2,44	-3,56	1,36
	2,63	-5,50	1,41
	2,86	-7,92	1,43
	3,10	-10,51	1,42
	3,37	-12,94	1,06
	3,64	-15,87	0,72
	4,05	-20,08	0,32
	5,25	-29,94	0,20
	5,33	-30,63	0,43
	6,23	-33,12	0,61
	6,48	-33,42	0,54
	6,85	-34,13	0,71
	7,35	-35,25	0,65
	8,13	-36,10	0,33
	8,61	-36,75	0,73
	8,82	-37,29	0,55
	9,15	-38,67	0,92
	9,44	-38,82	0,70
9,68	-39,05	0,67	
9,91	-39,22	0,81	
<b>Incrustada MF</b>	2,12	3,20	2,55
	2,62	4,96	1,97
	3,05	2,63	1,77
	3,39	-0,28	1,49
	3,73	-4,06	0,84
	3,93	-8,21	0,31
	5,31	-20,48	1,40
	5,58	-21,21	0,61
	6,14	-21,48	0,93
	6,62	-21,22	1,07
	7,12	-21,63	1,43
	7,55	-22,72	1,41
	8,02	-24,02	1,09
	8,68	-28,55	2,15
	9,42	-35,34	3,63
9,84	-40,64	4,91	
2,10	-5,28	3,68	

	2,54	-7,37	1,25
	3,23	-9,53	0,45
	3,93	-19,49	1,05
	4,64	-22,64	1,37
	5,34	-24,01	2,25
<b>CIP alcalino MF</b>	6,06	-24,56	0,68
	6,59	-25,31	0,70
	7,16	-26,22	1,24
	7,59	-26,92	1,49
	7,87	-27,16	1,51
	8,81	-30,07	1,61
	9,77	-36,70	3,03
	2,21	3,24	0,97
	2,61	7,81	0,83
	3,28	7,50	0,56
4,01	0,11	0,29	
4,77	-9,57	0,12	
5,50	-14,11	0,16	
<b>CIP alcalino e ácido MF</b>	6,06	-13,47	1,06
	6,78	-14,16	0,87
	7,41	-15,73	1,04
	7,94	-18,04	0,99
	8,59	-20,33	1,25
	9,24	-22,99	1,36
	9,85	-27,19	1,22
	2,32	4,83	1,91
	3,32	1,21	0,70
	3,61	-0,26	0,32
4,07	-8,06	0,37	
4,75	-12,37	0,16	
<b>Incrustada FC</b>	5,44	-15,38	0,29
	6,13	-14,00	0,40
	6,95	-18,79	0,76
	7,67	-21,68	0,44
	8,40	-24,74	0,76
	9,13	-29,82	1,04
	9,93	-36,26	1,62
	2,27	-10,06	2,77
2,49	-11,51	1,92	
<b>CIP alcalino FC</b>	2,86	-15,03	4,14
	3,24	-15,71	0,00
	3,24	-15,55	2,26
	3,61	-20,89	2,10
	3,93	-26,04	2,17
	4,20	-26,67	1,50



	5,76	-35,88	2,49
	6,11	-36,36	3,27
	6,71	-38,20	2,51
	7,10	-38,75	2,71
	7,92	-40,31	2,66
	8,72	-41,98	2,98
	9,46	-45,57	3,10
	2,21	-9,49	1,02
	2,80	-3,39	0,55
	3,49	-7,07	0,59
	4,18	-16,06	0,65
	4,93	-23,65	0,52
<b>CIP alcalino e ácido FC</b>	5,68	-28,50	0,39
	6,31	-19,82	0,52
	6,96	-24,80	0,44
	7,75	-28,09	0,57
	8,48	-32,28	0,66
	9,09	-36,58	1,05
	9,88	-41,53	1,20

### 7.5. Dados experimentais da rejeição da água do mar

Íons	Nova		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	6841	5075	25,8%
K <sup>+</sup>	449	354	21,2%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	215	22	89,8%
Ca <sup>+2</sup>	343	20	94,2%
Cl <sup>-</sup>	12426	7859	36,8%
Br <sup>-</sup>	411	403	1,9%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1842	5	99,7%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	76	3	96,1%

Íons	Incrustada MF		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	6850	5358	21,8%
K <sup>+</sup>	303	266	12,2%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	213	45	78,9%
Ca <sup>+2</sup>	526	331	37,1%
Cl <sup>-</sup>	12489	8375	32,9%
Br <sup>-</sup>	114	40	64,9%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2439	86	96,5%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	87	6	93,1%

Íons	CIP Básico MF		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	6611	5227	20,9%
K <sup>+</sup>	455	266	41,5%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	236	155	34,3%
Ca <sup>+2</sup>	791	515	34,9%
Cl <sup>-</sup>	12233	8394	31,4%
Br <sup>-</sup>	134	40	70,1%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2513	7	99,7%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	86	6	93,0%

Íons	CIP Básico e Ácido MF		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	6841	4055	40,7%
K <sup>+</sup>	449	310	31,0%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	270	227	15,9%
Ca <sup>+2</sup>	343	76	77,8%
Cl <sup>-</sup>	12426	9646	22,4%
Br <sup>-</sup>	411	25	93,9%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1842	91	95,1%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	76	15	80,3%

Íons	Incrustada FC		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	5171	3375	34,7%
K <sup>+</sup>	441	373	15,4%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	221	38	82,8%
Ca <sup>+2</sup>	511	115	77,5%
Cl <sup>-</sup>	13203	9286	29,7%
Br <sup>-</sup>	101	54	46,5%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1244	67	94,6%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	126	2	98,4%

Íons	CIP Básico FC		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	7778	5991	23,0%
K <sup>+</sup>	538	279	48,1%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	214	40	81,3%
Ca <sup>+2</sup>	641	179	72,1%
Cl <sup>-</sup>	13669	9370	31,5%
Br <sup>-</sup>	114	32	71,9%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1834	18	99,0%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	81	2	97,5%

Íons	CIP Básico e Ácido FC		
	Ca (mg/L)	Cp(mg/L)	R (%)
Na <sup>+</sup>	8308	6238	24,9%
K <sup>+</sup>	617	294	52,4%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	247	42	83,0%
Ca <sup>+2</sup>	681	155	77,2%
Cl <sup>-</sup>	14984	9864	34,2%
Br <sup>-</sup>	121	42	65,3%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2155	16	99,3%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	95	4	95,8%