



ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DO
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA PARA
REMOÇÃO DE ÓLEO PELA COMBINAÇÃO
DOS PROCESSOS DE MICROFILTRAÇÃO E
OZONIZAÇÃO

SABRINA COSTA SOUZA NASCIMENTO

PROJETO FINAL DE CURSO

Orientadores

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

Agosto de 2018

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA PARA REMOÇÃO DE ÓLEO PELA COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE MICROFILTRAÇÃO E OZONIZAÇÃO

Sabrina Costa Souza Nascimento

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Ana Mehl, D. Sc. (DEQ/EQ – UFRJ)

Albérico Ricardo Passos da Motta, D. Sc (PETROBRAS)

Everton Gripa Marques, M. Sc (EPQB – UFRJ)

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc. (DPI/EQ – UFRJ)

Cristiano Piacsek Borges, D. Sc. (PEQ/COPPE – UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

Agosto de 2018

Nascimento, Sabrina Costa Souza.

Análise técnico-econômica do tratamento de água produzida para remoção de óleo pela combinação dos processos de microfiltração e ozonização/ Sabrina Costa Souza Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

x, 88 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca e Cristiano Piacsek Borges.

1. Água produzida. 2. Ozonização. 3. Microfiltração. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fabiana Valéria da Fonseca e Cristiano Piacsek Borges. I. Análise técnico-econômica do tratamento de água produzida para remoção de óleo pela combinação dos processos de microfiltração e ozonização.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por me ter me dado forças e nunca ter me deixado só ao longo dessa caminhada. A ele seja dada toda honra, toda glória e todo louvor.

Agradeço aos meus pais, Arlete e Pio Sabino, por todo esforço que fizeram para que eu pudesse estudar, por terem abdicado de seus sonhos para que eu e meus irmãos tivéssemos melhores oportunidades na vida, por todo apoio, palavra de incentivo e ajuda ao longo dessa caminhada. Essa conquista também é de vocês!

Aos meus irmãos, Luciano e Leandro, que sempre estiveram ao meu lado me protegendo e apoiando, mesmo quando eu achava que não conseguiria. Meus sinceros agradecimentos, sem vocês ao meu lado, essa caminhada seria muito mais difícil.

Agradeço ao meu companheiro, amigo e eterno namorado, por estar ao meu lado durante toda a trajetória (passando de namorado a esposo), cuidando de mim, me auxiliando em tudo, me acalmando nos momentos de desespero, acreditando em mim e me fazendo acreditar que sou muito mais forte do que pareço. Obrigada pela compreensão e renúncia Ozeias Izaque.

Aos meus avós, Dilma e Josias, por tudo que sempre fizeram por mim, por perseverarem em oração e serem compreensivos em minhas ausências, o meu muito obrigado.

Agradeço também a todos os meus amigos, familiares e irmãos em Cristo, que sempre torceram por mim e estiveram ao meu lado, entendendo as minhas faltas. Aos amigos que conquistei ao longo dessa trajetória, o meu muito obrigado. Vai valer a pena todo esforço e as noites mal dormidas.

Aos meus orientadores, obrigada pelo esforço, disponibilidade e por proporcionarem os meios necessários para concluirmos o presente estudo.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram e me deram suporte para alcançar esse sonho. Conseguimos!

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA PARA REMOÇÃO DE ÓLEO PELA COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE MICROFILTRAÇÃO E OZONIZAÇÃO

Sabrina Costa Souza Nascimento

Agosto, 2018

Orientadores: Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.,
Prof. Cristiano Piasek Borges, D. Sc.

Durante o processo de produção de petróleo, ocorre a coprodução de óleo, gás e água. Essa água é chamada de água produzida, e consiste no efluente de maior volume e complexidade na indústria petrolífera. A composição da água produzida pode ser bastante diversificada, sendo o teor de óleos e graxas (TOG) o parâmetro que merece maior atenção. Em unidades marítimas de produção, o tratamento convencional visando à remoção do TOG ocorre por meio de hidrociclones e flotação, porém, a redução do TOG é relativamente baixa, suficiente apenas para possibilitar o descarte dessa água ao mar. Tendo como objetivo a injeção em reservatórios, e conseqüentemente, a redução de custos com tratamento de água do mar, este estudo apresenta uma avaliação técnico-econômica, estimando custos de investimento e operação com a utilização de rotas alternativas ao tratamento convencional da água produzida, substituindo a flotação. Os tratamentos alternativos propostos englobaram um pré-tratamento, com coalescedor em leito e/ou flotação por ar dissolvido e/ou ozonização, e o tratamento com membranas de microfiltração, poliméricas submersas ou cerâmicas. Os custos totais obtidos variaram entre US\$ 0,220-0,419 por metro cúbico de água produzida, sendo o menor valor encontrado para o tratamento com coalescedor em leito, ozonização e membranas cerâmicas. Os maiores custos foram obtidos para rotas incluindo membranas poliméricas. A inclusão do coalescedor em leito ao pré-tratamento com ozonizador reduziu o TOG na alimentação do ozonizador, diminuindo a dose de ozônio necessária, e, conseqüentemente, o custo de investimento com o equipamento. Já a adição do tratamento de flotação por ar dissolvido (FAD) ao ozonizador gerou um pequeno aumento do TOG na alimentação da membrana, quando comparado ao pré-tratamento somente com ozônio. Isso ocorreu devido à etapa de FAD não ter grande eficiência de remoção, apresentando assim um incremento nos custos do processo. Comparados ao tratamento convencional, todas as rotas propostas apresentaram acréscimo no valor do investimento de no mínimo US\$ 7.000.000,00, com tempo de retorno de 8 anos para membranas cerâmicas e de 30-35 anos para membranas poliméricas, tornando a utilização destas inviável. Dessa forma, pode-se concluir que a utilização do tratamento com membrana cerâmica é o método menos oneroso dentre os avaliados. Com base na qualidade do efluente e nos custos, todas as propostas apresentadas com esta membrana demonstraram-se igualmente favoráveis, porém, devido à limitação de espaço e peso, o processo com pré-tratamento somente com ozônio apresentou o maior potencial de utilização.

Palavras-chave: Injeção, Avaliação técnico-econômica, Água produzida, Microfiltração, Ozonização.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química as partial fulfillment of the requirements to obtain the degree of Chemical Engineer.

**TECHNICAL-ECONOMIC ANALYSIS OF PRODUCED WATER TREATMENT
FOR OIL REMOVAL BY COMBINATION OF MICROFILTRATION AND
OZONATION PROCESSES**

Sabrina Costa Souza Nascimento

August 2018

Supervisors: Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.,
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

During the oil production process, there is a co-production of oil, gas and water. This water is called produced water, and it consists in the effluent of oil industry of major volume and complexity. The composition of produced water can be quite diverse, with the oil and grease content (O&G) being the parameter that deserves greater attention. In *offshore* production units, the conventional treatment to remove O&G occurs with hydrocyclones and flotation, but, the reduction of O&G content is low, enough to enable the discard of this water in the sea. In order to inject into reservoirs, and consequently, reduce costs with seawater treatment, this study presents a technical-economic evaluation, estimating investment and operation costs by the use of alternative routes to the conventional treatment of produced water, replacing flotation. The proposed alternative treatments included a pre-treatment with coalescer bed and/or dissolved air flotation and/or ozonation, and a treatment with polymeric submerged or ceramic microfiltration membranes. The total costs varied between US\$ 0.220-0.419 per cubic meter of produced water, being the lowest value found for the treatment with coalescer bed, ozonation and ceramic membranes. The biggest costs were obtained for the routes including polymeric membranes. The inclusion of coalescer bed to the pre-treatment with ozonizer reduced the O&G content in the ozonizer feed, decreasing the necessary ozone dose, and, consequently, the cost of investment in the equipment. The addition of dissolved air flotation (DAF) treatment to the ozonizer generated a small increase of TOG in the membrane feed, when compared to the pre-treatment with ozone alone. This occurred because the DAF step does not have a high removal efficiency, resulting in increase in process costs. Compared to the conventional treatment, all proposed routes presented an increase in the investment costs of at least US\$ 7,000,000.00, with a return time of 8 years for ceramic membranes and 30-35 years for polymeric membranes, making the use of the last ones unviable. Then, it can be concluded that the use of the ceramic membrane treatment is the less expensive method among the evaluated ones. Based on the effluent quality and the costs, all the proposals presented with this membrane demonstrated to be equally favorable, however, due to space and weight limitations, the pre-treatment process with ozone alone showed the greatest potential of utilization.

Key words: Injection, Technical-economic evaluation, Produced water, Microfiltration, Ozonation.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
2.1 GERAL	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ASPECTOS GERAIS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.....	4
3.2 ASPECTOS GERAIS DA ÁGUA PRODUZIDA.....	5
3.2.1 Origem.....	5
3.2.2 Composição	7
3.3 GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA.....	10
3.3.1 Legislação ambiental	10
3.3.2 Tratamento da água produzida	11
3.3.3 Reuso e reinjeção.....	15
3.4 FLOTAÇÃO	17
3.4.1 Flotação por ar dissolvido.....	18
3.5 OZONIZAÇÃO	21
3.6 COALESCEDOR EM LEITO	25
3.7 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	28
3.8 CUSTOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 ROTAS DE PROCESSO PROPOSTAS	36
4.2 TRATAMENTO PARA AS ROTAS PROPOSTAS	40
4.3 METODOLOGIA PARA ESTIMATIVA DE CUSTOS	42
4.3.1 Capex.....	44
4.3.1.1 Membranas.....	44
4.3.1.2 Periféricos e bombas	44
4.3.1.3 Sistema de aeração.....	45
4.3.1.4 Geração de Ozônio.....	45
4.3.1.5 Coalescedor.....	46
4.3.1.6 Flotador.....	46
4.3.2 Opex.....	46
4.3.2.1 Consumo Energético.....	46
4.3.2.2 Depreciação.....	47

4.3.2.3	Trocas de Membranas	47
4.3.2.4	Manutenção e mão de obra	48
4.3.2.5	Regeneração das membranas	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	TRATAMENTO PARA AS ROTAS PROPOSTAS	49
5.1.1	Rota 1 (Ozonização + MF poliméricas)	49
5.1.2	Rota 2 (Ozonização + MF cerâmicas)	50
5.1.3	Rota 3 (Coalescedor + Ozonização + MF poliméricas)	51
5.1.4	Rota 4 (Coalescedor + Ozonização + MF cerâmicas)	52
5.1.5	Rota 5 (Flotação + Ozonização + MF cerâmicas)	53
5.2	ESTIMATIVA DE CUSTOS DOS PROCESSOS	53
5.2.1	CAPEX	53
5.2.1.1	Rota 1 (Ozonização + MF poliméricas).....	53
5.2.1.2	Rota 2 (Ozonização + MF cerâmicas)	56
5.2.1.3	Rota 3 (Coalescedor + Ozonização + MF poliméricas).....	57
5.2.1.4	Rota 4 (Coalescedor + Ozonização + MF cerâmicas)	58
5.2.1.5	Rota 5 (Flotação + Ozonização + MF cerâmicas)	59
5.2.2	OPEX.....	60
5.2.2.1	Rota 1 (Ozonização + MF poliméricas).....	60
5.2.2.2	Rota 2 (Ozonização + MF cerâmicas)	61
5.2.2.3	Rota 3 (Coalescedor + Ozonização + MF poliméricas).....	62
5.2.2.4	Rota 4 (Coalescedor + Ozonização + MF cerâmicas)	62
5.2.2.5	Rota 5 (Flotação + Ozonização + MF cerâmicas)	63
5.3	ANÁLISE ECONÔMICA DOS TRATAMENTOS PROPOSTOS.....	64
6.	CONCLUSÃO	71
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de reservatório de petróleo.....	6
Figura 2: Sistema convencional de tratamento de água produzida e óleo em unidades marítimas de produção de petróleo.....	12
Figura 3: Representação esquemática de Separador Trifásico vertical	13
Figura 4: Representação de um hidrociclone	13
Figura 5 : Comparação entre processos de tratamento da água produzida para remoção de óleo	15
Figura 6: Utilização da FAD no mundo.	19
Figura 7: Representação de um sistema de flotação por ar dissolvido (FAD)	20
Figura 8: Processo de geração de ozônio.....	22
Figura 9: Representação de um venturi como misturador líquido-gás.....	23
Figura 10: Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MOox = matéria orgânica oxidada).....	24
Figura 11: Representação de um coalescedor em leito.....	26
Figura 12: Representação esquemática de um sistema de permeação.....	29
Figura 13: Representação esquemática das diferentes morfologias de membranas	30
Figura 14: Representação esquemática dos modos de operação: (a) operação frontal, (b) operação tangencial.	31
Figura 15: Variação do fluxo de permeado com o tempo ocasionada por incrustação e polarização de concentração.....	33
Figura 16: Técnicas para minimização da incrustação.....	34
Figura 17: Fluxograma de processo para tratamento da água produzida por ozonização e microfiltração com membranas poliméricas (Rota 1)	37
Figura 18: Fluxograma de processo para tratamento da água produzida por ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas (Rota 2)	38
Figura 19: Fluxograma de processo para tratamento de água produzida com coalescedor em leito, ozonização e microfiltração com membranas poliméricas (Rota 3)	38
Figura 20: Fluxograma de processo para tratamento de água produzida com coalescedor em leito, ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas (Rota 4)	39
Figura 21: Fluxograma de processo para tratamento de água produzida por flotação, ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas (Rota 5)	39
Figura 22: Curva TOG x DFt - membrana polimérica	50
Figura 23: Curva TOG x DFt - membrana cerâmica.....	51
Figura 24: Curva de TOG removido por grama de ozônio em função do TOG na alimentação do ozonizador	54
Figura 25: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 1	64
Figura 26: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 2	65
Figura 27: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 3.....	65
Figura 28: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 4.....	66
Figura 29: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 5.....	66
Figura 30: Comparação de custos de investimento	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição e propriedades físicas da água produzida	9
Tabela 2: Requisitos de qualidade da água produzida em função do seu destino	17
Tabela 3: Potencial de oxidação dos principais oxidantes	22
Tabela 4: Características dos PSM	29
Tabela 5: Parâmetros e variáveis de processo em escala industrial	40
Tabela 6: Parâmetros para a Ozonização.....	54
Tabela 7: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 1	55
Tabela 8: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 2.....	56
Tabela 9: Parâmetros experimentais para o coalescedor em leito	57
Tabela 10: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 3.....	58
Tabela 11: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 4.....	59
Tabela 12: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 5.....	60
Tabela 13: Valores de OPEX para o tratamento pela Rota 1	61
Tabela 14: Valores de OPEX para o tratamento pela Rota 2	61
Tabela 15: Valores de OPEX para o tratamento pela Rota 3	62
Tabela 16: Valores de OPEX para tratamento pela Rota 4	63
Tabela 17: Valores de OPEX para tratamento pela Rota 5	63
Tabela 18: Custos para os tratamentos propostos.....	64
Tabela 19 : Retorno dos investimentos para as rotas propostas	70

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído predominantemente por uma mistura de hidrocarbonetos e tem sido, por muito tempo, a principal fonte energética do planeta. Sua composição e características físico-químicas dependem da composição dos hidrocarbonetos, teor e presença de impurezas, como derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos.

A origem do petróleo se dá por meio da matéria orgânica juntamente com os sedimentos que são depositados ao longo do tempo. Estes vão se acumulando e se sobrepondo, gerando o aumento da pressão, da temperatura e a compactação, os quais combinados à presença de microrganismos em condição de anaerobiose são necessários à formação do petróleo (NAGAYASSU, 2006; FILHO, 2013).

Durante o processo produtivo são obtidos petróleo, gás, água e uma grande quantidade de impurezas, em proporções variadas (FILHO, 2013). Essa água é chamada de água produzida, e consiste no efluente de maior volume e complexidade na indústria petrolífera (AMINI *et al.*, 2012).

A água produzida é originada pela água de formação do próprio reservatório e por água de injeção, injetada nos poços para aumentar a recuperação de óleo (COSTA, 2017). Sua composição é basicamente de sais, gases dissolvidos, sólidos em suspensão, compostos orgânicos provenientes do contato com o óleo, compostos químicos residuais das operações no poço, microrganismos, além da possível presença de metais pesados e componentes com algum tipo de radiação (BADER, 2007; STEWART & ARNOLD, 2011).

Independente do destino da água produzida, descarte ou ao seu reuso, ela deve passar por um tratamento, de forma a atender as normas ambientais, principalmente, em relação ao limite do teor de óleos e graxas (TOG), as demandas operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo. Nesse sentido, vale ressaltar que em campos marítimos (*offshore*), a água produzida tratada, na maioria dos casos, é descartada ao mar. Já em campos terrestres, comumente ocorre a reinjeção (SILVA *et al.*, 2007).

A reinjeção tem por objetivo principal a repressurização do reservatório, fazendo aumentar a pressão no interior dos poros e a recuperação do óleo (FILHO, 2013). Nesse sentido, a reinjeção é uma forma de gerenciar e reusar resíduos de processo, minimizando os

impactos ambientais que poderiam ser causados pelo descarte da água, além de diminuir a necessidade de captação da água do mar para a injeção e reduzir custos com o tratamento dessa água.

O tratamento da água produzida convencional em unidades marítimas (*offshore*) é realizado por meio de uma bateria de hidrociclones, seguido de um processo de flotação. Estes processos são responsáveis por remover grande parte dos óleos e graxas emulsionados no efluente, sendo possível obter o TOG entre 20 e 30 mg.L⁻¹. Esse valor atende aos padrões de descarte ao mar, de acordo com a Resolução CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007), que estabelece o limite para TOG de 29 mg.L⁻¹, para a média aritmética simples mensal. No entanto, esta água não pode ser aplicada na reinjeção, onde é necessário TOG < 5 mg.L⁻¹. Além disso, existem várias limitações ao tratamento convencional, como o elevado tempo de residência requerido, a necessidade de utilização de produtos químicos especiais e caros, a geração de resíduos sólidos e as baixas eficiências, principalmente no caso de gotas bem pequenas, na faixa de micrômetros ou submicrômetros (HONG; FANE; BURFORD, 2002, 2003 *apud* MOTTA, 2014).

Nesse sentido, métodos de tratamento alternativos têm sido propostos visando tratar grandes volumes de água produzida de maneira compacta e aumentando a eficiência de remoção de TOG, em busca da obtenção de água produzida adequada ao reuso.

2. OBJETIVO

2.1 GERAL

O presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a utilização de rotas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção, visando a reinjeção do efluente em reservatório. A análise econômica será obtida de forma preliminar, através de um comparativo de custos.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a remoção de TOG em rotas combinando pré-tratamento, com sistemas de flotação, ozonização e/ou coalescência, e processos de microfiltração, com membranas poliméricas submersas ou cerâmicas, por meio de dados reportados em trabalhos anteriores;
- Realizar uma estimativa de custos de investimento e de operação considerando uma unidade em escala industrial;
- Comparar custos para as rotas propostas em relação aos sistemas convencionais de tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ASPECTOS GERAIS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS

O petróleo é composto predominantemente por uma mistura de hidrocarbonetos que pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de temperatura e pressão do reservatório em que se encontra (SILVA, 2013). Sua composição e características físico-químicas dependem da composição dos hidrocarbonetos, teor e presença de impurezas, como derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. Os hidrocarbonetos predominantes são os acíclicos saturados (alcanos), de cadeia normal ou ramificados, e os cíclicos, da família dos cicloalcanos, além dos aromáticos (NAGAYASSU, 2006).

A origem do petróleo se dá por meio da matéria orgânica depositada juntamente com os sedimentos, formando as rochas sedimentares em depressões de antigos mares e lagos, após o acúmulo trazido pelas águas dos rios, chuvas, ventos, erosões, tremores de terra e outros. As camadas de sedimentos gerados por esses movimentos naturais, vão se acumulando e se sobrepondo durante o tempo, gerando o aumento da pressão, da temperatura e compactação, o que forma as bacias sedimentares (FILHO, 2013). Combinando esses vários fatores e a ação de microrganismos em condição de anaerobiose, ocorre a formação do petróleo. Matéria orgânica proveniente de vegetais superiores também pode dar origem ao petróleo, porém sua preservação é mais difícil devido ao meio oxidante em que vivem (THOMAS, 2001).

Há muito tempo o petróleo tem sido a principal fonte energética do planeta, uma vez que serve de insumo para diversos setores industriais, como o automobilístico, têxtil, agrícola, químico (ANEEL, 2008). Devido aos diversos derivados gerados, como o gás liquefeito (GLP), gasolina, óleo diesel, querosene, nafta, óleos combustível e lubrificante, combustível marinho, coque de petróleo, dentre outros, este combustível fóssil não renovável possui vasta aplicabilidade, sendo uma matéria prima de difícil substituição na matriz energética de qualquer país no curto prazo (ALMADA & PARENTE, 2013).

Segundo a ANP (2017), em 2016, Estados Unidos, Arábia Saudita e Rússia foram os maiores produtores mundiais de petróleo, produzindo o equivalente a mais de 30% do total mundial. Em relação à região, o Oriente Médio é a região de maior produção de petróleo com 34,5% do total mundial. A produção nacional brasileira foi cerca de 2,5 milhões de barris/dia,

apresentando um aumento de 3,2% em relação ao ano anterior. Esse aumento se deve a elevação da produção no pré-sal, o qual representa 40,6% da produção nacional total. No país a produção em mar correspondeu a 94% do total e o Rio de Janeiro manteve a liderança da produção total do País, sendo responsável por 71,1% da produção em mar e 66,9% da produção total. (ANP, 2017).

As atividades na indústria de petróleo e gás são divididas em dois grandes grupos: *upstream* e *downstream*. O *upstream* se refere ao setor de exploração e produção de petróleo e gás e transporte do produto bruto até as unidades de processamento, já o *downstream* refere-se ao setor que inclui refino e distribuição dos produtos derivados.

O setor de exploração visa avaliar áreas buscando a descoberta e identificação de jazidas de petróleo, além da análise da viabilidade econômica de operação do campo. A produção inclui perfuração de poços, a extração do óleo e gás retidos e a primeira etapa de tratamento. Geralmente, nessa etapa, são produzidos o petróleo, gás, água produzida e uma grande quantidade de impurezas, em proporções variadas, que dependem de diversos fatores como: composição das misturas de hidrocarboneto, quantidades dos átomos de carbono e hidrogênio, material orgânico e da profundidade da jazida (FILHO, 2013). Posteriormente, será necessário o deslocamento do óleo para as unidades de refino, na qual ocorre um conjunto de processos físicos e químicos transformando-o em derivados de maior valor agregado.

3.2 ASPECTOS GERAIS DA ÁGUA PRODUZIDA

3.2.1 Origem

Durante a vida útil de um poço de petróleo ocorre a coprodução de óleo, gás natural e água. Essa água, trazida à superfície juntamente com o material extraído do reservatório durante as atividades de produção desses fluidos, é denominada na literatura como água produzida, e é o efluente de maior volume e complexidade na indústria petrolífera (AMINI *et al.*, 2012).

A água produzida pode ter duas fontes: a formação em reservatório de petróleo ou a injeção em projetos que visam aumentar a recuperação do óleo. A água de formação consiste de água do mar ou água doce que há milhões de anos foi represada em rochas porosas

sedimentares, não entrando mais em contato com a superfície. Esta é considerada a maior parte do volume de água produzida e apresenta características diferentes da água inicialmente aprisionada, devido ao acúmulo de sais, íons e outras substâncias (FIGUEREDO *et al.*, 2014; COSTA, 2017). Segundo Thomas (2001), a água da formação é encontrada nos reservatórios abaixo da zona de óleo, conforme Figura 1.

No caso da água de injeção, esta possui as características do fluido utilizado para manter a pressão hidráulica dos poços e para aumentar a recuperação de petróleo (WESCHENFELDER, 2015).

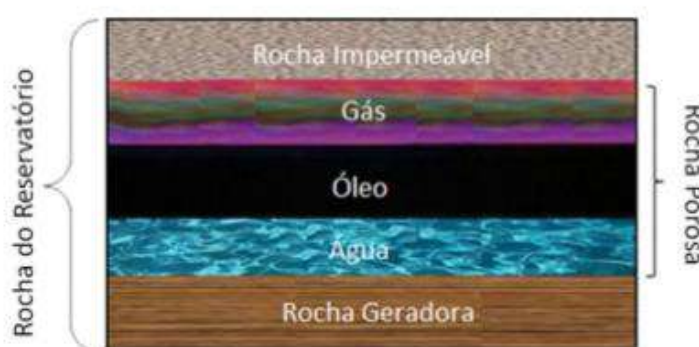


Figura 1: Representação esquemática de reservatório de petróleo

Fonte: Weschenfelder, 2015.

Na extração de petróleo, a água em contato com o óleo pode ser carregada de várias formas. Caso esteja no estado líquido, pode ser produzida como água livre, dissolvida ou emulsionada como gotículas dentro do óleo, ou na forma de vapor (BORGES, 2017). Em sua forma livre, constitui uma fase diferente da fase do óleo, não estando diretamente associada a este, ou seja, é uma mistura instável que pode ser separada por decantação. Já a forma emulsionada consiste em uma mistura estável entre óleo e água decorrente do cisalhamento do óleo, formando assim gotículas muito pequenas (FERNANDES JUNIOR, 2006).

A água produzida é obtida, inicialmente, em pequenas quantidades. No entanto, com o tempo de produção, devido à redução de pressão nas extremidades do reservatório, essa quantidade é aumentada (THOMAS, 2001). De acordo com Silva *et al.* (2007) esse aumento de água produzida no poço de petróleo pode chegar a 100%. Quando o campo tem grande teor de água é chamado de campo maduro.

3.2.2 Composição

A composição química da água produzida pode variar de forma bastante expressiva a depender de alguns fatores como a formação geológica e a localização geográfica do reservatório, assim como a composição do óleo. Os principais constituintes envolvem sais da formação, gases dissolvidos, sólidos em suspensão, compostos orgânicos provenientes do contato com o óleo, compostos químicos residuais das operações no poço, microrganismos, além da possível presença de metais pesados e componentes com algum tipo de radiação (BORGES, 2017). Uma descrição detalhada destes compostos é realizada a seguir.

Óleo

Os óleos e graxas são os contaminantes mais relevantes da água produzida, compondo um grande grupo de hidrocarbonetos dissolvidos e/ou dispersos na corrente aquosa, variando em termos de quantidade de acordo com a densidade do óleo, da forma e do tamanho de suas gotículas e da tensão interfacial entre a água e o óleo (CLARK & VEIL, 2009).

O óleo é composto por uma mistura de diversas substâncias como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis. De acordo com Bader (2007), o óleo pode estar presente na água sob as seguintes formas:

- Óleo livre: óleo disperso sob a forma de gotas de grandes diâmetros (100 μ m), sendo formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis. Esse tipo de óleo pode ser facilmente removido da água, através de separadores gravitacional devido ao diâmetro das gotas facilitar a coalescência;
- Óleo emulsionado: presente sob a forma de pequenas gotículas (entre 100 e 20 μ m). Apesar de ser formada por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água;
- Óleo solúvel: possui em sua composição hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como BTEX e fenóis.

Minerais dissolvidos da formação

Podem ser divididos em sólidos dissolvidos totais, metais pesados e materiais radioativos (STEWART & ARNOLD, 2011).

- Sólidos dissolvidos totais (SDT): os sólidos totais apresentam-se em teores menores que 100 mg.L^{-1} variando até $300.000 \text{ mg.L}^{-1}$ e são constituintes inorgânicos compostos por cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-). Destes o Cl^- e o Na^+ apresentam as maiores proporções.
- Metais pesados: podem estar presentes traços de metais como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco.
- Materiais radioativos: a principal fonte nas incrustações são íons rádio.

Compostos químicos residuais de operações

São compostos que não são formados naturalmente no reservatório, sendo adicionados ao reservatório para tratar ou para prevenir problemas operacionais durante a produção de petróleo. Dentre esses compostos podem ser citados inibidores de incrustação e de corrosão, desemulsificantes, dispersantes e biocidas, (BADER, 2007).

Sólidos da produção

A erosão das rochas e as interações destas com a água provocam a presença de sólidos (areia, síltes, argila, carbonatos), produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras e asfaltenos (BORGES, 2017).

Gases dissolvidos

Normalmente, são encontrados o gás natural (metano, etano, propano e butano), dióxido de carbono (CO_2) e Sulfeto de hidrogênio (H_2S), formados naturalmente pelas atividades bacterianas ou por reações químicas na água (WESCHENFELDER, 2015). Oxigênio (O_2) não é encontrado naturalmente na água produzida, mas sim incorporado quando esta é trazida à superfície (STEWART & ARNOLD, 2011).

Microrganismos

Devido à toxicidade do efluente, poucos são os microrganismos que sobrevivem. Bactérias anaeróbicas e redutoras de sulfato podem estar presentes, além de fungos e algas originados do processamento da água na superfície (BADER, 2007).

Compostos Orgânicos Dissolvidos e Dispersos

Os compostos orgânicos presentes na água produzida são divididos em quatro grupos: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. Sendo os compostos alifáticos os que apresentam maiores quantidades (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

A Tabela 1, apresentada no estudo de Weschenfelder (2015), condensa, através de informações de diversos autores, a composição e algumas propriedades físicas da água produzida.

Tabela 1: Composição e propriedades físicas da água produzida

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

Fonte: Guerra *et al.* (2011); Pitre (1984); Johnson *et al.* (2008); Fillo e Evans (1990); Shepherd *et al.* (1992); Relatório emitido pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos: USEPA (2000) apud Weschenfelder, 2015

3.3 GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Em média, para cada barril de petróleo produzido, são gerados, de 3 a 7 barris de água (THOMAS 2001; SILVA *et al.* 2007). Sendo assim, grandes volumes de água produzida são gerados diariamente.

Independente do destino da água produzida, descarte ou ao seu reuso (reinjeção ou outra utilização, como, por exemplo, geração de vapor ou até irrigação), ela deve passar por um processo de tratamento. Nesse sentido, para que possa ser realizado o tratamento e destino da água produzida, vários fatores devem ser levados em conta, como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos (MOTTA, 2014).

Se a água for descartada, condição comumente adotada em campos marítimos (*offshore*), inevitavelmente deverá ser tratada para atender as normas ambientais brasileiras, em relação ao limite de óleos e graxas (TOG), além de outros requisitos específicos como, por exemplo, à presença de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos; presença de sais e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio e temperatura elevada. Caso a água seja reinjetada, condição desejável e adotada hoje, principalmente pelos campos terrestres, o tratamento deverá ser ainda mais rigoroso, visando atingir padrões de qualidade que não comprometam a injetividade dos reservatórios e problemas nos equipamentos relacionados a corrosão ou entupimentos (SILVA *et al.*, 2007).

3.3.1 Legislação ambiental

A água produzida é potencialmente nociva para o meio ambiente, uma vez que, é composta por diversos elementos tóxicos, os quais podem causar diferentes efeitos a depender da concentração e da toxicidade. Devido a esses fatores, a legislação ambiental é bastante rigorosa ao tratar do descarte dessa água (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000).

No Brasil, a Resolução 357/2005 do CONAMA (BRASIL, 2005) regula as condições para lançamento de efluentes em corpos de água, a qual foi complementada pela Resolução 393/2007 (BRASIL, 2007) que discorre sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás. Adicionalmente a essas resoluções as condições para descarte de rejeitos nos corpos híbridos são acordadas pela Resolução

CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), a qual aborda parâmetros de qualidade dos resíduos que serão descartados, relatando os parâmetros que precisam ser controlados e notáveis no resíduo anteriormente ao lançamento.

A Resolução CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007) é a única que trata exclusivamente da água produzida, regulamentando os padrões e práticas relacionados à mesma. Esta controla especificamente sobre o lançamento deste rejeito em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, não sendo cabível a operações *onshore* (COSTA, 2017). De acordo com esta Resolução o limite estabelecido para o TOG, principal parâmetro monitorado é de 29 mg.L⁻¹, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg.L⁻¹, para o valor máximo diário. Além disso, a resolução inclui que, semestralmente, os seguintes parâmetros devem também ser determinados: carbono orgânico total, pH, salinidade, temperatura, nitrogênio amoniacal total, radioisótopos (Ra-226 e Ra-228), além de metais e de metaloides como As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Ba, Fe, Mn, V, Zn.

Em relação ao nível internacional, dois organismos podem ser citados: a Organização Marítima Internacional (International Maritime Organization - IMO) e a Convenção para Proteção do Ambiente Marinho do Atlântico-Nordeste, conhecida como Convenção OSPAR. Como forma de comparação, a faixa internacional de valores aceitos para descarte, citado por Motta (2014), variava entre TOG de 15 mg.L⁻¹ (índice de Venezuela e Argentina) e 50 mg.L⁻¹ (índice de Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim).

3.3.2 Tratamento da água produzida

O tratamento da água produzida visa, principalmente, a remoção do óleo presente na corrente aquosa, ajustando ao atendimento à legislação ambiental vigente. No entanto, de acordo com o destino final dessa água, será necessária a remoção de outros compostos, como a remoção de sais que podem incrustar no sistema de produção de petróleo, caso da água a ser utilizada para reinjeção. Dessa forma, para projeto, avaliação ou adaptação de sistemas para tratamento de água, é importante o conhecimento das características da água (salinidade, temperatura, teor de sólidos) e do óleo disperso (concentração, densidade, distribuição de tamanhos). Todas as tecnologias utilizadas no tratamento primário de águas oleosas estão baseadas na Lei de Stokes e se encarregam basicamente da separação de sistemas particulados (óleo livre ou disperso e sólidos em suspensão) (SILVA *et al.*, 2007).

O tratamento da água produzida convencional em unidades marítimas (*offshore*), maiores responsáveis pelos descartes de água produzida, visam à separação da fração de óleos e graxas dispersos na corrente aquosa por meio da desestabilização das emulsões, com o emprego de processos físicos e químicos (WESCHENFELDER, 2015). Nos sistemas mais simples de tratamento, a fração aquosa proveniente do separador trifásico e pelo tratador eletrostático passa através de uma bateria de hidrociclones, seguido de um processo de flotação, responsáveis por remover grande parte dos óleos e graxas emulsionados no efluente, conforme Figura 2. (SILVA *et al.*, 2007).

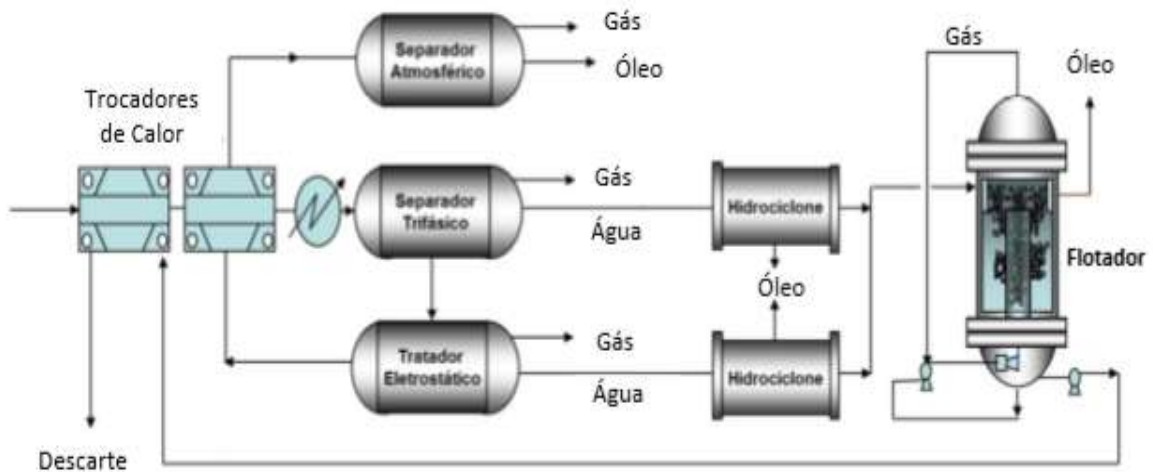


Figura 2: Sistema convencional de tratamento de água produzida e óleo em unidades marítimas de produção de petróleo.

Fonte: Weschenfelder, 2015

Os separadores trifásicos, primeira etapa do sistema, visam à separação das frações de gás/líquido e também da água encontrados no petróleo. A separação ocorrerá inicialmente com a mudança brusca de direção e sentido do fluxo ao se chocar com dispositivos defletores. O líquido (óleo + água) se desloca para o fundo do separador por ação da gravidade, se separando do gás. Em seguida, as gotículas de óleo se separam por decantação, as quais são removidas. As gotículas de líquido que possam ser arrastadas pela corrente gasosa são removidas por meios porosos, como o extrator de névoas (SILVA *et al.*, 2007). Uma representação esquemática do separador trifásico vertical pode ser vista na Figura 3.

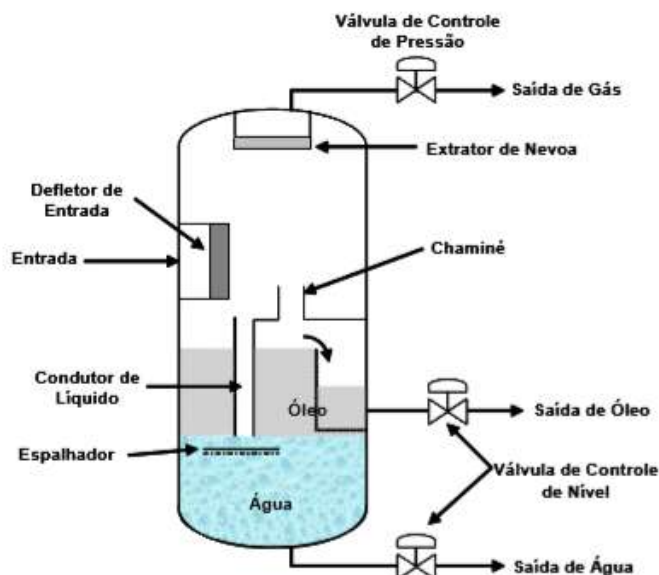


Figura 3: Representação esquemática de Separador Trifásico vertical
 Fonte: Silva *et al.*, 2007.

Nos hidrociclones a separação do óleo disperso se dá pela diferença de densidade das fases, devido à formação de um escoamento em espiral, gerando um campo centrífugo no interior do equipamento, mostrado na Figura 4 (FERREIRA, 2016).

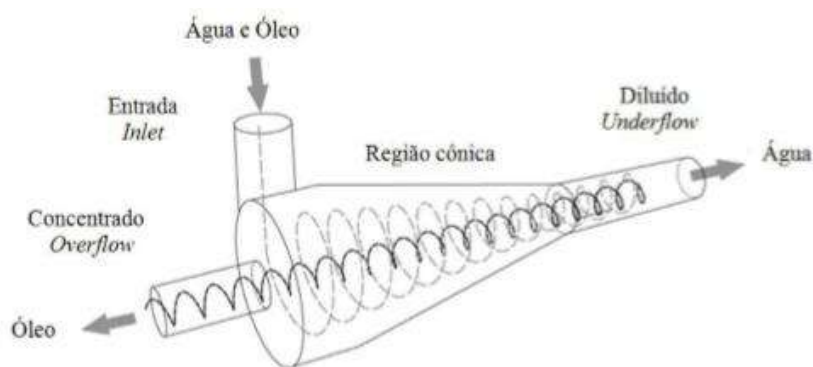


Figura 4: Representação de um hidrociclone
 Fonte: adaptado de Husveg *et al.*, 2007

A entrada de fluido é realizada tangencialmente ao cabeçote (maior diâmetro do equipamento), o que faz com que o fluido adquira o escoamento em espiral dentro do ciclone. A seção reta tem o diâmetro reduzido continuamente obrigando a água a ganhar velocidade de rotação. Isso promove a aceleração de velocidade, gerando forças centrífugas que fazem com

que o fluido mais denso seja projetado para as paredes do equipamento e o fluido menos denso seja empurrado para o centro (SILVA *et al.*, 2007).

Como as gotículas de óleo possuem uma densidade menor do que a densidade da água, as mesmas tendem a serem deslocadas para o centro enquanto que a água tende a se deslocar para as paredes. A drenagem da fase rica em óleo é realizada através de um pequeno orifício (1,5 a 3 mm de diâmetro) no centro do cabeçote, chamado de *overflow* ou saída de rejeito (pode variar entre 1 a 5 % da vazão de alimentação). Já a fase aquosa será removida pela parte inferior, na saída chamada *underflow* (SILVA *et al.*, 2007).

Na etapa posterior, é realizado um processo de flotação que, por sua vez, associa métodos físicos e químicos para a separação óleo/água. O princípio de funcionamento consiste na introdução de bolhas de ar a mistura óleo/água, fazendo com que as partículas sejam aderidas as superfícies das bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução. Esse processo será melhor detalhado no item 3.4.

Com o sistema convencional de tratamento, apresentado na Figura 2, é possível obter o teor de óleo e graxa entre 20 e 30 mg.L⁻¹. Entretanto existem limitações ao processo, como o elevado tempo de residência requerido, a utilização de produtos químicos especiais e caros, a geração de resíduos sólidos e as baixas eficiências, principalmente no caso de gotas bem pequenas, na faixa de micrômetros ou submicrômetros (MOTTA, 2014).

Além das tecnologias convencionais citadas, existem outros potenciais processos que podem ser utilizados no tratamento de água produzida. Vale ressaltar que em unidades marítimas existem restrições de peso e espaço, além do fato de que o processo não deve apresentar grandes acréscimos nos custos de investimento e de operação. A Figura 5 apresenta os principais processos utilizados e algumas comparações entre eles.

	<i>Membranas</i>	<i>Hidrociclones</i>	<i>Flotadores</i>	<i>Coalescedores de leite</i>	<i>Separadores gravitacionais convencionais</i>	<i>Separadores gravitacionais de placa</i>
Princípio operacional	<i>Filtração</i>	<i>Separação gravitacional aprimorada</i>	<i>Flotação a gás natural</i>	<i>Coalescência + separação gravitacional</i>	<i>Separação gravitacional</i>	<i>Coalescência + separação gravitacional</i>
Capacidade de remoção em diâmetro de gota (μm)	<i>1</i>	<i>10 a 30</i>	<i>10 a 20</i>	<i>10 a 15</i>	<i>100 a 150</i>	<i>30 a 50</i>
Requerimento de área superficial	<i>Baixo</i>	<i>Baixo</i>	<i>Baixo</i>	<i>Baixo</i>	<i>Elevado</i>	<i>Elevado</i>
Requerimento por produtos químicos na separação	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Sim</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>
Aplicação em instalações de tratamento de AP	<i>Onshore e offshore</i>	<i>Offshore</i>	<i>Onshore e offshore</i>	<i>Onshore e offshore</i>	<i>Onshore</i>	<i>Onshore</i>
Principais desvantagens	<i>Fouling e necessidade de limpeza química</i>	<i>Bloqueio da porta de rejeito por areia ou incrustação e erosão por areia</i>	<i>Pouco efeito em gotas entre 2 e 5 μm; uso de químicos e geração de lodo</i>	<i>Bloqueio dos poros e necessidade por retrolavagem</i>	<i>Tamanho e peso muito elevados; baixa eficiência para diâmetro de gotas menores</i>	<i>Tamanho e peso elevados</i>

Figura 5: Comparação entre processos de tratamento da água produzida para remoção de óleo
 Fonte: adaptado de Motta, 2014

No presente trabalho serão melhores detalhadas as tecnologias alternativas de tratamento utilizadas, visando à remoção do teor de óleo e graxa (TOG) na corrente de alimentação em substituição ao processo de flotação convencional.

3.3.3 Reuso e reinjeção

Atualmente, muitas empresas do setor de petróleo e energia e autoridades ambientais de diversos países têm buscado o “descarte zero”, “emissão zero” ou reuso da água, os quais têm como objetivo, respectivamente, não descartar nenhum volume de água produzida, eliminar totalmente os contaminantes da água produzida antes de descartá-la e utilizar a água em formas alternativas. Uma das maneiras que pode levar ao descarte zero é a reinjeção de água produzida, em poços de descarte ou no reservatório, o que traz grandes vantagens para o gerenciamento do reservatório (SOUZA & FURTADO, 2006).

A reinjeção de água produzida é uma realidade em muitas empresas do ramo petrolífero, aplicadas a campos *onshore*. Segundo Souza e Furtado (2006), é uma alternativa

satisfatória para o reuso de efluentes aquosos em campos *offshore*, sendo adotada também para a redução dos custos de extração do petróleo.

A reinjeção tem por objetivo principal a repressurização do reservatório, fazendo aumentar a pressão no interior dos poros das rochas e conseqüentemente a recuperação do óleo, através do descolamento da água que impulsiona o petróleo para a superfície (FILHO, 2013). Nesse sentido, a reinjeção é uma forma de gerenciar e reusar resíduos de processo, minimizando os impactos ambientais que poderiam ser causados pelo descarte da água, além de diminuir a necessidade de captação da água do mar para a injeção e reduzir custos com o tratamento dessa água. Entretanto, existem desafios importantes, como: a queda de injetividade causada pela obstrução dos poros, acidulação biogênica (produção de H₂S) e a necessidade de um maior espaço físico para o tratamento da água nas plataformas (SOUZA & FURTADO, 2006).

Além da utilização da água produzida na reinjeção, como citado acima, existem outras formas de reuso possível. Segundo ALL (2003) existem águas produzidas que são utilizadas diretamente ou após simples tratamentos em regiões áridas, para dessedentação de animais silvestres ou como habitat para produção de peixes ou aves lacustres.

De acordo com Castle *et al* (2011 *apud* SOUZA 2012), na África parte da água produzida é utilizada na irrigação. No Brasil, também já existia, em 2007, alguns projetos pioneiros que tratavam a água produzida para ser utilizada na irrigação da região semiárida do Estado do Rio Grande do Norte, para irrigar plantação de mamona na produção de biodiesel (GABARDO, 2007).

Em alguns campos produtores *onshore* no Brasil, parte da água produzida vem sendo usada na geração de vapor com o objetivo de realizar a recuperação avançada de óleos pesados, como em campos da Fazenda Belém no Ceará e também em Sergipe (FIDELIX, 2017). Em 2013, segundo a Petrobras, o sistema de reuso da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar), no Paraná, passou a ser reutilizado para a produção de vapor, gerando uma economia de até dois milhões de m³ de água por ano (SENA, 2014).

A Tabela 2 apresenta os principais destinos da água produzida e as respectivas exigências de qualidade.

Tabela 2: Requisitos de qualidade da água produzida em função do seu destino

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

Fonte: Adaptado de Santos, 2017.

3.4 FLOTAÇÃO

Com base no que foi previamente apresentado, diversas tecnologias podem ser utilizadas para o tratamento da água produzida, a depender das características da água a ser tratada, da qualidade do efluente requerido, dentre outros fatores. Dessas tecnologias a flotação tem se mostrado eficiente em remover óleo emulsionado, além de ser um processo de fácil implantação, operação e manutenção (SILVA *et al.*, 2007; da Silva, 2008 *apud* SANTOS, 2017).

O processo de flotação consiste em separar partículas sólidas/gotículas de uma fase líquida. Essa separação é realizada basicamente através da introdução de microbolhas gasosas (podendo ser ar ou gás, como nas unidades de produção) no interior do efluente, as quais colidem com as gotículas de óleo dispersas na água a ser tratada formando um aglomerado com menor densidade que a água, levando-o a flutuar até a superfície, onde o óleo é recuperado (METCALF & EDDY, 2003; SILVA *et al.*, 2007).

Deve ser levado em conta que, como qualquer técnica que se baseia em separação física, a eficiência de separação por flotação para compostos oleosos está limitada pelos compostos solúveis. Nesse sentido, em relação às partículas passíveis de remoção, além de suas naturezas físico-químicas, o tamanho também será limitante no processo, pois, para serem carreadas, precisam ter dimensões próximas às coloidais, entre 1 a 1000nm (Massi *et al.*, 2008).

A agregação da fase dispersa (partículas sólidas e/ou gotículas líquidas) as bolhas de ar se deve a uma característica chamada hidrofobicidade. Normalmente, a fase dispersa é hidrofóbica, o que faz com que a tensão superficial da água expulse-a do líquido e promova sua adesão na superfície da bolha de ar. Já os componentes hidrofílicos tendem a permanecer no líquido (VENDITTI, 2004).

Dentre os processos de flotação conhecidos destacam-se a flotação por ar disperso ou induzido (FAI), a flotação eletrolítica ou eletroflotação (EF) e a flotação por ar dissolvido (FAD), diferenciados, basicamente, em função da forma de produção de bolhas. Na FAI a formação de um sistema partícula-bolha ocorre através da injeção de ar com o uso de injetores ou difusores, o que produz bolhas de ar com cerca de 1 µm de diâmetro (Di BERNARDO, 1993; BORGES, 2017). Na eletroflotação microbolhas (hidrogênio e oxigênio) são geradas pela dissociação eletrolítica da água (RODRIGUES, 1999). E na FAD as microbolhas de ar são geradas através da despressurização da água contendo ar previamente dissolvido sob pressão.

Neste trabalho, utilizou-se a flotação por ar dissolvido, que será apresentada adiante com maiores detalhes.

3.4.1 Flotação por ar dissolvido

O processo de flotação por ar dissolvido teve o início de sua utilização na década de 20, em recuperação de fibras na indústria de papel. Porém, hoje, é amplamente aplicado a diversas indústrias, como de processamento de alimentos, petroquímica, unidade de tratamento de água potável, e sistemas de espessamento de lodos municipais e industriais (SOLARI, 1981). Nesse sentido vale ressaltar que a utilização do processo no tratamento de efluentes da indústria petroquímica começou somente na década de 50 (ELLIS & FISCHER, 1973). A Figura 6 apresenta alguns exemplos de utilizações para este método no mundo.

Aplicação	Local	Fonte	Ano
Destintagem – efluentes	Escala Piloto - EUA	Zhu et al.	2005
Refinaria de petróleo – efluentes	Portugal	Santo et al.	2012
Abatedouro de aves - efluentes	Sorocaba - Brasil	De Nardi et al.	2008
Matéria Orgânica – ETA	Rio Luan - China	Yan et al	2006
Matéria Orgânica e metais – ETA	Rio Amarelo - China	Yan et al	2007
Tratamento de Córregos	Belo Horizonte - Brasil	Weber Coutinho	2007
Efluente de Laticínio	Teutônia - Brasil	Couto et al.	2004

Figura 6: Utilização da FAD no mundo.

Fonte: Neto, 2016

Esse processo é caracterizado pelo grande número de microbolhas com diâmetro médio entre 50 e 100 μm , o que, segundo Solari (1981) é a principal vantagem do tratamento de efluentes através da FAD. Vale a pena ressaltar que menores diâmetros são preferidos, pois proporcionam maiores áreas superficiais. No entanto, tamanhos muito pequenos podem ocasionar também perdas de partículas hidrofóbicas, devido à velocidade ascensional das bolhas pequenas ser inferior à velocidade descendente da polpa (SILVA, 2008).

Para Pioltine (2009) a flotação pode ser dividida em três etapas:

a. Geração de bolhas de gás: a geração de bolhas de ar na FAD se dá por saturação do efluente recirculado tratado sob pressão (2-6 Kgf/cm^2). Esta etapa controla a disponibilidade de ar na flotação, sendo a pressão de saturação e a vazão de efluente recirculado através do sistema os fatores mais importantes na geração das bolhas de gás. Em seguida, reduzindo a pressão, na câmara de flotação, ocorre a formação de microbolhas, as quais a quantidade e tamanho dependem das características físicas do sistema (pressão de saturação, temperatura) e das características químicas do efluente (tensão superficial e presença de eletrólitos).

b. Agregação ar/sólidos ou ar/óleo: para que ocorra a formação de um agregado estável, é necessário que exista a colisão ou encontro de bolhas de gás com a partícula passível de remoção e, conseqüentemente, uma aderência permanente entre as duas fases. A aderência ou contato permanente entre as fases depende das forças resultantes na interface gás-sólido-água ou gás-óleo-água, o que se deve a forças de atração (físicas) e de repulsão (físico-químicas).

c. Movimento ascensional/ remoção: na última etapa, após a formação do complexo estável, a força resultante entre a gravidade e o empuxo provocará o movimento ascensional.

Uma representação para um sistema convencional de FAD pode ser visto na Figura 7.

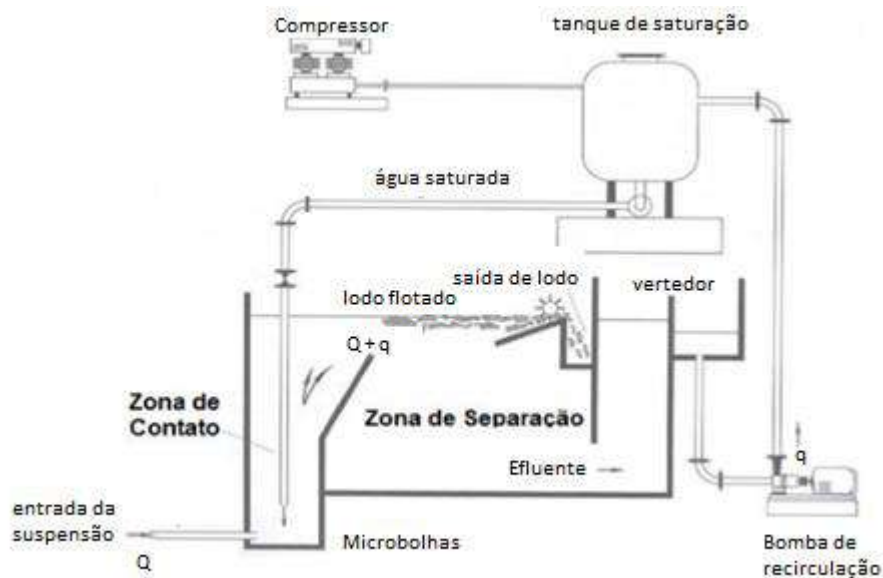


Figura 7: Representação de um sistema de flotação por ar dissolvido (FAD)
Fonte: adaptado Richter, 2009

Segundo Lundh, Jonsson & Dahlquist (2002) o processo de flotação se dá em dois compartimentos da unidade: a zona de reação, ou zona de contato (ZC), onde ocorre a mistura do líquido, que acarreta em contato/colisão e posterior adesão dos flocos e das bolhas, e a zona de separação, ou zona de clarificação (ZS), que tem por característica um escoamento mais uniforme e estratificado, a qual mantém o contato do conjunto floco-bolha sem segregá-lo, o que faz com que ocorra a ascensão destes e, portanto, a clarificação da água em si.

Segundo Metcalf & Eddy (2003), a eficiência de um sistema de flotação por ar dissolvido depende da razão entre a massa de ar em relação à massa de partículas em suspensão (relação A/S) necessária para atingir determinado grau de clarificação. Essa razão varia em função do tipo de suspensão e deve ser determinada experimentalmente. Normalmente, esse valor está entre 0,005 e 0,06 e, quanto maior, maior será a eficiência de remoção do contaminante.

Quanto aos parâmetros que afetam a eficiência da flotação, podem ser citados: a pressão de saturação, a distribuição do tamanho das microbolhas de ar, os tipos de bocais difusores, a quantidade de ar fornecida ao sistema, a taxa de aplicação superficial e a taxa de recirculação do líquido pressurizado (COUTINHO, 2007; LOPES, 2011).

3.5 OZONIZAÇÃO

A ozonização é um importante método de tratamento de efluentes industriais, o qual se destaca pela capacidade de degradar, seja parcial ou totalmente, compostos persistentes (recalcitrantes ou refratários) que não são degradados em sistemas biológicos de tratamento. Esse processo foi empregado pela primeira vez na França, em Nice, em 1906, para desinfecção de água de abastecimento. Desde então, passou a ser utilizado em vários locais do mundo no tratamento de água potável (PAPAGEORGIOU; VOUTSA & PAPADAKIS, 2014). Nesse sentido, é apontada na literatura como sendo uma tecnologia de tratamento efetiva, e várias aplicações em escala real são encontradas tanto na área de tratamento de águas de abastecimento como em tratamento de efluentes industriais, a qual, normalmente é associada a processos biológicos (ANDRIOLLI; MELLA & GUTERRES, 2014).

A ozonização é uma técnica de oxidação química que utiliza como agente oxidante o ozônio, promovendo a decomposição, completa ou parcial, de poluentes orgânicos de difícil degradação. Esses poluentes, ao serem degradados, formam CO₂ e H₂O ou são transformados em moléculas menores ao sofrerem decomposição parcial (ROSADO, 2014).

O ozônio, forma triatômica do oxigênio (O₃), é produzido naturalmente na atmosfera e apresenta-se como: gás incolor de odor pungente, pouco estável, parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg.L⁻¹) (CARVALHO, 2011). Devido a seu elevado potencial de oxidação ($E_0 \cong 2,1$ V), é capaz de reagir com algumas classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor possui um potencial de redução maior que o ozônio, como pode ser visto na Tabela 3 (MAHMOUD & FREIRE, 2007).

Tabela 3: Potencial de oxidação dos principais oxidantes

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	2,87
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36

Fonte: Adaptado de Mustafa, 1998 *apud* Sousa, 2018.

O ozônio não pode ser armazenado, por ser bastante instável. Por esse motivo, é necessária sua geração no local e utilização em fluxo contínuo. Existem várias formas de geração de ozônio, porém a mais utilizada, devido a maior conversão do oxigênio em ozônio, é a geração por descarga elétrica, também conhecida por efeito corona (GOTTSCHALK, 2000; ARMAROLI, 2007). Nesse processo, a geração de ozônio ocorre pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos metálicos separados a uma distância muito pequena, entre os quais é aplicada uma diferença de potencial elétrico. O campo de alta voltagem gerado faz com que ocorra a formação de um arco elétrico, o efeito corona, o qual possibilita a dissociação de uma molécula de oxigênio, formando dois átomos de oxigênio nascentes, que reagem com duas moléculas de oxigênio, formando duas moléculas de ozônio. Esse processo pode ser representado através da Figura 8.

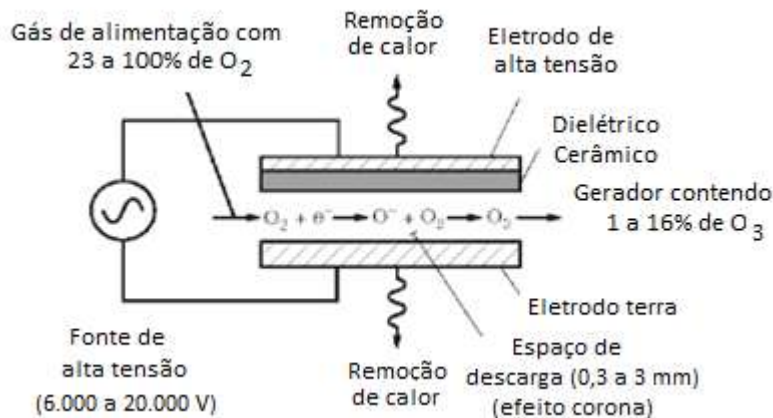


Figura 8: Processo de geração de ozônio

Fonte: Metcalf e Eddy, 2015.

A concentração de ozônio na corrente de saída varia de em 8 a 12% em massa com utilização de oxigênio puro e de 1 a 3% em massa com alimentação de ar. Esses valores são tão pequenos que a eficiência de transferência para a fase líquida se torna um grande fator

econômico. Normalmente, para a maior solubilização, utilizam-se câmaras de contato profundas e cobertas, e o ozônio é introduzido através de difusores porosos ou injetores no fundo da câmara. Uma alternativa a esse tipo de injeção é a utilização de injetores do tipo Venturi (METCALF & EDDY, 2015). O injetores Venturi, conforme mostrado na Figura 9, atua na injeção de gás à corrente aquosa, promovendo alta taxa de transferência de massa entre as fases, com aceleração da mistura pela passagem através da constrição do tubo, gerando um escoamento borbulhante (MONTALVÃO, 1996).

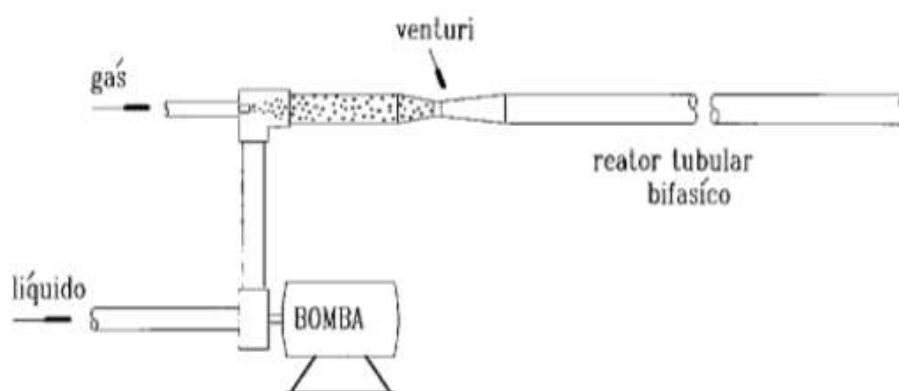


Figura 9: Representação de um Venturi como misturador líquido-gás
Fonte: Montalvão, 1996.

De acordo com Carballa *et al.* (2007), o ozônio reage de duas formas diferentes: a reação direta e a reação indireta. A reação direta é mais lenta, e é promovida quando o gás (O_3) é posto em contato direto com moléculas de caracteres diferenciados (orgânicas ou inorgânicas) através da adição eletrofílica, sem haver formação de radicais. Já nas reações indiretas, que são mais rápidas, ocorre com a formação de radicais. Estes radicais irão reagir, através de reações radiculares, com as moléculas orgânicas ou inorgânicas a serem decompostas (Kunz *et al.*, 1999). Os mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio podem ser observados na Figura 10.

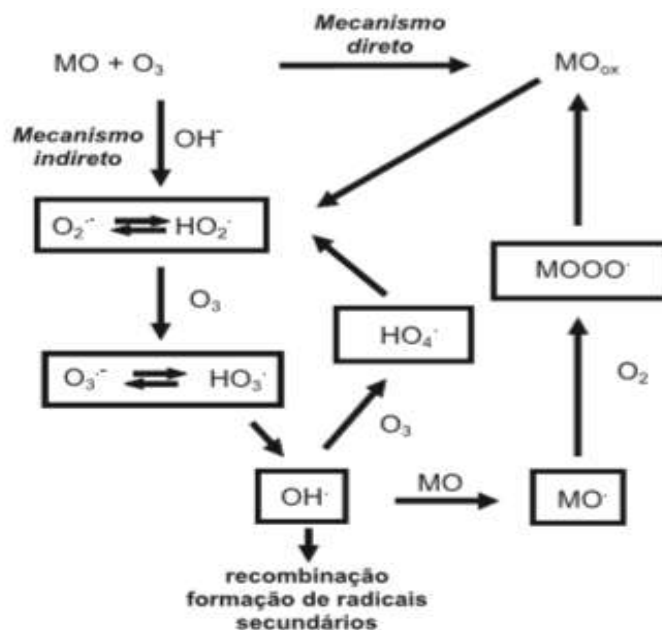


Figura 10: Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO_{ox} = matéria orgânica oxidada).

Fonte: Mahmoud e Freire, 2007

O radical hidroxila, formado na reação indireta, é um dos radicais livres mais reativos e um dos agentes oxidantes mais fortes que se tem notícia ($E_0 \cong 2,7$ V). Além disso, tem uma rápida cinética de reação, o que faz com que seja bastante eficiente para degradar compostos poluentes. Também é bem menos seletivo que o ozônio, sendo capaz de oxidar uma ampla gama de compostos (MAHMOUD & FREIRE, 2007).

As reações diretas e indiretas podem ocorrer de forma simultânea, porém, para haver formação dos radicais em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (OH^-) (MAHMOUD & FREIRE, 2007). Sob condições ácidas ($pH \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, acima de pH 10 predomina o indireto (reações radicalares) e para águas com pH próximos a 7, ambos os mecanismos podem estar presentes. Além disso, outros fatores, como tipo do composto alvo e presença de metais de transição, contribuirão para definir a extensão de cada tipo de reação (GOTTSCHALK, 2000).

Mahmoud e Freire (2007), com base em suas buscas, concluíram que a utilização de ozônio apresenta bons resultados na desinfecção de águas para consumo humano e na degradação de uma série de compostos poluentes presentes em águas naturais e/ou efluentes

(principalmente os oriundos das indústrias têxteis, farmacêuticas, químicas e de papel e celulose). Além disso, os efeitos do ozônio são mais pronunciados na remoção de cor, o que se deve a degradação/oxidação de grupos cromóforos; e formação de moléculas menores, com maior hidrofiliabilidade e menor toxicidade, devido à fragmentação de macromoléculas poluentes. Isso aumenta a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes aos tratamentos biológicos.

Embora o processo seja eficiente, existem algumas limitações que devem ser consideradas: a baixa solubilidade do ozônio, que diminui a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, levando a uma baixa razão entre concentração de ozônio/quantidade de matéria degradada; alto custo de implantação dos sistemas de ozonização, o que restringe a aplicabilidade do ozônio (NOGUEIRA, 2014); necessidade de um rígido controle da temperatura de reação, pois a solubilidade do ozônio diminui com o aumento da temperatura, e conseqüentemente, a quantidade de ozônio disponível para a reação é reduzida, resultando no decaimento da degradação (JYOTI & PANDIT, 2004); alta reatividade e instabilidade do agente oxidante, inviabilizando seu transporte, armazenamento e permanência por longo período na água (RODRIGUES, 2004).

3.6 COALESCEDOR EM LEITO

Outro tipo de tratamento para remoção de óleos em água produzida é por intermédio de coalescedores. Dentre os processos físicos, essa tecnologia é bastante atraente para o tratamento de água produzida devido a sua viabilidade, baixo custo de funcionamento e eficácia (LI & GU, 2005).

O processo de tratamento com coalescedor tem como princípio a separação das gotas de óleo emulsionadas em água através da passagem da emulsão em um leito poroso. As gotas pequenas ficam retidas no leito e por coalescência se tornam maiores. Então, essas gotas serão arrastadas para fora do leito pelas forças de empuxo, devido à diferença de densidade entre o óleo e a água (HU *et al.*, 2015). Uma representação para esse processo pode ser vista na Figura 11.

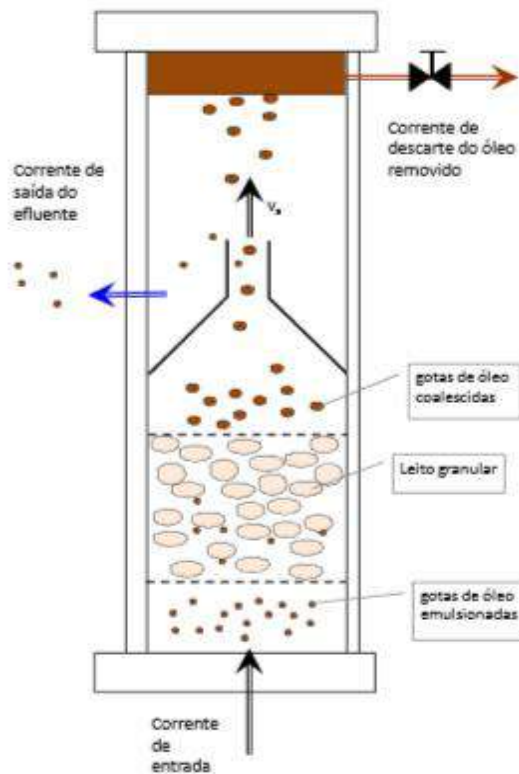


Figura 11: Representação de um coalescedor em leito
 Fonte: Motta, 2014

Os dois tipos de leito normalmente utilizados são os de fibras e o granular. O leito de fibras pode ser composto de materiais diversos empacotados e compactados, como fibra de vidro ou polímeros diversos. Já o leito granular pode ser constituído por materiais como vidro, plástico ou pedras, com dimensões diversas, além de, atualmente, poder ser composto de outros materiais, como as resinas de troca catiônica. Ambos os tipos de leito forçam a separação do óleo por coalescência, porém são muito susceptíveis a problemas de bloqueio de poros devido à presença de sólidos em suspensão (MOTTA, 2014).

O leito de fibras apresenta vantagens em relação ao granular, uma vez que pode ser confeccionado para ter porosidade e superfície específica maior do que leitos granulares grosseiros, possibilitando uma melhor separação de fases que o leito granular, se considerado uma mesma altura de leito e condições operacionais similares. Entretanto, apesar dessa vantagem, o leito de fibra é mais vulnerável a obstruções por sólidos e sua estrutura dificulta o processo de limpeza (SPIELMAN & SU, 1977). Nesse sentido, o leito granular apresenta vantagens com relação ao leito de fibras, por ser facilmente lavado quando ocorre obstrução dos poros (MADIA *et al.*, 1976).

O processo de coalescência por leitos granulares é conhecido desde o começo do século passado e suas aplicações em grande escala surgiram na década de 1930 (SHERONY & KINTNER, 1971). Apesar disso, ainda é um fenômeno bastante complexo e que apresenta várias variáveis, dentre as quais podem ser citadas:

- Propriedades das fases dispersa e contínua: diâmetro das gotas, diferença de densidade entre as fases dispersas e contínua, tensão interfacial, viscosidade e presença de surfactantes.
- Condições operacionais: sentido do leito e do fluxo, velocidade do fluido na entrada do leito, queda de pressão, temperatura e teor de óleo e graxa na alimentação do coalescedor.
- Propriedades do leito: molhabilidade e rugosidade superficial, tamanhos de poros, espessuras da fibra, permeabilidade, espessura do leito, altura do leito, entre outros.

Além desses, a configuração hidráulica da unidade e a interdependência de algumas variáveis entre si também devem ser levadas em conta (SOKOLOVIĆ; VULIĆ; SOKOLOVIĆ, 2007 *apud* MOTTA, 2014)

Dentre os fatores citados, a velocidade é de grande importância, pois controla vários dos mecanismos de captura das gotas, a probabilidade de captura das gotas de óleo, além da distribuição da fase dispersa, a desagregação e liberação do óleo retido no interior do leito. Além disso, influencia nas dimensões do coalescedor. Se as velocidades de trabalho são elevadas o tamanho do coalescedor é pequeno, entretanto, o consumo simultâneo de energia aumenta. Consumo este que pode ser indicado pela pressão diferencial entre pontos localizados à montante e a jusante do leito, que se eleva. Nesse sentido, o aumento da pressão diferencial pode ser atenuado com alterações na permeabilidade do leito e na altura do leito (SOKOLOVIĆ; VULIĆ; SOKOLOVIĆ, 2007 *apud* MOTTA, 2014).

Outro parâmetro de grande importância do coalescedor é a altura do leito. Ela desempenha grande papel na eficiência de separação. Apesar das controvérsias, muitos autores sustentam que o aumento da altura do leito propicia um aumento da coalescência, uma vez que, com o aumento do volume, a superfície de contato é aumentada, tendo um maior tempo de coalescência. Nesse sentido, Motta (2014) ressalta duas importantes considerações: existe um valor de altura de leito mínima, a partir da qual a eficiência do processo não sofre

alteração significativa; e existe um valor ótimo para a altura do leito que resulta em um valor mínimo de TOG no efluente tratado.

Em um sistema de tratamento industrial, no qual é comum a presença de sólidos finos em suspensão, os coalescedores em leito podem operar tanto em regime de estado dinâmico quanto de estado estacionário. No estado dinâmico as gotas são retidas no interior do leito e a pressão diferencial entre a alimentação e a saída do leito aumenta continuamente com o tempo. Já no estado estacionário a pressão diferencial é constante com o tempo e é determinada pela velocidade do fluido. Nesse ocorrerá a formação de grandes gotas através da coalescência das pequenas gotas de óleo na sua superfície, que então, se desprendem da superfície dos grãos do leito, saindo do seu interior e flotando na superfície do líquido (SPIELMAN & SU, 1977).

3.7 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Processos de separação por membranas (PSM), entre os quais se destacam a osmose inversa, a nanofiltração, a ultrafiltração, a microfiltração, a diálise e a eletrodiálise, são utilizados em vários segmentos da indústria, tais como o biomédico, farmacêutico, alimentício e no tratamento de águas e efluentes.

Membranas para o tratamento de águas e efluentes tem sido utilizadas desde a década de 1960. As primeiras plantas de grande porte para o abastecimento de água urbana se baseavam na tecnologia de Osmose Inversa para a dessalinização da água do mar e de poços. Hoje em dia, tem grande utilização na remoção de partículas sólidas em suspensão e dissolvidas em água (METCALF & EDDY, 2003).

As membranas são definidas como uma barreira permeável e seletiva que separa duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006). A separação se dá por meio da passagem de uma solução ou suspensão pela membrana, que através de força motriz promove o transporte da matéria, separando os componentes em duas fases, o concentrado e o permeado. O concentrado consiste na parcela que fica enriquecida com solutos, ou sólidos retidos pela membrana, já o permeado é formado pela parcela que permeia a membrana (MULDER, 1996).

A representação esquemática pode ser vista Figura 12.

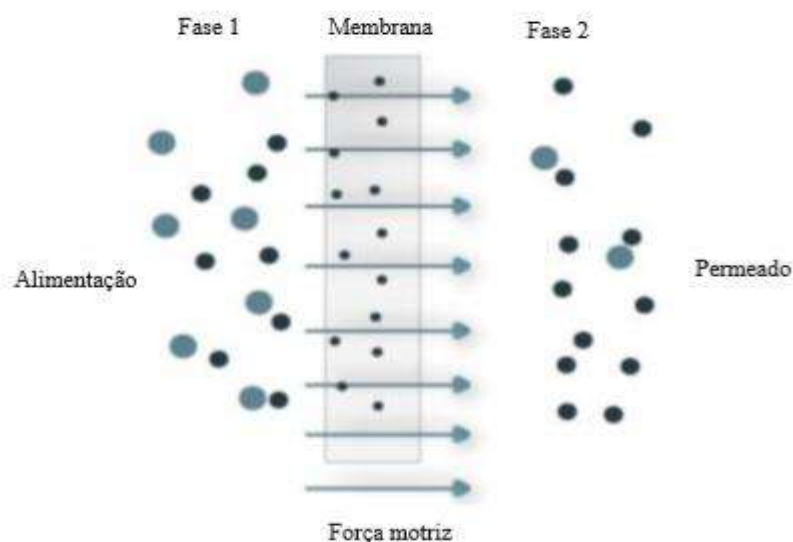


Figura 12: Representação esquemática de um sistema de permeação
 Fonte: Adaptado de Mulder, 1996.

Os processos por membrana podem ser diferenciados em função da força motriz, a qual pode empregar: gradiente de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor e de pressão hidráulica (HABERT *et al.*, 2006). A microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) são exemplos de processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz. Esses processos, de distinção relativamente arbitrária (ora diferenciados por convenção, ora por suas aplicações), se diferenciam entre si de acordo com o tamanho de poros da membrana, e com isso, a diferença de pressão necessária para ocorrer a separação aumenta com a diminuição do tamanho de poros (GHIGGI, 2011). A tabela abaixo apresenta os PSM de acordo com o tamanho de poros da membrana e a força motriz empregada.

Tabela 4: Características dos PSM

Processo	Dimensão de poros	Força motriz (ΔP)
Microfiltração (MF)	100 a 10.000 nm	0,5 – 2 atm
Ultrafiltração (UF)	1 a 100 nm	1 – 7 atm
Nanofiltração (NF)	0,5 a 10 nm	5 – 25 atm
Osmose Inversa (OI)	0,1 a 1 nm (densa)	15 – 80 atm

Fonte: Habert *et al.*, 2006

As membranas podem ser classificadas de acordo com o material de fabricação em orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (cerâmicas). As membranas cerâmicas podem ser utilizadas em condições mais extremas que as membranas poliméricas, apresentando boa resistência a temperaturas acima de 280°C, boa resistência à corrosão (resistente a solventes orgânicos e extensa faixa de pH), são apropriadas para limpezas e esterilização, apresentam longa vida operacional e são quimicamente inertes. No entanto, devem ser manuseadas com cuidado devido a sua fragilidade, são susceptíveis a propagação de trincas e possuem investimento inicial alto se comparada as membranas poliméricas (SCOTT, 1995).

Além dessa classificação, as membranas podem ser divididas também quanto a sua estrutura em densas e porosas. As membranas densas são aquelas que não possuem poros na superfície de contato com a solução permeada, sendo assim, o transporte de moléculas ocorre por mecanismo difusivo, envolvendo uma etapa de dissolução dos componentes na superfície da membrana e posterior dessorção do componente. Já nas membranas porosas, o transporte é realizado por mecanismo convectivo e a capacidade de seleção está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies a serem separadas e o tamanho dos poros da membrana (FLORIDO, 2011; HABERT *et al.*, 2006). Nesse sentido vale dizer que as membranas que apresentam a mesma morfologia ao longo de sua espessura são denominadas simétricas ou isotrópicas, e para o caso em que a morfologia é diferente, são consideradas assimétricas ou anisotrópicas (BAKER, 2012). A Figura 13 apresenta diferentes morfologias de membranas.

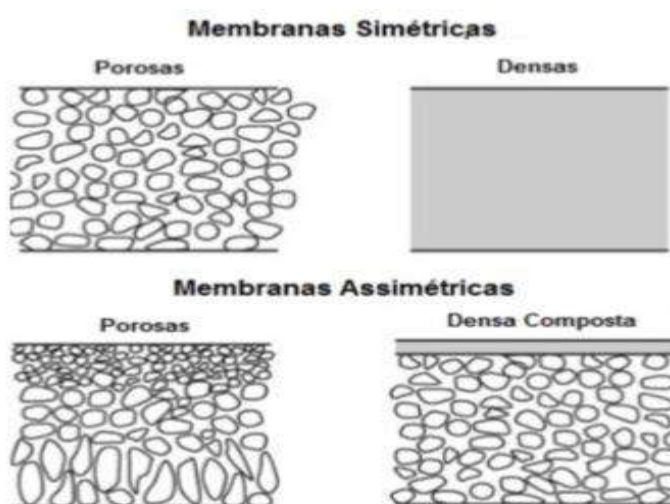


Figura 13: Representação esquemática das diferentes morfologias de membranas
Fonte: adaptado de Baker, 2012.

O transporte através da membrana na ultrafiltração e microfiltração pode ser realizado de duas maneiras: a filtração frontal (dead-end) e a filtração tangencial (cross-flow). A primeira se baseia na passagem da corrente de alimentação em direção à membrana, fazendo com que o soluto e os materiais em suspensão fiquem retidos e acumulados na interface membrana/solução, diminuindo o fluxo de permeado. Já a segunda se baseia na passagem da corrente de alimentação paralelamente à superfície da membrana, gerando duas correntes de saída: o concentrado, também com fluxo paralelo à membrana, e a corrente de permeado, com fluxo perpendicular. A filtração tangencial tem como vantagem a redução do acúmulo de sólidos na superfície da membrana, o que aumenta o tempo de vida útil da membrana e permite atingir fluxos de permeado constantes em operações contínuas (BAKER, 2012; WESCHENFELDER, 2015; CHERYAN, 1998). A Figura 14 apresenta ambos os tipos de operação.

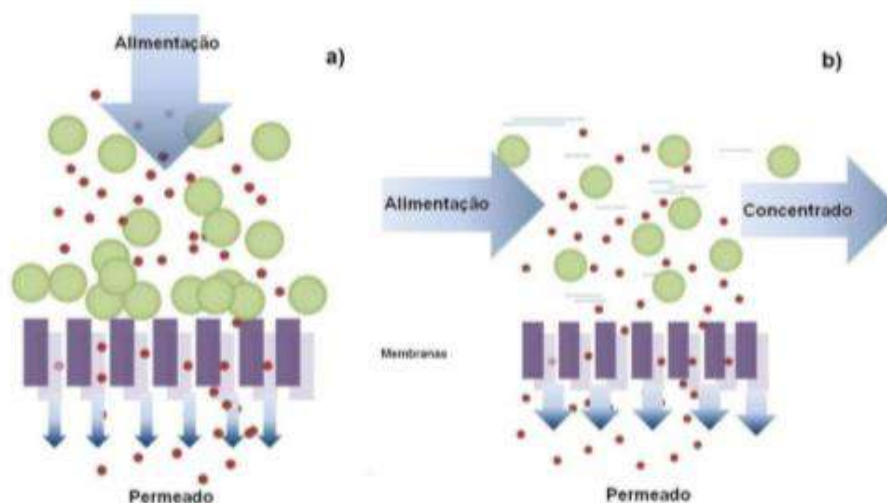


Figura 14: Representação esquemática dos modos de operação: (a) operação frontal, (b) operação tangencial.

Fonte: Weschenfelder, 2015

O processo de separação por membranas pode se dar em membrana externa ou interna. No sistema com membranas externas as mesmas são alocadas em vasos de pressão, que dão suporte para a membrana e são responsáveis por isolar a alimentação do permeado. Além disso, normalmente é utilizada uma bomba para alimentação e, em alguns casos, o reciclo da corrente através da membrana. Já no sistema com membranas internas, as membranas são submersas num tanque com a corrente de alimentação e o fluxo é promovido por aplicação de vácuo na membrana, em geral obtido pela sucção de uma bomba centrífuga (OLIVEIRA, 2010).

Dos PSM, a microfiltração é o processo mais adequado para a remoção do teor de óleos e graxas em emulsões oleosas, uma vez que permite a passagem de um fluxo de permeado através da membrana relativamente maior que nos outros processos e separa partículas em suspensão e em emulsões, desde que estas apresentem diâmetros de pelo menos 0,1µm (MULDER, 1996).

O fluxo de permeado através da membrana representa a vazão de permeado (mássica, volumétrica ou molar) por unidade de área de permeação da membrana. Para o caso do fluxo volumétrico (J), conforme apresentado na equação 1, é definido pelo volume que permeia a membrana por unidade de tempo (Q) e a área de permeação (A).

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

Como foi tratado neste tópico, o movimento de qualquer espécie através da membrana é causado por uma força motriz, que no caso de membranas poliméricas é dado pela pressão transmembrana (ΔP). O fluxo, então, é dado pela pressão transmembrana e pela resistência da membrana (ou permeabilidade), que muitas vezes são proporcionais (DIEL, 2010).

Os fluxos de permeado através das membranas porosas para solventes puros podem ser descritos pela lei de Darcy, a qual estabelece que o fluxo volumétrico seja diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada através da membrana, conforme equação 2 (BAKER, 2012; CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{\Delta P_{AM}}{\mu R} \quad (2)$$

ΔP_{AM} = diferença de pressão através da membrana;

μ = viscosidade do fluido permeado;

R = resistência total a permeação.

Outra forma de representar a lei de Darcy é através da equação 3, na qual a constante de proporcionalidade entre o fluxo e a pressão, chamada permeabilidade hidráulica (L_p) é apresentada. A permeabilidade hidráulica está diretamente relacionada às propriedades da estrutura da membrana (porosidade, tamanho de poro e tortuosidade) e à viscosidade do

líquido a ser filtrado, podendo ser definida como a capacidade de permeação da membrana à água pura por unidade de área superficial e por unidade de pressão aplicada (WESCHENFELDER, 2015).

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (3)$$

O fluxo de permeado é afetado principalmente por dois fenômenos: a polarização de concentração e a incrustação (fouling), conforme apresentado na Figura 15 (AL-OBEIDANI *et al.*, 2008).

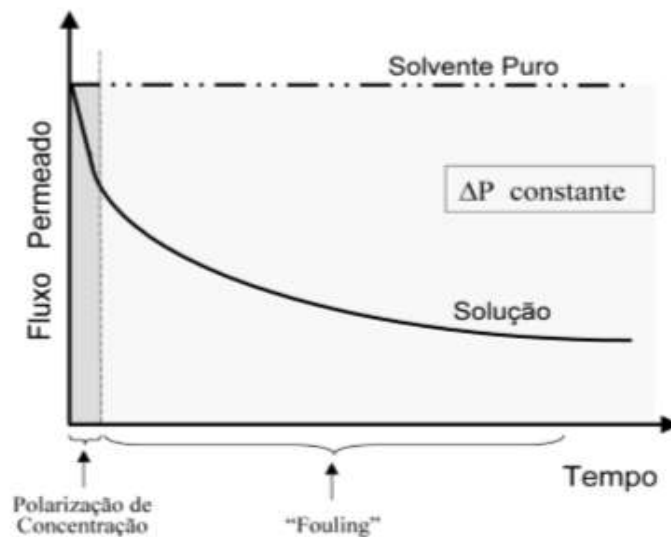


Figura 15: Variação do fluxo de permeado com o tempo ocasionado por incrustação e polarização de concentração

Fonte: Habert *et al.*, 2006

A polarização de concentração consiste na formação de um gradiente de concentração na camada de solução próxima à superfície da membrana. No lado da alimentação, apresenta um aumento na concentração do componente retido e a situação oposta ocorre no lado do permeado. Esse fenômeno é responsável por um aumento na resistência a permeação através da membrana, reduzindo o fluxo e a seletividade da mesma (BAKER, 2004). Já a incrustação consiste na diminuição do fluxo, tendo como principais causas: a adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou interior de seus poros, entupimento dos poros da membrana por moléculas ou partículas em suspensão, e depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração (HABERT *et al.*, FIELD, 2010).

Os fenômenos citados acarretam em aumento da frequência de troca de membranas, e necessidade de sistemas paralelos de processos contínuos, o que gera aumento dos custos. Visando a diminuição da incrustação são utilizados processos como a retrolavagem, a limpeza química e a aeração das membranas. A retrolavagem consiste na passagem de permeado pela membrana, fazendo o caminho inverso do processo. A limpeza química consiste na passagem de uma solução com características específicas para a remoção da incrustação do sistema, sendo necessária uma caracterização prévia da incrustação, de forma a determinar a solução de limpeza correta. A aeração consiste no borbulhamento de ar pela membrana durante a permeação. Estas e outras técnicas podem ser vistas na Figura 16.

ESTRATÉGIA UTILIZADA	TÉCNICA UTILIZADA
Pré-tratamento da corrente de alimentação	Remoção de compostos diversos (óleo suspenso, sólidos, microrganismos, compostos oxidados, etc); ajuste do pH ou da concentração iônica.
Alteração das condições operacionais	Redução de pressão; relaxamento; fluxo intermitente; fluxo pulsante; inversão periódica do fluxo permeado (retrolavagem); aplicação de escoamento tangencial à superfície da membrana; borbulhamento de ar; retrolavagem com ar.
Limpeza química das membranas	Uso de hidróxido de sódio; detergentes; desinfetantes.
Modificação química e/ou física nas membranas	Alteração da superfície da membrana; alteração da morfologia da membrana (porosidade e hidrofiliçidade).

Figura 16: Técnicas para minimização da incrustação

Fonte: Motta, 2014

3.8 CUSTOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Os custos relacionados ao tratamento da água produzida dependem das disponibilidades das instalações existentes no campo, da sua localização e do objetivo do tratamento. Souza (2012) citou em seu trabalho que no Oeste dos Estados Unidos da América, o custo variava de US\$ 0,03/ bbl. a US\$ 6,50/ bbl., para fins de descarte e/ou reinjeção da água, custo esse que podia ser bem diferente dependendo da área do país. Além disso, enfatizou que este custo pode ocasionar gastos anuais entre US\$ 5 bilhões e US\$ 25 bilhões de dólares, sendo considerado, portanto, que o investimento da indústria com o tratamento da água é bem alto.

No projeto de reuso da água produzida no Campo de Fazenda Belém, visando à geração de vapor, o valor gasto no tratamento da água produzida foi de R\$1,09/m³, enquanto que o tratamento da água captada no manancial para ser utilizado no mesmo processo era de R\$1,76/m³ (PEREIRA, 2008).

De acordo com o tratamento proposto por Weschenfelder (2015), o custo total para o tratamento da água produzida para reinjeção em plataformas marítimas, utilizando membranas cerâmicas, foi estimado em US\$ 0,17/m³.

Muitas das técnicas utilizadas no tratamento possuem elevados custos associados, tornando este um fator chave na exploração. Nesse sentido, o presente trabalho avalia e compara custos para diferentes rotas de processo, visando o tratamento da água produzida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ROTAS DE PROCESSO PROPOSTAS

As rotas de processo para o tratamento de água produzida avaliadas neste trabalho foram desenvolvidas com base nos dados experimentais de Motta (2014), Weschenfelder (2015) e Santos (2017). Estes foram selecionados por terem sido desenvolvidos juntamente com os orientadores desde trabalho e apresentarem dados suficientes para uma avaliação do tratamento da água produzida.

Santos (2017) desenvolveu um trabalho em escala de bancada para o tratamento de água produzida baseado na combinação dos processos de flotação por ar dissolvido, ozonização e/ou membrana polimérica submersa, o qual avaliou a influência de diferentes correntes de alimentação no fluxo e qualidade do permeado. Motta (2014), por sua vez, utilizou a combinação de um coalescedor em leito e membrana polimérica submersa, avaliando a influência de diferentes parâmetros na qualidade final de permeado, fluxo de permeado e eficiência de remoção. Já Weschenfelder (2015) trabalhou em escala de bancada e piloto, utilizando apenas microfiltração com membranas cerâmicas, onde avaliou diferentes condições de operação, fez estimativa dos custos do processo e analisou espaço e peso, comparando ao processo convencional.

Devido à grande diferença de preço entre membranas poliméricas e as membranas cerâmicas, além da influência pela utilização dos diferentes pré-tratamentos (coalescedor, ozonização e flotação), um estudo de comparação de custos se torna bastante importante. Sendo assim, neste trabalho, foi realizada avaliação técnica e econômica de cinco rotas de processo alternativas ao tratamento convencional da água produzida, as quais são apresentadas abaixo:

- Rota 1 - Tratamento da água produzida por ozonização e microfiltração com membranas poliméricas;
- Rota 2 - Tratamento da água produzida por ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas;
- Rota 3 - Tratamento da água produzida com coalescedor em leito, ozonização e microfiltração com membranas poliméricas;

- Rota 4 - Tratamento da água produzida com coalescedor em leito, ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas;
- Rota 5 - Tratamento da água produzida por flotação, ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas.

As Figuras 17 a 21 apresentam os fluxogramas simplificados para as rotas de tratamento de água produzida propostas. Os equipamentos TQ1 e TQ2 referem-se, respectivamente, a tanque de água tratada e tanque de limpeza química.

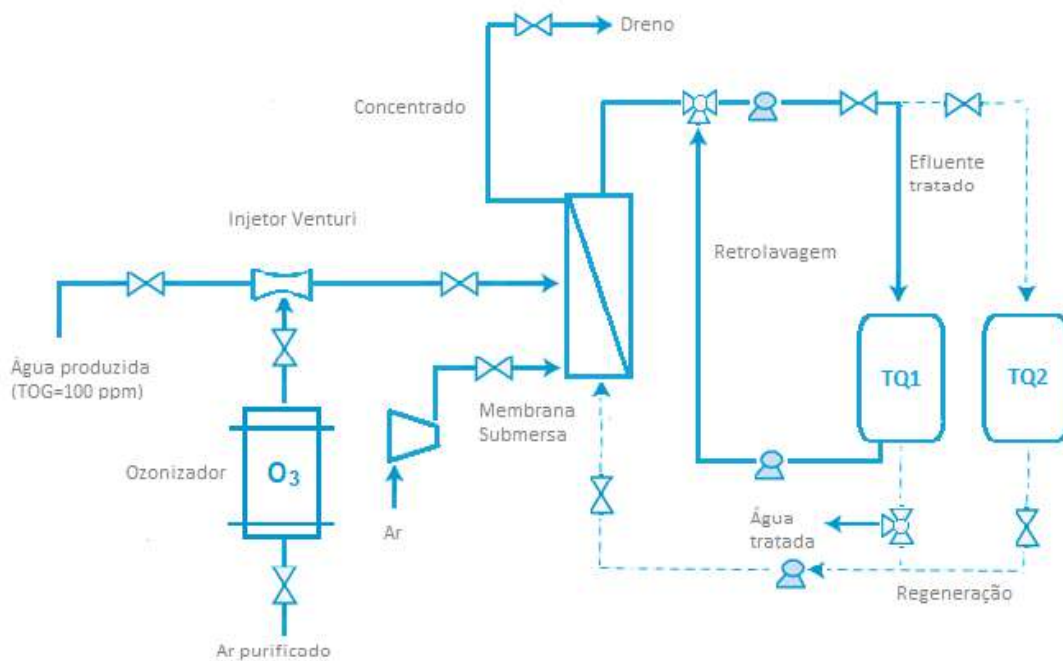


Figura 17: Fluxograma de processo para tratamento da água produzida por ozonização e microfiltração com membranas poliméricas (Rota 1)

Fonte: Elaboração própria

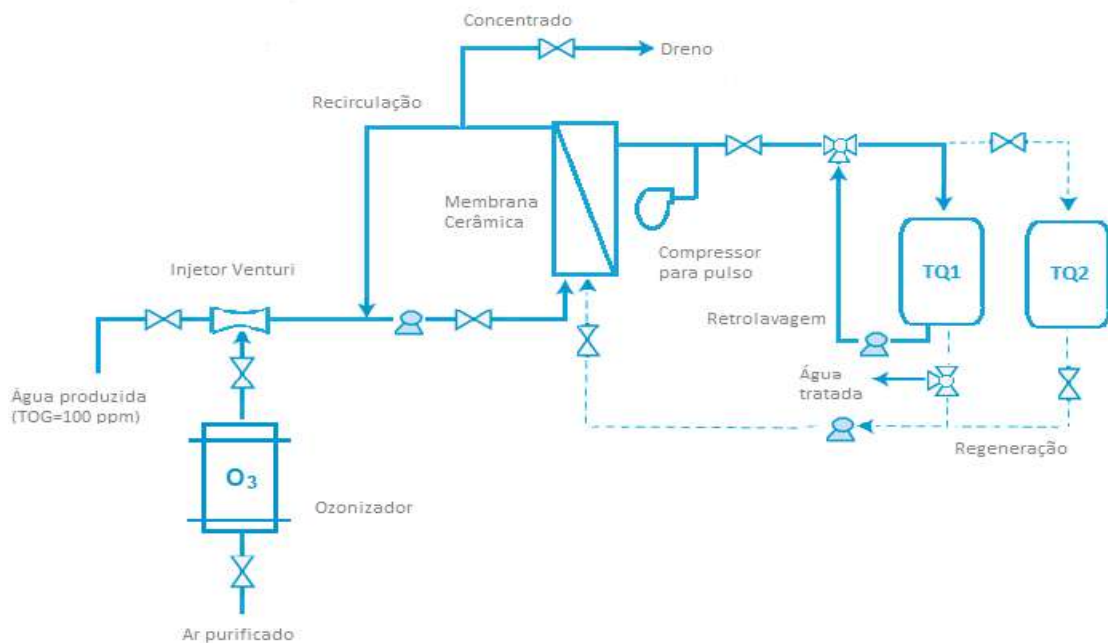


Figura 18: Fluxograma de processo para tratamento da água produzida por ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas (Rota 2)
 Fonte: Elaboração própria

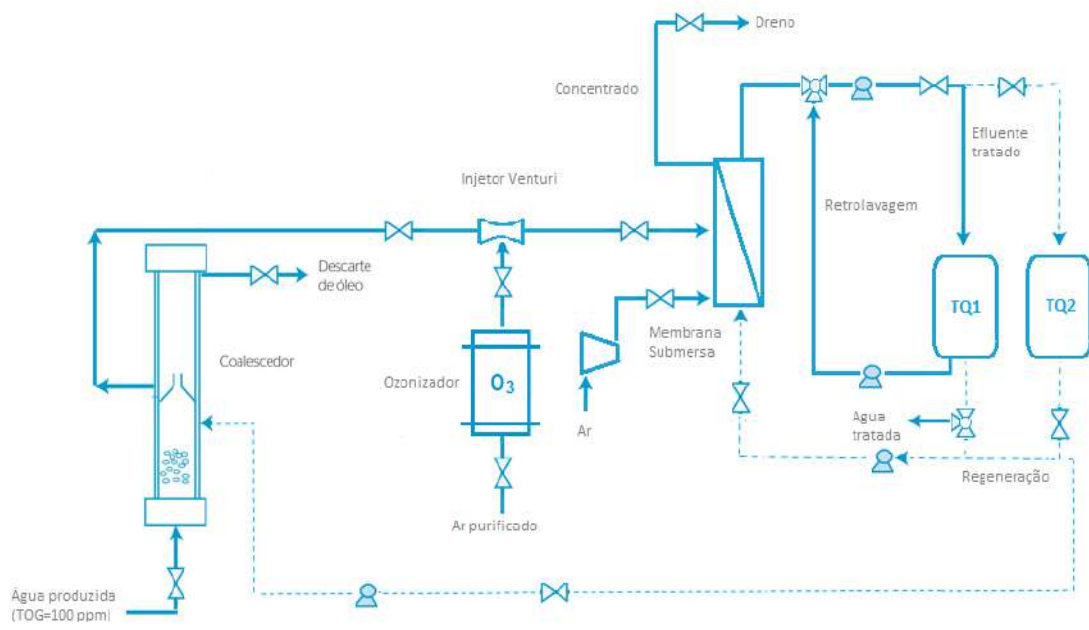


Figura 19: Fluxograma de processo para tratamento de água produzida com coalescedor em leito, ozonização e microfiltração com membranas poliméricas (Rota 3)
 Fonte: Elaboração própria

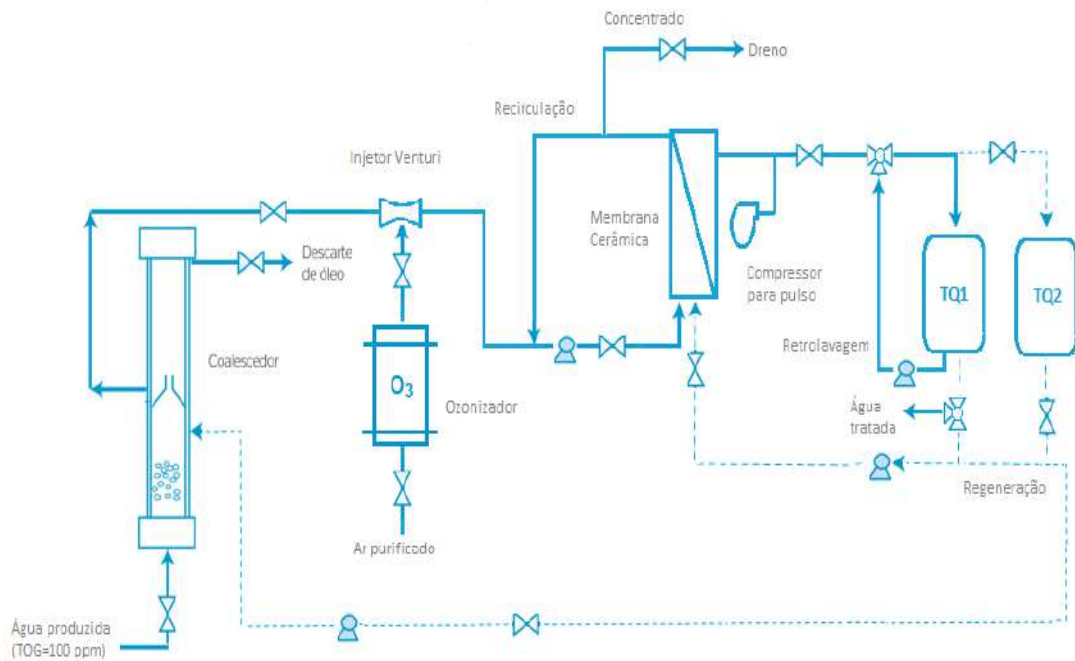


Figura 20: Fluxograma de processo para tratamento de água produzida com coalescedor em leito, ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas (Rota 4)

Fonte: Elaboração própria

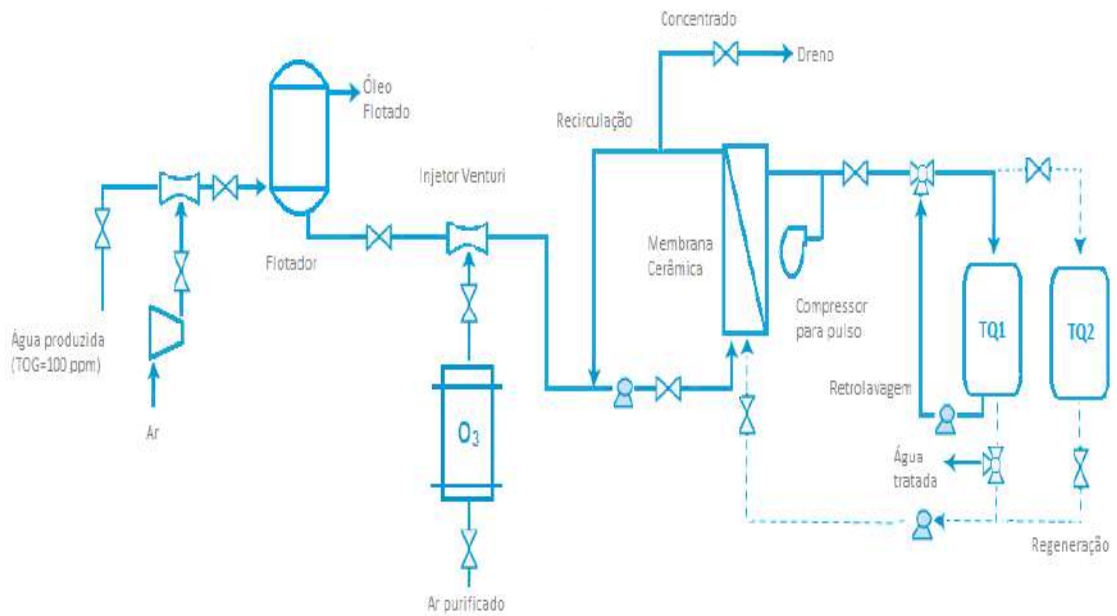


Figura 21: Fluxograma de processo para tratamento de água produzida por flotação, ozonização e microfiltração com membranas cerâmicas (Rota 5)

Fonte: Elaboração própria

4.2 TRATAMENTO PARA AS ROTAS PROPOSTAS

De forma a tornar a avaliação econômica comparável ao processo convencional e a utilização de membranas cerâmicas apresentadas por Weschenfelder (2015), a condição inicial da alimentação de água produzida foi definida como sendo 100 mg.L^{-1} de óleo e graxa, e $100.000 \text{ mg.L}^{-1}$ de sal. Os parâmetros e as variáveis utilizados para a microfiltração, considerando um processo em escala industrial, foram obtidos com base no trabalho do mesmo, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros e variáveis de processo em escala industrial

Parâmetros e variáveis na microfiltração	
Vazão de permeado	$36000 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$
Vazão de permeado	$1500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Vazão de alimentação	$47880 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$
Vazão de recirculação	$26.306 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Recuperação de água	80%
Perda de carga entre a entrada e a saída do módulo	0,28 bar
Frequência de retrolavagem	48 ciclos/dia
Duração da retrolavagem	1 min
Volume usado na retrolavagem	8%
Intervalo entre limpezas químicas	100 h
Duração da limpeza química	60 min/ciclo
Indisponibilidade devido à retrolavagem	3%
Indisponibilidade devido à limpeza química	1%
Indisponibilidade devido ao teste de integridade	1%
Indisponibilidade devido à manutenção de rotina	1%

Fonte: Adaptado de Weschenfelder (2015)

Com base nos dados experimentais de Motta (2014), Weschenfelder (2015) e Santos (2017), foi possível estimar a eficiência de remoção de TOG nas etapas de pré-tratamento para a microfiltração, o que levou a obtenção da concentração de óleo e graxa na saída de cada equipamento das rotas propostas, bem como na entrada das membranas.

O fluxo de permeado na saída da membrana foi obtido através de um importante parâmetro, o declínio de fluxo (DFt), que representa a queda do fluxo ao longo do tempo, levando em conta o fluxo inicial de permeado. O DFt apresenta uma relação direta com o TOG na entrada das membranas. Assim, foi obtido por curva que melhor se adequou aos

valores de TOG x DFt disponíveis nos trabalhos experimentais citados. Para as configurações que incluíam a membrana polimérica submersa, utilizou-se o fluxo médio de permeado inicial de Motta (2014) e DFt baseado nos dados de Santos (2017). Para membrana cerâmica o fluxo de permeado inicial utilizado foi obtido de Weschenfelder (2015) e DFt extrapolado do mesmo. Os fluxos iniciais se diferenciam em função da membrana utilizada, no entanto, ambos representam o fluxo para as melhores condições de processo estudadas, de forma a obter o TOG suficiente para a reinjeção da água.

A equação que descreve o declínio do fluxo é apresentada abaixo:

$$DFt = \frac{(J_{p,i} - J_{p,t})}{J_{p,i}} * 100 \quad (4)$$

Em que:

$(J_{p,i} - J_{p,t})$ é a queda de fluxo ao longo de um determinado tempo

$J_{p,i}$ é o fluxo inicial

Com base no fluxo de permeado na saída das membranas, foi possível o cálculo do fluxo efetivo de permeado, levando em consideração a subtração da fração relativa ao volume de água tratada empregada no processo de retrolavagem. Com isso, e tomando como base de cálculo os parâmetros apresentados na Tabela 5 pode-se obter a área total de permeação das membranas. As equações que descrevem o fluxo efetivo e a área são apresentadas abaixo:

$$J_E = \frac{V - V_{RL}}{A * t} \quad (5)$$

$$A = \frac{Q_P}{J_E} \quad (6)$$

Em que:

V = volume de permeado coletado;

V_{RL} = volume empregado na retrolavagem;

Q_p = vazão da corrente de permeado;

J_E = fluxo efetivo de permeado

A = área superficial da membrana;

t = tempo de permeação.

Com base nos trabalhos de Motta (2014) e Weschenfelder (2015), foi possível obter a estimativa de eficiência de remoção da membrana. Assim foram estimados os TOG na saída da mesma.

4.3 METODOLOGIA PARA ESTIMATIVA DE CUSTOS

Para a estimativa de custos considerou-se que o sistema de permeação com módulos de membrana são dispostos para produzir $1500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, operando durante 24h por dia, 365 dias ao ano.

A estimativa de custos foi realizada dividindo a análise em dois grandes grupos: os custos de investimento (CAPEX) e os custos de operação (OPEX). O custo total (CT) foi considerado como sendo uma relação entre os dois custos. Todas as variáveis foram normalizadas por unidade de volume de água produzida pelas membranas.

Existem várias referências sobre a composição do CAPEX, ou custo de investimento. Pickering e Weisner (1992) dividiram estes valores entre custos relacionados à membrana, obtidos em função da área da membrana e os custos não relacionados à membrana, que incluem todo o serviço de implantação, tubulações, bombas, válvulas, etc. No presente trabalho, esse custo é definido como a soma dos principais equipamentos componentes de um sistema de tratamento de água: os custos de aquisição de módulos de membranas, de vasos (*housings*), de bombas, de sistemas de aeração, dos equipamentos de pré-tratamento e de instrumentações que constituem uma unidade de permeação.

A estimativa dos custos de operação considerou os custos do consumo energético, depreciação do sistema de investimento, da troca de membranas, da manutenção, da mão de obra e da regeneração das membranas (SINGH & CHERYAN, 1998 *apud* WESCHENFELDER, 2015). A depreciação foi baseada no método de depreciação linear de 10 anos.

Nesta avaliação de custos o tempo de vida útil do empreendimento foi considerado em 20 anos (tempo médio de operação para uma unidade de produção marítima). O mesmo período foi adotado para o investimento e a taxa de juros anual foi considerada em 6% (WESCHENFELDER, 2015). A taxa de juros não foi atualizada, visando à comparação das projeções.

O custo total (CT) por unidade de volume de água produzida foi obtido de acordo com as equações 7 e 8. O custo de capital foi amortecido ao longo da vida útil da planta para produzir o custo de capital anual (TAVAKKOLI *et al.*, 2017; OSSUPI, SECCHI & BORGES, 2018).

$$CT = CAPEX_a + OPEX \quad (7)$$

$$CAPEX_a = \frac{CAPEX * \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1}}{V * f} \quad (8)$$

Em que:

OPEX é o custo de operação por volume de água produzida

CAPEX_a é o custo de capital anual por volume de água produzida

i é a taxa de juros anual (%)

n é o período de investimento considerado (anos)

V é o volume total de efluente tratado em um ano (m³)

f é o fator de utilização da planta

A metodologia empregada visa obter uma estimativa de custos com grau de incerteza associado. Fretes, seguros e contribuições menores não foram incluídas no custo, visto que possuem baixa influência no valor final, e em alguns casos são similares para as rotas propostas. Além disso, a avaliação do custo não leva em conta as variações no fluxo de permeado, que dependem da quantidade de sólidos, do teor de óleos e graxas e da salinidade da água a ser tratada. Como também não inclui custo adicional de tratamento da fração de água rejeitada pela membrana (concentrado) e do resíduo de retrolavagem. Assim, para uma avaliação de forma mais rigorosa é necessário um maior detalhamento do processo e busca de fornecedores de forma a obter cotações precisas.

4.3.1 Capex

4.3.1.1 Membranas

As membranas cerâmicas, geralmente, apresentam alto investimento se comparada às membranas poliméricas. Os custos envolvidos na aquisição de membranas cerâmicas e vasos (*housings*) equivalem a cerca de 25-35% do valor total do CAPEX. Normalmente, cada módulo de membrana é fornecido com um vaso, o que foi considerado nesse trabalho. Os custos estimados para o sistema de membranas cerâmicas, adotando-se apenas de ligas de aço inoxidável da classe 316 (UNS S31 600), foram da ordem de US\$ 520,00/m² para as membranas e 200,00/m² para os *housings* (WESCHENFELDER, 2015).

Para o caso das membranas poliméricas o custo varia na faixa de US\$ 60-115 /m², com menor valor da faixa considerando economias de escala (compras para áreas maiores que 1850 m²) (TAVAKKOLI *et al.*, 2017). Os valores estão de acordo com estimativas de McGivney e Kawamura (2008 *apud* SOUSA, 2018), que apresentou o custo de investimento de US\$ 50/ m² de membrana.

4.3.1.2 Periféricos e bombas

O custo relacionado a periféricos envolve todo sistema que auxilia os principais equipamentos. São considerados periféricos as válvulas, caldeiraria, instrumentação,

tubulações e alguns equipamentos. De acordo com Weschenfelder (2015), considerando um sistema contendo membranas cerâmicas, o custo dos periféricos é de, aproximadamente, US\$ 780/m².

Para o sistema com membranas poliméricas, o custo com periféricos é da ordem de US\$ 116,7/ m² (SOUSA, 2018).

O custo com investimento para o sistema de geração de energia com o uso de turbo gerador a gás foi estimado em US\$ 1545 por kW instalado (WESCHENFELDER, 2015). Levando em conta o fator de correção para atualização dos valores para o ano de 2018, obtido a partir da *Chemical Engineering Plant Cost Index*, o valor do custo de investimento para o sistema de geração de energia atualizado será, aproximadamente, o mesmo.

As bombas foram estimadas em US\$ 126.000,00, em valores de 2014, para as com capacidade de 3.000 m³.h⁻¹, produzidas em ligas de aço inoxidável da classe 316 (UNS S31600) (WESCHENFELDER, 2015). Com o fator de atualização no tempo de 1,061 o valor corrigido para o ano de 2018 é de US\$ 133.686, 00.

Não foram avaliados os custos com bombas de alimentação, uma vez que, a corrente enviada à unidade de tratamento de água produzida possui pressão superior a 5 bar, segundo informações corporativas de projetos obtidas por Weschenfelder (2015).

4.3.1.3 Sistema de aeração

Segundo estimativa do fabricante Gardner Denver, o custo unitário para o sistema com soprador tipo *Roots* com vazão de 9.750 m³.h⁻¹, incluindo motor elétrico, cabine acústica e acessórios é de US\$ 118.177. Utilizou-se a conversão de moedas R\$3,64 = US\$ 1,00 – data de referência 24/05/2018.

4.3.1.4 Geração de Ozônio

O custo de investimento com o sistema de geração de ozônio reportado por Sousa (2018) é de aproximadamente US\$ 420.000, para um gerador de 20 kg.h⁻¹, com alimentação de ar.

4.3.1.5 Coalescedor

De acordo com estimativa do fabricante Clark Solutions, o custo com o sistema de coalescedores, recheio e malha, contendo eliminador de névoas, para a vazão de alimentação apresentada neste trabalho ($2000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) é de cerca de US\$ 199.176. Utilizou-se a conversão de moedas R\$3,64 = US\$ 1,00 – data de referência 24/05/2018.

4.3.1.6 Flotador

Segundo estimativa do fabricante canadense Poseidon, o custo com o flotador, incluindo uma bomba de recirculação, seria da ordem de US\$ 406.662, considerando um equipamento em aço carbono para a vazão de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com concentração de óleo de 100 ppm na alimentação. Utilizou-se a conversão de moedas 1 CAD= 1,291 US\$ – data de referência 24/05/2018.

4.3.2 Opex

4.3.2.1 Consumo Energético

De acordo com PEIG (2011), o consumo energético no sistema de microfiltração deve ser representado pela potência consumida por bombas durante a etapa de operação e retrolavagem, bem como em etapas adicionais de limpeza com ar, utilizadas em sistemas atuais.

A energia requerida para a operação das bombas foi obtida da seguinte relação:

$$E = \frac{\Delta P \cdot Q}{E_b} \quad (9)$$

Em que:

Q = vazão;

ΔP = variação de pressão na entrada e na saída do módulo;

E_b = eficiência da bomba

No presente trabalho, o consumo energético das etapas de pré-tratamento também será considerado. Assim, a energia requerida total será a soma do consumo energético nos pré-tratamentos e na microfiltração.

O custo energético foi obtido através da multiplicação da energia requerida total (E) para o sistema pelo custo do valor unitário, considerando uma eficiência de bomba de 80%. O custo de energia levantado por Weschenfelder (2015), para unidades marítimas de produção de petróleo, em 2014, foi de US\$ 0,008. O valor foi atualizado para maio de 2018, sendo estimado em US\$ 0,011 por kWh gerado (SOUSA, 2018).

4.3.2.2 Depreciação

Conforme citado no trabalho de Weschenfelder (2015) a depreciação de um investimento ocorre ao longo de um período de cerca de 7 a 14 anos. No presente trabalho, para o cálculo da depreciação utilizou-se o método de depreciação linear de 10 anos.

O cálculo é realizado dividindo-se o custo de investimento fixo, excluindo-se o custo das membranas, pelo período estabelecido (10 anos). Os custos da membrana não foram incluídos na estimativa, uma vez que estas serão substituídas ao longo do tempo e não depreciadas.

4.3.2.3 Trocas de Membranas

Para a troca das membranas o custo de implantação será multiplicado pela quantidade de trocas necessárias durante o período de operação considerado. No presente trabalho, o tempo de operação avaliado será de 20 anos e a necessidade das trocas depende do tempo de vida útil da membrana, função do tipo de membrana utilizada.

As membranas inorgânicas apresentam o tempo de vida útil maior que as membranas poliméricas, uma vez que são mais resistentes e suportam condições mais extremas de temperatura, pressão e queda de fluxo (DELCOLLE, 2010). Conforme o trabalho de

Weschenfelder (2015), estimou-se em 5 anos o tempo de vida útil das membranas cerâmicas. Já o tempo de vida útil das membranas poliméricas foi considerado em 3 anos (SOUSA, 2018).

4.3.2.4 Manutenção e mão de obra

O custo relacionado à mão de obra e manutenção foi estimado em, aproximadamente, 2% do CAPEX, de acordo com Guerra e Pelegrino (2012 *apud* WESCHENFELDER, 2015).

4.3.2.5 Regeneração das membranas

Normalmente, são projetados gastos anuais de US\$ 1,00 a 32,00 por m² para limpezas com detergentes e produtos convencionais, podendo ser reduzido para sistemas que precisam apenas de um ciclo rápido de limpeza diariamente.

Com base no trabalho de Weschenfelder (2015), considerou-se o intervalo de 100h entre as limpezas químicas e que estas foram realizadas com protocolo de limpeza usando solução ácida e alcalina. O custo da solução de ácido cítrico foi estimado em US\$ 0,17 por litro e de produto alcalino (NaOH + NaOCl) de US\$ 0,07 por litro. O consumo por ciclo de regeneração foi de 2,20 litros de produto ácido por m² de membrana e de 4,00 litros de produto alcalino por m² de membrana.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRATAMENTO PARA AS ROTAS PROPOSTAS

5.1.1 Rota 1 (Ozonização + MF poliméricas)

Para substituição do sistema de tratamento convencional, a rota proposta utilizou-se de um pré-tratamento com ozonização e, em seguida, microfiltração com membranas poliméricas submersas. O tratamento prévio com ozônio reduz o teor de óleo e graxa (TOG) na entrada das membranas, aumentando o fluxo de permeado e a qualidade do fluxo na saída destas.

Com base no trabalho de Santos (2017), para a condição inicial considerada na alimentação de água produzida ao processo (100 mg.L^{-1} de TOG), a eficiência de remoção de TOG no ozonizador foi estimada em aproximadamente 80%. Assim, na entrada da membrana para a rota proposta o teor de óleo e graxa estimado foi de 20 mg.L^{-1} .

Considerando a eficiência de remoção de TOG nas membranas poliméricas de 99,6%, apresentada no trabalho de Motta (2014) para as melhores condições, o TOG na saída das membranas foi estimado em $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para esta rota utilizando membrana polimérica, o fluxo inicial da membrana foi de $49 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, média dos fluxos iniciais apresentados no trabalho de Motta (2014).

O declínio de fluxo de permeado com o tempo, devido à incrustação da membrana, foi de 23,5%, obtido por interpolação em curva TOG x DFt que melhor se adequou aos dados obtidos no trabalho de Santos (2017), apresentada abaixo.

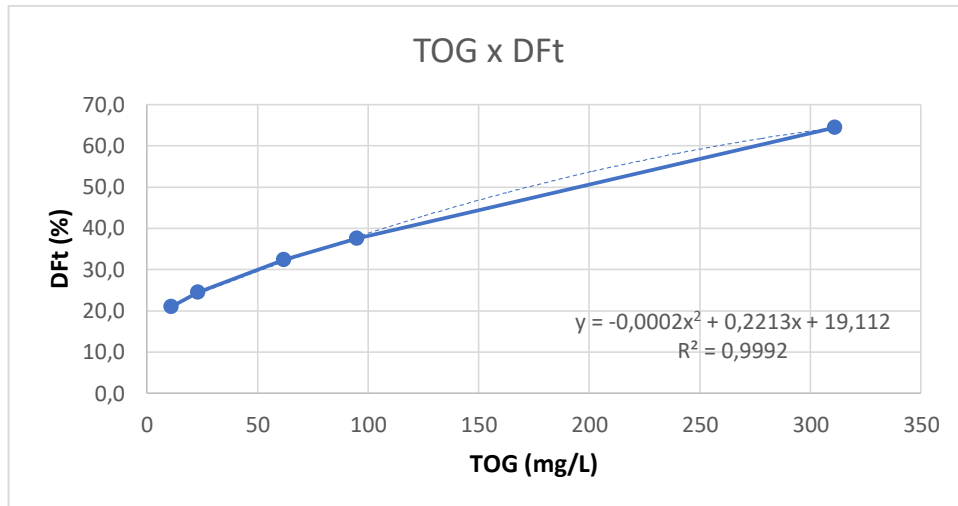


Figura 22: Curva TOG x DfT - membrana polimérica

Sabendo o valor do fluxo inicial e o decaimento, o fluxo na saída da membrana foi de $37 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Deve-se levar em conta que parte da água produzida foi empregada no processo de retrolavagem, assim obteve-se um fluxo efetivo de permeado de $33 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Dado à vazão de permeado de $1500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, a área da membrana necessária foi de 45.472 m^2 .

5.1.2 Rota 2 (Ozonização + MF cerâmicas)

Para esta rota, utilizou-se a ozonização como pré-tratamento para a microfiltração com membranas cerâmicas. A eficiência de remoção de TOG no ozonizador foi de 80% com base no TOG da alimentação, da mesma forma que no item 5.1.1. Assim, o teor estimado de óleo e graxa na entrada da membrana foi estimado em 20 mg.L^{-1} .

Conforme citado no trabalho de Weschenfelder (2015), as eficiências de remoção do TOG para as membranas cerâmicas foram altas para todos os casos, sendo possível obter o $\text{TOG} < 5 \text{ mg.L}^{-1}$, independente do TOG de alimentação da membrana estudados. Nesse sentido, como o TOG de alimentação da membrana obtido foi menor do que todos apresentados no trabalho de Weschenfelder (2015), assumiu-se que o TOG na saída da membrana foi menor que 5 mg.L^{-1} .

O fluxo inicial aplicado a membranas cerâmicas foi estimado em $1300 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, sendo obtido através da equação 3, com base nos dados obtidos para a escala piloto no trabalho de Weschenfelder (2015).

Para o declínio de fluxo de permeado com o tempo (DFt) utilizou-se a extrapolação da curva TOG x DFt com dados obtidos no trabalho de Weschenfelder (2015), conforme Figura 23.

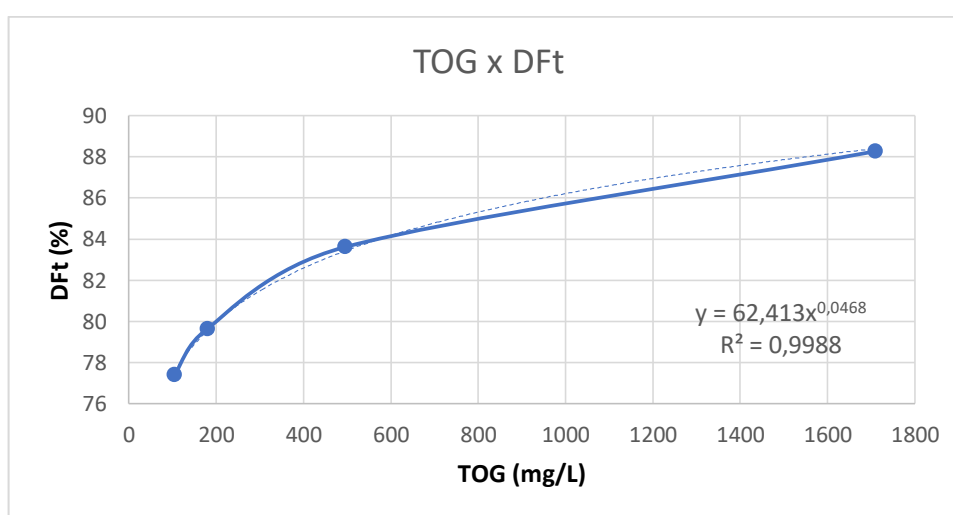


Figura 23: Curva TOG x DFt - membrana cerâmica

O DFt obtido para o TOG de 20 mg.L^{-1} na alimentação da membrana foi de 71,81%. Assim, o fluxo de permeado final foi de $367 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Com base no fluxo obtido, o fluxo efetivo encontrado foi de $327 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e a área da membrana necessária ao tratamento foi de 4.584 m^2 .

5.1.3 Rota 3 (Coalescedor + Ozonização + MF poliméricas)

Esta rota avaliou o tratamento da água produzida através da integração dos processos com coalescedor em leito e ozonizador como pré-tratamento para a microfiltração com membranas poliméricas submersas.

Para um coalescedor operando em fluxo ascendente e leito composto por resinas poliméricas de troca catiônica, com 5 cm de altura, Motta (2014) apresentou em seu trabalho eficiência aproximada de remoção de TOG de 50%, considerando a melhor condição de operação. Essa eficiência foi independente do TOG avaliado (200 e 400 ppm). Assim, com base no TOG na alimentação do coalescedor, o TOG na saída desta etapa será de 50 mg.L^{-1} .

Para o ozonizador, tomando o TOG na alimentação como sendo o mesmo na saída do coalescedor e baseado no trabalho de Santos (2017), estimou-se a remoção de óleo e graxa em 60%, o que gerou uma corrente de saída com TOG de 20 mg.L^{-1} e o TOG na saída da membrana de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$.

Neste trabalho, para todas as rotas com membranas poliméricas utilizaram-se as mesmas considerações de fluxo inicial e obtenção do DFt, que variou apenas em função do TOG na alimentação das membranas, conforme Figura 22. Assim, como o TOG na alimentação da membrana foi o mesmo para a Rota 1, obtém-se área de permeação da membrana semelhante, de 45.472 m^2 .

5.1.4 Rota 4 (Coalescedor + Ozonização + MF cerâmicas)

Nesta rota, variou-se apenas a membrana em relação à Rota 3, sendo as considerações para o coalescedor em leito e o sistema de ozonização as mesmas aplicadas no item 5.1.3, ou seja, eficiências de remoção de 50% e 60%, respectivamente. Assim, o TOG estimado na alimentação da membrana foi de 20 mg.L^{-1} .

Com base no trabalho de Weschenfelder (2015), conforme citado no item 5.1.2, considerou-se que o TOG na saída das membranas foi menor que 5 mg.L^{-1} .

Como esta rota inclui a utilização de membranas cerâmicas, o fluxo inicial de permeado foi estimado em $1300 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e DFt de 71,81%. Com isso, o fluxo de permeado final foi de $367 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Com base no fluxo obtido, o fluxo efetivo encontrado foi de $327 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e a área da membrana necessária ao tratamento foi de 4.584 m^2 .

5.1.5 Rota 5 (Flotação + Ozonização + MF cerâmicas)

De acordo com Santos (2017), há um baixo efeito da FAD frente a remoção de TOG da alimentação, independente da concentração de óleo na entrada do flotor e da presença de aditivos. A remoção de óleo para a corrente composta somente de óleo e água ou de óleo, sal (50.000 mg.L^{-1}) e água apresentaram eficiências de remoção aproximadas a 20%. Considerando essa eficiência, o valor estimado de TOG na saída do flotor foi de 80 mg.L^{-1} .

Com base no trabalho de Santos (2017), para a condição de entrada do ozonizador (80 mg.L^{-1}), a eficiência de remoção de TOG foi estimada em 70%. Assim, na alimentação da membrana o teor de óleo e graxa estimado foi de 24 mg.L^{-1} .

Com base no trabalho de Weschenfelder (2015), conforme citado no item 5.1.2, considerou-se que o TOG na saída das membranas foi menor que 5 mg.L^{-1} .

O fluxo inicial de permeado foi de $1300 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e DFt de 72,42%, obtidos conforme citado no item 5.1.2. Com base nesses valores, o fluxo na saída da membrana, obtido através da equação 4, foi de $359 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

O fluxo efetivo encontrado para esta rota foi de $320 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e a área de permeação 4.687 m^2 .

5.2 ESTIMATIVA DE CUSTOS DOS PROCESSOS

5.2.1 CAPEX

5.2.1.1 Rota 1 (Ozonização + MF poliméricas)

A estimativa de custos para o tratamento proposto por essa rota engloba os custos com o sistema de geração de ozônio, aquisição de membranas poliméricas, periféricos, bombas e sistema de aeração, utilizado para limpeza física das membranas e atenuação da formação de incrustações.

Para a etapa de ozonização em escala industrial foram utilizados como base os dados experimentais de Santos (2017), a partir dos quais, obteve-se a curva de óleo removido por grama de ozônio em função do TOG na alimentação do ozonizador, apresentada na Figura 24.

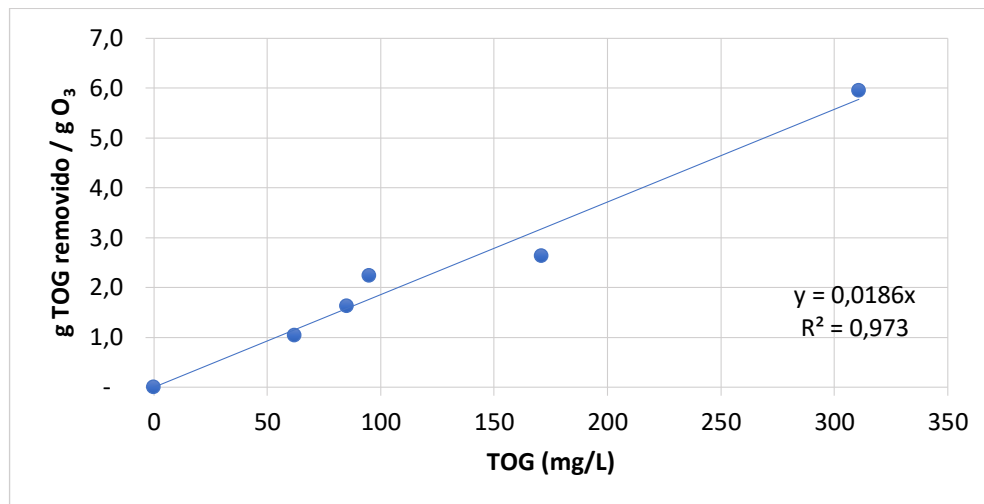


Figura 24: Curva de TOG removido por grama de ozônio em função do TOG na alimentação do ozonizador

Com base nessa curva, sabendo a eficiência de remoção e o TOG na alimentação do ozonizador (TOG_{ao}) é possível obter a vazão de ozônio industrial da seguinte forma:

$$\text{Vazão de ozônio} = \frac{\text{Eficiência de remoção} * \text{TOG}_{ao}}{\frac{\text{g TOG removido}}{\text{g O}_3}} * \text{vazão de efluente operacional} \quad (10)$$

Os resultados obtidos para esta rota e os parâmetros experimentais utilizados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros para a Ozonização

Parâmetros de processo para a ozonização	
Vazão de ozônio experimental	2,26 g.h ⁻¹
Vazão de efluente	60 L.h ⁻¹
Tempo de contato experimental	12 min
Vazão de efluente operacional	1995 m ³ .h ⁻¹
TOG na alimentação do ozonizador	100 mg.L ⁻¹
g TOG removido/ g de ozônio	1,86
Eficiência de remoção	80%
Dose de ozônio operacional	85.806 Kg.h ⁻¹

Considerando o gerador de ozônio, apresentado no item 4.3.1.4, serão necessários à utilização de cinco geradores em série para atender a dose proposta. O investimento com estes geradores será de US\$ 2.100.000.

O custo de investimento com as membranas poliméricas considerado neste trabalho foi o menor obtido (US\$ 50/m²), conforme apresentado no 4.3.1.1, assumido devido à grande área de permeação necessária.

O custo com periféricos foi de US\$ 116,7/m² e para as bombas foi de US\$ 133.686. Para esta rota foram consideradas a implementação de três bombas: uma para a retrolavagem, uma para regeneração e uma de sucção para passagem de fluxo através da membrana.

Para o dimensionamento do sistema de aeração, avaliou-se a quantidade de ar necessária por área de membrana. De acordo com a literatura, o volume de ar para a limpeza das membranas pode ser dada por 13 Nm³/m³ permeado. Sabendo que a vazão de permeado é de 1500 m³.h⁻¹, a vazão de ar obtida foi de 19500 m³.h⁻¹. Dessa forma o custo de aquisição para o sistema de aeração foi estimado em US\$ 236.355, levando em conta dois sopradores com vazão de 9.750 m³.h⁻¹, conforme apresentado no item 4.3.1.3.

Com base nas informações apresentadas neste item e dos custos apresentados na metodologia, os valores obtidos para a estimativa CAPEX estão explicitados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 1

CAPEX Rota 1	
Custos com membranas	US\$ 2.273.608
Custos com periféricos	US\$ 5.306.601
Custos com bombas de retrolavagem, regeneração e sucção	US\$ 401.058
Custo com aeração	US\$ 236.355
Custo geração de O ₃	US\$ 2.100.000
Custo total	US\$ 10.317.622

O valor de CAPEX anual parametrizado por unidade de volume foi estimado em 0,0685 US\$/m³ de efluente tratado.

5.2.1.2 Rota 2 (Ozonização + MF cerâmicas)

A estimativa de custo para a ozonização foi realizada utilizando as mesmas considerações e equações do item 5.2.1.1. Como a variação desta rota para a rota 1 foi somente na etapa de microfiltração, a vazão de ozônio obtida foi semelhante, e conseqüentemente, o custo com os geradores de ozônio.

Como nesta configuração foram utilizadas membranas cerâmicas, o custo de aquisição das membranas foi de US\$ 520,00/m² e para os vasos US\$ 200,00/m², conforme citado nos itens 4.3.1.1 e 4.3.1.2. Assim, o custo totalizou em US\$ 2.383.881 com membranas e US\$ 916.877 com vasos.

O custo com periféricos foi de US\$ 780/m² e para as bombas foi de US\$ 133.686. Além da implementação de uma bomba para a retrolavagem e uma bomba de sucção para passagem de fluxo através da membrana, foram utilizadas bombas em paralelo para a recirculação de parte da corrente de concentrado, visando aumentar a recuperação da membrana (WESCHENFELDER, 2015). No custo com a bomba de recirculação está incluído o custo com o gerador de energia.

A Tabela 8 apresenta os custos de investimento obtidos para esta configuração.

Tabela 8: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 2

CAPEX Rota 2	
Custos com membranas	US\$ 2.383.881
Custo com vasos	US\$ 916.877
Custos com periféricos	US\$ 3.575.822
Custos com bombas de retrolavagem e sucção	US\$ 267.372
Custo com bomba de recirculação	US\$ 1.598.312
Custo geração de O ₃	US\$ 2.100.000
Custo total	US\$ 10.842.264

O valor de CAPEX anual parametrizado por unidade de volume foi estimado em US\$ 0,0719/m³ de efluente tratado.

5.2.1.3 Rota 3 (Coalescedor + Ozonização + MF poliméricas)

As considerações para o coalescedor foram obtidas com base no trabalho de Motta (2014). Para o escalonamento foi utilizada velocidade superficial de permeação igual em escala de bancada e industrial. Os dados experimentais apresentados na Tabela 9 foram tomados como parâmetro nesse estudo, uma vez que resultaram da melhor condição de operação experimental.

Tabela 9: Parâmetros experimentais para o coalescedor em leite

Parâmetros de processo para o coalescedor em leite	
Vazão de alimentação (Q _{alim.})	30 L.h ⁻¹
Porosidade	0,4
Área do leito	0,0069 m ²
Velocidade superficial do fluido (v)	4,4 m.h ⁻¹
Altura do leito	5 cm

Sabendo a vazão industrial (47.880 m³.dia⁻¹), o cálculo da área foi realizado através da seguinte equação:

$$A = \frac{Q_{alim.}}{v} \quad (11)$$

Dessa forma, foi obtida uma área de, aproximadamente, 453 m². O sistema, no entanto, foi cotado junto ao fabricante Clark Solutions, o qual apresentou um custo total de investimento de cerca de US\$ 199.176 para a vazão de alimentação proposta.

Para a etapa de ozonização e o sistema de aeração utilizaram-se as mesmas considerações e equações do item 5.2.1.1. A vazão de ozônio necessária foi de 64.355 Kg.h⁻¹, sendo estimada a utilização de quatro geradores em série. Já a vazão de ar necessária para o sistema de aeração foi de 19500 m³.h⁻¹, necessitando de dois sopradores.

Nesta configuração será considerada o custo de implementação de quatro bombas: uma bomba para retrolavagem, uma para a regeneração, uma bomba de sucção para passagem do fluxo através da membrana e uma para a limpeza do coalescedor.

Para a unidade de microfiltração, as mesmas considerações do item 5.2.1.1 serão utilizadas, ou seja, custo de US\$ 50/m² para as membranas e US\$ 116,7/m² para periféricos. Os resultados finais são função da variação de fluxo de permeado, por conseguinte, da área de membrana requerida.

Com base nos dados apresentados neste item e dos custos apresentados na metodologia, os valores obtidos para a estimativa CAPEX estão explicitados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 3

CAPEX Rota 3	
Custos com membranas	US\$ 2.273.608
Custos com periféricos	US\$ 5.306.601
Custos com bombas de retrolavagem, regeneração, sucção e limpeza do coalescedor	US\$ 534.744
Custo com aeração	US\$ 236.355
Custo geração de O ₃	US\$ 1.680.000
Custo com coalescedor	US\$ 199.176
Custo total	US\$ 10.230.484

O valor estimado para o CAPEX anual parametrizado por unidade de volume foi de US\$ 0,0679/m³ de efluente tratado.

5.2.1.4 Rota 4 (Coalescedor + Ozonização + MF cerâmicas)

O dimensionamento do ozonizador e as considerações utilizadas foram às mesmas apresentadas no item 5.2.1.1. A vazão de ozônio obtida foi de 64.355 Kg.h⁻¹, sendo necessários quatro ozonizadores.

Nesta rota foi considerada a utilização de uma bomba para a retrolavagem, uma para regeneração, uma para a limpeza do coalescedor e bombas em paralelo para a recirculação de parte da corrente de concentrado. No custo com a bomba de recirculação está incluído o custo com o gerador de energia, que é estimado de US\$ 1545 por kW instalado.

A Tabela 11 apresenta o CAPEX associado a cada item desta configuração, levando em conta as considerações apresentadas neste item e os custos apresentados na metodologia.

Tabela 11: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 4

CAPEX Rota 4	
Custos com membranas	US\$ 2.383.881
Custo total com vasos	US\$ 916.877
Custos com periféricos	US\$ 3.575.822
Custos com bombas de retrolavagem, regeneração e limpeza do coalescedor	US\$ 401.058
Custo com bomba de recirculação	US\$ 1.598.312
Custo geração de O3	US\$ 1.680.000
Custo com coalescedor	US\$ 199.176
Custo total	US\$ 10.755.126

O custo estimado para o CAPEX anual parametrizado foi de 0,0714 US\$/m³.

5.2.1.5 Rota 5 (Flotação + Ozonização + MF cerâmicas)

Para o sistema de flotação por ar dissolvido, com base na vazão de alimentação de aproximadamente 2000 m³.h⁻¹, serão necessárias duas unidades do flotador em aço carbono apresentado no item 4.3.1.6, gerando um custo total de US\$ 813.323.

O sistema de ozonização apresentou custo de US\$ 1.680.000, levando em conta as mesmas considerações e equações apresentadas no item 5.2.1.1. A vazão de ozônio necessária foi de 75.081 Kg.h⁻¹.

Os valores obtidos para essa configuração estão explicitados na Tabela 12, os quais levaram em conta as considerações apresentadas neste item e os custos apresentados na metodologia.

Tabela 12: Valores de CAPEX para o tratamento pela Rota 5

CAPEX Rota 5	
Custos com membranas	US\$ 2.437.004
Custo total com vasos	US\$ 937.309
Custos com periféricos	US\$ 3.655.506
Custos com bombas de retrolavagem e regeneração	US\$ 267.372
Custo com bomba de recirculação	US\$ 1.598.312
Custo geração de O3	US\$ 1.680.000
Custo com sistema de flotação	US\$ 813.323
Custo total	US\$ 11.388.826

O custo anual do CAPEX parametrizado por volume de efluente é de 0,0756 US\$/m³.

5.2.2 OPEX

5.2.2.1 Rota 1 (Ozonização + MF poliméricas)

Para a obtenção do custo energético, a energia requerida foi obtida através da soma do consumo na etapa de ozonização e dos os motores elétricos na etapa de aeração. A potência requerida pelos equipamentos foram fornecidas pelos fabricantes, sendo 340 kW para o gerador de ozônio e cerca de 373 kW para o motor elétrico. O consumo energético foi obtido através da seguinte equação:

$$E = Pot * t \quad (12)$$

Sendo Pot a potência especificada no equipamento, e t o tempo de utilização, estimado em 24h por dia durante 365 dias no ano.

Levando em conta o custo da energia em unidades marítimas de US\$ 0,011/kWh, e os consumos energéticos obtidos, o custo energético foi de US\$ 0,018/ m³.

Todos os outros custos foram obtidos com base na metodologia apresentada no item 4.3.2. Estes custos podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores de OPEX para o tratamento pela Rota 1

OPEX Rota 1	
Custo anual com energia	US\$ 0,018/m ³
Depreciação	US\$ 0,061/m ³
Custo anual com manutenção	US\$ 0,016/m ³
Custo anual com regeneração da membrana	US\$ 0,198/m ³
Custo com substituição das membranas	US\$ 0,058/m ³
Custo total	US\$ 0,351/ m³

5.2.2.2 Rota 2 (Ozonização + MF cerâmicas)

Estimou-se a energia requerida para esse sistema como sendo a soma do consumo energético na etapa de ozonização e do consumo energético na recirculação. Como a vazão de ozônio é a mesma para a Rota 1, o consumo energético com a ozonização o mesmo obtido no item 5.2.2.1. O consumo energético na recirculação foi obtido através da equação 9, para perda de carga entre a entrada e a saída do módulo de permeação de 0,28 bar, vazão de recirculação de 26.306 m³.h⁻¹ e a eficiência estimada em 80%, consomem-se 255,75 kWh. O custo energético por unidade de volume será de US\$ 0,011/ m³.

Para os outros custos não foi necessário nenhuma outra consideração, sendo obtidos conforme item 4.3.2. Os resultados obtidos para o OPEX são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de OPEX para o tratamento pela Rota 2

OPEX Rota 2	
Custo anual com energia	US\$ 0,014/m ³
Depreciação	US\$ 0,064/m ³
Custo anual com manutenção	US\$ 0,017/m ³
Custo anual com regeneração da membrana	US\$ 0,020/m ³
Custo com substituição das membranas	US\$ 0,036/m ³
Custo total	US\$ 0,151/m³

5.2.2.3 Rota 3 (Coalescedor + Ozonização + MF poliméricas)

A energia requerida para esse sistema foi obtida pela soma do consumo energético na etapa de ozonização, aeração e do consumo energético do coalescedor. Segundo o fabricante do coalescedor, devido à operação ocorrer com velocidade baixa, a perda de carga do vaso tende a ser muito pequena, cerca de 0,05 bar. Assim, o consumo de energia com este equipamento é muito baixo. O custo energético anual foi de US\$ 0,015/ m³.

Todos os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15. Os custos com depreciação, manutenção, regeneração e troca da membrana foram obtidos conforme apresentado na metodologia.

Tabela 15: Valores de OPEX para o tratamento pela Rota 3

OPEX Rota 3	
Custo anual com energia	US\$ 0,015/m ³
Depreciação	US\$ 0,061/m ³
Custo anual com manutenção	US\$ 0,016/m ³
Custo anual com regeneração da membrana	US\$ 0,198/m ³
Custo com substituição das membranas	US\$ 0,058/m ³
Custo total	US\$ 0,348/m³

5.2.2.4 Rota 4 (Coalescedor + Ozonização + MF cerâmicas)

A energia requerida para esse sistema foi obtida pela soma do consumo energético na etapa de ozonização, recirculação do concentrado e do consumo energético do coalescedor. Os valores foram obtidos conforme os itens anteriores. Assim, o custo energético anual por unidade de volume foi de US\$ 0,012/ m³.

Os custos com depreciação, manutenção e mão de obra, troca e regeneração das membranas foram estimados conforme item 4.3.2. Os valores obtidos estão explicitados na Tabela 16.

Tabela 16: Valores de OPEX para tratamento pela Rota 4

OPEX	
Custo anual com energia	US\$ 0,012/m ³
Depreciação	US\$ 0,064/m ³
Custo anual com manutenção	US\$ 0,016/m ³
Custo anual com regeneração da membrana	US\$ 0,020/m ³
Custo com substituição das membranas	US\$ 0,036/m ³
Custo total	US\$ 0,148/m³

5.2.2.5 Rota 5 (Flotação + Ozonização + MF cerâmicas)

A energia requerida total engloba o consumo energético com a ozonização, a recirculação do concentrado e sistema de flotação. A potência consumida para o flotor, fornecido pelo fabricante, foi de aproximadamente 153 kWh, o qual se refere à soma do gasto de energia com motores elétricos para o sistema de recirculação, com os raspadores e espessadores. Dessa forma, o custo anual com energia obtido foi de US\$ 0,013/ m³.

Os valores obtidos para os custos de operação estão apresentados na Tabela 17. Os custos com depreciação, manutenção e mão de obra, troca e regeneração das membranas foram obtidos conforme item 4.3.2.

Tabela 17: Valores de OPEX para tratamento pela Rota 5

OPEX Rota 5	
Custo anual com energia	US\$ 0,013/m ³
Depreciação	US\$ 0,068/m ³
Custo anual com manutenção	US\$ 0,017/m ³
Custo anual com regeneração da membrana	US\$ 0,020/m ³
Custo com substituição das membranas	US\$ 0,037/m ³
Custo total	US\$ 0,156/m³

5.3 ANÁLISE ECONÔMICA DOS TRATAMENTOS PROPOSTOS

Os custos totais, apresentados nesse estudo para cada rota alternativa ao tratamento da água produzida, são obtidos através da soma do CAPEX anual e do OPEX, de acordo com a equação 7. Na Tabela 18 encontram-se os valores para cada rota proposta.

Tabela 18: Custos para os tratamentos propostos

Rota proposta	CAPEXa (US\$/m ³)	OPEX (US\$/m ³)	Custo total (US\$/m ³)
Rota 1	0,0685	0,351	0,419
Rota 2	0,0719	0,151	0,223
Rota 3	0,0679	0,348	0,415
Rota 4	0,0714	0,148	0,220
Rota 5	0,0756	0,156	0,232

Os gráficos das Figuras 25 a 29 demonstram a distribuição dos custos de operação e investimento apresentados para cada rota proposta.

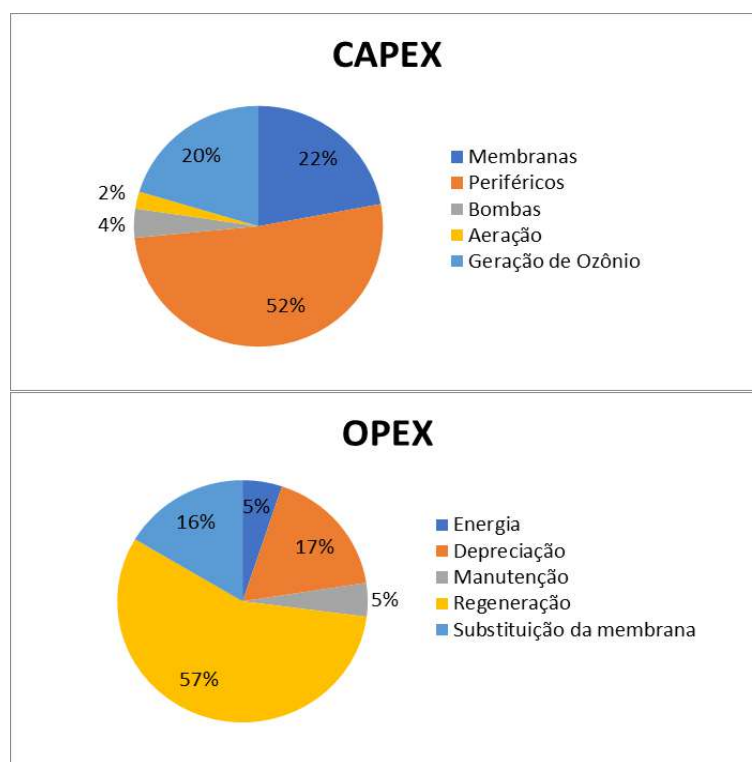


Figura 25: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 1

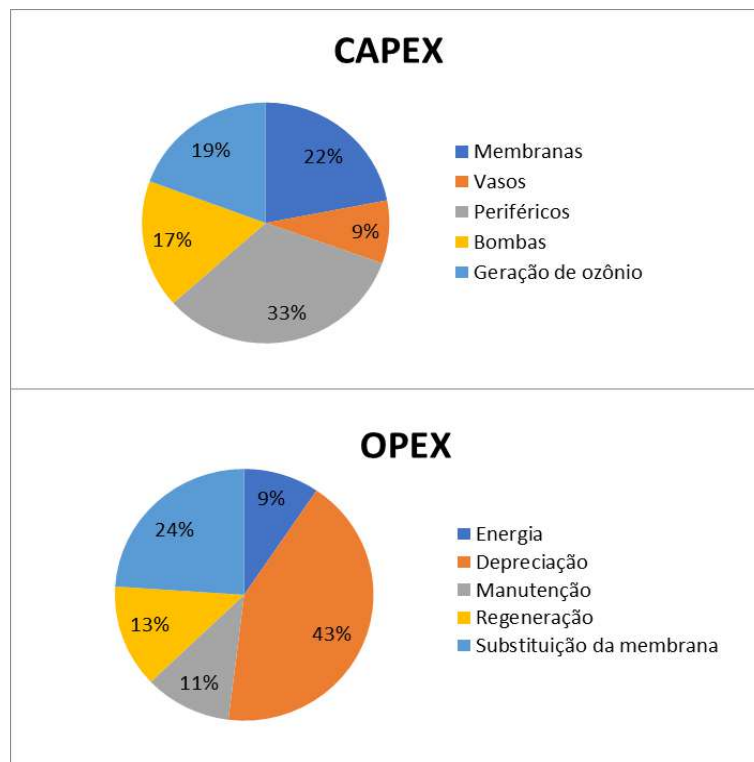


Figura 26: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 2

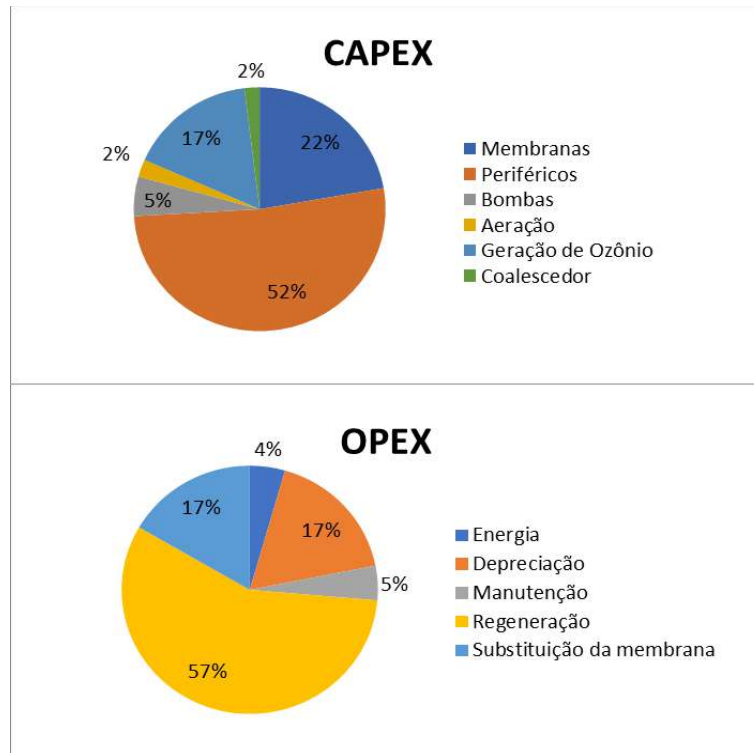


Figura 27: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 3

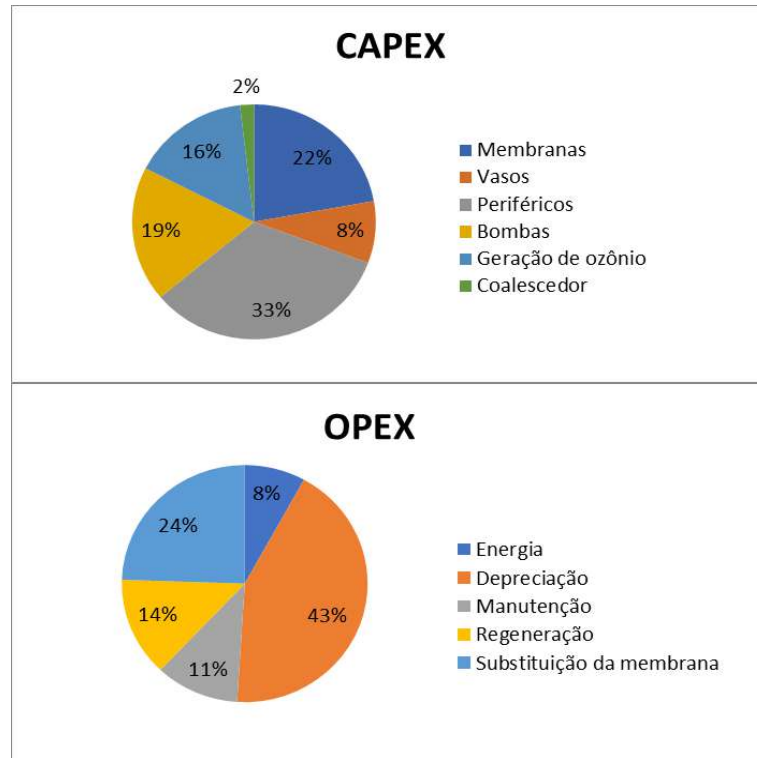


Figura 28: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 4

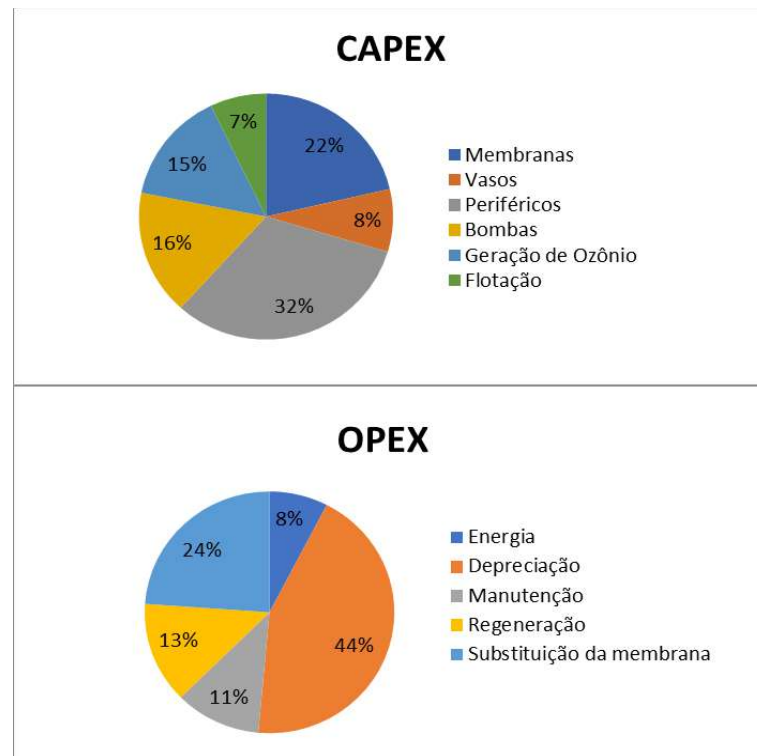


Figura 29: Distribuição de custos para o tratamento pela Rota 5

É possível notar na Tabela 18, que os custos de investimento (CAPEX) apresentam valores bem parecidos, sendo o principal componente do custo total os valores relacionados ao custo de operação (OPEX).

Pode-se observar que os custos totais para configurações semelhantes, variando o tipo de material utilizado nas membranas, foram sempre maiores para as rotas incluindo membranas poliméricas (rotas 1 e 3). Apesar do preço da membrana polimérica ser muito menor que das membranas cerâmicas, isso não foi muito significativo, visto que os sistemas com membranas poliméricas apresentaram áreas quase 10x maiores que aqueles com as membranas cerâmicas, o que compensou o custo. No entanto, devido às maiores áreas de permeação necessária, o gasto com regeneração das membranas foi significativamente maior. Além disso, pode ser citado também o menor tempo de vida útil das membranas poliméricas, o que fez com que fosse necessário maior substituição destas ao longo tempo, ou seja, maior custo de operação.

Com a inserção do coalescedor em leito para os dois tipos de membranas avaliadas, quando comparados ao sistema com pré-tratamento somente por ozonização, observou-se que as eficiências totais de remoção em ambos foram às mesmas, ou seja, o TOG na alimentação da membrana foi igual para as rotas 1-4. Por este motivo, os custos relacionados às membranas foram os mesmos para as rotas 1 e 3 assim como para as rotas 2 e 4. Nesses casos, as variações se devem aos pré-tratamentos empregados. Com a redução do TOG na alimentação do ozonizador pela inserção do coalescedor em leito, ocorreu uma pequena diminuição da dose de ozônio necessária e, conseqüentemente, o custo de investimento com o equipamento. Além disso, devido ao baixo consumo energético do coalescedor os custos de operação foram ligeiramente reduzidos.

Com a adição do tratamento por flotação, ao sistema de ozonização e membrana cerâmica (rota 2), observou-se que houve pequeno aumento no custo de instalação e operação. Isso se deve aos custos relacionados ao equipamento e ao pequeno aumento da área da membrana, gerado por conta da baixa eficiência de remoção do TOG no flotador.

Considerando as distribuições de custos, nota-se que os custos com membranas representam parte considerável do CAPEX, o que pode ser observado para todas as rotas. Apesar do menor custo por área de membrana polimérica são necessárias áreas muito maiores para a permeação, sendo o custo total com as de membranas igual a 22% do CAPEX para todas as rotas. Os custos mais significativos para a composição do OPEX foram a

depreciação, para sistemas com membranas cerâmicas, e a regeneração para sistemas com membranas poliméricas.

Os custos obtidos para cada rota neste trabalho também podem ser comparados ao processo convencionalmente empregado para o tratamento da água produzida, com a utilização de flutuadores. As estimativas de custos de investimento com o sistema de tratamento de água produzida convencional, e também só com microfiltração com membranas cerâmicas foram obtidos por Weschenfelder (2015), as quais foram atualizadas a valores de 2018 e estão apresentados na Figura 30. Considerando um tratamento visando à injeção da água produzida ao poço, a instalação de uma unidade de tratamento da água do mar (por meio de filtros, unidade de remoção de sulfato e sistema de desaeração) seria necessária não só ao processo convencional, como em todas as rotas alternativas, visto que no início da produção de petróleo de uma plataforma o volume de água produzida é insuficiente para suprir a necessidade de água de injeção.

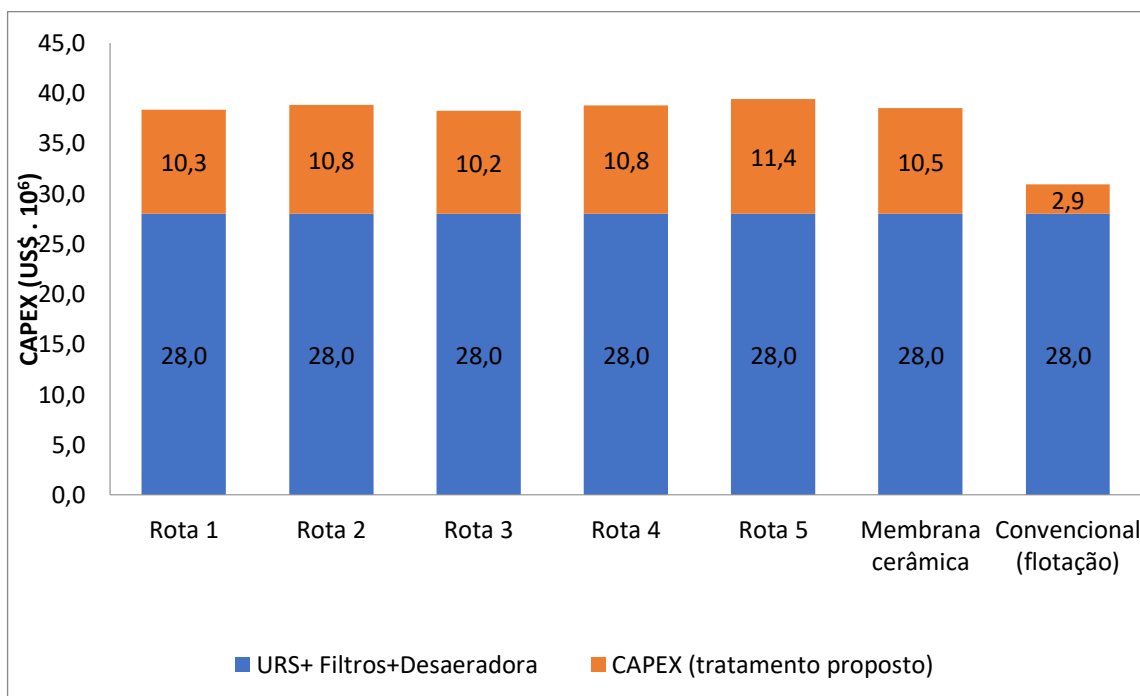


Figura 30: Comparação de custos de investimento

Como é possível observar na Figura 30, para todos os sistemas alternativos propostos há um incremento no valor do investimento frente ao processo convencional, sendo para todas as rotas propostas neste trabalho a diferença de investimento de no mínimo

US\$ 7.000.000,00. Além disso, a adição do tratamento com ozonização, em comparação ao sistema contendo somente membranas cerâmicas, apresenta um acréscimo no custo de investimento, o que pode ser explicado devido ao custo com o ozonizador não compensar a redução da área da membrana com o pré-tratamento.

O custo operacional, obtido com os processos convencionais por Weschenfelder (2015) foi de US\$ 0,36 por m³ de efluente tratado gerado, incluindo tratamento da água do mar e água produzida. Esse valor foi maior do que todos os custos operacionais tratados neste estudo, porém deve-se levar em conta que ocorre redução gradual do OPEX com o aumento da quantidade de água produzida.

Com base no acréscimo do CAPEX para as rotas alternativas e na redução do custo operacional, é possível obter o tempo de retorno de investimento (TRI), através da equação 13 (WESCHENFELDER, 2015).

$$\int_0^n (OPEX_{conv.} \cdot Q_{Cl}) dn - \int_0^n [OPEX_{prop.} \cdot Q_{AP} + OPEX_{conv.} \cdot (Q_{Cl} - Q_{AP})] dn = CAPEX_{MC} - CAPEX_{SF} \quad (13)$$

Em que:

$OPEX_{conv}$ = OPEX do tratamento de água produzida convencional (US\$/m³);

$OPEX_{prop}$ = OPEX do tratamento de água produzida por rota proposta (US\$/m³);

Q_{Cl} = vazão da cota de injeção de água nos poços (m³.ano⁻¹);

Q_{AP} = vazão de água produzida, que corresponde a 10% da vazão máxima considerada no projeto vezes o período de operação (m³.ano⁻¹);

$CAPEX_{MC}$ = CAPEX do tratamento de água produzida por rota proposta (US\$);

$CAPEX_{SF}$ = CAPEX do tratamento de água produzida convencional (US\$);

n=período de operação necessário para o retorno do investimento, TRI (anos);

Tomando como base as mesmas estimativas para os custos do tratamento convencional já apresentado, a hipótese da vazão da cota de injeção de água em poços produtores constante igual a $17,5.10^6 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ ($2000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) e a vazão máxima de água produzida considerada no projeto de $13,1.10^6 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ ($1500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$), foi obtido o TRI de cada alternativa proposta, conforme apresentado na Tabela 19.

Tabela 19: Retorno dos investimentos para as rotas propostas

Rota proposta	TRI (anos)
Rota 1	35
Rota 2	8
Rota 3	30
Rota 4	8
Rota 5	8

Os tempos estimados para que a redução do custo operacional acumulado seja suficiente para recuperar integralmente o CAPEX adicional apresentaram-se em torno de 8 anos para todas as rotas que incluem membranas cerâmicas. Já nas configurações em que utilizam membranas poliméricas, os tempos de retorno encontrados foram muito altos, os quais se devem ao alto valor de OPEX por volume de água produzida tratada. Sendo assim, levando em conta o tempo médio de operação de produção de um poço de petróleo (20 anos) pode-se considerar inviáveis as configurações com membranas poliméricas apresentadas neste trabalho.

6. CONCLUSÃO

Os custos de investimento para as diferentes rotas foram obtidos por meio de um levantamento com fornecedores e literatura, considerando uma unidade de referência com capacidade de geração de $1.500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de permeado e com recuperação média de água de 80%. Os custos totais obtidos variaram entre US\$ 0,220-0,419/ m^3 , sendo o menor valor encontrado para o tratamento com coalescedor em leito, ozonização e membranas cerâmicas. As rotas incluindo membranas poliméricas apresentaram os maiores custos, o que se originou das grandes áreas de permeação necessárias.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível observar que a inclusão do coalescedor em leito na etapa de pré-tratamento não gerou aumento da eficiência total desta etapa, porém, ocorreu redução do TOG na alimentação do sistema de ozonização, o que diminuiu a dose de ozônio necessária.

Em relação à adição do tratamento por flotação ao sistema de ozonização e membrana cerâmica, observou-se que houve um pequeno aumento no custo de instalação e operação, os quais se devem aos custos relacionados ao equipamento e o pequeno aumento da área da membrana, gerado por conta da baixa eficiência de remoção do TOG no flotor.

Uma avaliação comparativa entre os custos obtidos para cada rota neste trabalho e o processo convencional para o tratamento da água produzida, com a utilização de flotores, demonstrou um incremento no valor do investimento frente ao processo convencional, sendo para todas as rotas propostas neste trabalho a diferença de investimento de no mínimo US\$ 7.000.000,00. No entanto, considerando uma gradual diminuição dos custos operacionais devido à substituição da água do mar pela água produzida, estimou-se o tempo de retorno do investimento. Para rotas com membranas cerâmicas, foi estimado em aproximadamente 8 anos. No caso das membranas poliméricas o tempo de retorno estimado foi muito alto, sendo inviável a utilização destas.

Com relação às propostas apresentadas neste trabalho, conclui-se que a utilização de tratamento com membrana cerâmica é o método menos oneroso. Em relação à qualidade do efluente e aos custos, todas as propostas apresentadas com esta membrana demonstraram-se igualmente favoráveis. As variações de custos são muito pequenas e podem ser consideradas desprezíveis. No entanto, além desses fatores, a limitação de espaço e peso é bastante importante na seleção de equipamentos a serem integrados no processamento primário de

petróleo em plataformas marítimas, o que demonstra o maior potencial de utilização do processo com pré-tratamento somente com ozônio, o qual ocupa menor espaço e tem menor peso frente aos outros pré-tratamentos avaliados. Assim, a melhor alternativa de tratamento da água produzida apresentada neste trabalho é a utilização de ozonização e membrana cerâmica.

Os resultados apresentados, embora baseados em uma comparação de custos diretos, demonstram o potencial de utilização de sistemas combinado de microfiltração e ozonização para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo, o que flexibiliza o processo e otimiza os custos da unidade. No entanto, a metodologia de análise envolve uma estimativa com grau de incerteza associado. Para uma avaliação de forma mais rigorosa é necessário um maior detalhamento do processo e busca de fornecedores para obtenção de cotações mais precisas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALL. **Handbook on coal bed methane produced water: Management and Beneficial use alternatives**. Prepared by ALL Consulting for Ground Water Protection Research Foundation. U.S. Department of Energy and U.S. Bureau of Land Management. [S.l.], p. 322. 2003.
- ALMADA, L. P.; PARENTE, V. Oil & Gas industry in Brazil: A brief history and legal framework. **Panorama of Brazilian Law**, v. 1, n. 1, p. 223-252, 2013.
- AL-OBEIDANI, S. K. S. *et al.* Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 307, n. 1-2, p. 299-308, 2008.
- AMINI, S. *et al.* Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- ANDRIOLLI, E.; MELLA, B.; GUTERRES, M. **A tecnologia de ozonização no tratamento de efluentes de curtume**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Florianópolis. 2014.
- ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3ª. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008. 263 p.
- ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. [S.l.]. 2017.
- ARMAROLI, J. G. **Nova Abordagem de ozonizadores para tratamento de água e esgoto por descarga corona**. Univesidade de São Paulo. São Carlos. 2007.
- BADER, M. S. H. Seawater versus produces water in oil – fields water injection operations. **Desalination**, p. 159 -168, 2007. ISSN 208.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications: e-papers**. 2º. ed. London: John Wiley & Sons, 2004.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3º. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 588 p.
- BORGES, B. B. G. **Tratamento da água produzida do petróleo para injeção em mananciais**. TCC (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 78. 2017.
- BRASIL, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de mar. 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar 2005. 58-63.

_____. Resolução nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, ago set. 2007.

_____. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 maio 2011. 89.

CARBALLA, M. et al. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. **Chemosphere**, v. 67, p. 1444-1452. 2007

CARVALHO, M. C. S. **Utilização de Ozônio no tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa do café**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2011.

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

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

COSTA, A. K. M. **Análise sobre a água de produção para fins de descarte e reinjeção**. TCC (Graduação). Universidade Federal Fluminense. Niterói, p. 70. 2017.

COUTINHO, W. **Emprego da flotação a ar dissolvido no tratamento de cursos d'água**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 118. 2007.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 147. 2010.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro, Brasil: ABES, v. 1, 1993. 481 p.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

ELLIS, M. M.; FISCHER. P. W. Clarifying oilfield and refinery waste waters by gas flotation. **Journal of Petroleum Technology**, p. 426-430, 1973.

FERNANDES JUNIOR, E. **Projeto e Operação em Escala Semiindustrial de um Equipamento para Tratamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases**. Tese (Doutorado) Programa de pós graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. [S.l.]. 2006.

FERREIRA, B. H. **Estudo dos processos de tratamento de água produzida de petróleo**. TCC (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2016.

FIDELIX, T. L. D. S. **Tratamento de água produzida para a geração de vapor utilizado na injeção em poços de petróleo.** TCC (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 58. 2017.

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

FIGUEREDO, K. S. L. *et al.* Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 116, p. 109-114, abril 2014.

FILHO, D. I. D. S. **Processo da reinjeção da água produzida na recuperação secundária dos poços de petróleo de Catu/BA, para reduzir os riscos ambientais.** Monografia (Especialização). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, p. 48. 2013.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, p. 155. 2011.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataforma de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 261. 2007.

GHIGGI, F. F. **Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração.** TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 33. 2011.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water.** Weinheim: WILEY-VCH, 2000.

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

HU, D. *et al.* Designing high-caliber nonwoven filter mats for coalescence filtration of oil/water emulsions. **Elsevier**, v. 149, p. 65-73, julho 2015.

HUSVEG, T. *et al.* Performance of a deoiling hydrocyclone during variable flow rates. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 4, p. 368-379, abril 2007

JYOTI, K. K.; PANDIT, A. B. Ozone and cavitation for water disinfection. **Biochem. Eng. Journal**, v. 18, n. 1, p. 9-19, 2004.

KUNZ, A. *et al.* Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, 1999. 22(3).

LI, J.; GU, Y. Coalescence of oil-in-water emulsions in fibrous and granular beds. Separation And Purification Technology. **Elsevier**, Eindhoven, v. 42, n. 1, p. 1-13, 2005.

LOPES, M. A. **Avaliação de diferentes coagulantes para remoção de sólidos por flotação e sedimentação de água residuária de uma indústria metal-mecânica.** Dissertação (Mestrado)–Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, p. 202. 2011.

LUNDH, M.; JONSSON, L.; DAHLQUIST, J. The influence of contact zone configuration on the flow structure in a dissolved air flotation pilot plant. **Water research**, 36, n. 6, mar 2002. 1585-1595.

MADIA, J. R. *et al.* Granular packed bed coalescer: influence of packing wettability on coalescence. **Environmental Science & Technology**, p. 1044-1046, October 1976.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MASSI, L. *et al.* Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas. **Química Nova na Escola**, v. 28, p. 20-23, maio 2008.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment, Reuse and Disposal**. 4ª. ed. Singapura: McGraw-Hill Book Co, 2003. 1819 p.

_____. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5ª. ed. [S.l.]: MC Graw Hill Education, 2015.

MONTALVÃO, A. **Avaliação experimental do coeficiente de transferência de massa num escoamento bifásico de gás e líquido utilizando-se um misturador supersônico**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 1996.

MOTTA, A. R. P. D. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo através da integração dos processos com coalescedor em leito e microfiltração**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Bahia. Salvador, p. 221. 2014.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2ª. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. 564 p.

NAGAYASSU, V. Y. **Análise crítica do ensaio NACE TM-0172 para verificação da agressividade de derivados de petróleo**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 177. 2006.

NETO, W. G. R. **Análise da viabilidade técnica de flotação por ar dissolvido em estações de tratamento de água**. TCC (Graduação). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, p. 43. 2016.

NOGUEIRA, M. R. C. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, p. 135. 2014.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. **Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Produção de Petróleo no Mar**. Boletim Técnico: Petrobras. Rio de Janeiro. 2000.

OLIVEIRA, T. F. D. **Tratamento de água para abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo, SP)**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 95. 2010.

- OSSIPI, S. R.; SECCHI, A. R.; BORGES, C. P. Cost assessment and retro-techno-economic analysis of desalination technologies in *onshore* produced water treatment. **Dessalination** , v. 430, p. 107-119, 2018.
- PAPAGEORGIU, A.; VOUTSA, D.; PAPADAKIS, N. Occurrence and fate of ozonation by-products at a full-scale drinking water treatment plant. **Science of the Total Environment**, Grécia, n. 481, p. 392-400, 2014.
- PEIG, D. B. **Modelo para a otimização do projeto de sistemas de ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 117. 2011.
- PEREIRA, J. C.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA, G. L. J. **Eliminação de captação de aquífero via reúso da água produzida para fins de geração de vapor no campo de Fazenda Belém**. In XV Congresso brasileiro de águas subterrâneas. Natal: [s.n.]. 2008.
- PICKERING, K. D.; WIESNER, M. R. Cost Model For Low-Pressure Membrane Filtration. **J. Environ. Eng.** (119), p. 772-797, 1993.
- PIOLTINE, A. **Avaliação do desempenho de bomba multifásica na geração de microbolhas de ar para o processo de flotação por ar dissolvido aplicado ao pré-tratamento de efluente de indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade São Paulo. São Carlos, p. 96. 2009.
- RICHTER, C. A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo : [s.n.], 2009. 340 p.
- RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como prétratamento de chorume com objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2004.
- RODRIGUES, R. T. **Tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas por flotação por gás dissolvido**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 115. 1999.
- ROSADO, F. G. L. **Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados**. Diamantina. 2014.
- SANTOS, R. V. G. D. **Tratamento de água produzida utilizando os processos de flotação, ozonização e separação por membranas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. [S.l.], p. 159. 2017.
- SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1^a. ed. Oxford: Elsevier Science Publishers Ltd. , 1995.
- SENA, I. M. N. **Estudo de água produzida em poço de exploração de petróleo do recôncavo da Bahia**. TCC (Graduação). Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Cruz das Almas, p. 61. 2014.
- SHERONY, D. F.; KINTNER, R. C. Coalescence of an emulsion in a fibrous bed: part 1: theory. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** , 49, 1971. 314-320.

SILVA, A. L. F. D. *et al.* **Processamento primário de petróleo.** Universidade Petrobras. Rio de Janeiro. 2007.

SILVA, P. K. L. D. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.** Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 104. 2008.

SILVA, S. S. D. **Integração dos processos de flotação e foto-fenton para redução de óleos e graxas de água produzida em campos de petróleo.** Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 140. 2013.

SOLARI, J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 3, p. 332-335, 1981.

SOUSA, A. C. F. D. **Análise econômica de tratamento de água produzida por ozonização e microfiltração com membranas poliméricas.** TCC (Graduação). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 63. 2018.

SOUZA, A. L. S.; FURTADO, C. J. A. **Boletim técnico da produção de petróleo.** Rio de Janeiro: BR Petrobas, v. 1, 2006. 215-231 p.

SOUZA, K. R. **Estudo da remoção de Ba²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 128. 2012.

SPIELMAN, L. A.; SU, Y. P. Coalescence of oil-in-water suspensions by flow through porous media. **Industrial Engineering & Chemical Fundamentals**, v. 16, n. 2, p. 272-282, May 1977.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems.** 1ª. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2011. 244 p.

TAVAKKOLI, S. *et al.* A techno-economic assessment of membrane distillation for treatment of Marcellus shale produced water. **Desalination** **416**, p. 24-34, 2017.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro : Interciência, 2001.

VENDITTI, R. A. A simple flotation deinking experiment for the recycling of paper. **Journal of Chemical Education**, p. 693, 2004. 81(5).

WESCHENFELDER, S. E. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo.** Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 242. 2015.