



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mileena Moreno

**Aplicação de Ultrafiltração por Melhoramento Micelar na Remoção de
Compostos Orgânicos Solúveis Presentes em Água Produzida de Plataformas
de Extração de Óleo e Gás**

Florianópolis
2023

Mileena Moreno

Aplicação de Ultrafiltração por Melhoramento Micelar na Remoção de Compostos Orgânicos Solúveis Presentes em Água Produzida de Plataformas de Extração de Óleo e Gás

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.

Coorientadoras: Prof.^a Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr.^a e Luciana Prazeres Mazur, Dr.^a.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra

Moreno, Mileena

Aplicação de Ultrafiltração por Melhoramento Micelar na Remoção de Compostos Orgânicos Solúveis Presentes em Água Produzida de Plataformas de Extração de Óleo e Gás / Mileena Moreno ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientadora, Luciana Prazeres Mazur, 2023.

187 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Ultrafiltração por melhoramento micelar. 3. Água produzida. 4. Ácido naftênico. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto . II. Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli. III. Mazur, Luciana Prazeres IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Mileena Moreno

Aplicação de Ultrafiltração por Melhoramento Micelar na Remoção de Compostos Orgânicos Solúveis Presentes em Água Produzida de Plataformas de Extração de Óleo e Gás

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 15 de setembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr.
POSENQ-UFSC

Prof. Alan Ambrosi, Dr.
PGEAL-UFSC

Silvio Edegar Weschenfelder, Dr.
Petrobras

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023.

Aos meus pais Itacir e Rozane que me
deram o gene da curiosidade.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Antônio Augusto, por seu conhecimento compartilhado durante o doutorado. À minha coorientadora, Prof. Selene, por todo suporte fornecido durante minha jornada.

À minha coorientadora Luciana Prazeres Mazur por estar presente e nos apoiar em momentos tão importantes.

Ao professor Adriano da Silva, pela sabedoria compartilhada. À Belisa, por nos acompanhar durante toda essa jornada.

Ao Silvio, representando a Petrobras, que financiou o presente projeto de pesquisa.

Ao Leandro, da Central de Análises do EQA, por sua ajuda com leitura e interpretação dos resultados. À Aline, do Linden, pelas análises realizadas.

Ao grupo de pesquisa APClean, e todos os amigos de laboratório. Renata Regis e Rodrigo Abel, que trabalharam comigo dividindo muitas experiências de vida.

À Letícia Dietrich que contribuiu imensamente na conclusão da pesquisa.

À irmã que ganhei nessa jornada, Sabryna Giordani. E às amizades sólidas que construí nesse período, Bruna Menon, Salvio Neto, Ricardo Cunha, Bernardo Araldi, Jéssica Oliveira, Jéssica Sornas, Vinicius Macedo.

Ao Daniel Kerry dos Santos e Fernanda Gruber por ajudarem a guiar meu caminho, para que pudesse conseguir chegar até aqui.

Agradeço ao Lucas pelo companheirismo recebido em momentos difíceis.

Agradeço meus pais Itacir e Rozane, que sempre me incentivaram aos estudos e me apoiam imensuravelmente. Agradeço à minha irmã Jolieana por seu profundo apoio.

Agradeço aos amigos da Shell e Raízen pelo apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina e seus docentes.

A todos que, embora não citados, contribuíram para a realização desse trabalho, meus profundos e sinceros agradecimentos!

“Du bist die Revolution,
gegen den Strom,
geh auf die Straße,
hol dir den Lohn,
Du bist die Revolution”
(Oomph!, 2008)

RESUMO

A água produzida (AP), que é a maior corrente de subproduto do processamento de petróleo, possui uma composição complexa, fazendo com que o seu tratamento e descarte sejam considerados um grande desafio da indústria petroquímica. Um grupo de substâncias presentes na AP são os ácidos naftênicos (AN), que são solúveis em água, de difícil degradação e podem contaminar ecossistemas aquáticos se descartados sem tratamento apropriado. A presença desses ácidos dificulta a eficácia do tratamento convencional da AP, que normalmente visa remover óleos e graxas dispersos. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias que removam de forma eficiente os compostos orgânicos dissolvidos é altamente requerida. O processo de ultrafiltração por melhoramento micelar (MEUF) é um método de separação por membranas que utiliza surfactantes para formar estruturas de auto agregação (micelas) na solução a ser filtrada. Essas micelas incorporam poluentes, aumentando seu tamanho, permitindo que sejam retidos pelas membranas de ultrafiltração. Neste trabalho, pela primeira vez, realizou-se um estudo em escala laboratorial da utilização da técnica de MEUF para a retenção de AN em água produzida sintética (APS) com alta concentração de sal, sendo o ácido ciclohexanocarboxílico (AC) utilizado como composto modelo na solução monocomponente. Foi avaliada a eficiência da aplicação de três surfactantes, dodecil sulfato de sódio (SDS), cloreto de cetilpiridínio e Triton X-100, na remoção de AC. Além disso, foram avaliados os efeitos dos fatores concentração de surfactante, pH e pressão de operação na retenção de AC e no fluxo de permeado. O tamanho de micela, com e sem contaminante, foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico em diferentes valores de pH. A concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes em APS foi determinada por tensão superficial. A quantificação de AN foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier após a extração da amostra em diclorometano. Com a avaliação dos parâmetros influentes no processo, foram realizados experimentos com outros dois modelos de ANs e as misturas binárias e ternária deles. A aplicação do MEUF na redução de teor de óleos e graxas (TOG) de uma amostra de AP real também foi avaliada. Os resultados obtidos mostraram que a CMC dos surfactantes reduziu em cerca de 85% para a APS em relação à água pura. Dentre os surfactantes avaliados, o SDS foi o que apresentou maior eficiência de retenção de AC. Para a remoção com SDS em APS, a concentração de surfactante não se mostrou estatisticamente significativa nos parâmetros estudados, sendo que somente a pressão de operação influencia no fluxo de permeado. Micelas de SDS e AC só foram identificadas em pH 2. Retenções de 44% foram atingidas com SDS nos experimentos realizados em 24 °C, 200 kPa, pH 2 e 100 vezes a CMC, sendo o fluxo de permeado de 81 L/m²h. O aumento do pH diminui a eficiência de retenção, uma vez que os ácidos são desprotonados e interagem menos com o interior micelar. As retenções de outros ANs atingiram um máximo de 37%. Utilizando a matriz real de AP, a técnica de MEUF reduziu 83% do TOG nos experimentos realizados em 24 °C, 866 mg/L de SDS e 300 kPa, porém, sob baixo fluxo de permeado, de aproximadamente 13 L/m²h. Com os resultados obtidos, foi possível afirmar que a técnica de MEUF tem potencial para a redução do teor de óleos e graxas presentes na AP real.

Palavras-chave: Ultrafiltração por melhoramento micelar. Água produzida. Ácido naftênico.

ABSTRACT

The produced water (PW), which is the largest byproduct stream of petroleum processing, has a complex composition, making its treatment and disposal a major challenge in the petrochemical industry. A group of substances present in PW is naphthenic acids (NA), which are water-soluble, resistant to degradation, and can contaminate aquatic ecosystems if discharged without proper treatment. The presence of these acids complicates the effectiveness of conventional PW treatment, which typically aims to remove dispersed oils and greases. Therefore, the development of technologies that efficiently remove dissolved organic compounds is highly demanded. The micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) process is a membrane separation method that uses surfactants to form self-aggregating structures (micelles) in the solution to be filtered. These micelles incorporate pollutants, increasing their size, allowing them to be retained by ultrafiltration membranes. In this work, a laboratory-scale study was conducted for the first time on the use of the MEUF technique for the retention of NA in synthetic produced water (SPW) with a high salt concentration, with cyclohexanecarboxylic acid (CA) used as a model compound in the single-component solution. The efficiency of three surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS), cetylpyridinium chloride, and Triton X-100, in CA removal was evaluated. Additionally, the effects of surfactant concentration, pH, and operating pressure on CA retention and permeate flux were assessed. Micelle size, with and without contaminants, was determined by dynamic light scattering at different pH values. The critical micelle concentration (CMC) of surfactants in SPW was determined by surface tension. NA quantification was performed by Fourier-transform infrared spectroscopy after sample extraction in dichloromethane. With the evaluation of influential parameters in the process, experiments were conducted with two other NA models and their binary and ternary mixtures. The application of MEUF in reducing total oil and grease (TOG) content from a real PW sample was also assessed. The results showed that the CMC of surfactants decreased by about 85% for SPW compared to pure water. Among the evaluated surfactants, SDS showed the highest efficiency in CA retention. For removal with SDS in SPW, the surfactant concentration was not statistically significant in the studied parameters, with only the operating pressure influencing the permeate flux. SDS and CA micelles were identified only at pH 2, and 44% retentions were achieved in experiments conducted at 24 °C, 200 kPa, pH 2, and 100 times the CMC, with a permeate flux of 81 L/m²h. Increasing the pH reduced the retention efficiency, as acids are deprotonated and interact less with the micellar interior. Retentions of other NAs reached a maximum of 37%. Using the real PW matrix, the MEUF technique reduced 83% of TOG in experiments conducted at 24 °C, 866 mg/L SDS, and 300 kPa, but under low permeate flux, approximately 13 L/m²h. With the results obtained, it was possible to affirm that the MEUF technique has the potential to reduce the oil and grease content present in real PW.

Keywords: Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF). Produced water. Naphthenic acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de estudo do Capítulo 2.	29
Figura 2 – Representação esquemática da formação de água produzida e água de processo em poços produtores de óleo e gás.....	30
Figura 3 – Estrutura molecular de ácidos naftênicos selecionados.....	34
Figura 4 – Fluxograma de um processo de MEUF para retenção de compostos orgânicos.....	38
Figura 5 – Parâmetros experimentais que influenciam o processo de MEUF.....	40
Figura 6 – Exemplo de medida da CMC por (a) condutividade elétrica e (b) tensão superficial.....	41
Figura 7 – Representação da camada de polarização por concentração.	47
Figura 8 – Representação das filtrações convencional e tangencial.....	50
Figura 9 – Desenhos esquemáticos de unidades de ultrafiltração: a) Convencional com agitação, b) Convencional, c) Escoamento tangencial, d) Escoamento tangencial com reciclo de retido, e) Escoamento tangencial com reciclo de retido e permeado.....	51
Figura 10 – Fluxograma de estudo do Capítulo 3.	68
Figura 11 – Estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico.....	69
Figura 12 – Fluxograma de extração líquido-líquido e quantificação de AN.	72
Figura 13 – Representação esquemática experimental do processo de MEUF.....	76
Figura 14 – Aferição da CMC do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) com 99% m/m de pureza por meio da medida da tensão superficial.....	79
Figura 15 – Aferição da tensão superficial para identificação da CMC do surfactante CPC em água ultrapura (1,05 mM, 375 mg/L) e em água produzida sintética (0,17 mM, 60 mg/L).....	80
Figura 16 – Concentração micelar crítica do surfactante SDS aferido por meio de medida da tensão superficial em água ultrapura (5 mM, 1442 mg/L) e em água produzida sintética (0,75 mM, 216 mg/L).	81
Figura 17 – Concentração micelar crítica do surfactante TX100 aferido por meio da medida da tensão superficial na presença de água ultrapura (0,3 mM, 194 mg/L) e em água produzida sintética (0,038 mM, 25 mg/L).	81
Figura 18 – Concentração micelar crítica do Triton X-100 em solução de 100 g/L de NaCl.	82
Figura 19 – Curvas padrões de AC dos solventes n-heptano e diclorometano.....	86

Figura 20 – Presença de emulsão durante a extração em fase orgânica.	87
Figura 21 – Curva de calibração com influência da adição de Triton X-100.	89
Figura 22 – Curva de calibração com influência da adição de SDS.....	90
Figura 23 – Fluxo de permeado obtido durante os ensaios de ultrafiltração preliminar utilizando diferentes surfactantes em AP sintética.	92
Figura 24 – Evolução da opacidade do permeado ao longo do processo de ultrafiltração complementar com SDS: (a) 13 min, (b) 46 min, (c) 72 min, e (d) 97 min.	96
Figura 25 – Concentração de AC nas frações de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando SDS para 2 vezes a CMC, pH 8, 42 °C.	96
Figura 26 – Fluxograma de estudo do Capítulo 4.	103
Figura 27 – Representação esquemática experimental do processo de MEUF realizado de acordo com o planejamento experimental.	107
Figura 28 – Distribuição do tamanho de micela para o Triton X-100 em água e em diferentes valores de pH de uma solução de APS-C em aproximadamente 10 vezes a CMC.	108
Figura 29 – Diagrama esquemático do efeito do tamanho da micela de Triton X-100 em função do pH do meio em relação ao pKa do ácido ciclohexanocarboxílico.	109
Figura 30 – Distribuição do tamanho de micelas para o SDS em água ultrapura e em APS-C com 10 vezes a CMC em pH 2.....	110
Figura 31 – Perfil de fluxo de permeado de água em função da pressão exercida.	112
Figura 32 – Aspecto visual do experimento 9C no ponto central para a solução (a) inicial, (b) filtrado e (c) retido.	113
Figura 33 – Potencial Zeta em função do valor de pH para as membranas UP010 e UH030.	115
Figura 34 – Pareto dos efeitos padronizados.	117
Figura 35 – Curvas de nível de retenção de AC para variações de pH e pressão com concentração de surfactante constante: (a) 10 vezes a CMC, (b) 55 vezes a CMC e (a) 100 vezes a CMC do SDS.	118
Figura 36 – Fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração para os diferentes experimentos realizados seguindo o planejamento 2 ³ com triplicata no ponto central.	120
Figura 37 – Curvas de nível para fluxo de permeado nos experimentos realizados com concentração de SDS constante em 55 vezes a CMC do SDS.	121

Figura 38 – Fluxograma de estudo do Capítulo 5.	125
Figura 39 – Curvas-padrão para outros modelos de ANs relacionando o somatório da área dos picos em 1710 e 1750 cm^{-1} das amostras extraídas em DCM.	136
Figura 40 – Fluxograma de estudo do Capítulo 6.	143
Figura 41 – Fluxograma de extração líquido-líquido e quantificação do TOG com solvente S-316 em três repetições.	145
Figura 42 – Distribuição de tamanho de particulados encontrados na AP Real após filtração à vácuo em filtros de microfibras de vidro.	146
Figura 43 – Fluxo de permeado ao longo do tempo para filtrações com água produzida real.	148
Figura 44 – Aspecto visual da solução de AP Real com 4 vezes a CMC do SDS antes da filtração (a), permeado (b) e retido (c) no processo de MEUF em AP Real.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de artigos publicados para diferentes termos pesquisados na plataforma Periódicos Capes em 31/05/2023.....	26
Tabela 2 – Características comuns da água produzida de três campos de extração de óleo e de gás de diferentes partes do mundo.	31
Tabela 3 – Limites permitidos de teor de óleos e graxas para o descarte de água produzida ao redor do mundo.	33
Tabela 4 – Limitações das técnicas comumente empregadas para remoção de ácidos naftênicos.....	36
Tabela 5 – Características e aplicações de processos de filtração por membranas.	37
Tabela 6 – Propriedades físicas de surfactantes comumente utilizados em processos de MEUF.	42
Tabela 7 – Modelos de incrustação de membrana proposto por Hernia.	48
Tabela 8 – Concentração molar dos surfactantes adicionados nos meios água ultrapura e em APS-C com 500 mg/L de AC e 100 g/L de NaCl.....	70
Tabela 9 – Concentrações de surfactante adicionadas em diferentes meios para avaliação do tamanho de micela.	71
Tabela 10 – Parâmetros utilizados nos testes preliminares de MEUF.	76
Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos testes complementares de MEUF.	77
Tabela 12 – Validação da metodologia por tensão superficial comparando os valores de CMC obtidos experimentalmente com os disponíveis na literatura.	78
Tabela 13 – CMC dos surfactantes avaliados em diferentes meios.....	79
Tabela 14 – Tamanho médio de micela para os surfactantes avaliados em pH natural.	83
Tabela 15 – Perda média de AC em diferentes extrações.	87
Tabela 16 – Condições operacionais e resultados para a ultrafiltração com Triton X-100.	93
Tabela 17 – Condições operacionais e resultados das filtrações utilizando SDS como surfactante.....	94
Tabela 18 – Trabalhos de MEUF com o emprego de SDS para retenção de compostos orgânicos.....	95

Tabela 19 – Resultado do processo de MEUF com CPC. Condições experimentais: 120 vezes a CMC (20 mM, 7174 mg/L), pH 12, temperatura de 42 °C, pressão de filtração de 300 kPa e sem agitação.	97
Tabela 20 – Trabalhos de MEUF com emprego de CPC para a retenção de compostos orgânicos.....	99
Tabela 21 – Disposição das variáveis independentes de cada ensaio de acordo com o planejamento fatorial 2 ³	105
Tabela 22 – Concentrações e volumes utilizados para preparo das soluções.	106
Tabela 23 – Valores das respostas, retenção de AC e fluxo de permeado, para cada experimento do planejamento experimental.....	114
Tabela 24 – Análise de variância da retenção de AC nos experimentos 1 a 11C realizados.....	116
Tabela 25 – Análise de variância do fluxo de permeado dos experimentos 1 a 11C.	121
Tabela 26 – Características dos ácidos naftênicos utilizados.	126
Tabela 27 – Concentrações mássicas de ácidos naftênicos utilizadas nas diferentes matrizes de APS em conjunto da adição de 100 g/L de NaCl e 2 mg/L de NaOH. .	127
Tabela 28 – Concentração de surfactante equivalente a 10 vezes a CMC do SDS adicionadas nas matrizes de APS dos sistemas mono e multicomponentes para medida do tamanho de micela.	128
Tabela 29 – Preparo de curvas de calibração para os novos modelos de ácidos naftênicos contendo 3,9 mM de AN em cada solução mãe de APS.	129
Tabela 30 – Fatores avaliados no processo de MEUF para APS de outros modelos de AN.	129
Tabela 31 – Preparo de soluções de APS concentradas para diluição em solução de SDS ou água.....	130
Tabela 32 – Valores de CMC do SDS para as diferentes misturas de ácidos naftênicos contidas nas formulações das AP sintéticas preparadas.	132
Tabela 33 – Distribuição de tamanho de micelas para outros modelos de ácidos naftênicos.....	134
Tabela 34 – Equação das curvas de calibração obtidas para os diferentes modelos de ácidos naftênicos em sistemas mono e multicomponente.	136

Tabela 35 – Remoção de AN e fluxo de permeado obtidos nos experimentos utilizando diferentes matrizes de APS. Condições experimentais: P = 200 kPa, T = 24 °C, Agitação = 50 rpm, Membrana = UP010.	138
Tabela 36 – Resultados de ultrafiltração da água produzida real. Condições experimentais: Membrana UP010, T = 24 °C, P = 300 kPa, pH 2, agitação = 50 rpm.	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_G	Concentração de soluto na camada de gel (mg/m ³)
C_H	Concentração de soluto na camada homogênea (mg/m ³)
C_a	Concentração de contaminante na alimentação (mg/L)
C_p	Concentração de contaminante no permeado (mg/L)
D_e	Difusividade efetiva do soluto (m ² /s)
J_0	Fluxo de permeado inicial (L/m ² h)
K_b	Constante do modelo de bloqueio de poros completo (s ⁻¹)
K_c	Constante do modelo de formação de torta (s/m ⁶).
K_i	Constante do modelo de bloqueio de poro intermediário (L/m ³).
K_s	Constante do modelo de bloqueio de poro interno (s ⁻³)
v_{EE}	Velocidade da solução no estado estacionário (m/s)
AB	Ácido benzoico
AC	Ácido ciclohexanocarboxílico
AM	Azul de metileno
AN	Ácido naftênico
AOX	Organo-halogenados adsorvíveis
AP	Água produzida
APER	Azul preto de eriocromo R
APR	Água produzida real
APS	Água produzida sintética
APS-B	Água produzida sintética de ácido benzoico
APS-C	Água produzida sintética de ácido ciclohexanocarboxílico
APS-CB	Água produzida sintética dos ácidos ciclohexanocarboxílico e benzoico
APS-CV	Água produzida sintética dos ácidos ciclohexanocarboxílico e valérico
APS-CVB	Água produzida sintética dos ácidos ciclohexanocarboxílico, valérico e benzoico
APS-V	Água produzida sintética de ácido valérico
APS-VB	Água produzida sintética dos ácidos valérico e benzoico
AV	Ácido Valérico

BTX	Benzeno, tolueno e xileno
C10	Ácido decanoico
C ₁₂ TAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
C ₁₄ TAB	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
C ₁₆ TAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
C ₁₈ TAB	Brometo de octadeciltrimetilamônio
C5	Ácido pentanoico
C7	Ácido heptanoico
C8	Ácido octanoico
CMC	Concentração micelar crítica
CPB	Brometo de cetilpiridínio
CPC	Cloreto de cetilpiridínio
CR	Celulose regenerada
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DOWS	Separador dinâmico de óleo-água
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda química de oxigênio
DTAB	Bometo de dodeciltrimetinamônia
EHAB	Brometo de etil hexadecildimetil amônio
EIA	Agência de Informações Energéticas
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
LabMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
MEUF	Ultrafiltração por melhoramento micelar
MF	Microfiltração
MWCO	Massa molecular de corte (kDa)
NAPG	Ácido naftênico de grau prático
NF	Nanofiltração
ODA	Acetato de octadecilamina
OR	Osmose reversa
PAN	Poliacrilonitrila
P_E	Pressão na entrada da membrana (Pa)
PES	Polietersulfona

PESH	Polietersulfona hidrofílica
PNE	Polioxietileno nonilfenol éter
P_P	Pressão na fração de permeado (Pa)
P_R	Pressão na fração de retido (Pa)
PS	Polisulfona
PSDBS	Dodecilbenzenossulfonato de sódio
PTM	Pressão transmembrana
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RLM45	Ácido de polioxietileno(5) lauril éter carboxílico
RO90	Ácido oleto-10 carboxílico
RVRB	Remazol vermelho RB
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
SDBS	Dodecilbenzenosulfonato de sódio
SDS	Docecil sulfato de sódio
SM	Solução-mãe
TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio
TOC	Carbono orgânico total
TOC	Carbono orgânico total
TOG	Teor de óleos e graxas
TR	Turquesa remazol
TSS	Sólidos suspensos totais
TX100	Triton X-100
UF	Ultrafiltração
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VM	Violeta de metila
A	Área operacional da membrana (m^2)
D	Coeficiente de distribuição
J	Fluxo de permeado (L/m^2h)
R	Retenção (%)
V	Volume de permeado (L)
t	Tempo de processo (h)
δ	Espessura da camada de polarização por concentração (m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVO GERAL.....	26
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
1.3	ESTRUTURA DA TESE	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	A ÁGUA PRODUZIDA.....	30
2.1.1	Ácidos Naftênicos	34
2.1.2	Limitações dos processos de remoção de ácidos naftênicos convencionais.....	35
2.2	ULTRAFILTRAÇÃO POR MELHORAMENTO MICELAR.....	36
2.2.1	Parâmetros que influenciam o processo de MEUF	39
2.2.1.1	<i>Surfactantes</i>	40
2.2.1.1.1	Mistura de Surfactantes.....	42
2.2.1.1.2	Aumento do tamanho de micela	43
2.2.1.1.3	Recuperação de surfactante da fração retida	44
2.2.1.2	<i>Membranas.....</i>	45
2.2.1.3	<i>Polarização por concentração</i>	46
2.2.1.4	<i>Características operacionais</i>	49
2.2.1.4.1	Unidades de ultrafiltração	50
2.2.1.4.2	Pressão transmembrana	52
2.2.1.4.3	pH.....	53
2.2.1.4.4	Temperatura	54
2.2.1.4.5	Velocidade tangencial de alimentação	55
2.2.1.4.6	Concentração de contaminante na solução de alimentação	55
2.2.1.5	<i>Força iônica</i>	57
2.2.1.6	<i>Avaliação dos processos de MEUF.....</i>	58
2.2.2	Patentes depositadas relacionadas a MEUF	58
2.3	TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES POR MEUF.....	59
2.3.1	Remoção de ânions por MEUF	60
2.3.2	Remoção de cátions por MEUF	60
2.3.3	Remoção de corantes por MEUF	61
2.3.4	Remoção de compostos orgânicos por MEUF	61

2.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	65
3	AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PARA EMPREGO DO PROCESSO DE MEUF EM AP SINTÉTICA	68
3.1	METODOLOGIA	69
3.1.1	Água produzida sintética de ácido ciclohexanocarboxílico (APS-C)...	69
3.1.2	Determinação da CMC dos surfactantes SDS, Triton X-100 e CPC	70
3.1.3	Avaliação do tamanho de micela para o SDS, Triton X-100 e CPC	71
3.1.4	Quantificação de ácidos naftênicos por meio de extração líquido-líquido.....	71
3.1.4.1	<i>Determinação de ácidos naftênicos por extração L-L com n-heptano.....</i>	<i>71</i>
3.1.4.1.1	Adição de cloreto de sódio	73
3.1.4.1.2	Adição de sulfato de alumínio.....	73
3.1.4.1.3	Utilização de vácuo	73
3.1.4.2	<i>Determinação de ácidos naftênicos por extração L-L com diclorometano .</i>	<i>74</i>
3.1.5	Curvas-padrão de quantificação de AC em APS-C	74
3.1.6	Testes preliminares de ultrafiltração por melhoramento micelar	75
3.1.7	Testes complementares de ultrafiltração por melhoramento micelar .	76
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
3.2.1	Avaliação da concentração micelar crítica do SDS, Triton X-100 e CPC em água e solução de APS-C	77
3.2.2	Distribuição do tamanho de micela dos surfactantes SDS, Triton X-100 e CPC em pH natural	83
3.2.3	Avaliação de solventes orgânicos no processo de extração líquido-líquido de AC	85
3.2.3.1	<i>Quantificação de AC utilizando n-heptano no processo de extração</i>	<i>86</i>
3.2.3.2	<i>Quantificação de AC utilizando diclorometano no processo de extração ...</i>	<i>88</i>
3.2.3.2.1	Influência dos surfactantes na extração de AC	89
3.2.4	Avaliação da metodologia de ultrafiltração por melhoramento micelar para retenção de AC em APS-C	91
3.2.4.1	<i>Avaliação preliminar do processo de MEUF.....</i>	<i>91</i>
3.2.4.2	<i>Ultrafiltração por melhoramento micelar complementar com adição de TX100.....</i>	<i>93</i>
3.2.4.3	<i>Ultrafiltração por melhoramento micelar complementar com adição de SDS</i>	<i>94</i>

3.2.4.4	<i>Ultrafiltração por melhoramento micelar complementar com adição de CPC</i>	97
3.3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	100
4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE, PH E PRESSÃO TRANSMEMBRANA NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE AC POR MEUF	103
4.1	METODOLOGIA.....	104
4.1.1	Varredura do tamanho de micela para os surfactantes SDS, Triton X- 100 e CPC em diferentes pHs	104
4.1.2	Quantificação do AC em APS-C	104
4.1.3	Planejamento experimental para avaliação da ultrafiltração por melhoramento micelar em APS-C	104
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	107
4.2.1	Distribuição de tamanho de micela para os surfactantes estudados em diferentes valores de pH	107
4.2.2	Permeabilidade e condicionamento da membrana UP010	111
4.2.3	Avaliação da retenção de AC no processo de MEUF realizados em planejamento experimental	112
4.2.4	Avaliação do fluxo de permeado dos experimentos 0C a 11C do planejamento experimental	119
4.3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	122
5	APLICAÇÃO DO PROCESSO DE MEUF NO TRATAMENTO DA AP SINTÉTICA CONTENDO DIFERENTES ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM SUA COMPOSIÇÃO.....	125
5.1	METODOLOGIA.....	126
5.1.1	AP sintética contendo outros modelos de ácidos naftênicos.....	126
5.1.2	Medida da CMC para outros modelos de ácidos naftênicos	127
5.1.3	Avaliação dos tamanhos de micela de SDS para água produzida sintética com outros modelos de ácidos naftênicos.....	127
5.1.4	Curvas padrão para outros modelos de ácidos naftênicos	128
5.1.5	Preparo de soluções na aplicação do processo de MEUF para outras matrizes de ácido naftênico.....	129
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	132
5.2.1	Avaliação da CMC para outros modelos de ácidos naftênicos.....	132

5.2.2	Avaliação dos tamanhos de micela para outros modelos de ácidos naftênicos.....	133
5.2.3	Curvas padrão para outros modelos de ácidos naftênicos.....	135
5.2.4	Aplicação do processo de MEUF para outros modelos de ácidos naftênicos nos pHs 2 e 6.....	137
5.3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	141
6	ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE MEUF EM ÁGUA PRODUZIDA REAL	143
6.1	METODOLOGIA.....	143
6.1.1	Avaliação do tamanho de micela em água produzida real	143
6.1.2	Aplicação do processo de MEUF na redução do teor de óleos e graxas da água produzida real.....	144
6.1.3	Quantificação do teor de óleos e graxas.....	144
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	146
6.2.1	Tamanho de micela em AP real.....	146
6.2.2	Aplicação do processo de MEUF na redução do teor de óleos e graxas da água produzida real.....	147
6.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	152
7	CONCLUSÕES FINAIS.....	153
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	154
	REFERÊNCIAS.....	156
	APÊNDICE A – UTILIZAÇÃO DO PROCESSO DE MEUF PARA RETENÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS.....	175
	APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE MICELAS PARA OS SURFACTANTES ESTUDADOS	179
	APÊNDICE C – DIFERENÇAS NAS CURVAS OBTIDAS PARA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM N-HEPTANO E DICLOROMETANO.....	181
	APÊNDICE D – MODELOS DE HERMIA	182
	APÊNDICE E – MEDIDA DA TENSÃO SUPERFICIAL PARA MEDIDA DA CMC PARA OUTROS ÁCIDOS NAFTÊNICOS	185

1 INTRODUÇÃO

Desde a perfuração do primeiro poço de óleo nos anos 1850, a demanda de petróleo como fonte de energia continuou crescendo até se tornar a maior fonte de energia empregada atualmente. Previsões mais recentes da Agência de Informações Energéticas (EIA) apontam que o petróleo continuará sendo a principal fonte de energia consumida no mundo até pelo menos 2050 (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2021). Apesar de sua importância, na extração e refino do petróleo são produzidos grandes volumes de efluente, estimados em 250 milhões de barris por dia (AMAKIRI *et al.*, 2022).

A água produzida (AP) é um subproduto do processo de perfuração e extração de petróleo, sendo composta pela mistura da água de formação e água injetada. Essa água residuária é gerada em grande quantidade e possui complexa composição, apresentando elevada concentração de óleos e graxas, sais, íons inorgânicos, metais e compostos orgânicos dispersos e solúveis. Por estes motivos, são demandadas soluções modernas no seu tratamento e, por vezes, a utilização em série de diferentes tecnologias de separação para que esta seja reutilizada ou descartada de modo seguro (DICKHOUT *et al.*, 2017).

A maioria dos órgãos ambientais do mundo responsáveis pela gestão do descarte da água produzida no mar concentram seus esforços na avaliação do teor de óleos e graxas (TOG) contido nessas descargas (COSTA *et al.*, 2022). No contexto brasileiro, a Resolução CONAMA 393/2007 estabelece as diretrizes para o lançamento contínuo da AP das unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural. Conforme essa Resolução, a eliminação desses efluentes em áreas oceânicas deve respeitar o limite diário máximo de 42 mg/L de óleos e graxas, bem como a uma concentração média mensal de 29 mg/L (BRASIL, 2007). Além disso, em março de 2018, foi tornada pública a formalização do extrato de compromisso nº 1777032, entre o IBAMA e a PETROBRAS, instituindo que o monitoramento dos limites regulados pelo artigo 5º da Resolução CONAMA nº 393/2007 sejam feitos mediante a realização de análises gravimétricas baseadas no método *Standard Methods* (SM) 5520-B (BRASIL, 2018). Diferentemente do método SM 5520-F, o qual incorpora uma etapa de adsorção em sílica, o método SM 5520-B não inclui essa fase. Isso significa que muitos compostos orgânicos solúveis, anteriormente não detectáveis pelo método SM 5520-F, agora são contabilizados pelo método SM 5520-

B. Além desse novo entendimento da legislação nacional, as futuras implementações de políticas de descarte com “zero” contaminantes vem impulsionando cada vez mais o mercado de gestão da AP e a implementação de abordagens de tratamento eficazes para eliminar, além do óleo disperso, os demais compostos orgânicos solúveis presentes nesse efluente (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNI, 2013; IGUNNU; CHEN, 2014; JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Entre os compostos orgânicos solúveis que compõem a AP, encontra-se uma classe que merece grande atenção, os ácidos naftênicos (AN). Esses ácidos pertencem a uma família de ácidos carboxílicos fracos, e estão naturalmente presentes na água produzida. Em geral esses compostos são recalcitrantes, isto é, apresentam dificuldade de remoção, podem prejudicar a vida aquática e constituem uma grande parte dos compostos orgânicos dissolvidos, sendo responsáveis pelo aumento do TOG na água produzida (ABOU EL LEIL *et al.*, 2021; COSTA *et al.*, 2022; HENDGES *et al.*, 2021).

O tratamento da água produzida, aplicando tecnologias convencionais, tem como foco a remoção de óleos e graxas dispersos, não sendo capaz de remover de forma eficiente os compostos orgânicos dissolvidos. Diferentes tecnologias podem ser empregadas para promover a remoção desses compostos, incluindo os ácidos naftênicos, presentes na água produzida, como extração líquido-líquido, processos oxidativos, biodegradação, filtração por membranas e adsorção, onde cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e limitações (BROWN; ULRICH, 2015; ISLAM *et al.*, 2016; KLEMZ *et al.*, 2021; NESIC; STRELETSKAYA, 2018; QUINLAN; TAM, 2015).

Nos últimos anos, a ultrafiltração por melhoramento micelar (*Micellar Enhanced Ultrafiltration*, MEUF) foi proposta como um processo de separação por membranas alternativo para aperfeiçoar a ultrafiltração, por meio da utilização de surfactantes (BINTE RAFIQ ERA; MULLIGAN, 2023; DAS, P. *et al.*, 2022; MUNOZ-CUPA; BASSI; LIU, 2022; YUSAF *et al.*, 2022). Esse processo consiste na adição de surfactantes na solução contaminada para formar micelas, que são estruturas tridimensionais que se formam acima de uma concentração micelar crítica (CMC) e são capazes de aprisionar (solubilizar) os contaminantes orgânicos e inorgânicos. As micelas contendo o contaminante aprisionado são maiores do que o próprio contaminante, o que permite o tratamento da água utilizando membranas de ultrafiltração (SCHWARZE *et al.*, 2010). Portanto, membranas com maiores tamanhos

de poro são utilizadas, resultando em alto fluxo de permeado e expressiva retenção de poluentes (HUSEIN; DERISZADEH; HARDING, 2011).

O processo de MEUF foi largamente estudado para remover diversos poluentes de soluções aquosas, como compostos orgânicos, inorgânicos, corantes e metais (HUANG, J.; ZHU; *et al.*, 2019; SCHWARZE *et al.*, 2018). Quando se trata da utilização da técnica de MEUF para retenção de ácidos naftênicos, a literatura apresenta poucas contribuições, conforme apresentado na Tabela 1. Apesar da grande importância do pH no processo de MEUF, a maioria das contribuições não menciona o pH de processo e os estudos são realizados em água produzida sintética composta por ácidos de cadeias lineares e sem a presença de salinidade, o que facilita a condução dos experimentos mas não representa as características reais da água produzida (DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2008, 2009; DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2014; HUSEIN; DERISZADEH; HARDING, 2011). A remoção de AN presente em AP sintética utilizando o SDS como surfactante foi estudada por Venkataganesh *et al.* (2012), onde os autores avaliaram a remoção de AN em função de diferentes valores de pH e baixa salinidade, aplicando ainda, um campo elétrico no processo de MEUF para auxiliar o fluxo de permeado. Um único trabalho é encontrado na literatura em que os autores utilizam o processo de MEUF no tratamento de água produzida real, oriunda de duas fontes, de Alberta e da Califórnia, utilizando o CPC como surfactante mas também não apresenta o pH de processo (DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2010).

Tabela 1 – Número de artigos publicados para diferentes termos pesquisados na plataforma Periódicos Capes em 31/05/2023.

Termo Pesquisado		Ano da publicação	Artigos publicados
Termo 1	Termo 2		
Micellar Enhanced Ultrafiltration	-	1978-2023	665
MEUF	-	1985-2023	327
MEUF	& Naphthenic Acid	2008-2022	8
Micellar Enhanced Ultrafiltration	& Naphthenic Acid	2008-2022	7
Micellar Enhanced Ultrafiltration	& Produced water	2008-2022	7
MEUF	& Produced water	2008-2021	6
MEUF	& Cyclohexanecarboxylic acid	-	0
Micellar Enhanced Ultrafiltration	& Cyclohexanecarboxylic acid	-	0

Fonte: Elaborado pela autora.

Neste contexto, o presente trabalho está focado em investigar a aplicação do processo de MEUF para a remoção de compostos orgânicos solúveis presentes na água produzida em solução sintética com alta concentração de sal, sendo esta uma contribuição inédita no processo de MEUF. A fim de alcançar esse objetivo, inicialmente foi investigada a remoção de um ácido naftênico cíclico em uma matriz salina de água produzida sintética com o emprego dos surfactantes CPC, SDS e Triton X-100. Foram avaliadas diferentes condições experimentais em ensaios controlados para aferir as melhores condições operacionais de ultrafiltração, que foram então utilizadas em filtrações com outras águas produzidas monocomponentes, e em matrizes bicomponentes e tricomponente. Por fim, foi realizada a aplicação desse processo na redução de TOG presente em água produzida real oriunda de uma plataforma marítima de produção de petróleo do Brasil.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a aplicação da técnica de MEUF como uma alternativa para a remoção de ácidos naftênicos presentes na água produzida sintética e de óleos e graxas presentes na água produzida real.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir a metodologia mais adequada para a realização dos experimentos de MEUF e quantificação dos ácidos naftênicos;
- Determinar a concentração micelar crítica dos surfactantes em água produzida sintética por meio da tensão superficial;
- Identificar a influência dos surfactantes SDS e Triton X-100, quando presentes, na quantificação de ácidos naftênicos;
- Avaliar a eficiência do processo de ultrafiltração por melhoramento micelar para a remoção de ácidos ciclohexanocarboxílico presente em água produzida sintética;
- Avaliar a formação e o tamanho das micelas de surfactante em diferentes valores de pH para água produzida sintética;
- Investigar a influência do pH, pressão de operação e concentração de surfactante no processo de ultrafiltração por melhoramento micelar;
- Avaliar a formação e tamanho de micelas em outras matrizes monocomponentes, bicomponentes e tricomponente de água produzida sintética;
- Realizar o processo de MEUF para outras matrizes monocomponentes, bicomponentes e tricomponente de água produzida sintética;
- Mensurar a eficiência do processo de ultrafiltração por melhoramento micelar para a remoção de óleos e graxas presentes em água produzida real;
- Posicionar o processo de MEUF para aplicação na retenção de compostos orgânicos oriundos de águas de processo de poços de extração de petróleo.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Essa tese está estruturada em 7 capítulos, incluindo esse introdutório, Capítulo 1, em que é contextualizado o escopo da pesquisa e os objetivos.

Em seguida, uma revisão da literatura é apresentada no Capítulo 2, onde se aprofunda sobre as características e a complexidade da AP e sobre os diferentes processos convencionais aplicados em seu tratamento. O processo de MEUF é apresentado e os principais fatores que o influenciam o processo são abordados.

Patentes relacionadas ao processo de MEUF são demonstradas, assim como diferentes contribuições encontradas na literatura sobre remoção de contaminantes por MEUF, que são listadas para diferentes classes de compostos.

Resultados experimentais são apresentados nos quatro capítulos subsequentes. Os Capítulos 3 e 4 abordam a remoção de um ácido naftênico, o ácido ciclohexanocarboxílico, como composto modelo presente em uma matriz de AP sintética. No Capítulo 3, também são avaliados a aplicação de diferentes surfactantes e metodologias na retenção de ácido naftênico de uma matriz de AP sintética, de modo a triar as melhores condições operacionais. A CMC e o tamanho de micela são medidos para relacionar com a eficiência de retenção.

Com a metodologia definida, no Capítulo 4, se aprofunda em identificar as condições operacionais mais influentes no processo de MEUF para a matriz de AP sintética, utilizando um planejamento experimental. São avaliados o pH, pressão transmembrana e concentração de surfactante na remoção de AN e no fluxo de permeado. Novas medidas de tamanho de micela são realizadas para diferentes valores de pH.

O Capítulo 5 apresenta a aplicação do processo de MEUF na remoção de outros modelos de ácidos naftênicos, o ácido valérico e o ácido benzoico, suas misturas binárias e ternárias (incluindo também o ácido ciclohexanocarboxílico nessas misturas), totalizando 6 diferentes matrizes de AP sintética adicionais. O pH e a adição de surfactante são os fatores avaliados na influência de retenção. Também, são avaliadas as CMCs do surfactante SDS nessas 6 novas matrizes de AP sintética, assim como a medida do tamanho de micela em diferentes valores de pH.

Então, no Capítulo 6 é realizado o processo de MEUF em água produzida real utilizando os parâmetros que foram mais proeminentes nos capítulos anteriores.

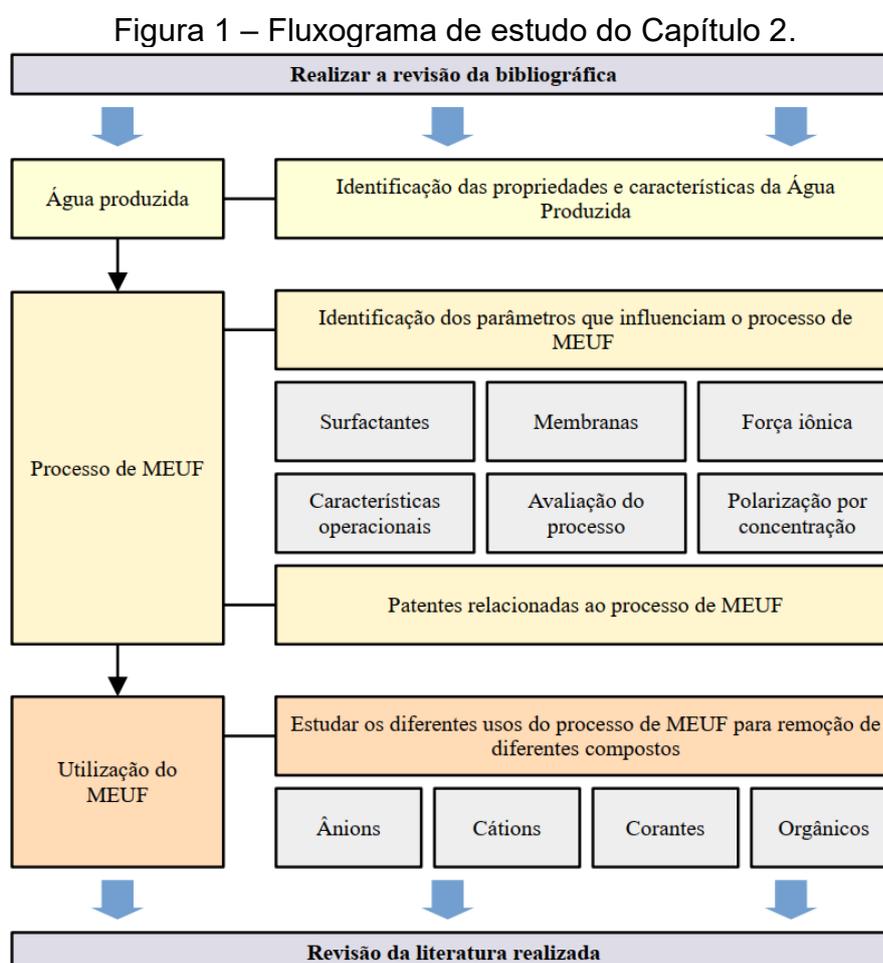
Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as considerações finais, onde os resultados mais relevantes e conclusões desta tese são relatados. Também, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica de tópicos importantes para a compreensão do trabalho, conforme é apresentado na Figura 1. Inicialmente, realizou-se uma abordagem sobre a água produzida, as suas origens e principais características, incluindo a presença de ácidos naftênicos.

Em seguida, nas sessões 2.2 e 2.3 são descritas o processo de ultrafiltração por melhoramento micelar e suas propriedades, onde são apresentadas várias contribuições importantes desse processo obtida por vários autores. A maior parte do material apresentado nessas sessões foi revisado por pares e publicado na *Journal of Water Process Engineering* sob o título *Water and wastewater treatment by micellar enhanced ultrafiltration – A critical review* (MORENO *et al.*, 2022).

Por fim, o capítulo é finalizado com uma conclusão sobre o que foi aprendido e uma análise crítica.

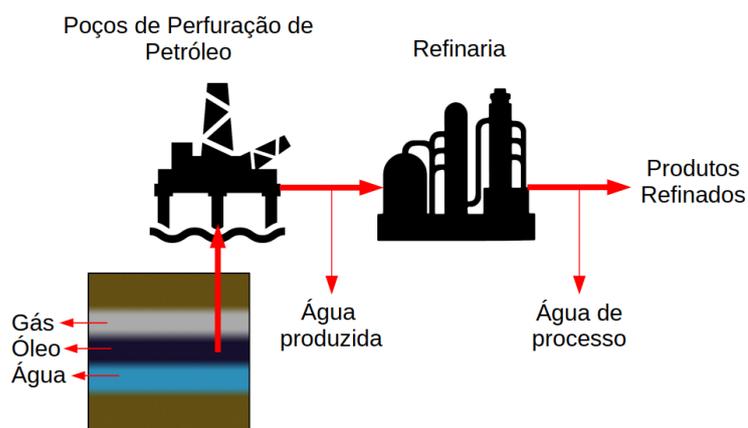


Fonte: Elaborado pela autora.

2.1 A ÁGUA PRODUZIDA

No processo de perfuração e operação de poços de petróleo para recuperação de hidrocarbonetos, a água utilizada gera um efluente que é conhecido como água produzida. A água produzida faz parte da formação natural dos reservatórios de óleo e gás, conforme é apresentado na Figura 2. Adicionalmente, a água produzida pode conter água de injeção, devido sua inserção no poço para manter a pressão e a recuperação de hidrocarbonetos do poço. Estima-se que uma produção em razão de 1:3 entre óleo e AP seja comum entre os poços de óleo, mas conforme o tempo de operação do poço, uma razão de até 1:12 pode ser atingida (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016).

Figura 2 – Representação esquemática da formação de água produzida e água de processo em poços produtores de óleo e gás.



Fonte: Adaptado de Munirasu, Haija e Banat (2016).

A composição e características da AP variam de acordo com cada reservatório, formação geológica do poço, método de extração de óleo e tipo de hidrocarboneto sendo produzido (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNI, 2013; IGUNNU; CHEN, 2014). Na Tabela 2 são apresentadas as características da água produzida de três regiões diferentes, Líbia, na África, Bacia de Delaware nos Estados Unidos e do Nordeste Brasileiro, evidenciando a complexidade e particularidade da AP de cada poço e região.

Tabela 2 – Características comuns da água produzida de três campos de extração de óleo e de gás de diferentes partes do mundo.

Local		Sarir, Líbia	Bacia de Delaware, Estados Unidos	Nordeste Brasileiro
Ano de coleta		2018 e 2019	2020	2018
Parâmetro	Unidade	Maiores e menores valores de 5 centros captadores	Maiores e menores valores encontrados de 101 amostras	Valores reportados
pH	-	5,15-8,1	6,04-8,72	6,7
Massa específica	g/cm ³	1,10-1,48a	-	0,97
Turbidez	FAU	185-320	-	-
Demanda Química de Oxigênio	mg/L	-	-	4.600
Condutividade elétrica	(uS/cm)	21.000-114.400	-	28.000
Resistividade	Ωm	-	6,61-41,11	3,61
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	11.800-220.718	16.978-125.765	1.387
Suspended solids	mg/L	-	-	836
Dureza total	mg/L	3.200-45.000	-	-
Cálcio	mg/L	1.813-43.003	87-13.721	-
Magnésio	mg/L	1.387-29.830	14-3.815	-
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻)	mg/L	73,69-268,4	268-1.928	203.288
Salinidade (NaCl)	-	17.000-207.090 mg/L	-	14,40 g/Kg
Cloreto (Cl ⁻)	mg/L	10.300-172.000	8.400-154.750	6.200
Ferro total	mg/L	14,4-195	0-231	-
Sulfato SO ₄ ²⁻	mg/L	120-533	17-1.000	-
Sulfito (SO ₂ ⁻)	mg/L	-	-	4,57
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	mg/L	0,4-3,9	-	-
Carbonato (CO ₃ ²⁻)	mg/L	-	-	21.048
Nitrogênio amoniacal (NH ₃ -N)	mg/L	13,4-115	-	-
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg/L	0,2-0,9	-	-
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg/L	6-13,8	-	-
Amônia (NH ₄ ⁺)	mg/L	8-20,3	-	-
Amoníaco (NH ₃)	mg/L	4-16,4	-	-
Teor de óleo	mg/L	28,9-50,2	-	-
Br ⁻	mg/L	-	114-800	-
Li ⁺	mg/L	-	2-35	-
Na ⁺	mg/L	-	5.817-68.270	-
Si ⁴⁺	mg/L	-	1-31	-
B ⁺	mg/L	-	27-106	-
K ⁺	mg/L	-	63-1.108	-
Sr ²⁺	mg/L	-	38-1.395	-
Ba ²⁺	mg/L	-	0,1-121,3	-

Fonte: Adaptado de Abou El Leil *et al.* (2021), Bryndzia *et al.* (2022) e Campos *et al.* (2018).

São estimados que cerca de 250 milhões de barris de água produzida são gerados diariamente nos campos de óleo e gás, e conforme Igunnu, Chen (2014), Nesic, Streletskaia (2018) e Jiménez *et al.* (2018) as alternativas que visam dar um destino correto à água produzida compreendem:

- Minimizar a geração de água produzida nos poços, tratando fraturas de água com bloqueios de polímeros, ou empregando tecnologias como o separador dinâmico de óleo-água no fundo do poço (DOWS), mas essa opção nem sempre é possível;
- Injetar novamente nos poços. Essa opção requer transporte da AP e tratamento para reduzir a incrustação e crescimento bacteriano. Entretanto, a longo prazo pode contaminar águas subterrâneas;
- Descarregar no meio ambiente, desde que os limites permitidos de compostos presentes atendam às legislações vigentes;
- Reutilizar na indústria de petróleo. Com pouco tratamento, essa água pode ser utilizada em outras operações;
- Aplicação em usos benéficos. Após uma série de tratamentos, a água produzida pode ser utilizada em irrigação, consumo da vida selvagem, água de processo industrial ou até mesmo água potável.

A maior parte da AP gerada em operações de óleo e gás terrestres (*onshore*) é injetada no solo para descarte ou para melhorar o processo de recuperação de óleo. Nesse caso, as operações de tratamento visam diminuição do teor de óleos e graxas dispersos e remoção de sólidos suspensos para evitar danos e entupimento de bombas e das rochas do reservatório. Em plataformas marítimas (*offshore*), a prática comum é a de despejar a AP no oceano desde que o teor de óleos e graxas sejam reduzidos conforme legislações vigentes para evitar impactos ambientais à fauna e flora marinha. Nesse caso, a redução do teor de óleos e graxas em AP tratada é em torno de 30 a 40 mg/L dependendo da localização, conforme é apresentado na Tabela 3 (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; PALYANITSINA; SUKHIKH, 2020).

Tabela 3 – Limites permitidos de teor de óleos e graxas para o descarte de água produzida ao redor do mundo.

País	Média mensal (mg/L)	Máximo diário (mg/L)
Canadá	30	60
Estados Unidos	29	42
Nordeste Atlântico (OSPAR)	30	-
Mar Mediterrâneo	40	100
Austrália Ocidental	30	50
Nigéria	40	72
Brasil	29	42

Fonte: Adaptado de Jiménez *et al.* (2018) e Brasil (2007).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2007) define por meio da Resolução 393/2007, que para o descarte de água produzida no meio ambiente, existe o limite mensal até 29 mg/L de teor de óleos e graxas, sendo o valor máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007).

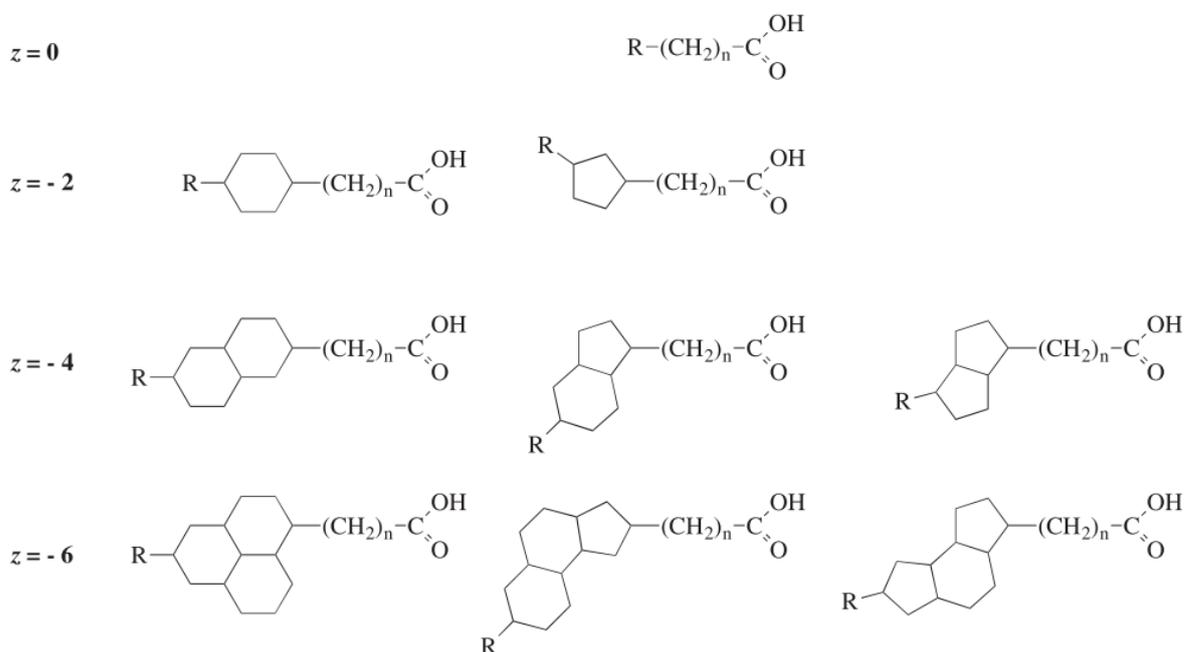
De modo geral, a água produzida de poços de extração de óleo passa por três processos de tratamento. A remoção de particulados, que incluem partículas suspensas, argila e areia, a remoção de sólidos orgânicos dissolvidos, e a remoção de orgânicos que incluem óleos, graxas e gases dispersos, dissolvidos e emulsionados. O tratamento de AP envolve principalmente tratamentos primários e secundários e estão distribuídos entre diferentes tecnologias, como separação por gravidade, coalescência, flotação por gás, ciclones e hidrociclones, adsorção, filtração por membranas, irradiação por luz ultravioleta, oxidação química e tratamentos biológicos (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016; NESIC; STRELETSKAYA, 2018).

Em 2020 a produção global de petróleo e outros líquidos era de cerca de 93 milhões de barris por dia e as projeções para 2050 apontam um crescimento na produção global em cerca de 34%, exigindo novas formas de gerir a água produzida, que ainda apresentará muitos desafios ambientais e econômicos (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2021; VENKATESAN; WANKAT, 2017).

2.1.1 Ácidos Naftênicos

Em uma fração dos compostos orgânicos dissolvidos na AP existe uma família de ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos comumente conhecidos como ácidos naftênicos. Esses ácidos se apresentam sob a fórmula $C_nH_{2n+z}O_\alpha N_\beta S_\gamma$, onde n representa o número de átomos de carbono, Z representa a deficiência de carbono devido à formação do anel ou presença de ligação dupla, e variam de 0 a -12. Os valores de n variam de 5 a 33, permitindo massas molares de 100 a 500 g/mol. Para os ácidos naftênicos clássicos, α , β e γ são 2, 0 e 0, respectivamente, onde o α representa os ácidos oxidados (CLEMENTE, J S; YEN; FEDORAK, 2003; GAMAL EL-DIN *et al.*, 2011; HUGHES *et al.*, 2017; QUINLAN; TAM, 2015; WALSH; VANJO-CARNELL; HUGONIN, 2014). Na Figura 3 são apresentadas a estrutura molecular de alguns exemplos de ácidos naftênicos.

Figura 3 – Estrutura molecular de ácidos naftênicos selecionados.



Fonte: Quinlan e Tam (2015).

Admitindo uma fórmula de $C_{10}H_{18}O_2$ e que existe um anel de 6 átomos de carbono, por exemplo, 37 isômeros de ácidos carboxílicos podem ser definidos. Isso evidencia a complexidade da mistura de ácidos naftênicos possivelmente presentes na AP e a quantificação individual de cada composto não é unificada para todos os ácidos naftênicos (CLEMENTE, JOYCE S.; FEDORAK, 2005).

Os ácidos naftênicos são moléculas anfifílicas e agem como surfactantes naturais nos depósitos de óleo e gás. Em AP *onshore*, os AN são comumente encontrados nas concentrações de 20 a 120 mg/L, sendo que nessa quantia podem causar danos à flora e fauna. Foi reportado que os ANs com baixo peso molecular (mais hidrofílicos) são mais prejudiciais para o meio ambiente do que os de maior peso molecular (mais hidrofóbicos e menos solúveis em água) (AFZAL *et al.*, 2012; GAMAL EL-DIN *et al.*, 2011; MARTIN *et al.*, 2014). Além disso, os ácidos naftênicos são os maiores causadores de corrosão em equipamentos de processo da indústria petrolífera (BROWN; ULRICH, 2015; QUINLAN; TAM, 2015).

2.1.2 Limitações dos processos de remoção de ácidos naftênicos convencionais

Diferentes tecnologias e processos para a remoção de AN de AP são propostos na literatura, como tratamentos biológicos, filtração por membranas, ozonização e coagulação (WANG, B. *et al.*, 2015). Na Tabela 4 é apresentada uma relação das técnicas disponíveis para o tratamento de AN e suas limitações mais comuns.

Tabela 4 – Limitações das técnicas comumente empregadas para remoção de ácidos naftênicos.

Técnica	Limitações
Processos Oxidativos	É estritamente necessário avaliar se os subprodutos gerados na oxidação podem apresentar toxicidade, visto que em muitos casos, a degradação é parcial. Demanda recursos intensivamente, tornando os custos operacionais para total mineralização elevados.
Biodegradação	A cinética de biodegradação é bastante lenta, podendo levar meses ou até anos para degradar algumas espécies recalcitrantes, levando à uma incompleta remoção de poluentes. Os mecanismos de biodegradação são pouco conhecidos. A disposição do lodo também é um problema associado.
Coagulação e floculação	Demanda utilização excessiva de agentes coagulantes e floculantes, o que aumenta o custo de operação. Também, uma vez que os flocos são formados, grandes volumes de lodo são produzidos, sendo necessário processamento posterior. Ácidos naftênicos de menores pesos moleculares são mais difíceis de serem removidos.
Filtração por membranas	A incrustação reduz o fluxo de permeado e a eficiência de retenção também pode ser afetada. Baixa vida útil da membrana. Disposição da fração retida pode ser um problema.
Adsorção	Os carvões ativados devem possuir alta porosidade e área específica. Os custos comerciais desses carvões podem ser limitantes, além de custos de regeneração e limpeza dos adsorventes.
Extração líquido-líquido	Dependendo do equipamento extrator, pode apresentar alto custo, baixo fluxo, dificuldade de separação de fases, dificuldade no escalonamento. Demanda grande quantidade de solventes.

Fonte: Adaptado de Allen (2008), Brown e Ulrich (2015), Kannel e Gan (KANNEL; GAN, 2012), Liang, Zhu e Butler (2011), Quinlan e Tam (2015), Klemz *et al.* (2021).

2.2 ULTRAFILTRAÇÃO POR MELHORAMENTO MICELAR

Os processos de filtração de líquidos por membranas, baseados na aplicação de pressão como força motriz, são geralmente classificados de acordo com a existência de poros (e conseqüentemente pelo tamanho dos poros) ou a inexistência de poros nas membranas. Partindo do maior para o menor tamanho de poro, dividem-se em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (cuja membrana é chamada de densa, sem poros), conforme é apresentado na Tabela 5 (SHI, L.; HUANG; ZENG; *et al.*, 2019; VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2017). Nanofiltração e osmose inversa são comumente utilizados em tratamento

de água, no entanto, esses processos frequentemente são caros devido à energia necessária para atingir altas pressões (CHOWDHURY *et al.*, 2019; HAKIMZADEH *et al.*, 2017; PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019).

Tabela 5 – Características e aplicações de processos de filtração por membranas.

Processo	Massa molar de retenção (g/mol)	Tamanho de poro (Å)	Pressão (kPa)	Retenção
Microfiltração (MF)	>100000	>1000	202-405	Sólidos suspensos, microrganismos
Ultrafiltração (UF)	1000-100000	20-1000	606-811	Proteínas, células, polímeros
Nanofiltração (NF)	200-1000	5-20	1520-2533	Moléculas polares, corantes, sais bivalentes
Osmose inversa (OI)	<100	2-10	>2522	Íons inorgânicos, sais monovalentes

Fonte: Adaptado de De e Mondal (2012).

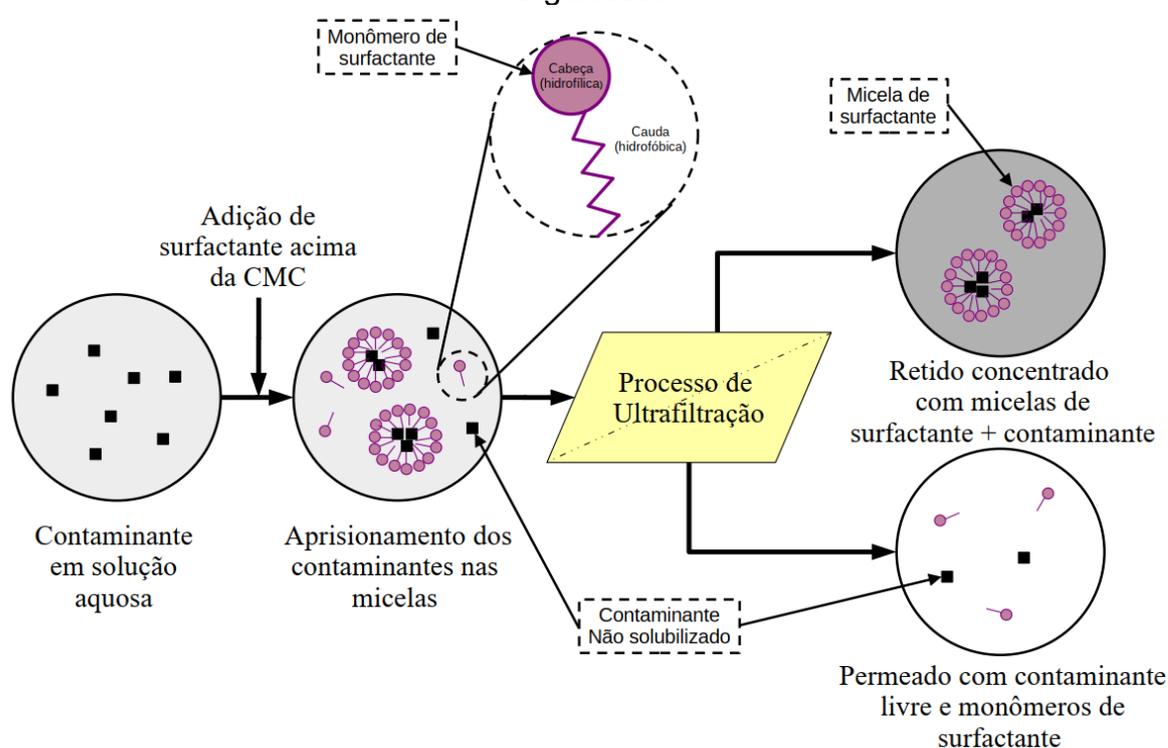
Os processos de separação por membranas são largamente utilizados para concentração de solutos, no tratamento terciário de efluentes, dessalinização e reatores a membranas (SRIDHAR, 2019). As vantagens são associadas com menor espaço de instalação, fácil operação, geração de baixas quantidades de lodo, baixa quantidade de produtos químicos requeridos e moderado custo de capital (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). A incrustação da membrana é o problema mais comum associado ao uso de membranas em ultrafiltração, e pode variar de acordo com características operacionais, como pressão transmembrana e temperatura. A maior causa de incrustação se dá pelo bloqueio dos poros da membrana por contaminantes, mas também com a compressão da camada de gel, a polarização por concentração e a adsorção de contaminantes na superfície da membrana. Esses fenômenos diminuem o fluxo de permeado, aumentando o custo do processo por demandar maior consumo de energia e pela necessidade de limpeza do sistema (GRZEGORZEK; MAJEWSKA-NOWAK, 2018; SHI, L.; HUANG; ZENG; *et al.*, 2019; STASZAK, 2017).

Entre os processos de separação utilizando membranas, a ultrafiltração por melhoramento micelar é apresentada como uma promissora e efetiva tecnologia para remover baixas concentrações de contaminantes (HUANG, J.; SHI; *et al.*, 2019; PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019). O processo de MEUF tem vantagens como baixo custo energético, alto fluxo de permeado e satisfatória eficiência de retenção se

comparada com um processo de filtração por membranas tradicional (ACERO *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2018; GRZEGORZEK; MAJEWSKA-NOWAK, 2018).

O processo de MEUF consiste na adição de surfactante na corrente de fluido a ser filtrado para formação de micelas tridimensionais. Essas micelas, por sua vez, aprisionam o poluente nas suas estruturas e são grandes o suficiente para serem retidas por uma membrana de ultrafiltração (LIN *et al.*, 2017). Na Figura 4 é apresentado um diagrama do processo de MEUF (DUNN; SCAMEHORN; CHRISTIAN, 1985; RAHMATI; CHENAR; NAMAGHI, 2017; SCHWARZE, 2017).

Figura 4 – Fluxograma de um processo de MEUF para retenção de compostos orgânicos.



Fonte: Adaptado de Schwarze (2017).

O surfactante é adicionado no processo em uma concentração maior que a sua concentração micelar crítica (CMC) para formar micelas anfífilas (HUANG, J. *et al.*, 2018; HUANG, J.; YUAN; *et al.*, 2017; PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019; TORTORA, F. *et al.*, 2018; VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2017). O aprisionamento dos poluentes orgânicos dentro da micela é induzido pela hidrofobicidade da superfície interna do núcleo micelar (ACERO *et al.*, 2017). A técnica de MEUF combina vantagens da ultrafiltração e nanofiltração, sendo o alto fluxo de permeado e a alta

seletividade, respectivamente (CHOWDHURY *et al.*, 2019; RAHMATI; CHENAR; NAMAGHI, 2017).

O emprego dos surfactantes para aperfeiçoar a ultrafiltração foi primeiramente relatado em 1979 por Park A. Leung para a retenção de fenol utilizando cloreto de dicocodimetilamônio como surfactante (BAILEY *et al.*, 1981). Mais tarde, nos anos 80, outras importantes contribuições foram feitas, utilizando CPC como surfactante: para remover 4-tert-butilfenol, por Dunn, Scamehorn e Christian (1985), retenção de orto-, meta- e para-cresol por Bhat *et al.* (1987), retenção de n-hexanol, n-heptanol e n-octanol, por Gibbs, Scamehorn e Christian (1987) e retenção de íons cromato por Christian *et al.* (1988).

Nos processos de MEUF, o fator de retenção de compostos é calculado por meio de uma relação entre a concentração de poluente na alimentação e a concentração de poluente no permeado, conforme é apresentado na Equação 1:

$$R(\%) = 1 - \frac{C_p}{C_a} * 100 \quad (1)$$

onde C_p e C_a são as concentrações de contaminante no permeado e na solução de alimentação (mg/L), respectivamente (HUSSAIN *et al.*, 2017).

O fluxo de permeado é o volume de fluido que permeia a área da membrana em determinado tempo, e é calculado conforme a Equação 2:

$$J = \frac{V}{t * A} \quad (2)$$

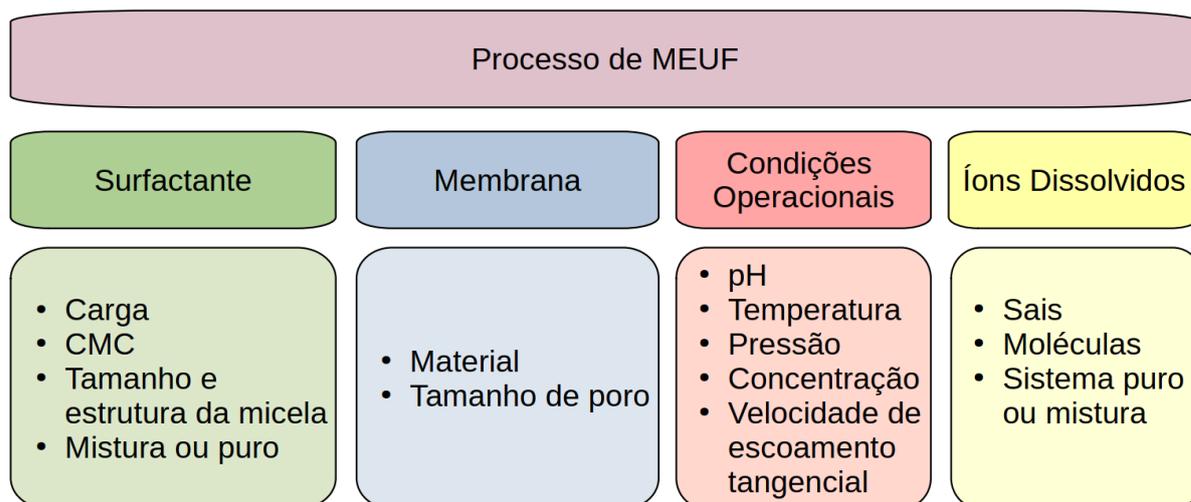
onde J é o fluxo de permeado (L/m²h), V é o volume de permeado (L), t é o tempo de processo (h) e A é a área operacional da membrana (m²) (HUSSAIN *et al.*, 2017).

2.2.1 Parâmetros que influenciam o processo de MEUF

Embora o processo de MEUF seja composto por fenômenos como adsorção das micelas, aprisionamento e micelização, a filtração mecânica é o fenômeno mais importante entre estes (GRZEGORZEK; MAJEWSKA-NOWAK, 2018). A performance do processo depende de uma série de fatores, influenciando o pH, pressão

transmembrana, concentração e características do surfactante, razão de surfactante para poluente, temperatura, vazão, tempo de operação e o tamanho, poro e material da membrana, conforme são listados na Figura 5 (HUANG, J.; YUAN; *et al.*, 2017; LIN; JING; ZHANG, 2020; TAŞCIOĞLU, 2018).

Figura 5 – Parâmetros experimentais que influenciam o processo de MEUF.



Fonte: Adaptado de Schwarze (2017).

2.2.1.1 Surfactantes

Surfactantes são compostos que apresentam em sua estrutura uma cadeia hidrofóbica e uma estrutura hidrofílica, o que os caracteriza como moléculas anfifílicas (SCHWARZE, 2017). Esses compostos são usados em diversos setores industriais e na vida diária, de fármacos à detergentes (ALAM; RAGUPATHY; MANDAL, 2016; CHAUHAN, SUVARCHA *et al.*, 2014; MILTON J. ROSEN., 2004). Esses produtos químicos podem ser classificados de acordo com a carga da molécula como aniônico (carga negativa), catiônico (carga positiva), não iônico (carga neutra) e anfotérico ou zwitteriônico (cargas positivas e negativas). Além do mais, o termo surfactante é oriundo da expressão em inglês **surface-active agent**, que diz respeito à capacidade desses compostos de modificar a tensão superficial da solução (HAKIMZADEH *et al.*, 2017).

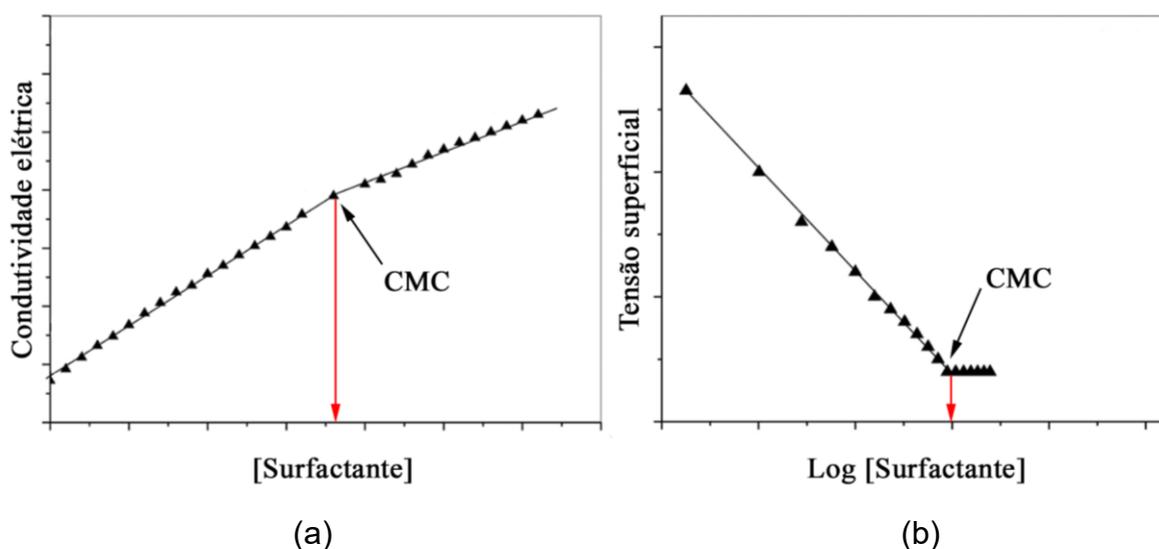
Um importante parâmetro quando se trabalha com surfactantes é a CMC. A CMC é a concentração mínima na qual os monômeros de surfactante se agrupam formando estruturas agregadas comumente denominadas micelas. As micelas podem ser definidas como um aglomerado de monômeros de surfactante e a partir do

momento que são formadas, observa-se uma redução da tensão superficial da solução (CHATTERJEE *et al.*, 2001; CLINT, 1992; JACKSON *et al.*, 2014; SHI, Y.; LUO; LI, 2011). As micelas são estruturas tridimensionais formadas com a combinação de monômeros de surfactante por meio de forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações iônicas (ALAM; RAGUPATHY; MANDAL, 2016; PAL *et al.*, 2014; PETR, 2017).

A CMC é sensível à parâmetros como temperatura, tipo do solvente e quantidades de outros solutos presentes em solução. A adição de eletrólitos facilita a formação da micela diminuindo a CMC e aumentando o número de agregação, que é a quantidade de monômeros que compõe uma micela (CHAUHAN, SUVARCHA *et al.*, 2014).

As propriedades físico-químicas de uma solução contendo surfactante se alteram em função da concentração de surfactante presente na solução. A CMC pode, então, ser medida quando propriedades como condutividade elétrica e tensão superficial da solução mudam abruptamente em resposta à adição de pequenas quantidades de surfactante (CHAUHAN, S.; SHARMA; SHARMA, 2013; KUMAR; TIKARIHA; GHOSH, 2012). Na Figura 6 é apresentado um exemplo de medida da CMC, que é identificada como a concentração na qual a inclinação da curva é alterada.

Figura 6 – Exemplo de medida da CMC por (a) condutividade elétrica e (b) tensão superficial.



Fonte: Adaptado de Kumar, Tikariha e Ghosh (2012).

A escolha do surfactante é feita de acordo com as características do soluto a ser removido. Se o composto a ser removido for um íon, um surfactante iônico com carga oposta deve ser utilizado. Para a retenção de solutos hidrofóbicos sem carga, um surfactante não iônico é utilizado. Além disso, é importante ressaltar que durante o processo de MEUF, uma fração de monômeros de surfactante passam através da membrana junto ao permeado (SCHWARZE, 2017).

Alguns surfactantes frequentemente utilizados no processo de MEUF são listados na Tabela 6. As propriedades do surfactante são o que definem a capacidade de um determinado tipo de soluto ser removido por MEUF (KARAKASHEV; SMOUKOV, 2017; PAL *et al.*, 2014; SCHWARZE, 2017).

Tabela 6 – Propriedades físicas de surfactantes comumente utilizados em processos de MEUF.

Surfactante	Classe	Estrutura	Massa molecular	CMC em água	Dh	Referência	
Nome	Sigla		(g mol ⁻¹)	(mM)	(nm)		
Dodecil sulfato de sódio	SDS	Aniônico	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288,38	8	4,3	(CHAMIEH <i>et al.</i> , 2015; HUANG, J.; SHI; <i>et al.</i> , 2019; ZHANG, W. <i>et al.</i> , 2012)
Dodecilbenzenosulfonato de sódio	SDBS		CH ₃ (CH ₂) ₁₁ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	348,48	2,2	4,4	(SCHWARZE, 2017)
Brometo de dodeciltrimetilamônio	DTAB	Catiônico	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₃) ₃ NBr	308,4	15	1,9	(NASKAR; DEY; MOULIK, 2013; ZHANG, W. <i>et al.</i> , 2012)
Cloreto de cetilpiridínio	CPC		C ₂₁ H ₃₈ ClN	358	0,9	0,9	(BAHMANI <i>et al.</i> , 2019; DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2008; HUANG, J. H.; XIONG; <i>et al.</i> , 2012)
Brometo de cetiltrimetilamônio	CTAB		C ₁₉ H ₂₂ BrN	364,45	0,9	1,6	(CHAMIEH <i>et al.</i> , 2015; HUSSAIN <i>et al.</i> , 2015; JADHAV; MARATHE, 2013)
Polioxietilato isoocetilfenol	Triton X-100	Não-iônico	(C ₂ H ₄ O) ₉₋₁₀ C ₁₄ H ₂₂ O	625	0,27	10,6	(DHARAIYA; BAHADUR, 2012; HUANG, J. <i>et al.</i> , 2018; HUANG, J. H.; XIONG; <i>et al.</i> , 2012)
Monolaurato de polioxietilenosorbitano	Twenn 20		C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	1227	0,06	6	(ACERO <i>et al.</i> , 2017; CHAMIEH <i>et al.</i> , 2015)
Monoleato de polioxietilenosorbitano	Tween 80		C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1310	0,011	-	(GEANTA; OLGA RUIZ; ESCUDERO, 2013)
Polioxietilenoglicol dodecil éter	Brij35		C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₂₃ OH	1200	0,035	~4,5	(ZHANG, W. <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: Elaborado pela autora.

2.2.1.1.1 Mistura de Surfactantes

A mistura de surfactantes em soluções diminui a CMC, aumentando a formação de micelas para a mesma concentração de surfactante devido a diminuição das repulsões eletrostáticas na cabeça hidrofílica do monômero de surfactante. Em alguns casos, a retenção de contaminante e a recuperação de surfactantes foi aumentada fazendo-se o uso de uma mistura de surfactantes (BAGHERI; ABOLHASANI, 2014; HUANG, J. *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2011; TANHAEI *et al.*, 2014; VINDER; SIMONIČ, 2012).

A mistura dos surfactantes dodecilbenzenosulfonato e polioxietileno-nonilfenol-éter foi utilizada para a retenção de halógenos orgânicos. Quando a concentração do surfactante aniônico estava acima da CMC e na presença do surfactante não-iônico, a retenção de halógenos foi de 80%, enquanto a retenção do surfactante aniônico foi de 90% (VINDER; SIMONIČ, 2012).

Em uma mistura contendo SDS e Triton X-100 para a retenção de cádmio, foi mostrado que a retenção do metal diminuía com o aumento da razão molar de Triton X-100 para o SDS. Entretanto, a concentração residual de surfactante foi menor na mistura dos surfactantes do que no estudo apenas com o SDS (HUANG, J. *et al.*, 2018).

Foi mostrado que a retenção de níquel e anilina aumentou com a adição do surfactante não-iônico Brij35 em um sistema com SDS. O fluxo de permeado, por sua vez, diminuiu com o aumento da concentração de Brij35 (TANHAEI *et al.*, 2014). Para a retenção de glicose, entretanto, a maior retenção foi atingida utilizando apenas o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), sendo de 64%. Em comparação, as misturas de CTAB e Triton X-100 atingiu retenção de 48% e a mistura Aliquat 336 e Triton X-100 com 56% de retenção (MEHLING *et al.*, 2012).

2.2.1.1.2 Aumento do tamanho de micela

À medida que as partículas de contaminante são aprisionadas para dentro da micela dos surfactantes, o tamanho das micelas pode aumentar até atingir um tamanho coloidal (HUSSAIN *et al.*, 2015; KHOSA; SHAH; NAZAR, 2011). Utilizando a técnica de espalhamento de luz dinâmica (DLS), é possível mensurar a distribuição de tamanho de micelas na água. Foi observado que as micelas de CPC aumentaram de 0,9 para 5 nm quando o p-xileno foi aprisionado dentro da micela (DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2008). De fato, as micelas de CPC aumentaram de tamanho de

1 para 3 a 10 nm quando em contato com ácidos naftênicos de diferentes tamanhos de cadeia carbônica, sendo que quanto maior a cadeia carbônica do ácido, maior foi o tamanho da micela (DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2009). Foi reportado que mesmo na presença de água produzida real o tamanho da micela aumentou (DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2010). No aprisionamento do corante metil violeta utilizando saponina como surfactante, foi reportado aumento do tamanho de micela de 396 nm para 540 nm (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a).

2.2.1.1.3 Recuperação de surfactante da fração retida

No processo de MEUF, a fração de retido contém alta concentração de surfactante e contaminante. Uma vez que o surfactante pode custar um percentual significativo do custo do processo, a recuperação do surfactante da fração retida é economicamente recomendada. Além do mais, a recuperação do surfactante pode reduzir a poluição secundária (HUANG, J.; QI; *et al.*, 2017). Existem algumas metodologias descritas na literatura que são utilizadas para recuperar surfactante ou o contaminante da fração de retido de um processo de MEUF, como a acidificação seguida por ultrafiltração, extração com n-butanol, separação de fases abaixo da temperatura de Krafft e até mesmo fracionamento de espuma.

A acidificação seguida por ultrafiltração foi empregada para separar cobalto da fração de retido. Após a acidificação para pH 1 da fração retida de um processo de MEUF com SDS e cobalto, as partículas de cobalto facilmente permeiam a membrana, substituindo a ligação com a micela por um íon H^+ . A recuperação de SDS aumentou com o aumento do pH, mas diminuiu a recuperação do metal. Foi estimado que uma recuperação de surfactante de 65% poderia ser atingida em pH 3 (TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI; DE MICHELIS; *et al.*, 2018). Para retenção de cádmio com a utilização de SDS foi relatado a possibilidade de recuperação e reuso do SDS quando a concentração de SDS estiver acima da CMC. Esse processo de recuperação utilizando acidificação-ultrafiltração da fração de retido foi apontado como caro se comparado com a utilização de um novo SDS, entretanto, o reuso do SDS reduz a poluição secundária (HUANG, J.; QI; *et al.*, 2017).

O uso do processo de extração líquido-líquido também foi empregado na recuperação do surfactante saponina utilizando n-butanol como solvente. Foi atingida

uma recuperação de surfactante de 85% com uma razão de 1:1 (v/v) de solvente para solução de surfactante com 350 mg/L (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a).

Em um processo de MEUF com melão de beterraba, o tratamento da fração de retido com NaOH em pH 12,5 e refrigeração a 4,5 °C abaixo da temperatura de Krafft resultou na formação de uma fase sobrenadante e uma precipitada. A temperatura de Krafft é a temperatura na qual a CMC do surfactante é igual a solubilidade do surfactante no meio. A recuperação do SDS na fração de precipitado foi acima de 95% (GEANTA; OLGA RUIZ; ESCUDERO, 2013).

A passagem ou vazamento de surfactante para a fração de permeado é denominada poluição secundária. Em alguns estudos foi constatado que a poluição secundária pode ser considerada negligível (HÄYRYNEN *et al.*, 2012; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2012). Alguns fatores podem reduzir a poluição secundária, como a adição de sais em solução, dosagem reduzida de surfactantes e o emprego de surfactantes reticulados (CHEN; JAFVERT, 2018a, b; HUANG, J. H.; ZHOU; *et al.*, 2012; SHI, L.; HUANG; ZHU; *et al.*, 2019).

Para evitar a poluição secundária, biossurfactantes podem ser utilizados (EL ZEFTAWY; MULLIGAN, 2011; SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a). Quando a poluição secundária já aconteceu, o fracionamento de espuma é um processo utilizado para remoção do surfactante. Nesse processo, os surfactantes são adsorvidos em bolhas de ar e levados para o topo da superfície líquida, formando a espuma, reduzindo a quantidade remanescente desses compostos nos interstícios da fase líquida, como visto na recuperação de SDS e cádmio (HUANG, J. *et al.*, 2018; HUANG, J.; ZHU; *et al.*, 2019; QU *et al.*, 2008).

2.2.1.2 Membranas

As membranas são barreiras físicas para solutos enquanto permitem a passagem do solvente através dos poros (SHI, L.; HUANG; ZHU; *et al.*, 2019). Quando poros muito menores que os contaminantes são utilizados, uma satisfatória remoção é obtida, entretanto, a incrustação na membrana também é favorecida. Para prevenir a incrustação, uma das alternativas é inserir cargas na superfície da membrana considerando a capacidade de facilitar a permeação das moléculas desejadas (DICKHOUT *et al.*, 2017).

As membranas são normalmente sintetizadas em materiais cerâmicos ou poliméricos. Membranas cerâmicas, fabricadas de alumina ou zircônia por exemplo, suportam fluxos com altas temperaturas, valores de pH extremos, solventes e tem maior tempo de vida útil se comparadas com as poliméricas. Entretanto, a produção de membranas cerâmicas em escala angostrométrica é desafiadora. As membranas poliméricas, por sua vez, são sintetizadas de diferentes polímeros, como poliacrilonitrila, polissulfona e poliamida. Cada tipo de membrana polimérica tem um emprego específico na indústria e nos laboratórios, portanto, um estudo de compatibilidade utilizando a solução a ser filtrada é um passo fundamental na seleção da membrana (DE; MONDAL, 2012; DICKHOUT *et al.*, 2017; SCHWARZE, 2017).

Outros importantes parâmetros a considerar na escolha da membrana é o tamanho de poro e hidrofobicidade, que são selecionadas de acordo com a característica da solução a ser filtrada. Além do mais, as membranas de ultrafiltração são classificadas pela massa molecular de corte (MWCO), medida em quilodaltons (kDa). O valor de MWCO indica a massa molecular de soluto em que é retida pela membrana em 90 a 99%, no qual a eficiência exata depende de cada fabricante (SCHWARZE, 2017; YOON, 2016).

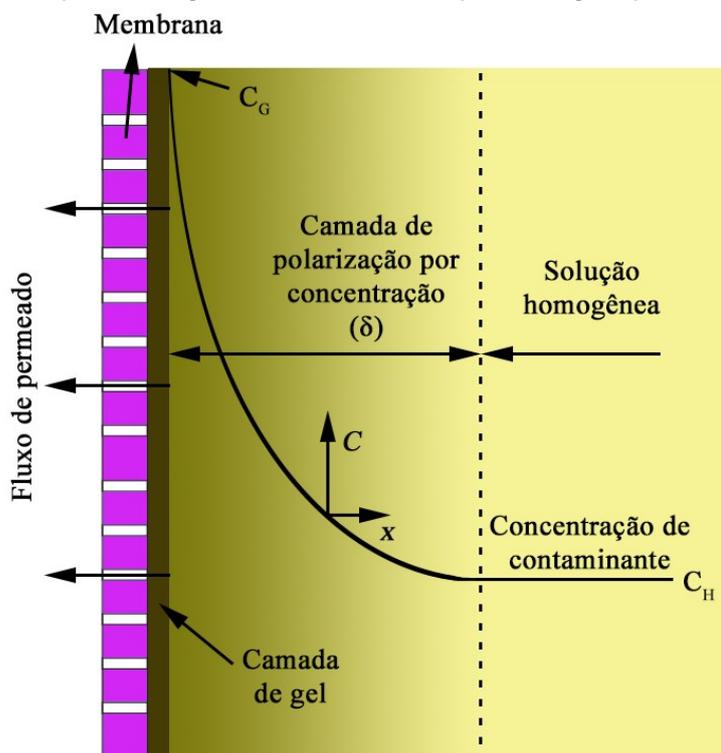
As membranas estão disponíveis em módulos de diferentes configurações, como em folhas planas, em fibras ocas, tubulares e em módulos espirais. No formato plano, as membranas são dispostas num suporte onde o fluxo de alimentação pode ser aplicado tangencialmente ou convencionalmente. Diversos módulos de membranas planas podem ser colocados em série para obtenção de maiores vazões de permeado (BAKER, 2012; BIELSKA; SZYMANOWSKI, 2004; KÜHL, 2017; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2012).

2.2.1.3 Polarização por concentração

Os compostos que se acumulam próximos à superfície da membrana durante o processo de ultrafiltração causam um aumento na concentração por forças convectivas e difusivas. Esse fenômeno é denominado polarização por concentração, conforme é apresentada na Figura 7, onde a concentração de soluto aumenta da solução homogênea até a camada de gel. E na escala da ultrafiltração, o baixo coeficiente de difusão das moléculas causa um aumento da concentração de soluto de até 70 vezes o encontrado na solução homogênea, sendo que nessas

concentrações as macromoléculas precipitam e formam uma camada de gel na superfície da membrana. Esse fenômeno é a principal causa da redução do fluxo de permeado durante o processo de separação que pode acontecer com macromoléculas como proteínas e com surfactantes (BAKER, 2012; GRZEGORZEK; MAJEWSKA-NOWAK, 2018; JÖNSSON; JÖNSSON; BYHLIN, 2006; YOON, 2016).

Figura 7 – Representação da camada de polarização por concentração.



Fonte: Adaptado de Yoon (2016).

Como resultado, essa camada reduz o fluxo de permeado e cria um perfil de concentração próximo da superfície da membrana. Portanto, existe transferência de massa por difusão que pode ocorrer da camada de polarização por concentração de volta até a solução homogênea (*bulk*), assim como há transferência de massa por convecção através da membrana, tendendo para um equilíbrio, conforme é definido na Equação 3. A polarização por concentração é o principal fenômeno limitante para a performance das filtrações, pois aumenta a resistência à filtração próximo à superfície da membrana (FARRUKH, 2018; SABLANI *et al.*, 2001; TAŞCIOĞLU, 2018; YOON, 2016).

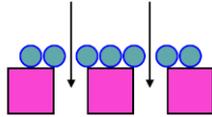
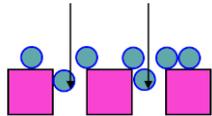
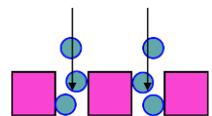
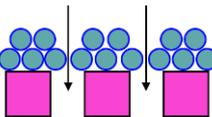
$$v_{EE} = \frac{D_e}{\delta} * \ln\left(\frac{C_G}{C_H}\right) \quad (3)$$

onde v_{EE} é a velocidade da solução no estado estacionário (m/s), D_e é a difusividade efetiva do soluto (m²/s), δ é a espessura da camada de polarização por concentração, C_G e C_H são as concentrações de soluto na camada de gel e camada homogênea (mg/m³), respectivamente.

A camada de polarização por concentração representou até 50% do total de resistência ao fluxo de permeado em um estudo realizado em retenção de cádmio utilizando SDS como surfactante. A concentração de SDS próximo à superfície da membrana foi calculada em 13 mM, enquanto na solução homogênea 0,8 mM (SHI, L.; HUANG; ZHU; *et al.*, 2019).

A incrustação (*fouling*) em membranas porosas é comumente determinada pelo modelo de Hermia em quatro conceitos físicos diferentes: bloqueio de poros interno (ou padrão), bloqueio de poros completo, bloqueio de poros intermediário e formação de torta, como mostrado na Tabela 7 (ALZHRANI; MOHAMMAD, 2014).

Tabela 7 – Modelos de incrustação de membrana proposto por Hermia.

Modelo de bloqueio de poro	Modelo de Hermia	Diagrama esquemático	Conceito Físico
Bloqueio de poro completo	$Ln(J) = Ln(J_0) - K_b t$		Formação de uma superfície de depósito
Bloqueio de poro padrão (ou interno)	$\frac{1}{J^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_s t$		Bloqueio de poro com depósito na superfície
Bloqueio de poro intermediário	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i A t$		Construção de poro
Formação de torta	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_c t$		Bloqueio de poro

Fonte: Adaptado de Alzahrani e Mohammad (2014) e Zhang *et al.* (2015).

Onde J = Fluxo de permeado (L/m²h). J_0 = Fluxo de permeado inicial (L/m²h). K_b = Constante do modelo de bloqueio de poros completo (s⁻¹). t = tempo de processo (s). K_s = Constante do modelo de bloqueio de poro interno (s⁻³). K_i = Constante do modelo

de bloqueio de poro intermediário (L/m^3). A = Área da membrana (m^2). K_c = Constante do modelo de formação de torta (s/m^6).

Em um processo de MEUF utilizando diferentes surfactantes gemini para remover fenol, foi visto que diferentes modelos de bloqueio são capazes de influenciar a incrustação na membrana, mas a formação de torta foi o modelo mais influente (ZHANG, W. *et al.*, 2015). Para a remoção de cobalto utilizando diferentes surfactantes, como SDBS, CTAB e Tween 80, foi visto que o mecanismo de incrustação difere para a concentração de cobalto na solução. Para concentrações de Cobalto entre 0 e 1 mg/L, foi observado que o bloqueio de poro padrão e intermediário foram os tipos de mecanismos de incrustação, e quando a concentração de cobalto era 5 mg/L, o principal mecanismo foi a formação de torta (YU, S. *et al.*, 2017). Em outro estudo utilizando SDS para remoção de cobalto, tanto a formação de torta quanto o bloqueio de poro padrão foram os principais causadores de incrustação na membrana. Foi concluído que a rejeição de cobalto para baixa concentração de SDS era em função da camada de incrustação formada pela deposição de SDS na superfície da membrana (HUANG, J.; SHI; *et al.*, 2019). Na recuperação de polifenóis e polissacarídeos utilizando Esterquat como surfactante foi encontrado que o bloqueio de poros completo era o principal mecanismo de incrustação (RODRIGUES; GANDOFFERREIRA; QUINA, 2020).

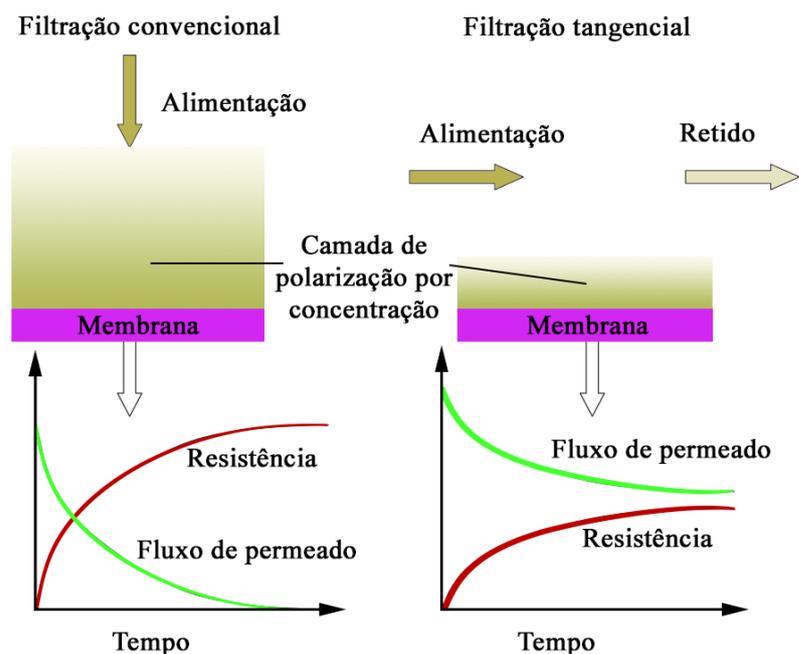
2.2.1.4 Características operacionais

Processos de filtração são geralmente divididos em dois modos de operação: filtração convencional (*dead-end*), na qual o fluxo de alimentação é perpendicular à superfície da membrana, e filtração tangencial (*cross-flow*), na qual o fluxo de alimentação flui tangencialmente à superfície da membrana. Na filtração convencional, o fluxo de permeado diminui rapidamente com o tempo devido à severa obstrução dos poros da membrana, e como prevenção, sistemas de agitação são tipicamente adotados nesse tipo de filtração (CHEN *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2017). A filtração tangencial é mais comumente empregada em aplicações industriais, sendo realizada combinada com um sistema de reciclo, em que a fração de retido retorna para ser filtrada novamente. Esse sistema de reciclo é utilizado como um meio de evitar a completa obstrução dos poros da membrana, garantindo um fluxo de

permeado contínuo (ACERO *et al.*, 2017; INNOCENZI *et al.*, 2018; TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI; DE MICHELIS; *et al.*, 2018).

A filtração tangencial é frequentemente utilizada quando a solução apresenta alta concentração de sólidos suspensos, enquanto a filtração convencional é recomendada para baixas concentrações e estudos em laboratório. Na Figura 8 é apresentada a diferença entre as filtrações convencionais e tangenciais. É visto que a camada de polarização por concentração é reduzida na filtração tangencial se comparada à filtração convencional. Além do mais, o fluxo de permeado na filtração convencional pode diminuir até zero com o aumento da resistência da camada de polarização. Na filtração tangencial, a deposição de sólidos na superfície da membrana é minimizada, pois o efeito de arraste promovido pelo escoamento do fluxo de alimentação reduz a camada de polarização (DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2014; YOON, 2016).

Figura 8 – Representação das filtrações convencional e tangencial.

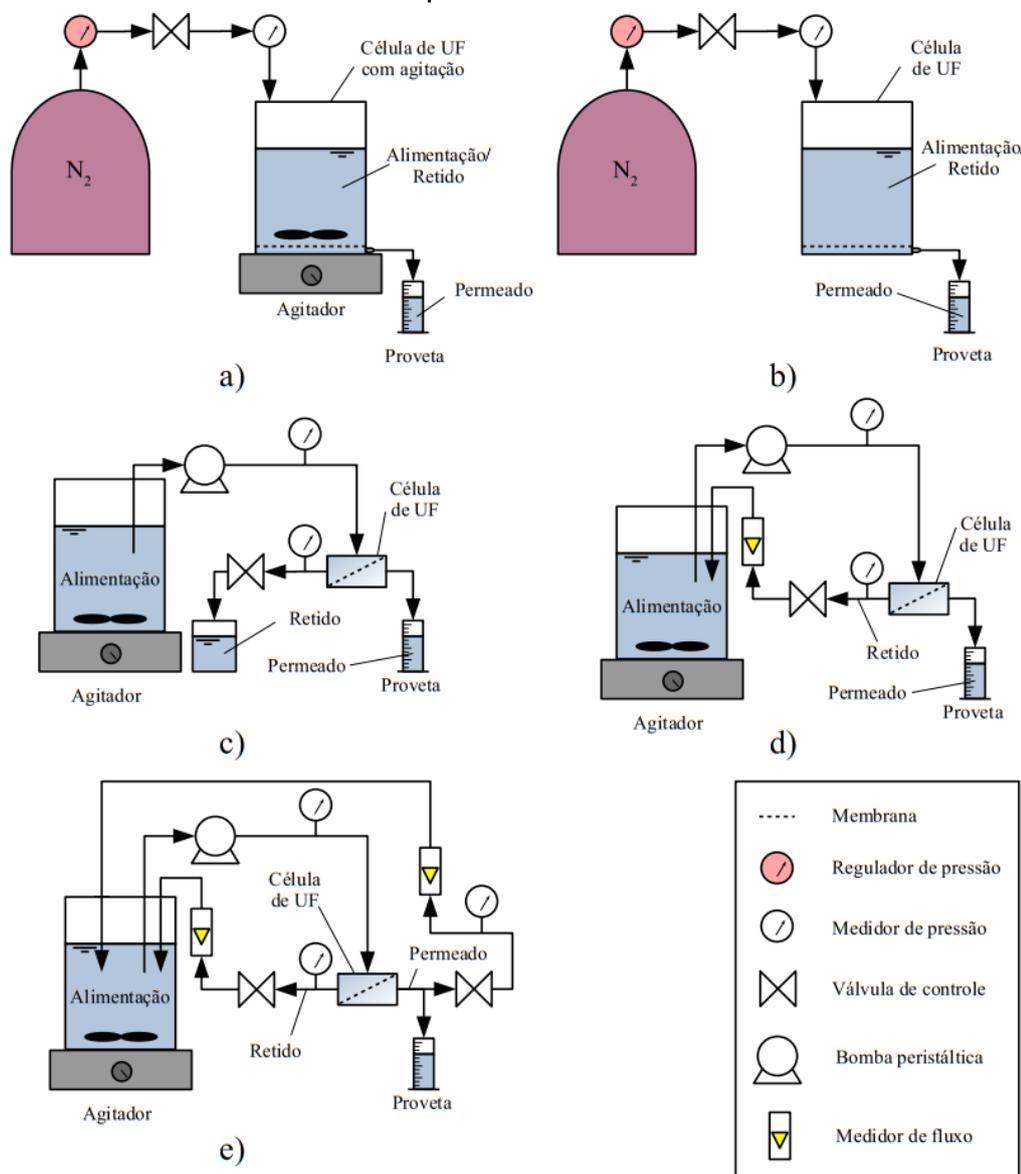


Fonte: Adaptado de Deriszadeh, Husein e Harding (2014).

2.2.1.4.1 Unidades de ultrafiltração

Existem diferentes modos de realizar os experimentos de ultrafiltração, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9 – Desenhos esquemáticos de unidades de ultrafiltração: a) Convencional com agitação, b) Convencional, c) Escoamento tangencial, d) Escoamento tangencial com reciclo de retido, e) Escoamento tangencial com reciclo de retido e permeado



Fonte: Adaptado de Abbasi-Garravand e Mulligan (2014), Bahmani *et al.* (2019), Chowdhury *et al.* (2019), Deriszadeh, Husein e Harding (2014), Huang *et al.* (2019), Jafari *et al.* (2017), Lin, Jing e Zhang (2020), Namagui e Mousavi (2014), Innocenzi *et al.* (2018).

Nos sistemas com modo de filtração convencional, como aqueles apresentados nas Figuras 9 a) e b), a solução de alimentação é descartada na célula de ultrafiltração, que é cilíndrica e pode ter capacidades diferentes. A força motriz é comumente fornecida por nitrogênio pressurizado, e a célula de ultrafiltração pode ser agitada para reduzir a espessura da polarização por concentração na superfície da membrana. Durante o processo na célula de ultrafiltração, o volume da solução de

alimentação diminui e concentração de surfactantes e contaminantes aumenta. No final do processo, a fração de retido é o volume da solução de alimentação que não passou pela membrana. Os modos de filtração convencional são frequentemente usados em escala de laboratório para fins práticos, como a necessidade de volumes menores e menos equipamentos (BAHMANI *et al.*, 2019; LIN; JING; ZHANG, 2020; SCHWARZE, 2017).

No modo de filtração por fluxo tangencial, a força motriz é fornecida por uma bomba. A célula de ultrafiltração (módulo de membrana) pode ter diversas configurações, como membrana de folha plana ou de fibra oca. Na Figura 9 c) é mostrado um modo de filtração tangencial onde a solução de alimentação é bombeada para a unidade de ultrafiltração e as frações de retido e permeado são coletadas em recipientes diferentes. Uma concentração de alimentação constante é mantida nesse modo (HUANG, J.; SHI; *et al.*, 2019). Nas Figuras 9 d) e e), há reciclagem do retido ou do permeado e do retido, respectivamente. Quando apenas a fração de retido é reciclada, a concentração de surfactante e contaminante no tanque de alimentação aumenta durante o tempo de processamento até atingir um estado estacionário. Nesse modo, a retenção de contaminante, saturação da membrana e tempo são avaliados juntos (ABBASI-GARRAVAND; MULLIGAN, 2014; TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI; PRISCIANDARO; *et al.*, 2018; ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009). Por outro lado, no modo de reciclagem do retido e do fluxo de permeado, permite-se uma concentração constante de contaminante e surfactante no tanque de alimentação. Uma vez que a membrana está saturada, uma pequena alíquota das frações de permeado, retido e tanque de alimentação pode ser coletada para avaliar a concentração de contaminante. Com uma concentração de alimentação constante, é possível calcular a polarização por concentração (DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2014; NAMAGHI; MOUSAVI, 2014; SCHWARZE, 2017; SHI, L.; HUANG; ZHU; *et al.*, 2019).

2.2.1.4.2 Pressão transmembrana

A pressão transmembrana (PTM) é um parâmetro fundamental em processos de filtração por membranas, pois é a principal força motriz do processo de MF, UF e NF. A PTM pode ser definida como a diferença de pressão entre a fração retida e a permeada que força a passagem da solução através da superfície da membrana. Em

outras palavras, é a queda de pressão entre as superfícies interna e externa da membrana, conforme apresentado na Equação 4. Esse parâmetro é necessário para calcular o fluxo de permeado, que é outra variável fundamental nas aplicações de membranas (BOYD; DURANCEAU, 2013; MILLER *et al.*, 2014; PENG *et al.*, 2004).

$$PTM = \frac{P_E + P_R}{2} - P_P \quad (4)$$

Onde PTM é a pressão transmembrana, P_E é a pressão na entrada da membrana (kPa), P_R é a pressão na fração de retido (kPa) e P_P é a pressão na fração de permeado (kPa) (HÄYRYNEN *et al.*, 2012).

Há estudos que relatam que a PTM não influencia significativamente na retenção de diversos tipos de contaminantes, como contaminantes emergentes utilizando CPC por Acero *et al.* (2017), safranina T utilizando SDS por Zaghbani, Hafiane e Dhahbi (2008), ítrio e zinco utilizando SDS, por Innocenzi *et al.* (2018), ácidos naftênicos utilizando SDS, por Venkataganesh *et al.* (2012) e metil violeta utilizando saponina, por Samal, Das e Mohanty (2017a). Entretanto, também existem estudos relatando que a PTM influencia no fluxo de permeado (ABBASI-GARRAVAND; MULLIGAN, 2014; ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2008).

Por outro lado, foi descrito que o aumento da PTM foi capaz de aumentar a camada de gel, e conseqüentemente a retenção de compostos. A rejeição de cádmio utilizando SDS como surfactante foi maior em altas PTMs (SHI, L.; HUANG; ZHU; *et al.*, 2019). No entanto, utilizando diferentes surfactantes catiônicos há registro de diminuição na retenção de corante preto mordente 17 quando a PTM é aumentada (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009).

2.2.1.4.3 pH

O pH é outro parâmetro importante no processo de MEUF, principalmente quando os solutos são capazes de alterar de carga na solução a ser filtrada. Como existe competição entre os íons da solução e as partículas de contaminante para a formação da micela, o pH da solução deve ser avaliado de acordo com a carga do surfactante (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017b, a; ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2008). Além do mais, o pH pode interferir no fluxo de permeado, pois propriedades

como viscosidade podem ser alteradas (SCHWARZE, 2017). A hidrofobicidade da membrana também pode ser alterada com mudanças no pH, o que permite maior ou menor fluxo de permeado através da membrana (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009).

Num estudo de retenção de metil violeta utilizando saponina como surfactante, foi identificado que o pH não influenciou a retenção de compostos, entretanto, valores de pH alcalinos diminuíram o fluxo de permeado por precipitar corante na superfície da membrana aumentando a formação da camada de gel (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a). Na remoção de arsênio com CPC, a retenção de poluente diminui em menores valores de pH (CHEN *et al.*, 2018). Na remoção de corante preto mordente 17 com surfactantes C₁₂, 14, 16 ou 18TAB o fluxo de permeado decresceu em pH ácido (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009).

Na retenção de metais, como chumbo, cádmio, zinco ou cobre utilizando SDS como surfactante, a retenção varia de 0 a 97-99% em função do pH. O pH de retenção ótimo para o chumbo foi entre 2 e 10, para o cádmio acima de 3, para o zinco em pH 3, 8 e 10 e para o cobre acima de pH 3 (HUANG, J.; YUAN; *et al.*, 2017). Foi visto que valores de pH altos diminui a retenção devido à desprotonação de polifenóis e a consequente diminuição das interações com o surfactante (EL-ABBASSI; KHAYET; HAFIDI, 2011; VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2017). Foi reportado que o pH ácido influencia positivamente a retenção de anilina devido à formação de carga positiva, que é atraída pelos sítios aniônicos do surfactante (FU *et al.*, 2017). O pH ácido também aumentou a retenção de cloretos quando utilizado com o surfactante CTAB (RAHMATI; CHENAR; NAMAGHI, 2017).

2.2.1.4.4 Temperatura

O controle de temperatura é essencial no processo de MEUF, uma vez que correntes de águas ou efluentes podem em temperaturas abaixo de zero ou em até 80 °C, dependendo do processo ou sazonalidade. Quando em altas temperaturas, as ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals se tornam mais fracas (DICKHOUT *et al.*, 2017; LYMAN *et al.*, 2018; QUINLAN; TAM, 2015). Foi reportado que com o aumento da temperatura, existe uma redução da camada de gel e consequentemente o fluxo de permeado aumenta, uma vez que a temperatura aumenta a solubilidade dos solutos e diminui a viscosidade da solução (ABBASI-

GARRAVAND; MULLIGAN, 2014; GEANTA; OLGA RUIZ; ESCUDERO, 2013; MUNGRAY; KULKARNI; MUNGRAY, 2012; VERMA; SARKAR, 2018).

A temperatura pode influenciar nos processos de diversas maneiras, mas é importante especificamente quando se utilizam membranas poliméricas, que comumente são sensíveis a temperaturas acima de 50 °C e à produtos de limpeza (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; STASZAK; KARAŚ; JAWORSKA, 2013). No processo de MEUF, o tamanho e formato da micela depende da temperatura e força iônica, podendo aumentar ou diminuir a micelização do processo (HUANG, J. H.; ZHOU; *et al.*, 2012; RAHMATI; CHENAR; NAMAGHI, 2017). Além do mais, a CMC também pode ser influenciada pela temperatura, uma vez que o aumento da temperatura perturba as moléculas de água estruturadas em torno das moléculas de surfactante e aumenta a CMC (ALAM; RAGUPATHY; MANDAL, 2016; BHATTARAI *et al.*, 2017; PETR, 2017; VINDER; SIMONIČ, 2012).

2.2.1.4.5 Velocidade tangencial de alimentação

Em uma PTM fixa em processos de MEUF, o fluxo de permeado geralmente aumenta quando a velocidade tangencial de escoamento também é aumentada, até um certo limite. Esse comportamento foi observado na retenção de cobre e cádmio utilizando SDS como surfactante e para retenção de apenas cádmio (HÄYRYNEN *et al.*, 2012; SHI, L.; HUANG; ZHU; *et al.*, 2019).

O aumento no fluxo de permeado também foi visto em recuperação de ácidos naftênicos utilizando SDS como surfactante. Esse aumento foi influenciado pelo alto cisalhamento induzido pela alta velocidade tangencial (VENKATAGANESH *et al.*, 2012). Resultados similares foram obtidos com a retenção de azul de metileno utilizando SDS como surfactante, onde a velocidade tangencial de escoamento influenciou positivamente o fluxo de permeado mas pouco influenciou a retenção (SARKAR; DASGUPTA; DE, 2009).

2.2.1.4.6 Concentração de contaminante na solução de alimentação

Alguns trabalhos na literatura avaliam a influência da concentração inicial de contaminante nos processos de MEUF. Na remoção de metil violeta em

concentrações de 200 e 250 mg/L foi utilizado saponina como surfactante em concentrações de 2, 3, 5 e 10 g/L. Remoções maiores que 99% foram atingidas para ambas as concentrações iniciais de contaminante, sugerindo que existe uma forte interação entre o metil violeta e a saponina na formação das micelas (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a). Em um estudo similar para remoção de cádmio (10, 50 e 100 mg/L) utilizando SDS (4 mmol/L) como surfactante, foi visto que a retenção de contaminante diminuiu com o aumento da concentração inicial de contaminante (HUANG, J.; SHI; *et al.*, 2019).

Um estudo mais completo foi conduzido por Parakala, Moulik e Sridhar (2019), onde avaliaram a remoção de azul de metileno utilizando uma concentração inicial de 5 a 40 mg/L e uma concentração fixa de SDS de 32,8 mmol/L. Foi identificado que o fluxo de permeado e a retenção do azul de metileno diminuíram com o aumento da concentração do contaminante na solução inicial. A queda no fluxo de permeado foi de 69,8 para 52,9 L/m²h e a retenção do corante caiu de 99,8 para 95,4%. O acúmulo de micelas na superfície da membrana foi apontado como a causa da queda do fluxo de permeado. E uma vez que a concentração de micelas foi constante, as moléculas de corante em maiores concentrações não foram aprisionadas dentro das micelas, e por isso permearam através da membrana, diminuindo a retenção do corante.

Na remoção de diferentes concentrações iniciais de sulfatos utilizando uma mistura de surfactante e polímero, foi visto que o aumento da concentração inicial de sulfato diminuiu a retenção do sulfato. Foi sugerido que em baixas concentrações iniciais de sulfato, os sítios ativos do surfactante são mais favoráveis para a troca de íons e à medida que a permeação ocorre, os sítios ativos são gradualmente saturados (LIN *et al.*, 2021).

Diferentes surfactantes de brometo de n-alkiltrimetilamônio (C_nTAB) foram avaliados para remover três diferentes concentrações do corante azul preto de eriocromo R (0,1, 0,5 e 1 mmol/L). Para os surfactantes C₁₂ e C₁₄, a retenção do corante dependeu da concentração de corante. No C₁₂ a remoção de 0,1, 0,5 e 1 mmol/L de corante foi de 34,6, 42,7 e 51,5%, respectivamente. No C₁₄ a remoção foi de 51,1, 54,3 e 97,9%, respectivamente. Foi sugerido que a saturação de solubilização desses surfactantes foi atingida. Para os surfactantes de C₁₆ e C₁₈ a remoção do corante foi mantida maior que 99% em todas as concentrações iniciais de corante (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2008).

2.2.1.5 Força iônica

A adição de eletrólito em uma solução, como cloreto de sódio (NaCl), pode agir na diminuição das forças de repulsão entre as cargas de monômeros de surfactante, facilitando a estabilização das micelas e conseqüentemente diminuindo a CMC (VINDER; SIMONIČ, 2012; ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2008).

Em processos de MEUF, é relatado que a adição de diferentes sais, em até 1 M, não altera a retenção de corante azul preto de eriocromo R, porém, diminui o fluxo de permeado em virtude da maior formação de micelas, o que aumenta a polarização por concentração próximo a superfície da membrana (ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009). A diminuição da CMC e um aumento no tamanho de micela foi visto quando até 50 g/L de NaCl foi adicionado em solução. Alguns estudos relatam um pequeno aumento na retenção de contaminante, retenção de surfactante e fluxo de permeado com a adição de sais (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a). A retenção de metil violeta utilizando SDS como surfactante aumentou com a adição de 20 g/L de NaCl (PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019).

Em um estudo de remoção de arsenato utilizando CPC como surfactante, foi visto que a retenção do metal diminuiu ao adicionar até 50 mM de NaCl na solução (CHEN *et al.*, 2018). De forma similar, na remoção de ácidos naftênicos utilizando SDS como surfactante, a adição de 0,01 até 0,1 mol/L de NaCl reduziu a retenção de ácidos naftênicos de 98 para 95%, e o fluxo de permeado reduziu cerca de 9% (VENKATAGANESH *et al.*, 2012). A adição de até 2 g/L de NaCl na retenção de enrofloxacin utilizando brometo de cetilpiridínio como surfactante levou à redução na retenção de contaminante e no fluxo de permeado. A competição dos íons Cl⁻ para migrarem para dentro da micela foi apontada como a causa da queda na retenção, e o aumento das repulsões eletrostáticas entre as micelas causando diminuição na permeabilidade foi apontada como a causa da redução do fluxo de permeado (CHOWDHURY *et al.*, 2019). Por outro lado, a adição de 17,54 g/L de NaCl para remoção de azul de metileno utilizando SDS como surfactante permitiu o aumento da retenção do surfactante de 62 para 97% (HUANG, J. H.; ZHOU; *et al.*, 2012).

A presença de sais na solução pode ser um fator limitante devido a competição dos ânions do poluente e dos sais para com a superfície carregada da micela. As micelas são consideradas nano trocadores iônicos e as teorias básicas sobre trocadores iônicos podem ser aplicadas de modo a prever a distribuição de

afinidade desses ânions (CHEN *et al.*, 2018). Essa teoria foi aplicada para avaliar a afinidade de diferentes ânions presentes em águas com surfactantes catiônicos (CPC e CTAB). A afinidade dos ânions com as micelas diminui na seguinte ordem: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ > CrO_4^{2-} > SO_4^{2-} > HAsO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^- > HCO_3^- > H_2AsO_4^- > H_2PO_4^- > F^- > IO_3^- . O ânion em solução com maior afinidade com a micela irá substituir o íon original do monômero de surfactante, e uma vez ligado à superfície da micela, será retido pela ultrafiltração (ABEZGAUZ *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2020; CHEN; JAFVERT, 2017, 2018a).

2.2.1.6 Avaliação dos processos de MEUF

A performance do processo de MEUF depende das interações entre micelas e solutos, então a eficiência de separação é comumente avaliada por meio de parâmetros físicos como a carga da micela, constante de ligação e coeficiente de distribuição. A capacidade de carga da micela é a proporção de contaminante aprisionado nas micelas pela concentração de surfactante que formaram micelas. A constante de ligação é um dos parâmetros utilizados para avaliar a afinidade de compostos orgânicos com as micelas realizando a predição e a viabilidade de remoção de um soluto por MEUF. No sistema MEUF, o coeficiente de distribuição é a razão do soluto presente no retido para o soluto na fração de permeado. (JADHAV; MARATHE, 2013; KHOSA; SHAH; NAZAR, 2011; LEE, S. H.; SHRESTHA, 2014; SCHWARZE, 2017; ZHANG, W. *et al.*, 2012).

2.2.2 Patentes depositadas relacionadas a MEUF

Algumas patentes envolvendo o processo de MEUF estão disponíveis na plataforma *WIPO Patent Scope*. Uma patente de invenção descreve a utilização do fluxo retido do processo de MEUF e a adição de um quelante ao sistema, seguido de ajuste de pH, operação de agitação e, em seguida, ultrafiltração. A recuperação de Cd(II) e do surfactante SDBS foi de até 65,2% e 55,1%, respectivamente. Essa abordagem é interessante, uma vez que a etapa de recuperação minimiza a poluição secundária (BAOWEI; RUIRUI; RENZHI, 2015). Outra patente de invenção cita a recuperação de Cd(II) utilizando o processo de MEUF com uma mistura de SDS e Brij 35 como surfactantes. A retenção de cádmio foi próxima de 100%, e a recuperação

dos surfactantes foi de 15,44% e 82,4% para SDS e Brij 35, respectivamente (BAOWEI; JINGYUAN; YEWEI, 2015).

Uma patente de invenção descreve uma microemulsão que se desfaz facilmente com uma simples diluição. Muitas aplicações potenciais são citadas, como no processo de MEUF, permitindo uma recuperação fácil do contaminante da fração de retido. Não foram fornecidos dados detalhados para o processo de MEUF, exceto pelo modo de filtração convencional com agitação e o volume da solução (BASEETH *et al.*, 2011).

Outra patente de invenção relaciona a concentração de compostos hidrofóbicos da rizosfera por meio do processo de MEUF, promovendo interações simbióticas e parasíticas benéficas para as plantas. Nesse processo, foi realizada uma aplicação foliar de elicitores em plantas de teste cultivadas em meio hidropônico. Em seguida, após o tratamento com elicitores, uma fração da solução hidropônica de 10 L foi separada para o processo de MEUF. A proposta é realizar o processo a uma temperatura de 30°C, adicionar o surfactante não iônico Poloxamer 407, ajustar o pH para 5,6 e em seguida realizar a ultrafiltração em uma membrana com tamanho de poro máximo de 25 kDa e uma PTM (pressão média transmembrana) de 140 a 170 kPa. O retido radicular foi concentrado para 5 mL por meio de um evaporador rotativo a vácuo (FLORIN *et al.*, 2020). A mesma metodologia foi citada para a recuperação de componentes hidrofóbicos bioativos de exsudatos radiculares por MEUF (FLORIN; DIANA, 2020).

Foi descrito uma patente de invenção para obter aliina de alta pureza utilizando um processo de MEUF. Como surfactante, foi utilizado um catiônico, imidazólio gemini, em um sistema misto com desoxicolato de sódio como surfactante aniônico em uma proporção molar de 1:4. Foi citado o uso de pH 11 e um tamanho de poro de membrana de PVDF de 0,2 µm. A PTM foi avaliada de 170 a 500 kPa. A solução retida foi acidificada, adicionado 50-70% de etanol, evaporada, cristalizada e seca para obter aliina de alta pureza. Esperava-se uma recuperação do aliina de 88 a 99% (YANMIN; BO, 2020).

2.3 TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES POR MEUF

Foram realizadas pesquisas do processo MEUF para diferentes e relevantes contribuições nos últimos 12 anos. No Apêndice A é apresentado um resumo de vários

estudos utilizando o processo de MEUF para retenção de compostos aniônicos, catiônicos, orgânicos e corantes. Além da pequena quantidade de estudos MEUF neste período, diferentes tipos de contaminantes, surfactantes e membranas foram avaliados. Entre eles, uma pequena parte desses estudos foi realizada com águas residuais reais. Além disso, os parâmetros do processo de estudos MEUF nem sempre são apresentados. Informações importantes, como o fluxo de permeado, a temperatura e até mesmo o pH, ocasionalmente estão ausentes. As retenções de contaminantes mostradas nesta pesquisa foram sempre os valores mais elevados relatados pelos autores.

2.3.1 Remoção de ânions por MEUF

Uma mistura complexa de ânions pode ser encontrada em correntes de água e águas residuais, incluindo nitrato, fosfato, arsenato e cromato. Esses ânions competem pela carga da micela, reduzindo a eficiência de remoção dos ânions de interesse (CHEN *et al.*, 2020). Ânions dissolvidos, como cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonato, estão comumente presentes em água produzida, o que afeta a condutividade e a deposição desses compostos (IGUNNU; CHEN, 2014). Poluentes aniônicos também podem estar presentes na água subterrânea devido a utilização de compostos agrícolas (LEE, J. *et al.*, 2005). Na Tabela A1 (ver Apêndice A) é apresentada uma compilação de trabalhos de retenção de ânions por meio do processo de MEUF.

2.3.2 Remoção de cátions por MEUF

Cátions dissolvidos estão comumente presentes na água produzida como sódio, potássio, cálcio, bário, magnésio, ferro e estrôncio, que também afetam a condutividade e a deposição desses compostos (IGUNNU; CHEN, 2014). O tratamento de grandes volumes de correntes aquosas contaminadas com metais por métodos convencionais nem sempre combina baixo custo, alta seletividade e capacidade de reciclagem (LIN; JING; ZHANG, 2020). O processo MEUF pode ser usado para remover baixas concentrações de metal dessas correntes aquosas (HUANG, J. *et al.*, 2018). Na Tabela A2 (ver Apêndice A) é apresentada uma

compilação de pesquisas sobre a remoção de íons metálicos por meio do processo de MEUF.

2.3.3 Remoção de corantes por MEUF

Corantes sintéticos, que são tóxicos para o meio ambiente, estão presentes em águas de processo nas indústrias têxteis. Esse montante de água é frequentemente tratado por meio de técnicas como adsorção, coagulação/floculação, processos oxidativos e processos biológicos, porém, cada uma dessas metodologias tem uma limitação específica (PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019). Como o processo de MEUF é uma técnica de separação que utiliza a afinidade dos contaminantes com as micelas do surfactante para aprisionar o contaminante, essa técnica tem sido efetivamente utilizada para remover corantes (SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a). Na Tabela A3 (ver Apêndice A) são apresentados alguns trabalhos com remoção de corantes por MEUF.

2.3.4 Remoção de compostos orgânicos por MEUF

Águas e águas residuais contaminadas com poluentes orgânicos recalcitrantes podem ter origem tanto em atividades domésticas quanto industriais. De fato, os efluentes de águas residuais domésticas, indústrias farmacêuticas e hospitais podem conter antibióticos e outros produtos farmacêuticos em escalas que variam de nanogramas a microgramas (CHOWDHURY *et al.*, 2019). Além disso, ácidos orgânicos estão presentes nos efluentes de plantas de processamento de beterraba assim como estão presentes em água produzida na indústria de extração de petróleo (DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2010; GEANTA; OLGA RUIZ; ESCUDERO, 2013). Além disso, diferentes compostos polifenólicos são encontrados nas águas residuais de moinhos de azeite (EL-ABBASSI; KHAYET; HAFIDI, 2011). Na Tabela A4 (ver Apêndice A) são apresentados os estudos mais recentes de MEUF envolvendo contaminantes orgânicos.

A retenção de 600 mg/L de diferentes ácidos orgânicos que simula águas residuais de moinhos de azeite foi avaliada em uma membrana de 10 kDa. A proporção de surfactante para o contaminante utilizada foi de 0,41. Foi demonstrado que retenções superiores a 90% foram alcançadas com um surfactante catiônico do

tipo esterquat nos primeiros minutos de filtração. Após isso, devido à polarização por concentração, a retenção diminuiu em 20%. Uma retenção de polifenóis de 20% foi obtida sem o uso de qualquer surfactante devido à adsorção de polifenóis na membrana. Foi demonstrado que a curva de retenção em função da concentração de surfactante tende a se estabilizar quando a concentração de surfactante atinge 5 vezes a CMC, que foi a melhor concentração de surfactante. Foi revelado que a adição de surfactante não iônico não influenciou a retenção. Retenções de 93% e 95% foram obtidas em pH 1 e 3, respectivamente (VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2017). Para retenção de água residual real de moinhos de azeite, foi realizado um estudo utilizando uma membrana de polivinilideno difluoreto (PVDF), uma retenção de polifenóis de 74% foi atingida usando o surfactante aniônico SDS (27,97 g/L) no pH ótimo de 2. Foi mostrado que o fluxo permeado inicial de 25,7 com 350 kPa e 44,5 L/m²h com 450 kPa reduziu em 60% e 65%, respectivamente, no final do tempo de processo. Foi concluído que altas pressões podem causar entupimento severo dos poros da membrana. Para a resistência total da membrana, 91% foram causadas pela adição de SDS. A fração de permeado apresentou uma coloração 88% menos escura, exigindo menos oxigênio químico para sua oxidação. Foi concluído que o processo de MEUF pode ser utilizado para tratar águas residuais de engenhos de azeite visando a concentração e recuperação de polifenóis.

A retenção de enrofloxacin (9 mg/L) utilizando uma membrana de PES de 10 kDa e o surfactante catiônico brometo de cetilpiridínio (CPB) em uma proporção de surfactante para contaminante de 179 foi avaliada, atingindo-se até 94% de retenção com um fluxo permeado de 45,63 L/m²h utilizando uma pressão transmembrana de 400 kPa e o pH ótimo de 7. O processo foi modelado e concluiu-se que uma rede neural artificial prevê melhor os resultados do que a metodologia de superfície de resposta (CHOWDHURY *et al.*, 2019).

Foi conduzido um estudo utilizando uma mistura de dez contaminantes emergentes combinados com cinco diferentes surfactantes (SDS, Triton X-100, Tween 20, CPC e CTAB) em uma membrana de PES de 5 kDa. Os maiores valores de retenção foram obtidos na presença do surfactante catiônico CPC. Retenções de até 99% foram alcançadas para quatro dos contaminantes (Sulfametoxazol, Ketorolaco, Hidroxibifenil e Diclofenaco), e até 87% para outros três (Flumequina, Atrazina e Isoproturona). Foi demonstrado que as interações eletrostáticas entre

contaminantes aniônicos e surfactantes catiônicos desempenham um papel importante na retenção (ACERO *et al.*, 2017).

A retenção de ácidos orgânicos foi avaliada por Geanta *et al.* (2013). Os ácidos láctico e cítrico, nas concentrações iniciais de 4,14 e 8,84 g/L, respectivamente, foram removidos usando SDS em uma proporção de surfactante-contaminante de 6,9 e 3,2, respectivamente, com uma membrana de TiO₂ de 5 kDa. Foram alcançadas retenções de 93,7% e 90,1%, respectivamente. Retenções mais baixas foram obtidas com outros surfactantes. Foi observado que a concentração de SDS na fração permeada permanece constante abaixo da CMC e foi concluído que a afinidade das micelas de SDS pelos ácidos depende da concentração inicial do surfactante.

A retenção de haletos orgânicos adsorvíveis (AOX) de uma água residuária de indústria de detergentes em pó e líquido foi estudada utilizando uma mistura dos surfactantes dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) e polioxietileno nonilfenol éter (PNE) em uma membrana de polivinilideno difluoreto (PVDF) com tamanho de poro de 180 kDa. Quando a condutividade da solução era de até 5,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, foram atingidas retenções de 80% a 92% dos haletos orgânicos. Não foi observada obstrução irreversível da membrana devido à sua hidrofiliidade. Foi concluído que os eletrólitos em solução afetam a eficiência do processo de MEUF, e a retenção de AOX aumentou para acima de 90% quando a condutividade da água residuária foi de pelo menos 4,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mesmo com a concentração de surfactante abaixo da CMC (VINDER; SIMONIČ, 2012). No entanto, é importante ressaltar que a CMC citada refere-se à CMC em água e é conhecido que o valor da CMC pode variar de acordo com as características do meio.

Uma proporção de 1215 de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para contaminante foi utilizada para remover de 25% a 100% de três diferentes sulfonamidas de uma solução oriunda de uma estação de tratamento regional de esgoto, onde foi utilizando uma membrana de celulose regenerada (CR) de 3 kDa. Os autores também avaliaram o processo de MEUF em uma solução contendo sedimentos e matéria orgânica dissolvida. Concluiu-se que a presença de sedimentos aumenta a retenção dos contaminantes, mas a presença de matéria orgânica dissolvida não aumenta a retenção dos contaminantes (EXALL *et al.*, 2013).

Uma retenção de 78% de anilina foi obtida utilizando uma mistura dos surfactantes SDS e rhamnolípido na proporção de 8:2. Os fatores avaliados foram a proporção de mistura, pH, salinidade, PTM e concentração do contaminante em um

experimento ortogonal. Concluiu-se que o pH é o fator mais influente na retenção da anilina. O pH ótimo foi de 5, e a proporção de mistura foi o fator mais influente no fluxo permeado. Foram obtidas retenções de anilina de 17% a 78% e fluxos permeados de 205 a 298 L/m²h (FU *et al.*, 2017). A membrana utilizada não foi descrita.

Para um processo de MEUF de remoção de ácidos naftênicos de grau prático (500 mg/L), foi utilizado uma relação de 43,2 de SDS para contaminante. Foram obtidas retenções de 97,5% sem salinidade e 94,5% com salinidade. Foi demonstrado que a retenção diminui com o aumento de pH e a salinidade, mas aumenta com a concentração de surfactante. O fluxo de permeado foi aumentado em até 24% utilizando um campo elétrico assistido no módulo de membrana. Concluiu-se que o processo de MEUF é inteiramente governado pelo aprisionamento de AN na micela, pelo pH e pela concentração de eletrólitos (VENKATAGANESH *et al.*, 2012).

Outros estudos utilizaram CPC como surfactante para a retenção de ácidos naftênicos. Foi utilizada uma relação de 11,3 de surfactante para contaminante para tratar uma solução de 300 mg/L de ácidos naftênicos de grau prático (NAPG). Retenções de até 99% foram obtidas utilizando membranas cerâmicas de 15 e 50 kDa. Não houve diferença significativa na retenção ao alterar o tamanho dos poros das membranas ou a PTM. No entanto, o fluxo de permeado foi aumentado em com maiores PTM para a membrana de 50 kDa. A retenção do CPC foi superior a 96% em todos os experimentos com ambas as membranas. Concluiu-se que a polarização por concentração desempenhou um papel secundário no processo devido à estrutura da membrana cerâmica (HUSEIN; DERISZADEH; HARDING, 2011).

Foi avaliada a aplicação do processo de MEUF para a retenção de uma mistura contendo ácido octanoico (364 mg/L) e xileno (70 mg/L) usando uma membrana de poliácridonitrila (PAN) de 13 kDa. Foi utilizada uma relação de 9,4 de surfactante para contaminante. Retenções de 94,2% e 99,8% foram alcançadas para o p-xileno e ácido octanoico, respectivamente. Não foi observada influência significativa da PTM na retenção. Foi demonstrado que o aumento na concentração de CPC diminui o fluxo de permeado (DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2008).

Foi utilizada uma membrana de PAN de 13 kDa para remover ácidos naftênicos de grau prático (300 mg/L). Foi utilizada uma relação de surfactante para contaminante de 11,3. Foi demonstrado que o aumento do número de carbonos dos ácidos naftênicos diminui a CMC do CPC, aumenta o tamanho da micela e aumenta

a retenção de contaminante. Não foi observada diferença significativa na retenção ao variar a PTM (DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2009).

A remoção de ácidos naftênicos presentes na água produzida real (APR) de dois campos de extração de óleo diferentes foi avaliada com o emprego de CPC como surfactante. Foram utilizadas membranas poliméricas e cerâmicas de 13 e 50 kDa, respectivamente. A concentração de CPC utilizada foi constante (3,4 g/L) em todos os experimentos. Para a amostra A (84 mg/L de carbono orgânico total), foi utilizada uma razão de surfactante para contaminante de 40 e obtiveram-se retenções de até 96 e 98% fazendo o uso de membrana polimérica e cerâmica, respectivamente. Para a amostra B (66 mg/L de carbono orgânico total), foi utilizada uma razão de surfactante para contaminante de 51 e obtiveram-se retenções de 94 e 96% com o uso de membrana polimérica e cerâmica, respectivamente. Foi mostrado que o aumento na pressão transmembrana reduz a retenção. Concluiu-se que a membrana cerâmica foi mais eficaz na remoção de contaminantes orgânicos, principalmente em altas pressões devido à sua natureza hidrofóbica. A membrana cerâmica também apresentou fluxo de permeado relativamente menor do que a membrana de PAN (DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2010).

2.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Conforme mostrado nesse capítulo, o processo de MEUF é uma técnica de separação por membranas auxiliada por surfactantes. Essa técnica tem se tornado objeto de estudo nos últimos anos devido às crescentes demandas por tratamentos de água mais modernos, eficientes e que atendam as legislações ambientais cada vez mais exigentes. Foi visto que vários autores exploraram essa técnica abordando o tratamento de diferentes tipos de águas, sintéticas e reais, de fármacos à indústria petrolífera, com o intuito de reter compostos de diferentes classes. Foi mostrado que o processo de MEUF é influenciado por uma grande variedade de fatores, e é governado principalmente pela capacidade de um contaminante ser aprisionado em micelas de surfactante, e isso pode ocorrer em diferentes configurações de sistemas e membranas.

Na literatura disponível sobre surfactantes, incluindo as disponíveis sobre o processo de MEUF, a utilização do termo “micelar” ou “formação de micela” é amplamente difundida, mas na maior parte das vezes a utilização desses termos não

representa adequadamente o fenômeno envolvido, uma vez que micela é o termo empregado para descrever uma estrutura tridimensional de monômeros de surfactantes com formato perfeitamente esférico. E o formato esférico nem sempre pode ser identificado ou aferido, pois em uma solução real, diferentes concentrações de surfactante e/ou a presença de diferentes componentes em solução, causam variações geométricas nessas “estruturas de auto agregação”. Estruturas de auto agregação seria um termo abrangente para descrever todas as estruturas tridimensionais de surfactante, incluindo as com formato geométrico ainda não conhecido e as com formas geométricas conhecidas, já descritas na literatura ou aferida experimentalmente, como em formato de micela (esférica), germe, lipossoma, micela inversa, agregados lamelares, entre outros. Entretanto, apesar do termo mais adequado ser estruturas de auto agregação, esse trabalho seguirá adotando o termo “micela” para fins práticos e para convergir com a literatura disponível sobre o processo de MEUF.

Por se tratar de uma tecnologia relativamente nova em comparação com outras técnicas de separação, a maioria dos dados apresentados por outros estudos utiliza apenas efluentes sintéticos simples, sem a presença de outros componentes ou salinidade em seus experimentos, provavelmente devido às limitações na quantificação do contaminante no permeado. Seria valorizado industrialmente se mais estudos fossem realizados utilizando efluentes sintéticos complexos ou efluentes reais.

Nos dados citados, observou-se frequentemente a falta de detalhamento na metodologia. Um parâmetro importante e comumente esquecido é o fluxo de permeado. O fluxo de permeado é um dos parâmetros mais importantes na filtração por membrana. O dimensionamento do processo MEUF em escala piloto e industrial depende do fluxo de permeado a ser determinado. A retenção do surfactante é outro parâmetro crítico frequentemente omitido nos estudos citados. Uma vez que a massa de surfactante adicionada à solução é majoritariamente maior do que a do contaminante, é essencial reter o surfactante para evitar ou minimizar o tratamento posterior do fluxo de permeado. Um exemplo é adicionar 20 vezes mais surfactante do que contaminante (uma relação baixa, uma vez que relações de até 1000 vezes foram observadas), e se a retenção do surfactante for de aproximadamente 95%, o fluxo de permeado estaria com uma concentração de surfactante igual à concentração inicial do contaminante. Ou seja, após o processo de MEUF, houve apenas uma troca

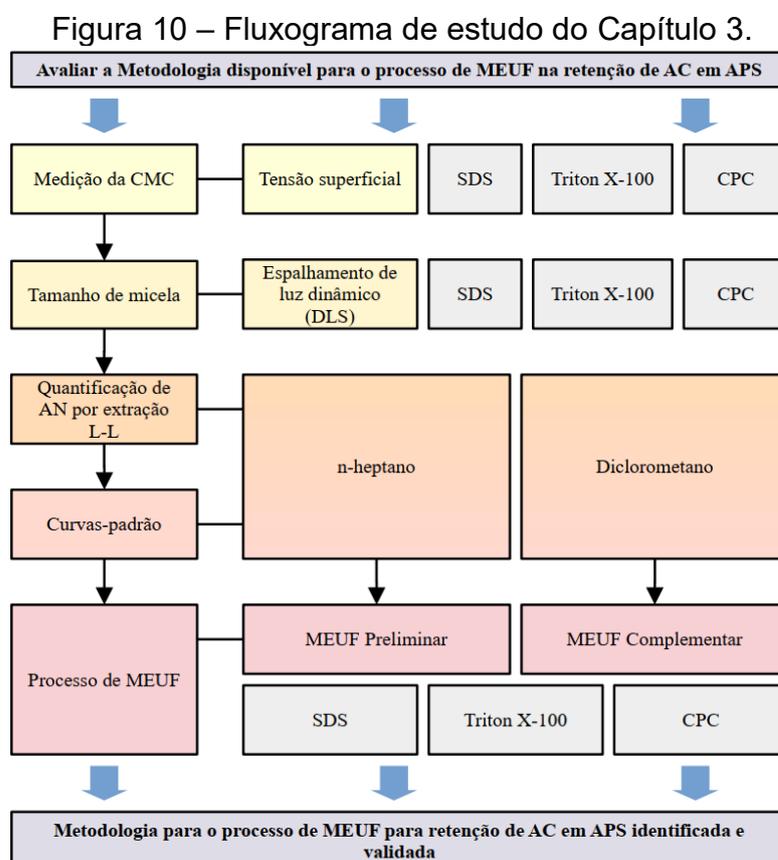
do contaminante, já que seria necessário um tratamento adicional do fluxo de permeado para remover o surfactante. Observou-se que o pH e a temperatura desempenham um papel importante na CMC e na retenção. No entanto, esses fatores estão frequentemente ausentes nos dados citados, assim como a PTM, o que não garante a reprodutibilidade desses estudos. Além disso, apenas alguns trabalhos apresentam uma estimativa dos custos, apesar da afirmação frequente de que o MEUF é um processo econômico em comparação com outros.

No que diz respeito à metodologia utilizada, há uma frequente confusão em relação à CMC real no processo. Uma vez que a CMC muda na presença de outros solutos, a CMC em um meio com qualquer contaminante é menor do que a CMC do surfactante em água pura. Portanto, abordar a concentração de surfactante em uma solução mista contendo tanto surfactante quanto contaminante com base na CMC em água é uma abordagem errônea. Como resultado, em alguns trabalhos é apontada uma retenção inesperada do contaminante mesmo abaixo da CMC em água. No entanto, a presença do contaminante provavelmente diminuiu a CMC para um valor abaixo da CMC em água. Em outras palavras, o surfactante, afinal de contas, poderia estar acima da CMC real.

É uma conclusão comum apontar que os melhores parâmetros do processo de MEUF são aqueles que resultaram na maior retenção de contaminantes. No entanto, do ponto de vista industrial, a escolha de valores de parâmetros para MEUF pode ser completamente diferente, principalmente utilizando baixa concentração de surfactante, baixas pressões e pH neutro por razões econômicas. Dependendo das características como temperatura e pH do efluente, são preferíveis membranas cerâmicas devido à sua alta resistência.

3 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PARA EMPREGO DO PROCESSO DE MEUF EM AP SINTÉTICA

Neste capítulo, a eficiência de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AC) pelo processo de MEUF será avaliada em escala de laboratório utilizando 3 surfactantes, SDS, CPC e Triton X-100, conforme o fluxograma apresentado na Figura 10. Para isso, a metodologia de quantificação de ácidos orgânicos por extração líquido-líquido será avaliada utilizando n-heptano e diclorometano como solventes extratores, também serão realizados ensaios experimentais a fim de obter a CMC dos surfactantes e verificar a formação de micelas. Na realização do processo preliminar, onde menores concentrações de surfactante são utilizadas, o n-heptano será utilizado como solvente extrator. Já nos testes complementares, onde maiores concentrações de surfactante são utilizadas, o diclorometano será aplicado como solvente extrator. Ao final do capítulo, a metodologia experimental mais adequada será definida, assim como um dos surfactantes será selecionado para a realização de estudos adicionais seguindo um planejamento experimental.



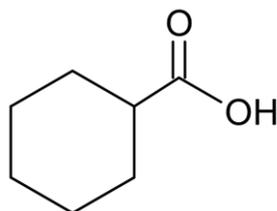
Fonte: Elaborado pela autora.

3.1 METODOLOGIA

3.1.1 Água produzida sintética de ácido ciclohexanocarboxílico (APS-C)

Todos os experimentos desse capítulo foram realizados utilizando como solução padrão uma matriz de Água Produzida Sintética de Ácido Ciclohexanocarboxílico (APS-C), preparada com 500 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico (AC) (98%, Sigma-Aldrich), 100 g/L de cloreto de sódio (> 99%, Synth) e 2 g/L de hidróxido de sódio (> 99%, Neon). Na Figura 11 é apresentada a estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico.

Figura 11 – Estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico.



Fonte: Wang *et al.* (2015).

O ácido ciclohexanocarboxílico foi o ácido naftênico inicialmente escolhido pelo presente grupo de trabalho por sua característica recalcitrante e relativa fácil solubilização em água. Diversos estudos na literatura adotam diferentes ácidos naftênicos com o intuito de simular uma AP em experimentos controlados, como a escolha de AN lineares por Deriszadeh, Harding e Husein (2009) ou AN cíclicos de hexano de apenas um anel por Yu, Lee e Ulrich (2019) ou ainda em misturas complexas contendo ácidos lineares, cíclicos, saturados, insaturados por Livera *et al.* (2018). O hidróxido de sódio foi adicionado para aumentar a solubilidade do AC em solução e 100 g/L cloreto de sódio foi adicionado para simular a salinidade encontrada em águas produzidas com alto teor de salinidade, conforme apresentado por Sardari *et al.* (2018), Cha e Seol (2013) e Fakharian, Ganji e Naderifar (2017).

3.1.2 Determinação da CMC dos surfactantes SDS, Triton X-100 e CPC

Foi medida a CMC de três diferentes surfactantes, um aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS, 95%, Neon), o catiônico cloreto de cetilpiridínio (CPC, > 98%, Anidrol) e o não iônico Triton X-100 (> 99%, Neon).

Foram preparadas soluções com concentrações crescentes desses surfactantes em dois meios, água ultrapura e em água produzida sintética (500 mg/L de AC com 100 g/L de NaCl), para leitura da tensão superficial por meio do método da gota pendente com o auxílio de um tensiômetro (250, Ramé-Hart Instruments), conforme apresentado na Tabela 8. As vidrarias utilizadas nessa metodologia foram previamente limpas com água régia (proporção de 1:3 de ácido nítrico e ácido clorídrico) de modo a evitar contaminação com detergentes. Uma curva de tensão superficial (eixo das ordenadas) em função da concentração de surfactante (eixo das abscissas) foi estabelecida. A CMC foi aferida na concentração na qual a tensão superficial estabilizou.

Tabela 8 – Concentração molar dos surfactantes adicionados nos meios água ultrapura e em APS-C com 500 mg/L de AC e 100 g/L de NaCl.

	SDS 95%		SDS 99%		CPC		Triton X-100	
	Água	AC+NaCl	Água	Água	AC+NaCl	Água	AC+NaCl	
	0	0	0	0	0	0	0	
Concentração molar adicionada na solução (mmol/L)	1,000	0,250	2,000	0,117	0,021	0,050	0,006	
	1,900	0,500	4,000	0,233	0,042	0,100	0,013	
	2,500	0,750	6,000	0,350	0,063	0,150	0,019	
	3,000	1,000	6,500	0,467	0,083	0,200	0,025	
	3,500	1,250	7,000	0,583	0,104	0,250	0,031	
	4,200	1,500	7,500	0,700	0,125	0,300	0,038	
	5,000	1,750	8,000	0,817	0,146	0,400	0,044	
	5,700	2,000	8,500	0,933	0,167	0,500	0,050	
	6,175	2,250	9,000	1,050	0,188	0,600	0,056	
	7,125	2,500	9,500	1,167	0,208	0,700	0,063	
	8,075	2,750	10,000	1,283	0,229	0,800	0,069	
	9,025	3,000	11,000	1,400	0,250	0,900	0,075	
	10,000	-	-	1,517	-	-	-	
	-	-	-	1,633	-	-	-	

Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.3 Avaliação do tamanho de micela para o SDS, Triton X-100 e CPC

Foram preparadas soluções em pH natural contendo dez vezes a CMC dos surfactantes CPC, SDS e TX100 em três diferentes matrizes, água destilada, solução de 500 mg/L de AC e em solução de APS-C, conforme mostrado na Tabela 9. As análises foram feitas em triplicata utilizando um nanosizer Malvern Zetasizer Nano ZS para a determinação do tamanho de micela, com o ângulo de espalhamento de luz de 173°.

Tabela 9 – Concentrações de surfactante adicionadas em diferentes meios para avaliação do tamanho de micela.

Surfactante	Meio Aquoso	Surfactante (mM)	
		Solução de 500 mg/L de AC	APS-C com 500 mg/L de AC e 100 g/L de NaCl
CPC	10,5	3,33	1,67
SDS	50	27,7	7,7
Triton X-100	3	1,25	0,38

Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.4 Quantificação de ácidos naftênicos por meio de extração líquido-líquido

A quantificação dos ácidos naftênicos foi realizada utilizando duas variações do método 5520 B (BAIRD; EATON; RICE, 2017), uma realizada utilizando n-heptano como solvente extrator, de acordo com Hendges *et al.* (2021) e outra utilizando diclorometano, de acordo com Venkataganesh (2012).

3.1.4.1 Determinação de ácidos naftênicos por extração L-L com n-heptano

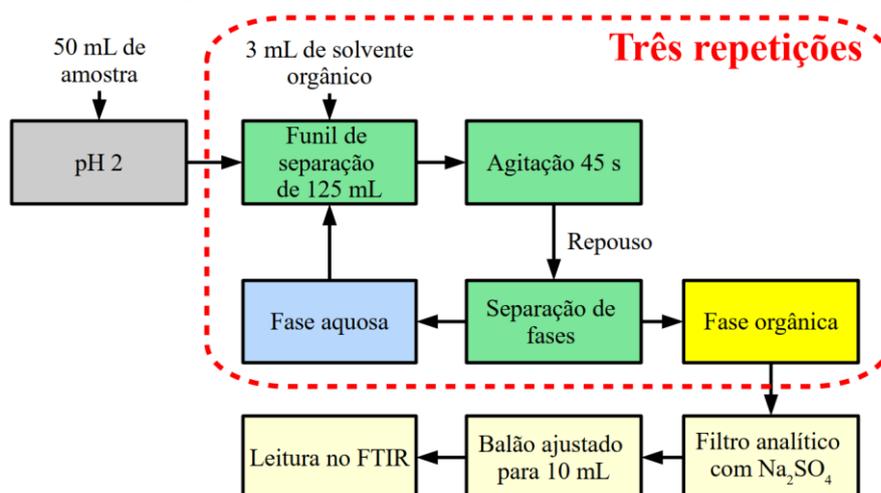
Foram realizadas extrações líquido-líquido das amostras de água produzida sintética antes e depois do processo de MEUF, assim como das amostras da curva de calibração (50 a 500 mg/L). Neste procedimento, realizou-se a extração de 50 mL de amostra com aproximadamente 10 mL de n-heptano. Inicialmente o valor de pH

das amostras foi ajustado para 2 por meio de ácido clorídrico e em seguida estas foram dispostas em funil de separação de 125 mL. No funil de separação contendo a amostra foi adicionado 3 mL de n-heptano, em seguida procedeu-se a agitação do frasco por 45 s, onde em intervalos de 15 s se abriu a tampa do funil para aliviar a pressão. Aguardou-se o tempo de repouso de 2 min para separação de fases, reservou-se a fase aquosa (mais densa) e recolheu-se a fase orgânica (menos densa) em balão volumétrico de 10 mL, passando por um filtro analítico com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remoção de umidade residual. Em seguida, repetiu-se mais duas vezes esse processo adicionando novas frações de n-heptano, de modo a ter no final, aproximadamente 9 mL de fase orgânica onde se completava para 10 mL.

As 4 frações de permeado dos experimentos de MEUF foram previamente homogeneizadas elevando-se o pH para 12 com auxílio de hidróxido de sódio para garantir a solubilização completa do composto naftênico antes de realizar o fracionamento em amostras de 50 mL.

As amostras extraídas foram quantificadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - Shimadzu modelo IRAffinity-1S) com 12 varreduras na frequência de 1600 a 1800 cm^{-1} , no modo de absorbância utilizando apodização de Happ-Genzel, com resolução de 4 cm^{-1} em uma cápsula selada com janela de ZnSe e espaçamento de 1 mm. Foi relacionado a intensidade do pico, à 1708 cm^{-1} , com a concentração de AC. A leitura do solvente puro foi utilizada como calibração do zero do equipamento. Um fluxograma da extração líquido-líquido é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma de extração líquido-líquido e quantificação de AN.



Fonte: Elaborado pela autora.

Devido à passagem de surfactante através da membrana, alguns passos adicionais foram avaliados de modo a minimizar a formação de espuma durante o processo de agitação na extração, conforme descrito abaixo.

3.1.4.1.1 Adição de cloreto de sódio

Duas amostras de 50 mL de APS-C foram preparadas com a adição de 0,835 mM de CPC e 0,38 mM de TX100. O pH das amostras foi ajustado para 2 com adição de HCl, e ambas foram extraídas em n-heptano. A fase aquosa foi disposta em funil de separação de 125 mL, adicionou-se 3 mL de n-heptano e agitou-se por 45 s, abrindo a tampa do funil a cada 15 s para aliviar a pressão. Após cada agitação, adicionou-se 0,5 g de NaCl por cima da mistura por meio da tampa do funil de separação e aguardou-se a separação de fases. A fase aquosa foi retirada e a orgânica reservada em outro recipiente. Repetiu-se a adição de 3 mL de n-heptano e a agitação por mais 2 vezes, adicionando 0,5 g de NaCl após cada agitação. A fase orgânica concentrada passou por filtro analítico com sulfato de sódio e ajuste de volume conforme a extração descrita no item 3.1.4.1.

3.1.4.1.2 Adição de sulfato de alumínio

Duas amostras de 50 mL de 500 mg/L de APS-C foram preparadas com a adição de 5 mM de CPC. O pH foi ajustado conforme extração descrita no item 3.1.4.1. A fase aquosa foi colocada em funil de separação de 125 mL, adicionou-se 3 mL de n-heptano, agitou-se conforme descrito no item 3.1.4.1. Após a separação de fases, retirou-se a fase aquosa e adicionou-se, por meio da tampa do funil, 0,5 g de sulfato de alumínio. Agitou-se novamente e deixou-se em repouso para separação de fases. O restante da água foi retirado e a fase orgânica reservada. Outras 2 adições de 3 mL de n-heptano e agitações foram realizadas, sem adição de sulfato de alumínio. O concentrado em fase orgânica foi filtrado conforme descrito no item 3.1.4.1.

3.1.4.1.3 Utilização de vácuo

Preparou-se amostras de 5 mM de CPC em 50 mL de solução com 500 mg/L de AN. Procedeu-se às extrações conforme descrito no item 3.1.4.1, porém, durante a separação de fases, aplicou-se vácuo por meio de bomba à vácuo até a completa eliminação da espuma formada.

3.1.4.2 Determinação de ácidos naftênicos por extração L-L com diclorometano

A determinação da concentração de ácido ciclohexanocarboxílico foi realizada por meio de nova metodologia de extração com diclorometano e leitura em FTIR. Analogamente à extração com n-heptano (item 3.1.4.1), uma amostra de 50 mL de APS-C em pH 2 foi adicionada em funil de separação de 125 mL. Adicionou-se 3 mL de diclorometano, e agitou-se por 45 s, abrindo o funil de extração a cada 15 s para aliviar a pressão. Após a agitação, deixou-se a amostra em repouso por 3 min para separação de fases, onde a fase orgânica, que é mais densa que a fase aquosa, concentra-se na parte inferior do funil de separação. A fase orgânica foi filtrada em filtro analítico contendo sulfato de sódio anidro, para a remoção da umidade residual, e reservada em um balão volumétrico de 10 mL. Repetiu-se a adição de diclorometano, agitação, repouso de 3 min e a coleta da fase orgânica por mais duas vezes e, por fim, completou-se o balão volumétrico com diclorometano.

As amostras extraídas foram quantificadas por FTIR com 12 varreduras na faixa de 1600 a 1800 cm^{-1} , no modo de absorbância utilizando apodização de Happ-Genzel, com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando uma cápsula selada com janela de ZnSe e espaçamento de 5 mm. Foi avaliada a intensidade do pico visível em torno de 1700 cm^{-1} e relacionado com a concentração padrão de AC. O solvente puro foi lido como o zero de calibração do equipamento.

3.1.5 Curvas-padrão de quantificação de AC em APS-C

Uma curva-padrão para cada solvente foi construída por meio da diluição de uma solução padrão de APS-C contendo 500 mg/L de AC para concentrações de 400, 300, 200, 100 e 50 mg/L. As amostras foram extraídas com n-heptano ou diclorometano e quantificadas por FTIR.

Adicionalmente, foram preparadas soluções com diferentes concentrações dos surfactantes SDS e Triton X-100 e ácido ciclohexanocarboxílico de modo a avaliar

a influência destes na extração com diclorometano. As amostras foram extraídas em duplicata e as concentrações foram de 100, 300 e 500 mg/L de AC. Para o Triton X-100 foi estudada a adição de 0,5, 5 e 40 vezes a CMC do surfactante, equivalendo às seguintes concentrações molares: 0,019 (12 mg/L), 0,19 (123 mg/L) e 1,52 mM (983 mg/L). Para o SDS foi estudada a adição de 0,5, 5, e 20 vezes a CMC do surfactante, equivalendo às seguintes concentrações molares: 0,375 (108 mg/L), 3,75 (1082 mg/L) e 15 mM (4328 mg/L).

3.1.6 Testes preliminares de ultrafiltração por melhoramento micelar

Os experimentos de MEUF foram conduzidos em uma célula de filtração encamisada, com capacidade de 370 mL, fluxo perpendicular em área de 22 cm² e agitação magnética de 50 rpm. A temperatura dos experimentos foi mantida constante por meio de um banho termostático anexado à célula de filtração. A pressão de filtração foi exercida por meio de gás nitrogênio pressurizado, e regulada manualmente no valor desejado.

A membrana utilizada nos experimentos foi de 10 kDa, hidrofílica, de polietersulfona (UP010), do fabricante Microdyn Nadir. Inicialmente, a membrana foi preparada deixando-a em repouso por 24 h em água destilada. Após isso, fez-se o condicionamento da membrana ao filtrar 100 mL de água destilada em pressão de 100 kPa acima da pressão a ser utilizada no experimento de ultrafiltração e na mesma temperatura a ser utilizada no processo.

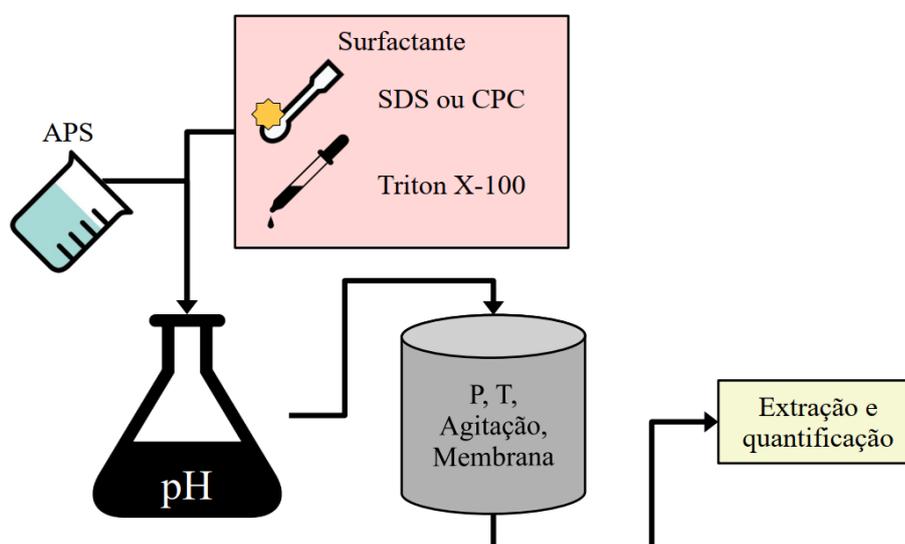
Foram realizados os processos de ultrafiltração por melhoramento micelar com os três surfactantes, SDS, CPC e Triton X-100. Os experimentos foram realizados com a adição de 240 mL das soluções de AP sintética com 2 vezes a CMC de cada surfactante, pH 8, pressão de 200 kPa e temperatura de operação de 25 °C, conforme apresentado na Tabela 10. Os ajustes de pH foram feitos com ácido clorídrico e solução de hidróxido de sódio. Os experimentos foram conduzidos até a coleta de 160 mL de permeado, coletados em frações de 40 mL e quantificados por FTIR após extração da fase aquosa em uma fase orgânica. Uma representação esquemática da metodologia é apresentada na Figura 13.

Tabela 10 – Parâmetros utilizados nos testes preliminares de MEUF.

Parâmetros	Triton X-100	SDS	CPC
CMC (mM) [mg/L]	2 (0,076) [49]	2 (1,5) [433]	2 (0,334) [120]
pH	8	8	8
T (°C)	25	25	25
P (kPa)	200	200	200
Agitação	50 rpm	50 rpm	50 rpm
Membrana	UP010	UP010	UP010
Condicionamento	24 h em água ultrapura		

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 13 – Representação esquemática experimental do processo de MEUF.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.7 Testes complementares de ultrafiltração por melhoramento micelar

Ensaio complementares utilizando APS-C (preparada conforme descrito no item 3.1.1) foram realizados para os três surfactantes: Triton X-100, SDS e CPC com o emprego de uma membrana hidrofílica UP010 de 10 kDa, onde foram avaliados o fluxo de permeado e a retenção de AC. A eficiência da utilização do Triton X-100 foi avaliada nas condições experimentais de 6 vezes a CMC, equivalente a 0,228 mM, pH 8, temperatura de 42 °C e 300 kPa, conforme apresentado na Tabela 11. A eficiência da utilização do SDS foi avaliada na concentração de 6 vezes a CMC, equivalente a 4,5 mM, pH 8 e 12, temperatura de 42 °C, pressão de operação de 300 kPa e sem agitação. A eficiência da utilização do CPC foi avaliada na concentração de 120 vezes a CMC, equivalente a 20 mM, pH 12, temperatura de

42 °C, pressão de filtração de 300 kPa e sem agitação. Além do mais, um ensaio adicional com uma membrana mais hidrofílica UH030 de 30 kDa foi realizado para o CPC. A concentração de AC foi determinada em FTIR após a extração da fase aquosa em diclorometano.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos testes complementares de MEUF.

Parâmetros	Triton X-100	SDS	CPC
CMC em (mM) [mg/L]	6 (0,228) [148]	6 (4,5) [1298]	120 (20) [7174]
pH	8	8 e 12	12
T (°C)	42	42	42
P (kPa)	300	300	300
Agitação	Sem agitação	Sem agitação	Sem agitação
Membrana	UP010	UP010	UP010 e UH030
Condicionamento	1 h em água ultrapura		

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.2.1 Avaliação da concentração micelar crítica do SDS, Triton X-100 e CPC em água e solução de APS-C

A metodologia para determinação da concentração micelar crítica por tensão superficial foi validada para cada surfactante em água destilada a 25 °C. A comparação entre os valores da literatura e os valores obtidos experimentalmente é apresentada na Tabela 12.

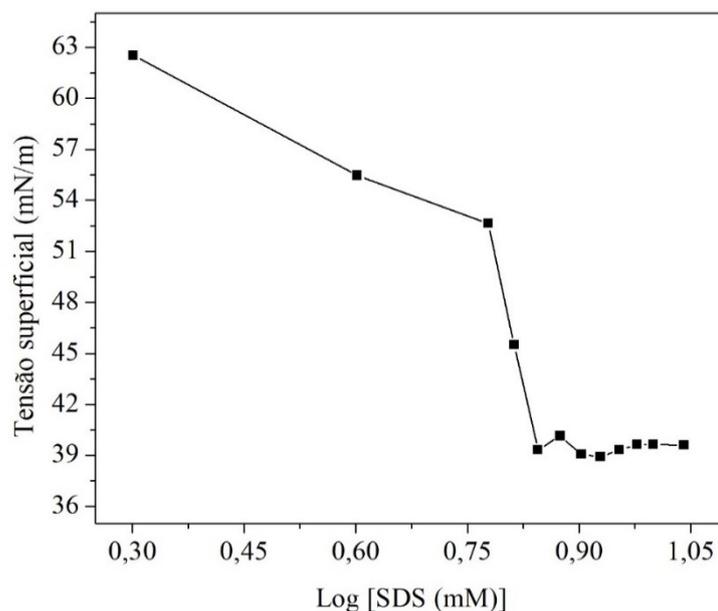
É possível observar que a CMC obtida experimentalmente para os surfactantes CPC e TX100 tem valores próximos da literatura; entretanto, a CMC para o SDS ficou fora do intervalo comumente encontrado na literatura. A fim de avaliar se a redução da CMC ocorreu devido à pureza do reagente utilizado (Neon, 95%), foi testado um reagente de maior pureza (Sigma Aldrich, 99%). Os resultados são apresentados na Figura 14.

Tabela 12 – Validação da metodologia por tensão superficial comparando os valores de CMC obtidos experimentalmente com os disponíveis na literatura.

Surfactante	CMC em água (mM)	Metodologia	Referência
CPC	1,05	Tensão superficial	Este trabalho
	0,826	Tensão superficial	(AZUM; RUB; ASIRI, 2016)
	0,90	Condutividade e tensão superficial	(MUKHIM; ISMAIL, 2012)
	0,96	Condutividade e tensão superficial	(ALI <i>et al.</i> , 2016)
	0,96-1,03	Tensão superficial e microcalorimetria	(CHATTERJEE <i>et al.</i> , 2001)
	0,9-1,0	Tensão superficial e condutividade	(SRIVASTAVA; ISMAIL, 2014)
	0,32	Tensão superficial	(DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2009)
SDS	5,00	Tensão superficial	Este trabalho (95% de pureza)
	7	Tensão superficial	(EL-AILA, 2009)
	8	Tensão superficial	(SINGH; ISMAIL, 2012)
	8	Condutividade e tensão superficial	(ALAM; RAGUPATHY; MANDAL, 2016)
	7,7	Tensão superficial e microcalorimetria	(CHATTERJEE <i>et al.</i> , 2001)
	8,17-7,78	Condutividade e microcalorimetria	(NASKAR; DEY; MOULIK, 2013)
	7,8	Tensão superficial	(CHAUHAN, SUVARCHA <i>et al.</i> , 2014)
	8,2	Espectroscopia de impedância elétrica	(GHASEMI <i>et al.</i> , 2014)
8,37	Tensão superficial	(RAMIREZ; COLLINS, 2018)	
TX100	0,30	Tensão superficial	Este trabalho
	0,29	Tensão superficial	(ZHANG, S. <i>et al.</i> , 2010)
	0,24	Tensão superficial	(MACISAAC <i>et al.</i> , 2004)
	0,29	Tensão superficial	(GARCÍA-BLANCO <i>et al.</i> , 2009)
	0,27	Tensão superficial	(EL-AILA, 2009)
	0,25	Tensão superficial	(DAS, J.; ISMAIL, 2009)
	0,3125	Tensão superficial	(ALAM; SIDDIQ; MANDAL, 2015)
	0,2	Condutividade	(PAUL <i>et al.</i> , 2013)
	0,25	Espectrofluorometria	(SUN <i>et al.</i> , 2013)
	0,28	Tensão superficial	(RAMIREZ; COLLINS, 2018)

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14 – Aferição da CMC do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) com 99% m/m de pureza por meio da medida da tensão superficial.



Fonte: Elaborado pela autora.

O valor da CMC para o SDS de maior pureza foi 7,0 mM, estando de acordo com o encontrado na literatura. Desta forma, a redução da CMC também pode estar associada ao grau de pureza do reagente. Holmberg *et al.* (2003) reportaram menor tensão superficial na presença de impurezas, o que demonstra que estas impurezas competem com os monômeros de surfactante na interface livre. Como resultado, as impurezas levam à saturação interfacial em uma concentração menor de surfactante, diminuindo desta forma a concentração micelar crítica.

Para o CPC, na curva de tensão superficial para APS-C, o valor de CMC diminuiu de 1,05 para a água ultrapura para 0,17 mM, como é apresentado na Tabela 13 e Figura 15, ou seja, um percentual de redução de 83,8% quando comparado ao valor obtido com água ultrapura.

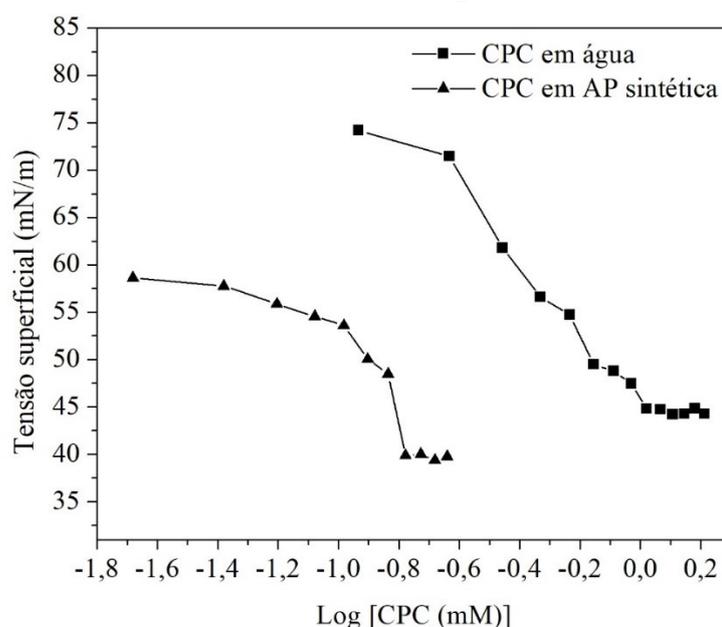
Tabela 13 – CMC dos surfactantes avaliados em diferentes meios.

Surfactante	CMC em mM [mg/L]		Redução da CMC (%)
	Água	APS-C	
CPC	1,05 [375]	0,17 [60]	83,8
SDS	5,00 [1442]	0,75 [216]	85,0
Triton X-100	0,30 [194]	0,038 [25]	87,3

Fonte: Elaborado pela autora.

Deriszadeh, Harding e Husein (2009) reportaram que a diminuição da CMC está associada à natureza anfifílica dos ácidos naftênicos, que são levados à interface ar-água saturando a mesma a uma concentração menor de surfactante. Além disso, os autores também indicaram que a CMC diminui com o aumento do número de carbonos de um ácido naftênico, levando à conclusão de que quanto maior a cadeia, a saturação da interface ocorre a uma menor concentração de surfactante, diminuindo a CMC. Além do mais, em sistemas micelares, a adição de sal reduz a repulsão na região da “cabeça” (região polar) do surfactante, o que aumenta a estabilidade das micelas e induz a redução da CMC.

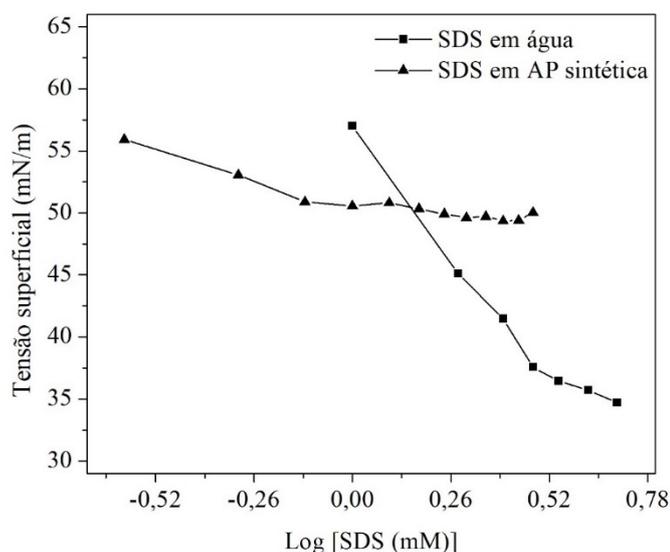
Figura 15 – Aferição da tensão superficial para identificação da CMC do surfactante CPC em água ultrapura (1,05 mM, 375 mg/L) e em água produzida sintética (0,17 mM, 60 mg/L).



Fonte: Elaborado pela autora.

Para o SDS, o valor da CMC diminuiu de 5 mM em água ultrapura para 0,75 mM em AP sintética, com um percentual de redução de 85%, conforme é apresentado na curva de tensão superficial na Figura 16.

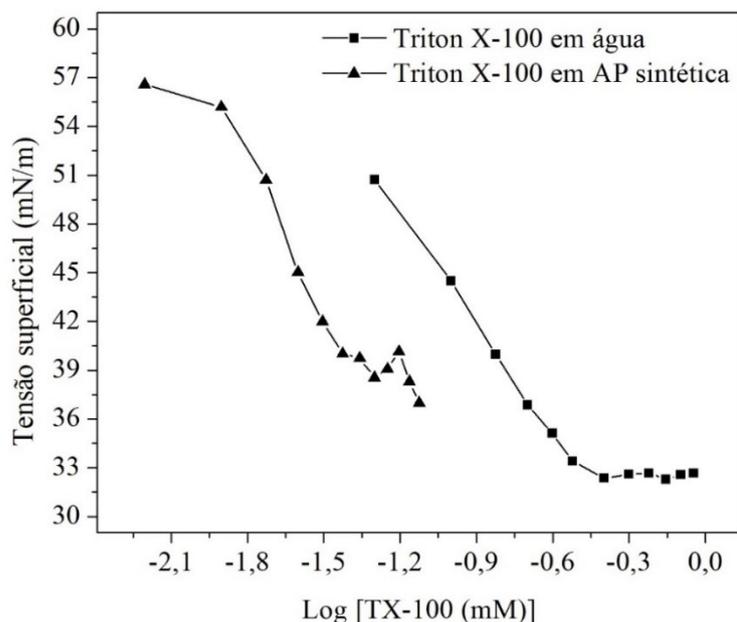
Figura 16 – Concentração micelar crítica do surfactante SDS aferido por meio de medida da tensão superficial em água ultrapura (5 mM, 1442 mg/L) e em água produzida sintética (0,75 mM, 216 mg/L).



Fonte: Elaborado pela autora.

Para o TX100, a CMC foi reduzida de 0,3 mM em água ultrapura para 0,038 mM em água produzida sintética, tendo um percentual de redução de 87%. A CMC foi aferida na concentração na qual a tensão superficial alterou a inclinação da reta, e é apresentada na Figura 17.

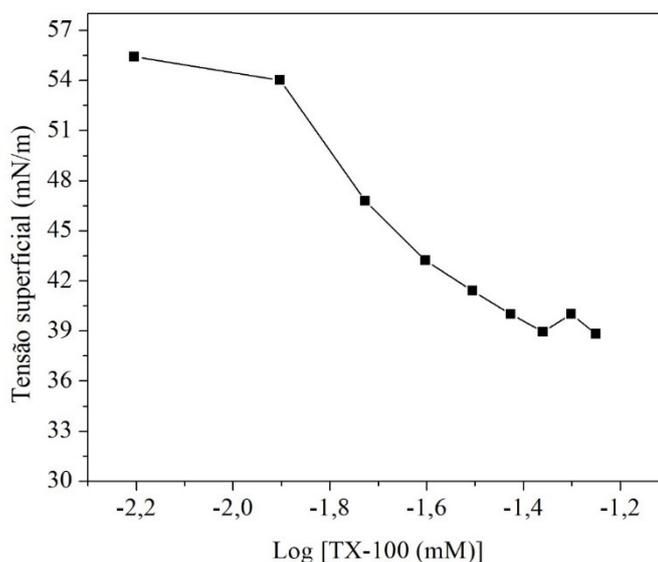
Figura 17 – Concentração micelar crítica do surfactante TX100 aferido por meio da medida da tensão superficial na presença de água ultrapura (0,3 mM, 194 mg/L) e em água produzida sintética (0,038 mM, 25 mg/L).



Fonte: Elaborado pela autora.

Uma análise de CMC foi realizada adicionalmente com o Triton X-100 na mesma metodologia empregada anteriormente, com o intuito de avaliar a influência do sal na CMC. Logo, uma solução de 100 g/L de cloreto de sódio foi preparada em diferentes concentrações desse surfactante e suas tensões superficiais medidas, que são apresentadas na Figura 18.

Figura 18 – Concentração micelar crítica do Triton X-100 em solução de 100 g/L de NaCl.



Fonte: Elaborado pela autora.

A CMC medida em solução salina de Triton X-100 foi de 0,031 mM e em AP sintética foi de 0,038 mM. Esses valores muito próximos indicam maior influência do sal na formação de micelas do Triton X-100 do que a presença do AN.

Foi possível observar que para todos os surfactantes, o valor obtido da CMC em água produzida sintética foi menor que a CMC original dos surfactantes em água ultrapura. A importância de calcular a CMC para esse meio (presença de ácido ciclohexanocarboxílico e sal) está em demonstrar que é possível utilizar uma dosagem de surfactante significativamente menor (cerca de pelo menos 84% menos surfactante) do que seria necessário em sistemas com água ultrapura, diminuindo, também, a fração de monômeros de surfactante que permeiam as membranas de ultrafiltração.

3.2.2 Distribuição do tamanho de micela dos surfactantes SDS, Triton X-100 e CPC em pH natural

Na Tabela 14 são apresentadas as medidas de tamanho de micela obtidas com o nanosizer. A solução contendo 10 vezes a CMC do CPC em água ultrapura apresenta micela de tamanho médio de 1,1 nm com desvio padrão de 0,7 nm. Este valor é muito próximo dos reportados na literatura: 0,9 nm por Deriszadeh, Harding e Husein (2008), 1,0 nm por Deriszadeh, Harding e Husein (2009) e 1,0 por Deriszadeh, Husein e Harding (2010). Quando o tamanho de micela foi avaliado em solução de 500 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico, o tamanho de micela aumentou para 4 ± 1 nm, o que pode indicar o aprisionamento desse ácido naftênico dentro da micela do surfactante, conforme também observado por Deriszadeh; Harding; Husein (2009) em ácidos naftênicos de cadeias lineares.

Tabela 14 – Tamanho médio de micela para os surfactantes avaliados em pH natural.

Surfactante em 10 CMC	Diâmetro de micela (nm) em:		
	Água	Solução de AC	Solução de APS-C
CPC	$1,1 \pm 0,7$	4 ± 1	-
SDS	$1,6 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,8$	-
Triton X-100	7 ± 3	7 ± 3	19 ± 8

Fonte: Elaborado pela autora.

Uma vez que o pKa do AC está em torno de 4,9, conforme Perrin, Dempsey e Serjeant (1981), e a solução contendo 500 mg/L de AC apresenta um pH em torno de 3, a maior parte do AC presente em solução está protonado e, portanto, interage menos com a água e conseqüentemente será atraído para o interior apolar da micela de surfactante, resultando no aumento do tamanho da micela.

Para o CPC em APS-C, não foram identificadas micelas em pH natural, conforme é apresentado na Figura B1 (ver Apêndice B). Isso pode estar relacionado ao pH da amostra, de aproximadamente 3, ou seja, é possível que em outros pHs a micela de CPC seja detectada. Ou ainda, isso pode estar relacionado a limitações na detecção do equipamento pelo fato da solução de AP sintética com CPC se tornar opaca.

As medidas de tamanho de micela de 10 vezes a CMC do SDS em água (50 mM) apresentaram tamanho médio de 1,6 nm com desvio padrão de 0,9 nm, conforme apresentado na Tabela 14. Esse tamanho de micela está de acordo com o reportado por Tanhaei *et al.* (2014), por volta de 1,5 nm para 60 mM de surfactante, onde foi apresentado que o tamanho de micela de SDS diminui com o aumento da concentração de surfactante, de 3 nm com 12 mM a 1,3 nm com 120 mM. Naskar, Dey e Moulik (2013), obtiveram um diâmetro de micela de SDS de 1,86 nm com 25 mM de SDS. Porém, Chamieh *et al.* (2015) reportaram um tamanho de micela de SDS de 4,32 nm para 100 mM de SDS, Sarkar, DasGupta e De (2009) de 3,83 nm e Ramirez e Collins (2018) de 3,61 nm para 14 mM de SDS. As diferenças de tamanho de micelas encontradas nos trabalhos avaliados podem estar relacionadas com o grau de pureza do reagente, assim como o tipo de técnica utilizada na avaliação do tamanho das micelas, podendo ser por meio da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) ou análise de dispersão de Taylor (TDA).

Em solução contendo 500 mg/L de AC, o tamanho da micela de SDS aumentou para 2,5 nm com desvio padrão de 0,8 nm, conforme mostrado na Figura B2 (ver Apêndice B). Por fim, não foi detectada a presença de micelas na solução de AP sintética em pH natural, que mais uma vez, pode ter relação com a opacidade da solução prejudicar a leitura do equipamento ou pelo fato do pH natural da amostra, de aproximadamente 3, não favorecer a formação de micelas.

Para o Triton X-100, por sua vez, a micela em água ultrapura apresentou um diâmetro de 7 nm com desvio padrão de 3 nm. Ramires e Collins (2018) encontraram tamanho de 7,62 nm por meio da técnica de DLS. Hasko Paradies (1980) encontrou tamanho de micela de 5,57 nm para 30 °C com a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Diferenças nas técnicas empregadas pelos autores para avaliar o tamanho de micela podem ser a causa da variação no tamanho da micela.

Em solução de 500 mg/L de AC, o tamanho de micela de Triton X-100 diminuiu para 7 nm com desvio padrão de 3 nm. No entanto, em APS-C foi identificada formação de micela com tamanho de 19 nm, com desvio padrão de 8 nm, que é comparável com os dados apresentados por Dharaiya e Bahadur (2012), que obtiveram tamanho de micela de 10,6 nm e que aumentou para 12,6, 29,4 e 51,6 nm com a adição de 50 mM de quinol, fenol e p-cresol, respectivamente. Na Figura B3 (ver Apêndice B) é apresentada a distribuição dos tamanhos de micela obtidas para o Triton X-100. Como o Triton X-100 é um surfactante líquido, a solução de APS-C não

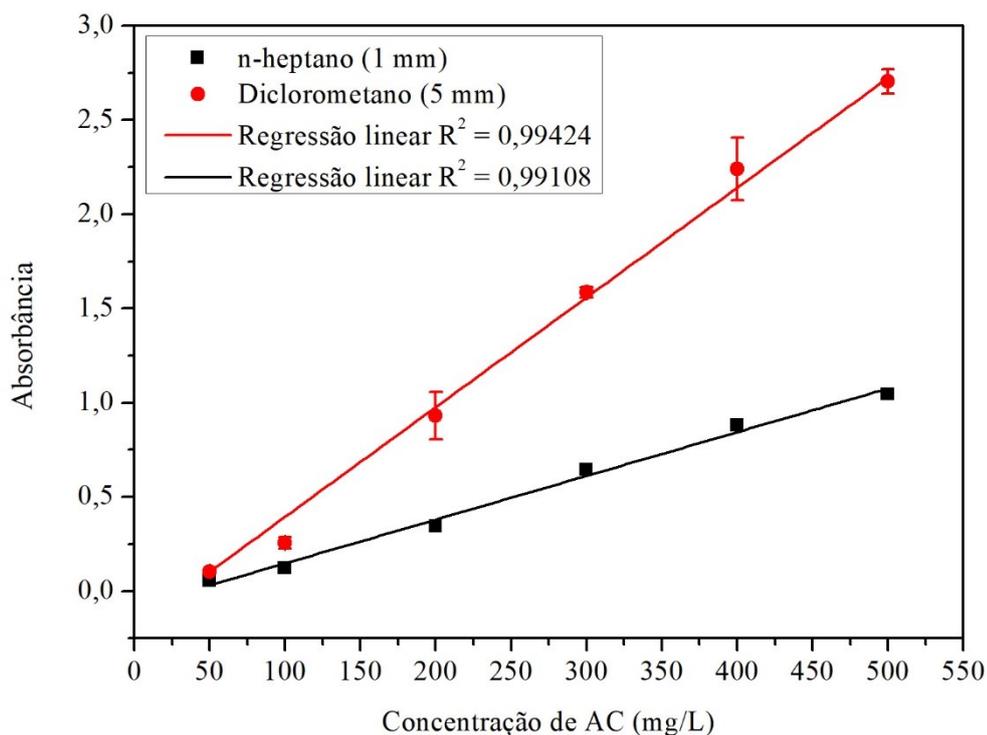
ficou opaca com a adição desse surfactante, permitindo uma leitura eficiente no DLS e a identificação de micelas nessa solução. Também, como o Triton X-100 é um surfactante não iônico, a quantidade de NaCl presente em solução pode não ter influenciado na formação micelar. Entretanto, apesar do tamanho da micela ter aumentado significativamente, também não se pode afirmar que o AC foi aprisionado dentro da micela, uma vez que a superfície externa da micela de Triton X-100 é composta de ligações hidroxila (-OH) que podem interagir por meio de ligações de hidrogênio com o grupo carboxílico (-COOH), e, portanto, a micela aumentaria de tamanho por agir como uma espécie de adsorvente (CHEN *et al.*, 2020; DHARAIYA; BAHADUR, 2012).

Apesar de não ter sido identificado a formação de micelas de CPC e SDS em pH natural de solução para de APS-C,   possível que exista a formação de micelas em outros valores de pH, uma vez que a formação de micelas é fortemente influenciada pelo pH devido a protonação e desprotonação dos ácidos e a influência dos contra- ions em solução. Por fim, a medida do tamanho de micela permite obter as informações como: a própria formação da micela; o incremento de tamanho de micela em solução com contaminante quando comparado em água; dimensionamento da massa molecular de corte da membrana; e, pode indicar se a retenção de um composto está ligada a outros fen menos, como polarização por concentração, por exemplo.

3.2.3 Avaliação de solventes orgânicos no processo de extração líquido-líquido de AC

Com o intuito de quantificar via FTIR a concentração de ácido ciclohexanocarboxílico que migra para a fase orgânica, a leitura é avaliada na frequência de 1600 a 1800 cm^{-1} devido à forte presenç a do grupo funcional C=O que é detectada nessa faixa (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). O espectro gerado para ambos os solventes é diferente em função das características do solvente, da alteração de metodologia de cada solvente e do tamanho do caminho óptico de cada célula. A curva padrão realizada para ambos os solventes que foi utilizada para avaliar a retenção de AC da APS-C é apresentada na Figura 19.

Figura 19 – Curvas padrões de AC dos solventes n-heptano e diclorometano.

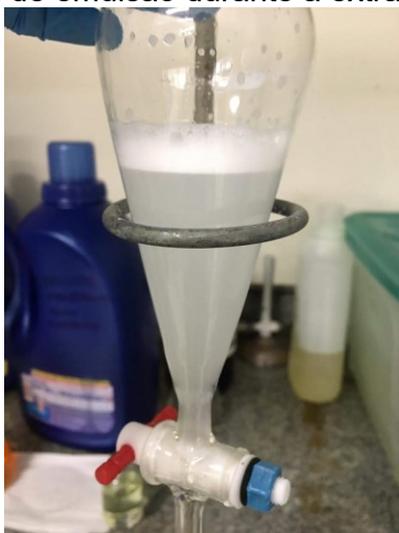


Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.3.1 Quantificação de AC utilizando n-heptano no processo de extração

A utilização do n-heptano como solvente orgânico para as extrações líquido-líquido permite a utilização de uma célula de ZnSe com espaçamento de 1 mm que resulta num pico de absorvância evidente conforme apresentado na Figura C1 (ver Apêndice C), entretanto, apresenta limitações na quantificação de AC quando se fez uso de maiores concentrações de surfactante, uma vez que durante o processo de agitação na extração, houve formação de emulsão entre a fase aquosa e orgânica, como é mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Presença de emulsão durante a extração em fase orgânica.



Fonte: Arquivo da autora.

Alguns ensaios de extração em diferentes condições foram realizados de modo a tentar minimizar e/ou desestabilizar a emulsão formada durante a agitação do permeado com a fase orgânica. Na Tabela 15 são apresentados os resultados de perda média de ácido ciclohexanocarboxílico obtidos durante as diferentes extrações.

Tabela 15 – Perda média de AC em diferentes extrações.

Extração	Surfactante (CMC) [mg/L]	Perda Média (%)	Desvio Padrão (%)
CPC + NaCl	5 [299]	51	11
Triton X-100 + NaCl	10 [246]	53	8
CPC + Sulfato de Alumínio	36,5 [2182]	71	2
CPC + Vácuo	36,5 [2182]	62	10

Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se que pelo menos metade da concentração de AC é perdida durante as extrações. De forma geral, a adição de sal na extração não diminuiu significativamente a espuma, e a emulsão gerada na agitação do funil de separação, concentrada de AN, foi levada ao filtro analítico com sulfato de sódio anidro. Por sua vez, a adição de sulfato de alumínio visivelmente diminuiu a emulsão da amostra, e resultou em amostras mais reprodutíveis, porém, apresentou maior perda de AC na extração. Finalmente, a utilização de vácuo desestabilizou completamente a emulsão, entretanto, facilitou o escape do solvente através da mangueira de sucção,

umentando a perda de AC durante a extração. É comum a utilização de solventes orgânicos como n-heptano ou n-hexano para medir a concentração de ácidos naftênicos, como nos trabalhos de Klemz *et al.* (2020) e Hendges *et al.* (2021), entretanto, em nenhum dos trabalhos avaliados existe surfactante em solução. Em estudo realizado utilizando vários solventes para a extração de ácidos naftênicos, foi mostrado que o éter etílico e diclorometano apresentam melhores índices de extração de ANs em relação à outros solventes avaliados (HUANG, R. *et al.*, 2016). Portanto, devido à alta perda do AN devido a formação de grande quantidade de espuma durante a extração com n-heptano em soluções contendo surfactante, seu uso foi descontinuado.

3.2.3.2 Quantificação de AC utilizando diclorometano no processo de extração

Em análises iniciais, o emprego do diclorometano como solvente extrator resultou em menores níveis de absorvância ao fazer o emprego da mesma célula de leitura com espaçamento de 1 mm utilizada com o solvente n-heptano. Devido a isso, optou-se por utilizar uma célula de ZnSe com espaçamento de 5 mm, permitindo atingir níveis de absorvância mais confiáveis. De mesmo modo, na extração com diclorometano o pico característico de ácido orgânico que era identificado em torno de 1702 cm^{-1} para o n-heptano, agora é dividido em dois picos, e não são proporcionais, conforme apresentado na Figura C1 (ver Apêndice C).

No espectro no infravermelho, o estiramento C=O de monômeros de ácidos carboxílicos são absorvidos e identificados em torno de 1760 cm^{-1} , enquanto o estiramento de dímeros de ácidos carboxílicos são encontrados entre 1706 a 1720 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Portanto, com o intuito de garantir melhores interpretações dos espectros no FTIR, a leitura da intensidade do pico em 1702 cm^{-1} não seria suficiente, e uma nova abordagem será definida no próximo capítulo considerando o cálculo da área de ambos os picos encontrados para o espectro com o diclorometano como solvente.

Devido à maior densidade do diclorometano, durante a agitação no funil de separação, a fase orgânica permanece na parte inferior do funil, não sendo impactada pela formação de espuma na interface entre a solução aquosa e o ar. O emprego do diclorometano na extração líquido-líquido para a quantificação de ácidos naftênicos utilizando o FTIR foi pouco utilizado na literatura, sendo descrito apenas por

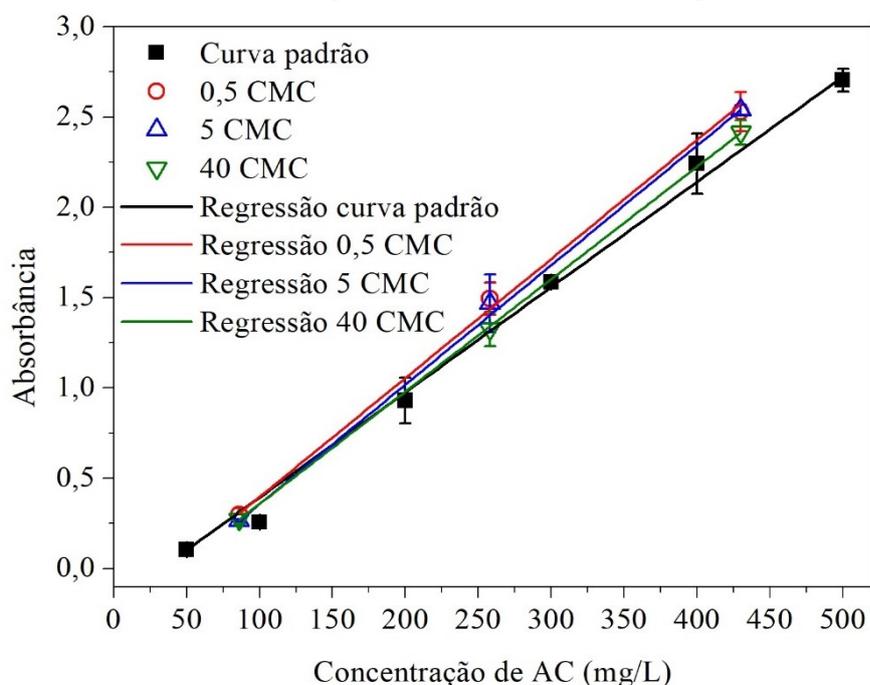
Venkataganesh *et al.* (2012), que utilizaram uma concentração máxima de NaCl de 5,8 g/L.

Neste trabalho, o emprego do diclorometano como solvente extrator para quantificação em FTIR se mostrou como melhor alternativa em relação ao n-heptano, uma vez que por apresentar maior densidade que a solução aquosa filtrada, permite que a separação de fases ocorra muito mais facilmente e com menor interferência da espuma formada.

3.2.3.2.1 Influência dos surfactantes na extração de AC

A adição de 40 vezes a CMC do Triton X-100 (0,98 g/L) na solução de água produzida sintética não alterou expressivamente a curva padrão, como mostrado na Figura 21. A extração com Triton X-100 apresentou rápida separação de fases (menos de 2 min), bem evidente e com pouca formação de espuma. Portanto, para as concentrações de AC e TX100 a serem utilizadas nesse trabalho, nenhum fator de correção foi adicionado aos resultados do Triton X-100.

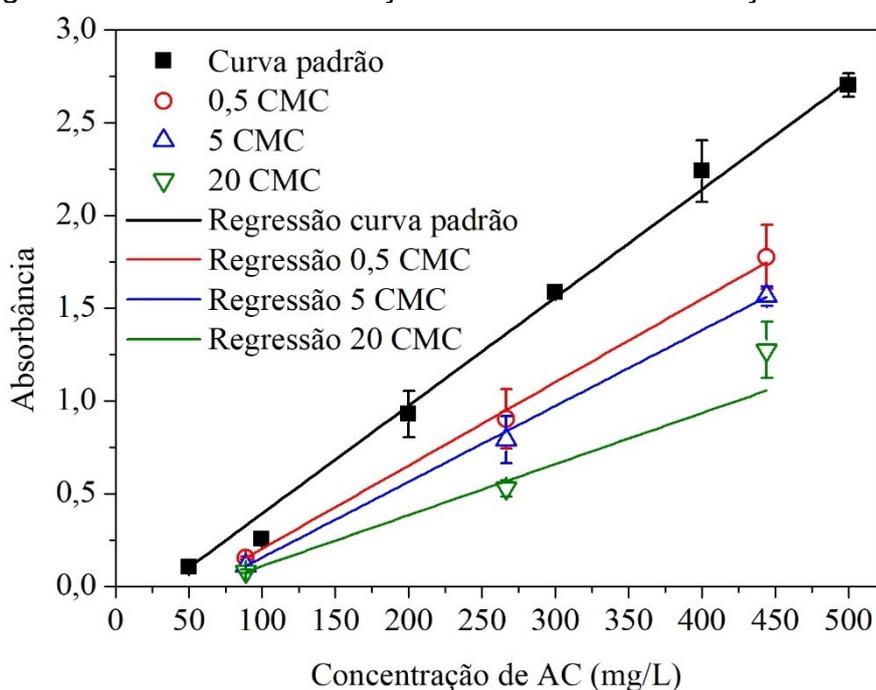
Figura 21 – Curva de calibração com influência da adição de Triton X-100.



Fonte: Elaborado pela autora.

A adição de 20 vezes a CMC do SDS (4,33 g/L) em AP sintética, por outro lado, foi mais complexa, não solubilizando facilmente e restando pequenas frações suspensas de surfactante na solução que demoraram a homogeneizar. A extração das amostras na presença de SDS apresentou grande formação de espuma e separação de fases menos evidente. A inclinação da curva padrão foi bastante afetada, onde a curva com adição de 20 vezes a CMC apresentou seu coeficiente angular da reta menor que a metade em relação ao coeficiente angular da curva padrão, conforme apresentado na Figura 22. Ficou evidente que a concentração de surfactante é um fator importante na quantificação de AN, nesse caso, prejudicando a quantificação das amostras. Essa característica pode estar relacionada ao fato de as moléculas de ácidos ficarem presas nas micelas de surfactante dificultando a migração do ácido para a fase orgânica. Quando o processo de MEUF é realizado com metais, metodologias para a dissociação da micela da fração de retido para recuperação dos metais já são empregadas, no qual geralmente o meio é acidificado, substituindo o metal por íons H^+ , conforme descrito por Tortora *et al.* (2018) e Huang *et al.* (2017).

Figura 22 – Curva de calibração com influência da adição de SDS.



Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar da grande variação no coeficiente angular da reta quando em contato com frações do surfactante SDS, de cerca 23% menor quando em 0,5 vezes a CMC à cerca de 53% quando em 20 vezes a CMC, ao se observar o permeado do processo de ultrafiltração notou-se ausência de turbidez, diferentemente do visto quando foi utilizada a concentração de SDS de 0,5 vezes a CMC. Com isso, optou-se por não utilizar nenhum fator de correção nas extrações da fração de permeado dos experimentos com adição de SDS.

3.2.4 Avaliação da metodologia de ultrafiltração por melhoramento micelar para retenção de AC em APS-C

3.2.4.1 Avaliação preliminar do processo de MEUF

A ultrafiltração por melhoramento micelar com 2 vezes a concentração micelar crítica dos surfactantes apresentou formação de espuma no permeado, evidenciando a passagem de surfactante. Porém, a utilização de extração convencional com n-heptano para quantificação de AC foi ainda assim conduzido.

Os resultados de ultrafiltração por melhoramento micelar com o emprego do CPC apresentaram baixa eficiência de retenção de AC (5%), valor muito próximo aos erros analíticos, podendo afirmar que praticamente não houve retenção de AC. Em contraste, retenções de 36% e 30% foram obtidas fazendo-se o emprego de SDS e TX100, respectivamente. Entretanto, devido à formação de espuma durante a extração com n-heptano, é possível que parte do ácido ciclohexanocarboxílico não tenha migrado para a fase orgânica, ficando na emulsão formada. Isso contribuiria para que um valor falso de retenção fosse calculado. Ainda, não foi observada a formação de micela para o SDS e CPC em AP sintética em pH natural da solução (aproximadamente pH 3), mas como as filtrações ocorreram em pH 8, isso pode ter favorecido a formação das micelas, o que poderia justificar os valores observados para a filtração utilizando SDS. Venkataganesh *et al.* (2012), que trabalharam com SDS para remoção de ácidos naftênicos de cadeias lineares, observaram uma queda na retenção de 97% para 94% quando adicionado até 5,8 g/L de NaCl e em pH 3, sugerindo que a eficiência de retenção do MEUF é prejudicada com o aumento da salinidade, uma vez que o estudo mencionado não utilizou matriz salina. Não foram

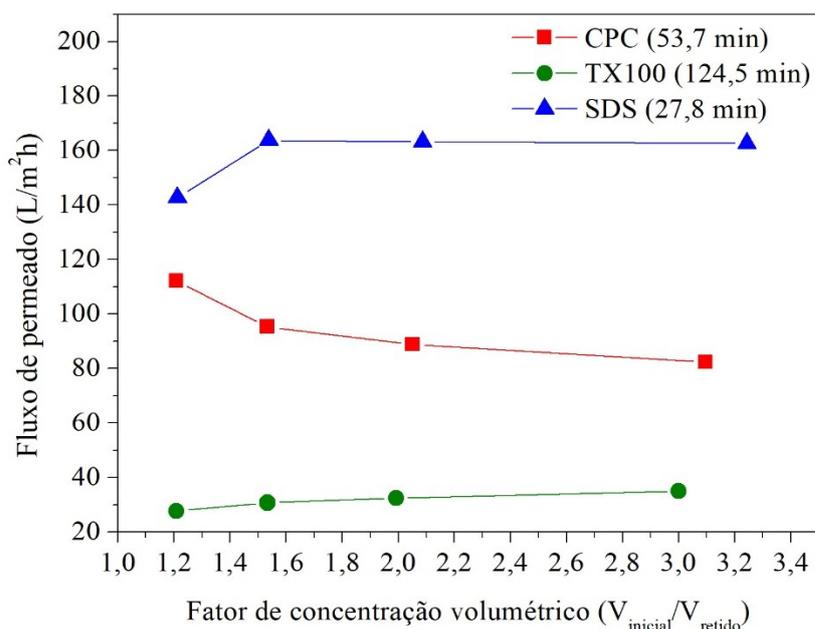
encontrados trabalhos recentes fazendo o uso do Triton X-100 para retenção de compostos orgânicos para comparação.

Sobre o condicionamento da membrana, no qual consistiu em manter a membrana submersa em água ultrapura por 24 h, mostrou-se um processo pouco prático e limitante, sendo alterado para 1 h nas filtrações complementares apresentadas no próximo tópico, que ainda assim garantiu que estivessem molhadas.

Em relação ao fluxo de permeado, apresentado na Figura 23, a filtração com CPC teve um tempo total de filtração de 53,7 minutos e apresentou decaimento do fluxo de permeado, de 112 para 67 L/m²h, mantendo média de 82 L/m²h. Fazendo o uso de SDS, em contrapartida, o fluxo no decorrer do processo oscilou (média de 162,7 L/m²h), mas apresentou o menor tempo de filtração entre os surfactantes avaliados, de 27,8 minutos. Venkataganesh *et al.* (2012) também utilizaram membrana de 10 kDa, com filtração tangencial e PTM de 414 kPa e observaram pequena redução do fluxo de permeado quando na presença de cloreto de sódio, de 8,78 L/m²h em processo sem adição de sal para 7,34 L/m²h com a adição de 5,8 g/L de NaCl.

O processo com TX100 foi o mais demorado (mais de 2 horas), porém, o fluxo de permeado aumentou com o tempo, indo de 27,7 para 45,5 L/m²h, mantendo uma média de 35 L/m²h.

Figura 23 – Fluxo de permeado obtido durante os ensaios de ultrafiltração preliminar utilizando diferentes surfactantes em AP sintética.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em configuração muito similar ao presente estudo utilizando Triton X-100, Acero *et al.* (2017) não encontraram variação no fluxo de permeado quando esse surfactante foi utilizado. É possível afirmar que o menor fluxo de permeado encontrado com o emprego Triton X-100 pode estar relacionado à natureza hidrofóbica desse surfactante em relação à membrana hidrofílica utilizada.

Por fim, os diferentes tempos de filtração obtidos para os diferentes surfactantes empregados pode estar relacionado a diversos fatores, como a interação do surfactante com a superfície da membrana, a polarização por concentração e até as próprias características dos surfactantes, uma vez que quanto maior foi a massa molecular do surfactante, maior foi o tempo de operação.

3.2.4.2 Ultrafiltração por melhoramento micelar complementar com adição de TX100

O processo de MEUF complementar utilizando o Triton X-100 visou observar a retenção de AC por meio de um planejamento experimental teórico onde o pH 8 e a temperatura de 42 °C seriam o ponto central. Os resultados desse teste complementar são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Condições operacionais e resultados para a ultrafiltração com Triton X-100.

Condições operacionais	
Concentração de surfactante (CMC)	6×
Concentração de surfactante (mM)	0,228
Concentração de surfactante mg/L)	148
pH	8
Temperatura (°C)	42
Pressão (kPa)	300
Resultado	
Fluxo (L/m ² h)	32,3
Retenção (%)	0

Fonte: Elaborado pela autora.

Uma vez que a quantificação desses resultados foi obtida por meio de extração líquido-líquido com diclorometano, pode-se afirmar que não houve perda significativa de AC devido à formação de espuma no momento da extração, portanto,

esse resultado representa mais precisamente o desempenho do emprego do Triton X-100 como surfactante no processo de MEUF para as condições avaliadas. Com isso, conforme visto na sessão anterior, devido ao menor volume de permeado em relação aos outros surfactantes e a não retenção de AC na temperatura de 42 °C e pH 8, o uso do Triton X-100 foi descontinuado.

3.2.4.3 Ultrafiltração por melhoramento micelar complementar com adição de SDS

Os experimentos de ultrafiltração realizados com SDS como surfactante apresentaram remoções de até 31% quando utilizando 6 vezes a CMC (4,5 mM, 1298 mg/L), pH 12 e temperatura de 42 °C. Em pH 8, para as mesmas condições experimentais, houve retenção de 19%, conforme é apresentado na Tabela 17. Os resultados, quantificados com o diclorometano como solvente, indicaram que houve uma pequena melhora na retenção de AC e no fluxo de permeado em pH mais alcalino.

Tabela 17 – Condições operacionais e resultados das filtrações utilizando SDS como surfactante.

Conc. Surf (CMC) [mg/L]	pH	Temp (°C)	Pressão (kPa)	Agitação	Retenção (%)	Fluxo (L/m² h)
6× [1298]	8	42	300	Não	19 ± 4	25,5
6× [1298]	12	42	300	Não	31 ± 4	34,3

Fonte: Elaborado pela autora.

Os desvios-padrão de retenção apresentados na tabela referem-se às variações de três amostras quantificadas do mesmo experimento.

O preparo das soluções de água produzida sintética com adição de SDS teve como particularidade a difícil solubilização do SDS, uma vez que já havia 100 g/L de cloreto de sódio na solução.

Durante a fase de extração das amostras com SDS, notou-se um aspecto diferente do que foi visto nos experimentos de influência do surfactante. Após a agitação, não houve formação de emulsão ou espuma, apenas pequenas bolhas. Além do mais, a separação de fases aconteceu mais rapidamente que quando no experimento de influência com 0,5 vezes a CMC do SDS. Isso sugere que a concentração de SDS que permeou a membrana foi menor do que 0,5 vezes a CMC

e, portanto, não foi aplicado nenhum fator de correção para a influência da concentração do SDS na solução.

Na literatura, existem poucas contribuições quanto à utilização do SDS em MEUF para compostos orgânicos, um resumo dos dados de alguns trabalhos é apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Trabalhos de MEUF com o emprego de SDS para retenção de compostos orgânicos.

Referência	Poluente (g/L)	SDS		Membrana		Sal (g/L)	pH	Retenção (%)	
		g/L	CMC	Material	MWCO (kDa)				
Este trabalho	AC	0,50	1,3	6	PES	10	100	12	31±5
Venkataganesh <i>et al.</i> (2012)	NAPG	0,50	3,2	8	PES	10	5,8	3	94,5
Geanta, Olga- Ruiz e Escudero (2013)	AL	4,18							93,0±0,9
	ACítr	8,91	28,8	12	TiO ₂	5	0	2,4	87±1
Huang <i>et al.</i> (2012)	Fenol	0,09	2,9	1,2	PES	5	0	-	46 a 77

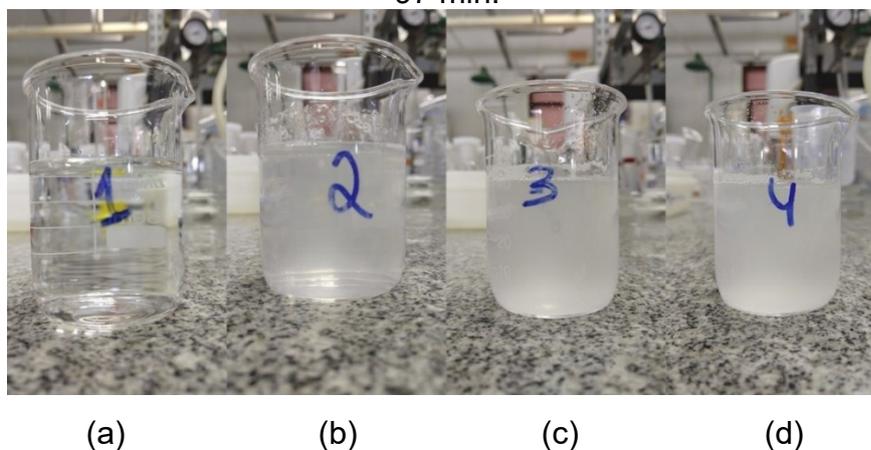
AC = ácido ciclohexanocarboxílico, NAPG = Ácidos naftênicos de grau prático, AL = ácido láctico, ACítr = ácido cítrico, PES = poliétersulfona, TiO₂ = dióxido de titânio.

Fonte: Elaborado pela autora.

O que é comum, entre os trabalhos descritos, é a ausência ou baixa quantidade de salinidade, o uso de pHs ácidos, ácidos orgânicos lineares e temperatura ambiente de operação. Neste trabalho, uma razão de concentração de surfactante para poluente de 2,6 é utilizada; em contrapartida, outros trabalhos utilizaram razões maiores, de 3,23 a 46,8, indicando que é possível que a concentração de surfactante em relação ao poluente ainda pode ser aumentada visando aumento na retenção de AC.

Nos ensaios realizados, as filtrações aconteceram a 42 °C, aumentando a solubilidade do SDS. Ambos os ensaios apresentaram crescimento na opacidade das amostras de permeado coletadas, conforme é apresentado na Figura 24.

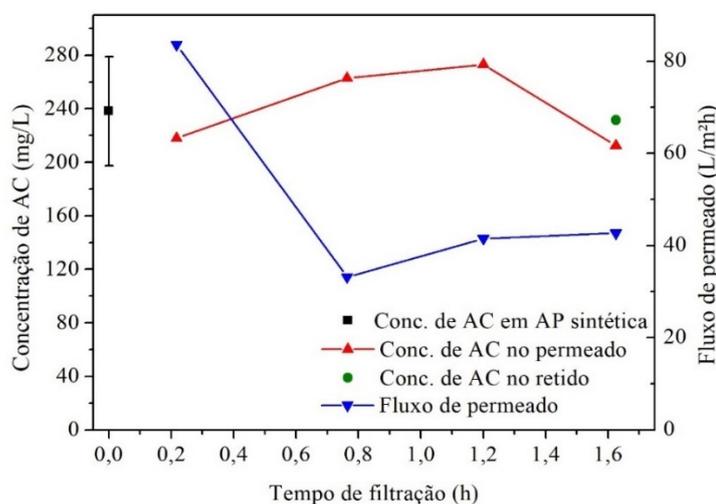
Figura 24 – Evolução da opacidade do permeado ao longo do processo de ultrafiltração complementar com SDS: (a) 13 min, (b) 46 min, (c) 72 min, e (d) 97 min.



Fonte: Arquivo da autora.

Com o intuito de investigar se durante o processo de MEUF acontecia alguma variação importante no permeado, como um aumento ou diminuição significativa de um dos componentes da mistura, a característica opaca do permeado foi investigada. Foi investigada a concentração de AC na fração de permeado ao longo do tempo de filtração, que foi realizada com menor concentração de SDS, sendo 2 vezes a CMC (1,5 mM, 433 mg/L), que não permitiu a retenção de AN. Essa cinética, por sua vez, foi realizada com solução de AP sintética de 250 mg/L de ácido naftênico com 100 g/L de NaCl, onde cada fração de 40 mL foi extraída separadamente, e o resultado pode ser visto na Figura 25.

Figura 25 – Concentração de AC nas frações de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando SDS para 2 vezes a CMC, pH 8, 42 °C.



Fonte: Elaborado pela autora.

No gráfico são mostradas as concentrações de AC nas frações de permeado coletadas ao longo do tempo de filtração em relação à média da concentração da solução inicial e do retido. São verificados valores de concentração que variam dentro do desvio padrão da solução inicial de AP sintética, indicando que não existe retenção de ácido naftênico entre as amostras ao longo do tempo para as condições estudadas mesmo apresentando aumento de turbidez. O aumento da turbidez, por sua vez, pode estar relacionado com a temperatura e tempo de operação. Uma vez que a solubilidade do SDS aumenta com o aumento da temperatura, tornando-se facilmente homogêneo, o aspecto visual do permeado quando coletado na temperatura experimental de 42 °C é translúcido, e com o passar do tempo, ao diminuir sua temperatura até a temperatura ambiente, sua solubilidade diminui, tornando a solução de permeado opaca novamente.

3.2.4.4 Ultrafiltração por melhoramento micelar complementar com adição de CPC

Um ensaio inicial com o CPC em 300 kPa, 42 °C, 6 vezes a CMC (359 mg/L) e pH 12 foi realizado a fim de avaliar possibilidades experimentais, porém, houve remoção de apenas 4,5% de AC, estando dentro do erro da quantificação da solução mãe.

Uma solução de água produzida sintética foi preparada sem adição de sal para solubilizar maiores quantidades de CPC e posteriormente adicionar 100 g/L de cloreto de sódio para a filtração. O aspecto visual da solução tornou-se opaco, levemente amarelado, e com presença de material particulado suspenso. Dois experimentos foram conduzidos dessa forma, e são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultado do processo de MEUF com CPC. Condições experimentais: 120 vezes a CMC (20 mM, 7174 mg/L), pH 12, temperatura de 42 °C, pressão de filtração de 300 kPa e sem agitação.

Membrana	Retenção (%)	Fluxo (L/m² h)
UP010	11 ± 6	31,7
UH030	12 ± 5	32,4

Fonte: Elaborado pela autora.

Os experimentos com CPC visaram atingir o nível de 20 mM de CPC na solução (120 vezes a CMC, em solução salina), conforme utilizado por Deriszadeh, Harding e Husein (2009). Os autores utilizaram membrana hidrofílica de poliacrilonitrila de 13 kDa. Assim, de forma a comparar os resultados, os experimentos foram realizados utilizando-se uma membrana hidrofílica UP010 e uma membrana tratada para ser mais hidrofílica, a membrana UH030 (com maior tamanho de poro, 30 kDa, em relação à utilizada nos experimentos anteriores, de 10 kDa). Os resultados foram idênticos em retenção (aproximadamente 11%) e fluxo de permeado (aproximadamente 32 L/m²h), porém, levando em consideração que a membrana UH030 tem tamanho de poro maior, ela demonstra seletividade superior para retenção de micelas com ácido ciclohexanocarboxílico. Todavia, a retenção obtida ainda foi considerada muito baixa.

Existem poucos trabalhos na literatura de MEUF com o emprego de CPC e retenção de compostos orgânicos, na Tabela 20 é apresentado um resumo das principais contribuições.

Tabela 20 – Trabalhos de MEUF com emprego de CPC para a retenção de compostos orgânicos.

	Poluente (g/L)	CPC			Membrana		Sal (g/L)	Retenção (%)	
		CMC	mM	g/L	Material	MWCO (kDa)			
Este Trabalho	AC	0,5	120	20	7,2	PES	10	100	11 ± 6
						PESH	30	100	12 ± 5
Deriszadeh, Harding e Husein (2008)	Mistura p-xileno C8	0,07 0,364	86	12	4,1	PAN	6, 13 e 50	0	94
									99
Deriszadeh, Harding e Husein (2009)	Mistura C5 C7 C8 C10	0,075 cada	526	10	3,4	PAN	13	0	82 ± 2
									94,5 ± 0,3
									98,2 ± 0,2
									99,6 ± 0,1
NAPG	0,2	556						99,80 ± 0,02	
Deriszadeh, Husein e Harding (2010)	AP a AP b	0,08 0,07	143	10	3,4	PAN	13	-	96,10 ± 0,05
						TiO ₂	50	-	97,7 ± 0,1
						PAN	13	-	93,8 ± 0,6
						TiO ₂	50	-	96,2 ± 0,1
Husein, Deriszadeh e Harding (2011)	Mistura NA C5 C7 C8 C10 NAPG	0,3 0,075 cada 0,3	-	10	3,4	TiO ₂	15 0 50	0	88 ± 1
									94,4 ± 0,3
									93,6 ± 0,5
									99,2 ± 0,2
									99,70 ± 0,04
71,4 ± 0,4									
86,7 ± 0,1									
91,3 ± 0,7									
98,20 ± 0,04									
99,30 ± 0,07									

AC = ácido ciclohexanocarboxílico, C5 = ácido pentanoico, C7 = ácido heptanoico, C8 = ácido octanoico, C10 = ácido decanoico, NAPG = Ácidos naftênicos de grau prático (C11 a C18), AP a = água produzida oriunda de Alberta, AP b = água produzida oriunda da Califórnia, PES = polietersulfona, PESH = polietersulfona hidrofílica, PAN = poliácridonitrila, TiO₂ = dióxido de titânio.

Fonte: Elaborado pela autora.

Entre os trabalhos apresentados nota-se a ausência de salinidade, a utilização de CMCs de 80 a 550 vezes, temperatura ambiente, e não são citados os valores de

pH utilizados. Também, esses trabalhos utilizaram ácidos de cadeias lineares e razões de concentração de surfactante para poluente variando de 11 a 58 vezes a CMC entre os autores, sendo neste trabalho de 14.

Alguns fenômenos ou parâmetros podem ser apontados para a baixa eficiência do CPC no processo de MEUF avaliado, como emprego de maior temperatura de filtração (42 °C), que poderia desestabilizar a formação das micelas. Entretanto, ao considerar que o pH alcalino seria o mais adequado para o AC se ligar intermolecularmente à superfície ao CPC devido suas naturezas desprotonada e catiônica, respectivamente, é possível que houve uma competição de sítios ativos da superfície da micela entre os ânions Cl⁻ (altamente concentrado devido a presença de 100 g/L de NaCl) e o AC desprotonado. Não se pode afirmar que a grande quantidade de sal presente em solução desestabilizou as micelas, uma vez que a adição de sal em solução inclusive aumenta o tamanho da micela como visto por Varade *et al.* (2005). Entretanto, devido à relativa baixa retenção de AC fazendo o uso do CPC em relação ao obtido pelo SDS, o uso do CPC como surfactante foi descontinuado.

3.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A metodologia para obtenção da CMC dos surfactantes foi validada com a literatura e os experimentos mostraram que a CMC é influenciada pela quantidade de íons em solução, reduzindo cerca de 85% quando em APS-C. A presença de sal na APS-C é o principal responsável pela diminuição da CMC do Triton X-100. Em pH natural, não foi identificada a presença de micelas de surfactante em AP sintética para o CPC e SDS.

As ultrafiltrações por melhoramento micelar preliminares quantificadas por n-heptano realizadas com 2 vezes a CMC dos surfactantes apresentaram retenções de AC de 5% com a utilização de CPC, 36% com a utilização de SDS e 30% com a utilização de TX100. No entanto, é possível que uma fração desses valores de retenção seja em função da formação da espuma durante a quantificação do ácido, e não propriamente valores de retenção apenas da ultrafiltração. O experimento com a utilização de SDS apresentou maior fluxo de permeado em relação ao emprego dos outros surfactantes, 162,7 L/m²h, em relação à 82,4 L/m²h fazendo o uso de CPC e 35,0 L/m²h com o uso de Triton X-100.

A utilização do n-heptano para extração de ácido ciclohexanocarboxílico não se mostrou adequado para quantificar as amostras de AC por formar espuma no funil de separação que induziu a perdas significativas de AC quando utilizadas concentrações superiores a 2 vezes a CMC dos surfactantes. O emprego do diclorometano para extração de AC em fase orgânica permitiu utilizar maiores concentrações de surfactante no processo de MEUF, porém, percebeu-se que em maiores concentrações, a solubilidade dos surfactantes sólidos (CPC e SDS) na solução de APS-C é limitada. Além do mais, devido à existência de dois picos no espectro obtido por leitura no FTIR com o solvente diclorometano, a interpretação do espectro deve ser relacionada por meio do cálculo da área sob as curvas desses picos.

Nos ensaios complementares fazendo o emprego do diclorometano como solvente extrator, foi visto que para o surfactante Triton X-100 não houve retenção de AC nas condições avaliadas. Para o CPC, foram apresentadas retenções na faixa de 11% com membranas de diferentes tamanhos de poro e características superficiais diferentes, sugerindo que a membrana mais hidrofílica (UH030) tem maior seletividade que a hidrofóbica (HP010) por apresentar a mesma retenção. Para o SDS, por sua vez, foram apresentadas retenções maiores, 19 e 31% para pH 8 e 12, respectivamente, indicando que o pH tem papel importante no processo de MEUF. Entretanto, é possível que a temperatura de processo atue negativamente no processo de MEUF ao desestabilizar as micelas.

Curvas de influência dos surfactantes SDS e Triton X-100 sobre a curva padrão de quantificação de AC, por extração líquido-líquido com diclorometano, foram realizadas. Para o Triton X-100 não houve influência significativa e para o SDS a influência foi significativa, uma vez que a inclinação da reta diminuiu em pelo menos 23%; entretanto, o aspecto visual da solução de permeado na extração evidencia que houve pouca migração do SDS para o permeado e, conseqüentemente, a influência do SDS na extração com diclorometano foi desconsiderada.

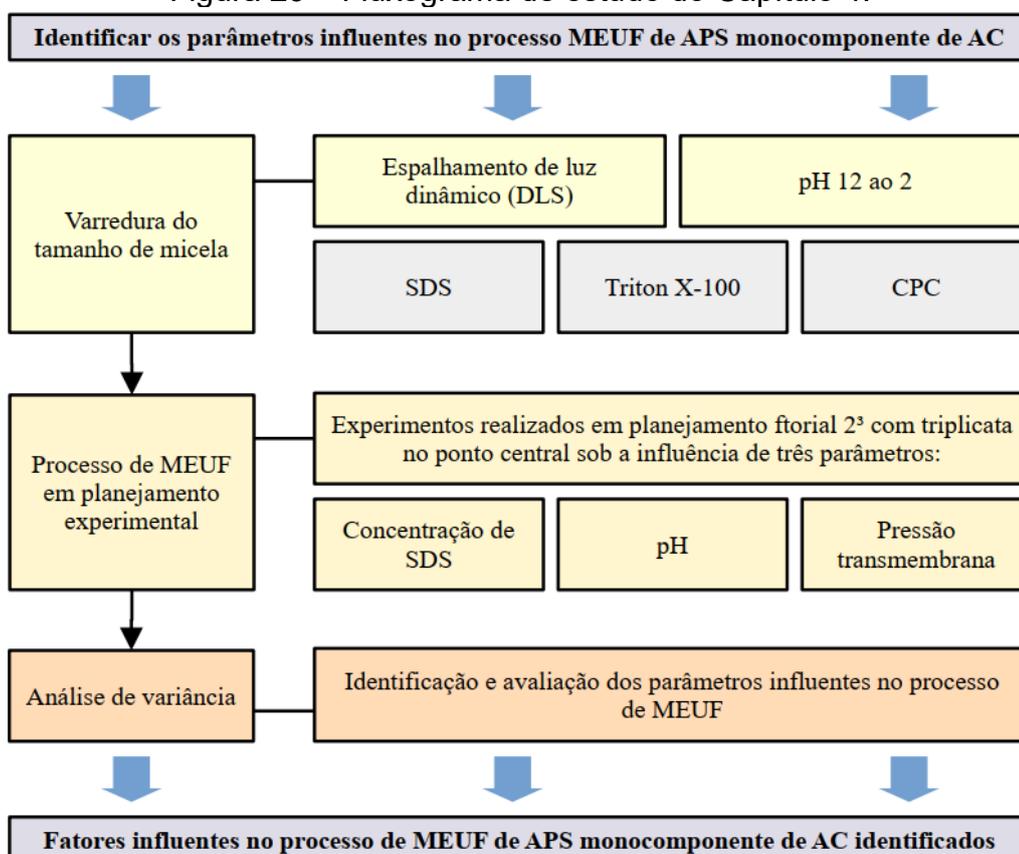
Assim sendo, nesse capítulo vários experimentos foram explorados de forma a identificar a metodologia mais adequada para a realização dos experimentos de MEUF para retenção de ácidos naftênicos. Portanto, a metodologia definida para os ensaios dos próximos capítulos consiste no emprego contínuo de agitação na célula de filtração, temperatura fixa de 24 °C, a membrana UP010 foi escolhida como padrão e o seu condicionamento sendo feito por 1 h em repouso em água destilada, assim

como o emprego do diclorometano como solvente extrator. Além do mais, devido às baixas retenções obtidas no processo de MEUF utilizando Triton X-100 e CPC, o estudo com esses surfactantes foi descontinuado e o trabalho seguiu com o emprego do SDS em estudo de planejamento experimental e por sua difícil solubilização em AP sintética, será utilizado solubilizado.

4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE, pH E PRESSÃO TRANSMEMBRANA NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE AC POR MEUF

Neste capítulo, um estudo adicional para identificação do tamanho e formação de micelas em diferentes valores de pH será conduzido para os três surfactantes (SDS, CPC e Triton X-100) de modo a afunilar o campo de estudo do processo de MEUF. Agora, o estudo será aprofundado seguindo um planejamento experimental utilizando como resposta a retenção de AC e o fluxo de permeado e os fatores avaliando serão: pH, pressão transmembrana e concentração de surfactante SDS. O planejamento experimental permitirá a realização de uma análise de variância, que apontará os fatores influentes do processo que serão utilizados na condução dos experimentos do próximo capítulo. Uma representação esquemática do capítulo é apresentada na Figura 26.

Figura 26 – Fluxograma de estudo do Capítulo 4.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Varredura do tamanho de micela para os surfactantes SDS, Triton X-100 e CPC em diferentes pHs

Foi realizada uma varredura dos tamanhos de micela para os surfactantes SDS, CPC e Triton X-100 em APS-C com 10 vezes a CMC de cada surfactante, do pH 12 ao 2. Foi utilizado o nanosizer Malvern Zetasizer Nano ZS com ângulo de espalhamento de luz de 173° acoplado com um titulador automático Malvern MPT-2. Os ajustes de pH foram realizados com auxílio de soluções de HCl e NaOH.

4.1.2 Quantificação do AC em APS-C

A quantificação do AC foi realizada em FTIR após a extração da fase aquosa em diclorometano, realizada conforme descrito no item 3.1.4.2, e uma nova curva padrão foi realizada conforme descrito na sessão 3.1.5 para o diclorometano. A avaliação dos resultados do espectro foi realizada por meio do somatório das áreas dos picos encontrados em aproximadamente 1710 e 1750 cm^{-1} que representam os estiramentos da ligação C=O.

4.1.3 Planejamento experimental para avaliação da ultrafiltração por melhoramento micelar em APS-C

Os experimentos de MEUF foram realizados para o surfactante SDS conforme descrito no item 3.1.7, no entanto, aplicando um tempo de repouso da membrana em água de 1 h. Esses experimentos foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. Os fatores avaliados foram: a concentração de SDS (medidas em múltiplos da CMC), pH do meio e pressão transmembrana. As respostas avaliadas foram a retenção de AC e o fluxo de permeado.

Outros parâmetros que permaneceram constantes durante o processo de ultrafiltração foram a temperatura em 24 °C, mantida com o auxílio de um banho termostático, e a velocidade do agitador magnético, de aproximadamente de 50 rpm.

Os 11 experimentos foram realizados de forma aleatória, e estão dispostos em ordem crescente na Tabela 21.

Tabela 21 – Disposição das variáveis independentes de cada ensaio de acordo com o planejamento fatorial 2³.

Experimento	Conc de SDS, em CMC [g/L]	pH	Pressão (kPa)
Solução Inicial	-	-	-
0C	-	4	350
1	10 [2,2]	2	200
2	100 [21,6]	2	200
3	10 [2,2]	6	200
4	100 [21,6]	6	200
5	10 [2,2]	2	500
6	100 [21,6]	2	500
7	10 [2,2]	6	500
8	100 [21,6]	6	500
9C	55 [11,9]	4	350
10C	55 [11,9]	4	350
11C	55 [11,9]	4	350

Fonte: Elaborado pela autora.

Para comparar os resultados, foi avaliada a concentração de AC da solução padrão de APS-C, que é a solução inicial de todos os experimentos realizados, denominada como Padrão na tabela. O experimento 0C foi realizado sem adição de surfactante, nas condições dos experimentos centrais (C) em pH 4 e 350 kPa, e foi utilizado para relacionar a retenção de AC em todos os demais experimentos. Devido à difícil solubilidade do SDS em AP sintética, uma nova metodologia que pudesse englobar uma solução padrão de AP sintética para todos os experimentos do planejamento experimental foi utilizada. Foi preparada uma solução concentrada de 150 g/L de SDS em água destilada. Esta solução de SDS foi diluída em uma nova solução de APS-C mais concentrada, denominada APS-C+ (585 mg/L de AC, 117 g/L de NaCl e 2,34 g/L de NaOH), de modo que a diluição de ambas as soluções

resultasse tanto na CMC requerida e nas concentrações da AP sintética de AC (500 mg/L de AC, 100 g/L de cloreto de sódio e 2 g/L de hidróxido de sódio). Na Tabela 22 são apresentadas as concentrações utilizadas no preparo das soluções e na Figura 27 é apresentado a metodologia que foi utilizada nos experimentos do planejamento experimental.

Tabela 22 – Concentrações e volumes utilizados para preparo das soluções.

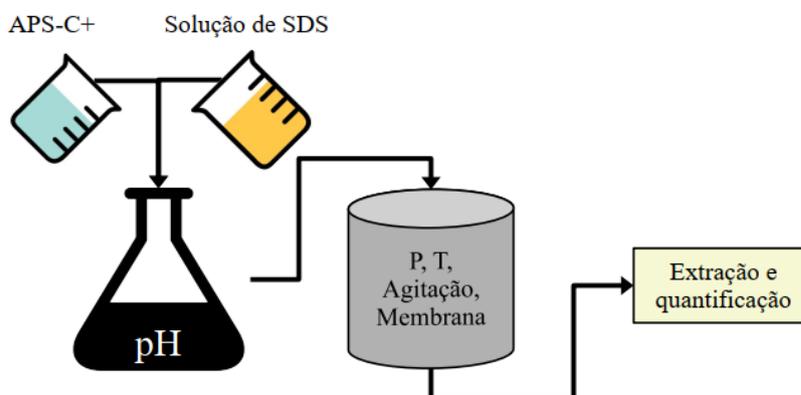
	*APS-C+	+	Solução de SDS	+	Água destilada	=	APS-C	
Concentração da Solução	AC = 585 mg/L NaCl = 117 g/L NaOH = 2,34 g/L	+	150 g/L	+	-	=	Volume final de solução	Concentração após diluição
Volume Adicionado (mL)	205	+	35	+	0	=	240	AC = 500 mg/L NaCl = 100 g/L NaOH = 2 g/L 21,6 g/L (100 CMC)
Volume Adicionado (mL)	205	+	19	+	16	=	240	AC = 500 mg/L NaCl = 100 g/L NaOH = 2 g/L 11,9 g/L (55 CMC)
Volume Adicionado (mL)	205	+	3,5	+	31,5	=	240	AC = 500 mg/L NaCl = 100 g/L NaOH = 2 g/L 2,2 g/L (10 CMC)
Volume Adicionado (mL)	205	+	0	+	35	=	240	AC = 500 mg/L NaCl = 100 g/L NaOH = 2 g/L Sem Surfactante

*APS-C+ = Água produzida sintética de ácido ciclohexanocarboxílico mais concentrada.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para obter os 240 mL de solução a ser filtrada, todas as amostras partiram do mesmo volume de 205 mL de APS-C+. Para a filtração sem surfactante, foram adicionados 35 mL de água e homogeneizados. Para a filtração com 10 vezes a CMC, foram adicionados 3,5 mL de solução de SDS superconcentrada e 31,5 mL de água destilada, totalizando 240 mL. Para 55 vezes a CMC, foram adicionados 19 mL da solução de SDS superconcentrada e 16 mL de água. Para 100 vezes a CMC, apenas 35 mL da solução superconcentrada de SDS foi adicionada.

Figura 27 – Representação esquemática experimental do processo de MEUF realizado de acordo com o planejamento experimental.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1 Distribuição de tamanho de micela para os surfactantes estudados em diferentes valores de pH

A varredura dos tamanhos de micela para a água produzida sintética foi avaliada do pH 12 ao pH 2. Para o CPC, não houve evidente detecção de micelas em nenhum valor de pH testado. Metodologia similar é pouco descrita na literatura para o CPC, e os poucos artigos geralmente utilizam soluções sem adição salinidade e não informam os valores de pH testados. Deriszadeh, Harding e Husein (2008) avaliaram a distribuição de tamanho de micela que aumentou de 0,9 nm para solução de 24 mM de CPC para aproximadamente 5 nm com a adição de 90 mg/L de p-xileno devido ao encapsulamento do p-xileno na micela. Deriszadeh, Harding e Husein (2009) mostraram que o tamanho das micelas de CPC aumentam de aproximadamente 1 nm para 3 à 10 nm quando ácidos naftênicos de cadeias lineares ($C_5H_{10}O_2$, $C_7H_{14}O_2$, $C_8H_{16}O_2$ e $C_{10}H_{20}O_2$) são adicionados, uma vez que são aprisionados no interior da micela. Abezgauz *et al.* (2010), por outro lado, mostraram que a micela de CPC cresce de 13,5 até 70 nm quando uma solução de nitrato de sódio de 0,05 à 0,5 M é adicionada e de 34 nm até 69 nm para adição de 0,05 à 0,5 M de clorato de sódio na solução de CPC devido ao aumento da assimetria da micela, de formato esférico à uma forma de “verme”.

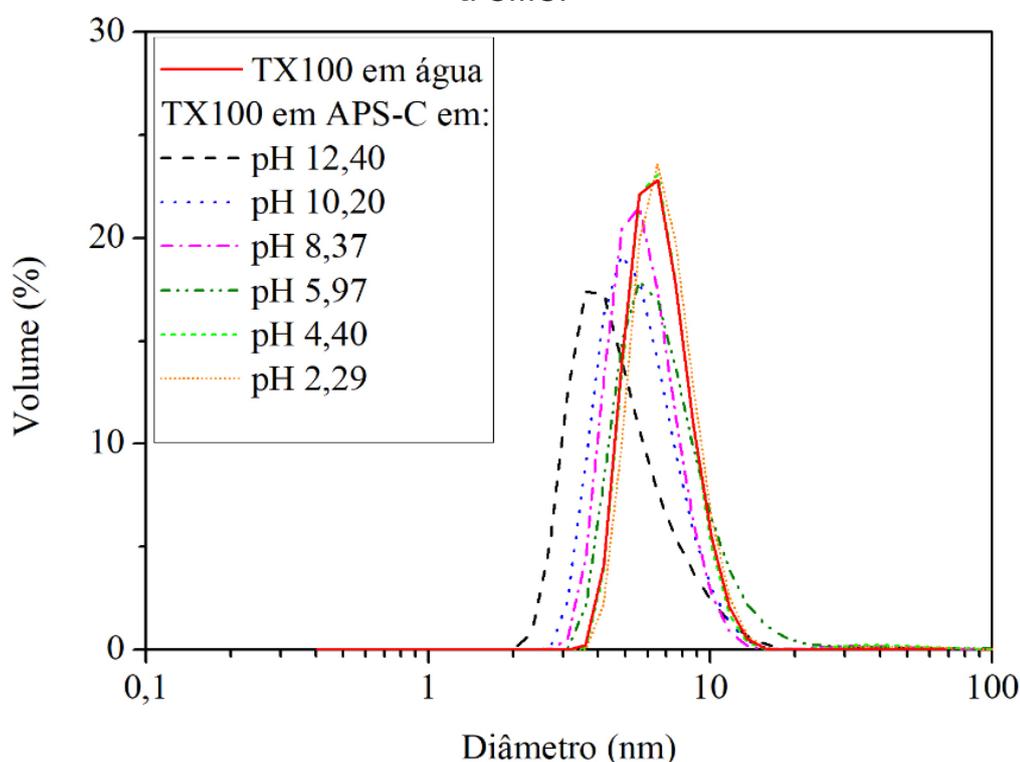
Entretanto, no presente estudo não foram identificadas micelas de CPC em nenhum pH avaliado. Isso pode estar relacionado à limitação de detecção do

equipamento DLS, uma vez a técnica consiste na detecção de flutuações no espalhamento de luz incidido sobre a amostra, e a amostra de APS-C é opaca devido à alta concentração de cloreto de sódio e surfactante, a detecção dessas flutuações é bastante prejudicada.

Em teoria, o meio básico seria o mais propício para que moléculas de AC fossem ligadas intermolecularmente à superfície da micela de CPC, aumentando assim o tamanho de micela. Isso pois em pH básico o CPC encontra-se em sua maior parte dissociado com a cabeça catiônica do surfactante altamente hidrofílica que teria bastante afinidade com o AC desprotonado nesse valor de pH. Portanto, considerando os experimentos realizados com o CPC no capítulo anterior, e com a aparente não detecção de micelas em nenhum dos pHs, a utilização do CPC foi descontinuado desse trabalho.

Para o Triton X-100, as micelas foram detectadas em todos os valores de pH testados, conforme apresentado na Figura 28, com tamanhos de aproximadamente 2 a 10 nm, diferentemente do encontrado anteriormente em pH natural de aproximadamente 19 nm.

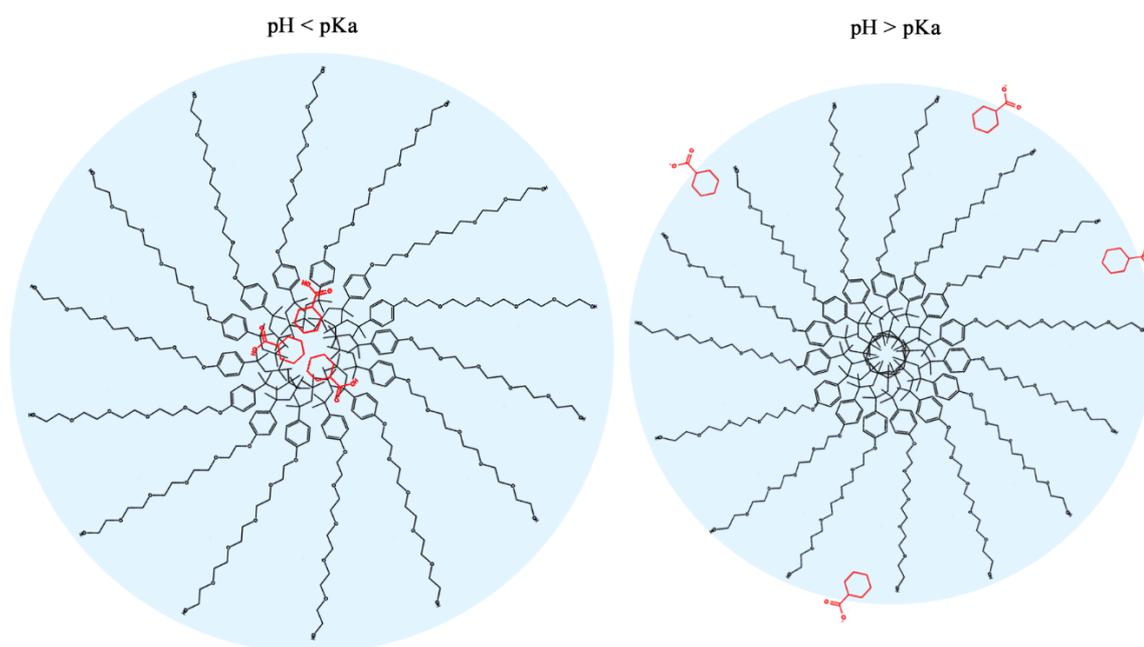
Figura 28 – Distribuição do tamanho de micela para o Triton X-100 em água e em diferentes valores de pH de uma solução de APS-C em aproximadamente 10 vezes a CMC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em água, como já visto anteriormente, o tamanho médio de micela do Triton X-100 é de 7,62 nm conforme também apontado por Ramirez e Collins (2018). Segundo avaliado por Dharaiya e Bahadur (2012), a distribuição de tamanhos das micelas de Triton X-100 com 50 mM de p-cresol diminuiu de aproximadamente 51 nm em pH de 2 a 8 para 11,6 nm em pH 10, os autores concluíram que em pH mais alcalino a molécula de p-cresol encontra-se fora da micela de surfactante. O pH 10,6 avaliado pelos autores está acima do pKa do p-cresol, e isso causa deprotonação da molécula, comportando-se como um sal que acumula cargas na superfície da micela e reduz a interação entre elas. Além do mais, o p-cresol desprotonado é altamente solúvel em água, e por isso é expelido para fora da micela com a diminuição da interação hidrofóbica. Na Figura 29 é apresentado um desenho esquemático com uma proposta do fenômeno envolvido na formação de micelas de diferentes tamanhos em função do pH do meio.

Figura 29 – Diagrama esquemático do efeito do tamanho da micela de Triton X-100 em função do pH do meio em relação ao pKa do ácido ciclohexanocarboxílico.



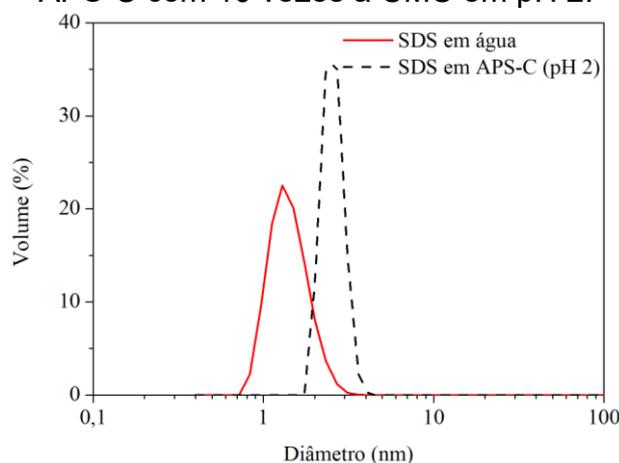
Fonte: Adaptado de Dharaiya e Bahadur (2012).

Nos resultados da distribuição do tamanho de micela do Triton X-100 obtidos, é visto uma pequena variação na distribuição de tamanhos em função do pH. Quanto menor o pH, maior é o tamanho de micela, sendo que os extremos são aproximadamente pH 2,29 com pico entre 6 e 7 nm e pH 12,40 com pico entre 3 e

4 nm. Essa variação de tamanho pode ter relação com o pKa do AC e sua interação com diferentes locais da estrutura micelar do Triton X-100, pois em pHs alcalino (>4,9), o AC encontra-se desprotonado e, portanto, apresenta uma característica mais hidrofílica com uma interação maior com a superfície externa da estrutura micelar de Triton X-100. Quando o pH é menor que 4,9, o AC encontra-se majoritariamente protonado e, portanto, se observa o aumento do tamanho micelar devido à penetração do AC dentro da estrutura micelar do Triton X-100 por sua característica mais hidrofóbica. Resultados semelhantes foram citados por Patel *et al.* (2015) e Patel *et al.* (2014). No entanto, devido às baixas retenções de AC obtidas anteriormente com o Triton X-100, não foram realizadas novas filtrações utilizando esse surfactante.

Para o SDS, só houve presença detectável de micelas em pH 2,4, conforme pode ser visto na Figura 30, que apresenta ainda uma comparação da distribuição do tamanho de micelas para o SDS em água destilada. Nota-se um aumento do tamanho de micela quando em solução de APS-C, de $1,6 \pm 0,9$ nm para $2,5 \pm 0,4$ nm, causado possivelmente pelo aprisionamento das moléculas de AC dentro da micela, uma vez que em pH ácidos, as moléculas de AC permanecem protonadas devido ao seu pKa de aproximadamente 4,9 e com isso tem maior afinidade com a fase orgânica presente no interior das micelas. Conclusão semelhante foi obtida por Dharaiya e Bahadur (2012) que notou maiores tamanhos de micelas de Triton X-100 em valores de pH abaixo do pKa do p-cresol devido à protonação do p-cresol e maior interação com o interior micelar. Por outro lado, apenas o tamanho de micela de SDS em água é comumente citado na literatura.

Figura 30 – Distribuição do tamanho de micelas para o SDS em água ultrapura e em APS-C com 10 vezes a CMC em pH 2.



Fonte: Elaborado pela autora.

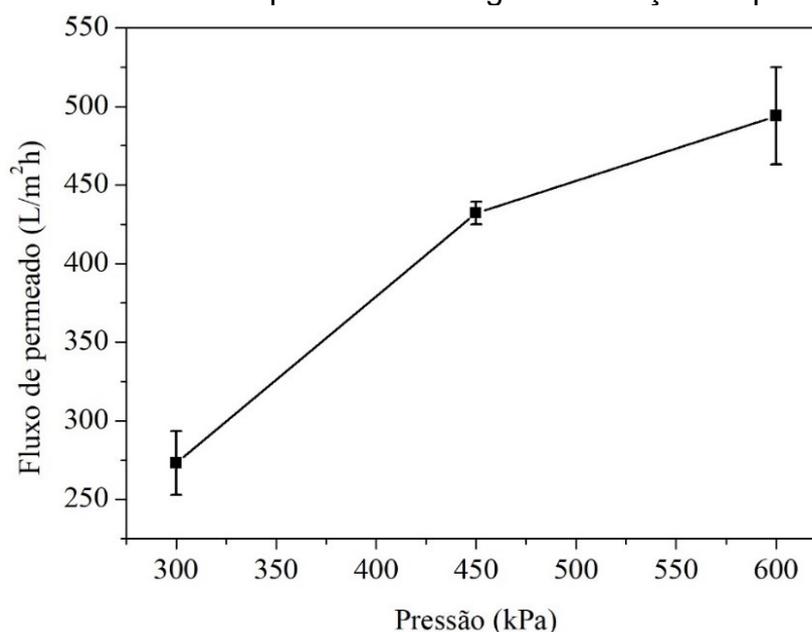
É possível que a não identificação de micelas em outros valores de pH tenha sido influenciada por limitações na leitura do DLS devido à opacidade das soluções de APS-C com adição de surfactante impedir a correta medição das partículas em solução ou em função do próprio pH, pois em pH mais alcalino o AC apresenta característica mais hidrofílica devido sua desprotonação e, portanto, não penetraria no interior da micela. Sobre a limitação do DLS, deve-se considerar que mesmo uma solução contendo 1 vez a CMC já apresenta opacidade e que a diluição da amostra a tornaria abaixo da CMC, limitando o uso do DLS nesses casos com alta turbidez. Por outro lado, é possível que nessas condições experimentais em pH mais alcalino, a solubilidade do SDS pode ser reduzida, mantendo precipitados em suspensão, o que dificulta a medida das micelas no DLS. O excesso de sal, por outro lado, não deveria dificultar a formação micelar, conforme é apresentado por Sammalkorpi, Karttunen e Haataja (2009).

Considerando os resultados obtidos anteriormente com o SDS como maiores retenções em relação aos outros surfactantes, maior fluxo de permeado e por ter micelas detectáveis em pH 2, os próximos experimentos foram conduzidos todos com o surfactante SDS.

4.2.2 Permeabilidade e condicionamento da membrana UP010

A medida do fluxo de água durante a compactação (condicionamento) da membrana de todos os experimentos foi relacionada com a pressão exercida, e uma curva é apresentada na Figura 31. A razão entre o fluxo de permeado e pressão de operação é comumente conhecida como permeabilidade ($L/m^2h.bar$), que corresponde à inclinação da reta. Segundo o fabricante, a permeabilidade da membrana UP010, avaliada em fluxo tangencial de permeado, é maior ou igual a $50 L/m^2h.bar$, obtida a 4 bar (400 kPa) e $20\text{ }^\circ C$. Neste trabalho, possivelmente por utilizar uma pequena fração da membrana nos experimentos (aproximadamente 22 cm^2), em conjunto com a permeação de água (que permeia relativamente mais rápido do que nos experimentos com presença de solutos) os fluxos de permeado pode ter sofrido variação. Isso é evidenciado nos desvios padrões, que vão de ± 7 a $30 L/m^2h$. Essa variação resulta em uma permeabilidade de cerca de 80 a $100 L/m^2h.bar$, sendo o dobro da citada pelo fabricante.

Figura 31 – Perfil de fluxo de permeado de água em função da pressão exercida.



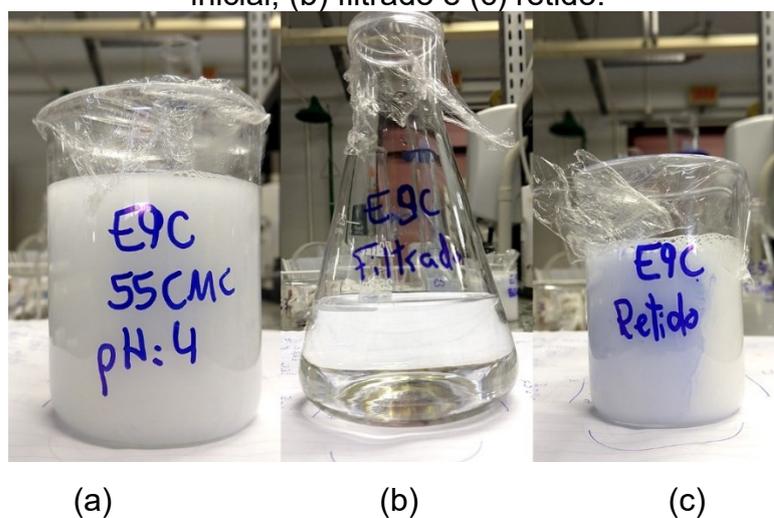
Fonte: Elaborado pela autora.

A medida do perfil de fluxo de permeação de água é uma forma de caracterizar as membranas e pode ser relacionada com outros trabalhos, e é conhecida como permeância hidráulica.

4.2.3 Avaliação da retenção de AC no processo de MEUF realizados em planejamento experimental

O aspecto visual da solução 9C inicial, o permeado e o retido obtido nessa filtração é apresentado na Figura 32, da esquerda para a direita, respectivamente. Todas as soluções preparadas para ultrafiltração se tornaram turvas, independentemente da quantidade de surfactante adicionada (de 10 a 100 vezes a CMC), que é causado pela interação do SDS com o cloreto de sódio, uma vez que a alta concentração de sal na solução de APS-C reduz a solubilidade do SDS, causando a precipitação do surfactante. Com isso, as micelas se aglutinam e ficam dispersas na solução, refletindo a luz incidente, resultando no aspecto branco opaco visto nas soluções iniciais e na fração de retido. As frações de permeado obtidas, por outro lado, tinham aspecto translúcido.

Figura 32 – Aspecto visual do experimento 9C no ponto central para a solução (a) inicial, (b) filtrado e (c) retido.



Fonte: Arquivo da autora.

As concentrações de AC do permeado foram quantificadas por meio de FTIR e são apresentadas na Tabela 23. A solução padrão utilizada em todas as filtrações foi quantificada em 464 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico. Em seguida, uma filtração denominada 0C, foi realizada sem adição de SDS, nas mesmas condições operacionais dos pontos centrais, na qual uma retenção de AC de 17,7% foi obtida. A retenção de AC do restante das ultrafiltrações do planejamento experimental foi calculada em função do experimento 0C de modo a calcular a remoção real do processo de MEUF.

Tabela 23 – Valores das respostas, retenção de AC e fluxo de permeado, para cada experimento do planejamento experimental.

Experimento	Conc. Surf (×CMC)	pH	Pressão (kPa)	Conc. AC (mg/L)	Retenção (%)	Fluxo médio (L/m ² h)
Padrão	-	-	-	487	-	-
0C	-	4	350	425	12,6	181,9
1	10	2	200	268	36,9	83,4
2	100	2	200	239	43,9	81,5
3	10	6	200	309	27,3	101,8
4	100	6	200	402	5,6	102,0
5	10	2	500	409	3,8	182,1
6	100	2	500	260	38,9	175,8
7	10	6	500	487	0	202,7
8	100	6	500	487	0	205,3
9C	55	4	350	313	26,5	163,1
10C	55	4	350	274	35,6	181,4
11C	55	4	350	313	26,4	156,1

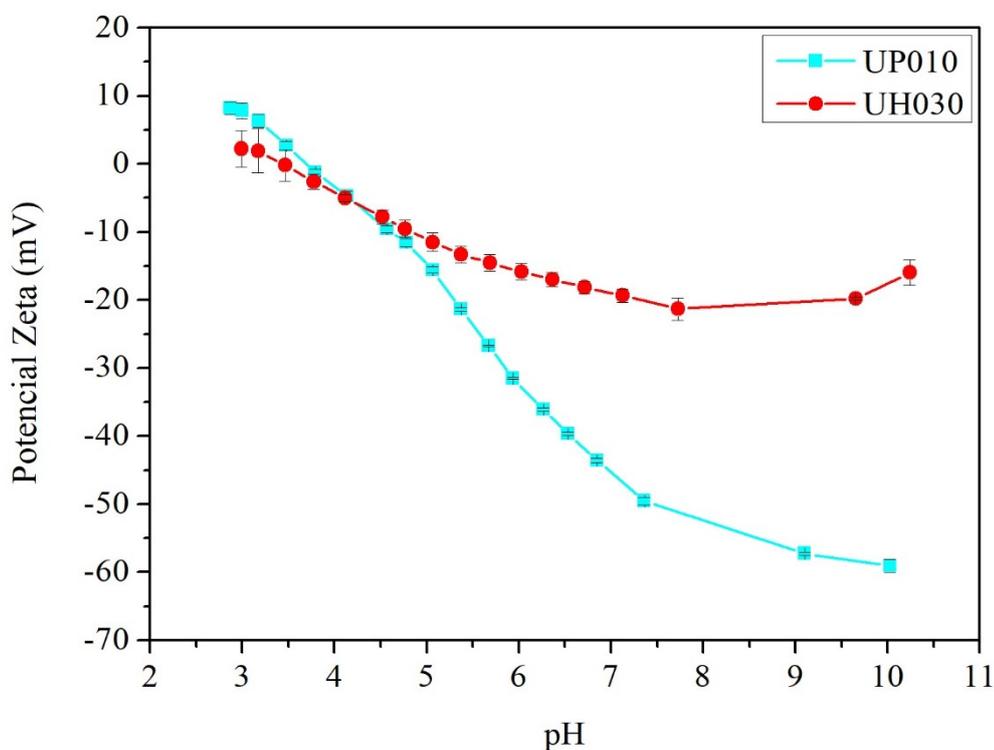
Fonte: Elaborado pela autora.

A retenção máxima de AC obtida foi de 43,9% no experimento de filtração utilizando 100 vezes a CMC do SDS, 200 kPa de pressão e em pH 2. Não houve retenção em pH 6 e pressão de 500 kPa, independentemente da quantidade de surfactante empregada no estudo, 10 ou 100 vezes a CMC. Para as filtrações realizadas a 500 kPa, o melhor resultado foi obtido na condição de pH 2 e 100 vezes a CMC, em que houve retenção de AC de 38,9%, indicando que o pH é um fator importante no processo.

Em teoria, o pH ácido é o ideal para que as moléculas de AC em solução mantenham-se protonadas e com maior afinidade com o núcleo hidrofóbico micelar. Conseqüentemente, em valores de pH menos ácidos, como o pH 6 avaliado, o AC está em sua maior parte desprotonado, e interage pouco com o interior da micela de SDS. Portanto, é possível que a retenção de AC obtida nos experimentos realizados em pH 6 pode ser oriunda de interações pH-eletrólitos-membrana, e não necessariamente ao processo de MEUF. A avaliação do potencial Zeta das membranas UP010 e UH030 utilizadas nesse trabalho foi avaliada por meio do

equipamento Anton-Paar SurPASS 2 com adições de ácido clorídrico a 1,83 g/L e estão dispostas na Figura 33.

Figura 33 – Potencial Zeta em função do valor de pH para as membranas UP010 e UH030.



Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar da limitação do equipamento em valores extremos de pH, é possível identificar o ponto isoelétrico das membranas nos valores de pH de 3,4 e 3,7 para as membranas UP030 e UH010, respectivamente. É possível, que no valor de pH 6, onde a superfície membrana está carregada negativamente, exista a atração de partículas carregadas positivamente, como o íon Na^+ , o mais abundante no meio estudado. Os íons de sódio são então eletrostaticamente adsorvidos para a superfície da membrana e formam a camada de Stern, que é camada de íons que fica adjacente a uma superfície carregada (MILTON J. ROSEN., 2004; YOON, 2016). A superfície da membrana carregada negativamente repele partículas carregadas negativamente, como o próprio ácido carboxílico, que por estar desprotonado nesse valor de pH, é repelido pela superfície da membrana e esse efeito seria o responsável pela retenção de AC encontrada nos experimentos em pH 6. Entretanto, o potencial Zeta pode variar em função de diversos fatores, incluindo a composição do meio, temperatura, e eletrólitos, por exemplo, e seu efeito pode ser encoberto por inúmeros outros eventos

que também acontecem em paralelo no meio (BHATTACHARJEE, 2016; ERNST *et al.*, 2000; RAHMATI; POURAFSHARI CHENAR; AZIZI NAMAGHI, 2017).

A avaliação do processo de MEUF em pH mais próximo do neutro foi realizada visando as características da água produzida real (pH em torno de 8), o que minimizaria a necessidade de recursos no escalonamento do processo, evitando, por exemplo, a necessidade de acidificar o meio para a realização da filtração, assim como minimizar o impacto de soluções ácidas em tubulações e equipamentos. Em relação à concentração de surfactante adicionada, não houve um aumento expressivo na retenção de AC ao comparar os ensaios utilizando 10 e 100 vezes a CMC do SDS.

A interação entre os fatores estudados foi obtida por meio de análise de variância, apresentada na Tabela 24.

Tabela 24 – Análise de variância da retenção de AC nos experimentos 1 a 11C realizados.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	Valor de p
Curvatura	217,049	1	217,049	7,69822	0,10906
(1) Conc. SDS	52,37	1	52,37	1,85746	0,30608
(2) pH	1025,42	1	1025,42	36,3694	0,02641
(3) Pressão	631,379	1	631,379	22,3936	0,04187
1 e 2	508,077	1	508,077	18,0203	0,05126
1 e 3	309,249	1	309,249	10,9684	0,08034
2 e 3	3,488	1	3,488	0,12372	0,75864
Falta de ajuste	5,206	1	5,206	0,18464	0,70928
Erro puro	56,389	2	28,195		
Soma Quadrática Total	2808,63	10			

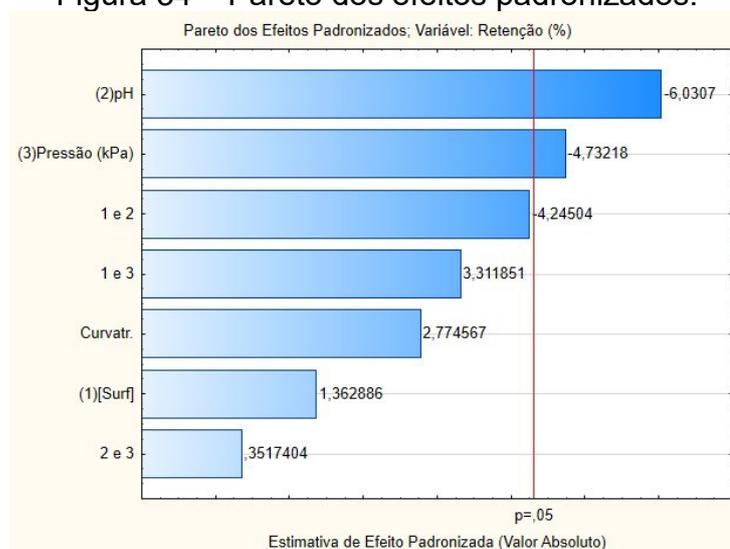
Fonte: Elaborado pela autora.

Com o valor de significância (p) fixado em 0,05, por meio da análise de variância, foi possível identificar que o modelo é linear, pois p da curvatura é maior que 0,05. Além do mais, o pH e a pressão são influentes no processo (quanto maiores, menores retenções são obtidas). As interações entre surfactante-pH, surfactante-pressão e pH-pressão apresentaram valor de p maior que 0,05, significando que em um intervalo de confiança de 95%, esses fatores não são influentes no processo. De mesmo modo, a concentração de surfactante, não apresenta influência nesse nível de intervalo de confiança (95%).

É visto ainda na análise de variância da retenção de AC que a falta de ajuste não é importante nos resultados obtidos, ou seja, a variação de erros que podem ser explicados é pequena. De mesmo modo, o erro puro, que é o erro intrínseco ao método, é pequeno, com cerca de 2%, sendo calculado por meio da razão entre a soma quadrática do erro puro e a soma quadrática total.

Por meio da análise de variância, também é possível identificar a influência dos fatores estudados por meio de um gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, conforme apresentado na Figura 34. Neste gráfico, os fatores avaliados são normalizados, ou seja, podem ser comparados diretamente entre si por meio da magnitude do efeito. Com isso, numa análise direta, é possível afirmar que o pH influencia cerca de 4,4 vezes a mais que a concentração de SDS, apesar de que num intervalo de confiança de 95%, a concentração de surfactante não é influente no processo avaliado. Entretanto, ao considerar os efeitos significativos no processo, pH e pressão, que são os fatores nos quais a intensidade ultrapassa a marcação de $p=0,05$, nota-se que ambos os fatores têm influência negativa na retenção de AC, ou seja, estatisticamente, quanto maior o pH ou pressão do processo, menor será a retenção. E ainda assim, a influência do pH é cerca de 1,27 vezes maior que a da pressão. Ao considerar essas informações, é possível definir que os melhores pontos experimentais nos quais se obtiveram as maiores retenções de AC foram os obtidos em pH 2 e pressão de 200 kPa.

Figura 34 – Pareto dos efeitos padronizados.

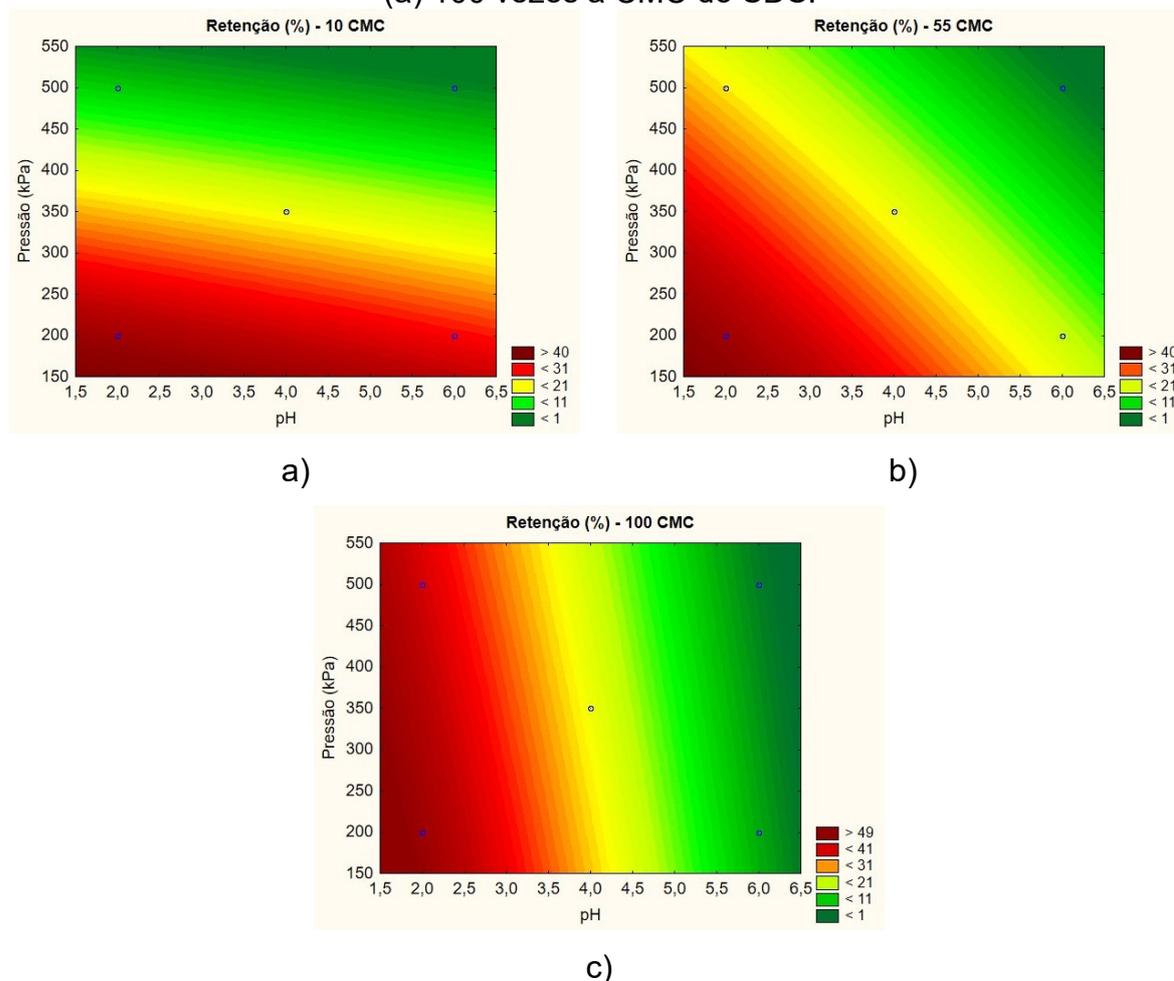


Fonte: Elaborado pela autora.

Em ordem crescente, os outros efeitos não significativos incluem a interação entre a concentração de surfactante e o pH, que influencia negativamente, e a interação entre concentração de surfactante e pressão, curvatura, concentração de surfactante e interação entre pH e pressão, que influenciam positivamente na retenção.

Com o modelo obtido, é possível desenhar curvas de nível para a retenção de AC para os diferentes fatores estudados. Na Figura 35 são apresentadas as retenções de AC fixando o pH e a pressão nos eixos, que são os fatores influentes, enquanto a concentração de surfactante é mantida constante.

Figura 35 – Curvas de nível de retenção de AC para variações de pH e pressão com concentração de surfactante constante: (a) 10 vezes a CMC, (b) 55 vezes a CMC e (c) 100 vezes a CMC do SDS.



Fonte: Elaborado pela autora.

As curvas mostram que em menores concentrações de surfactante (a), as maiores retenções são obtidas em baixas PTM e numa maior faixa de pH. À medida

que a concentração de surfactante sobe (c), as maiores retenções são obtidas em valores de pH mais ácidos, porém em uma ampla faixa de PTM.

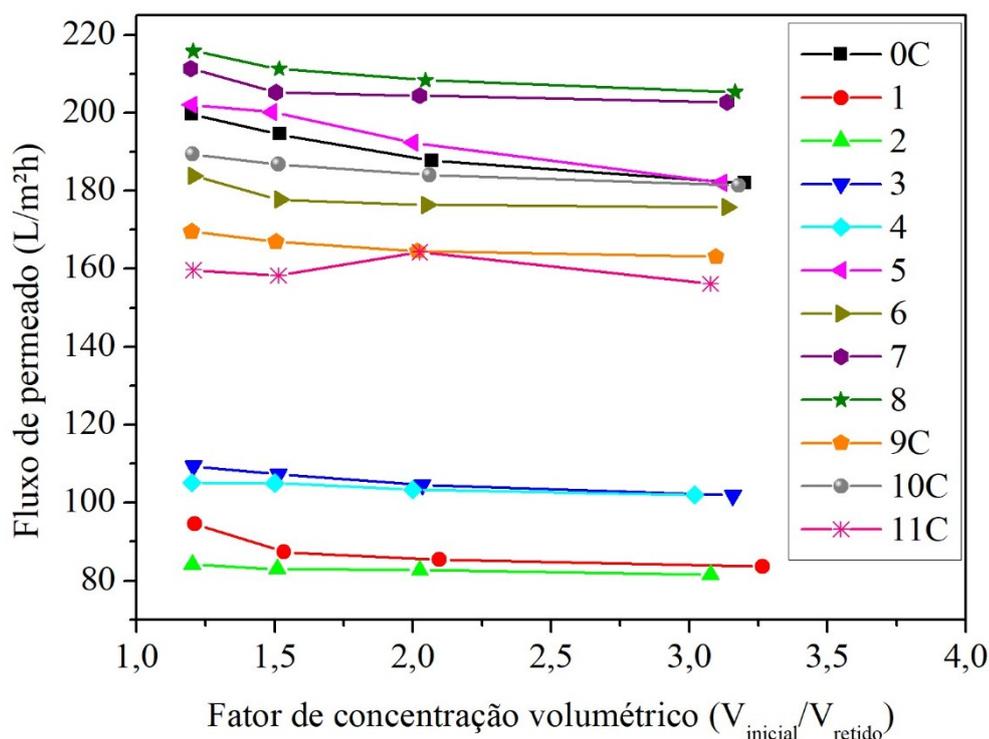
Na literatura, Venkataganesh *et al.* (2012) trabalharam com retenção de ácidos naftênicos utilizando SDS como surfactante e foi avaliado que a retenção diminuiu em valores de pH alcalinos. Em estudo utilizando 21,6 g/L (79,4 mM) de SDS e pH 3, a retenção de ácidos diminuiu com a presença de NaCl em solução. Geanta, Olga Ruiz e Escudero (2013) utilizando SDS como surfactante em filtração centrífuga obtiveram retenções de 93,7% para ácido láctico e 90,1% para ácido cítrico em pH 2,4. Apesar de não utilizarem salinidade nos experimentos, a concentração de SDS utilizada foi próxima da utilizada nesse trabalho, sendo no caso do trabalho citado, 80 e 50 mM de SDS e neste trabalho 75 mM (100 vezes a CMC) e 41,25 mM (55 vezes a CMC).

4.2.4 Avaliação do fluxo de permeado dos experimentos 0C a 11C do planejamento experimental

O fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração foi reduzido de 5,4 a no máximo 21,6% em todos os experimentos do planejamento, conforme é apresentado na Figura 36. Relativamente, houve baixa redução do fluxo de permeado ao longo do tempo nos experimentos realizados.

Para pressões de filtração de 200 kPa (experimentos de 1 a 4), houve diferenças entre os experimentos 1 e 2 com 3 e 4, causados pela diferença de pH, tornando os tempos de filtrações mais longos em valores de pH mais ácidos. Venkataganesh, *et al.* (2012) na aplicação de MEUF para retenção de ácidos naftênicos com SDS sem adição de sal, observaram fluxo contínuo de permeado (pouco mais de 9,25 L/m²h) nos valores de pH de 3 à 9 para PTM de 414 kPa. Quando na presença de cloreto de sódio, por outro lado, o fluxo de permeado decaiu de 8,06 L/m²h para 7,34 L/m²h. Os autores explicam esse decaimento do fluxo de permeado devido a maior compactação da camada de gel em função da diminuição da repulsão intermicelar causada pela presença dos eletrólitos.

Figura 36 – Fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração para os diferentes experimentos realizados seguindo o planejamento 2^3 com triplicata no ponto central.



Experimento 0C = 24,67 min. Experimento 1 = 54,13 min. Experimento 2 = 54,07 min.
 Experimento 3 = 43,80 min. Experimento 4 = 42,80 min. Experimento 5 = 24,35 min.
 Experimento 6 = 25,30 min. Experimento 7 = 21,93 min. Experimento 8 = 21,75 min.
 Experimento 9C = 27,10 min. Experimento 10C = 24,67 min. Experimento 11C = 28,22 min.
 Fonte: Elaborado pela autora.

Embora o desvio padrão obtido para a média de fluxo calculada entre os três pontos centrais (9C, 10C e 11C), igual a 167 L/m²h, é alto e pode indicar que estatisticamente não existe diferença significativa com o valor do fluxo do teste 0C, a redução de fluxo observada ao adicionar 55 vezes a CMC pode ter ocasionado *fouling* sobre a superfície da membrana, formação da camada gel ou pela polarização por concentração, conforme observado em outros estudos (BAHMANI *et al.*, 2019; SARKAR; DASGUPTA; DE, 2009; ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009).

Nos experimentos avaliados, todo aumento de pressão representou um aumento no fluxo de permeado, e na análise de variância apresentada na Tabela 25 é possível identificar que somente a pressão influencia significativamente no fluxo de permeado ao considerar um intervalo de confiança de 95%. Como mostrado em destaque no resultado da análise, é a única fonte de variação que apresenta valor de p menor que 0,05.

Tabela 25 – Análise de variância do fluxo de permeado dos experimentos 1 a 11C.

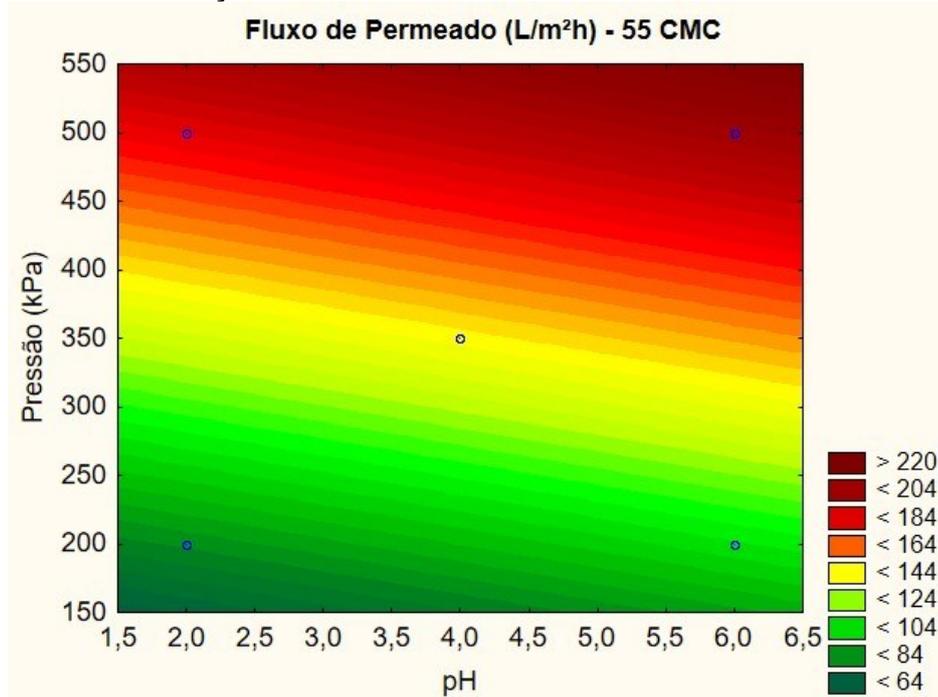
Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	Valor de p
Curvatura	1368,39	1	1368,39	8,0579	0,104929
Conc. SDS	3,74	1	3,74	0,0220	0,895657
pH	994,12	1	994,12	5,8540	0,136662
Pressão	19719,66	1	19719,66	116,1213	0,008502
Falta de ajuste	37,27	4	9,32	0,0549	0,990224
Erro puro	339,64	2	169,82		
Soma Quadrática Total	22462,82	10			

Fonte: Elaborado pela autora.

A adição de até 100 vezes a CMC do SDS em solução, totalizando cerca de 21,6 g/L de surfactante, além dos já presentes 100 g/L de NaCl e 0,5 g/L de AC, não alterou significativamente o fluxo de permeado. A falta de ajuste e o erro puro calculado, com baixíssimas somas quadráticas em relação à pressão, demonstram que o modelo apresenta bom ajuste.

Por meio do modelo ajustado, obteve-se uma superfície que representa a influência dos fatores pressão e pH no fluxo de permeado, apresentado na Figura 37, com concentração de SDS fixada em 55 vezes a CMC.

Figura 37 – Curvas de nível para fluxo de permeado nos experimentos realizados com concentração de SDS constante em 55 vezes a CMC do SDS.



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se um pequeno aumento no fluxo de permeado com o aumento do pH. Isso pode estar ligado à retenção de AN, visto que em pH 2 houve maiores retenções, e conseqüentemente maior formação de micelas com poluente, minimizando o fluxo de permeado mesmo que de forma não significativa conforme os resultados estatísticos.

Embora dos fluxos de permeado medidos ao longo do tempo experimental, por meio da coleta das frações de 40 mL, não possam ser considerados em regime permanente, estes foram relacionados aos quatro modelos de incrustação de Hermia de modo a estimar a fenomenologia envolvida na diminuição do fluxo, conforme apresentado no item 2.2.1.3, e estão listados no Apêndice D. Para os experimentos desse capítulo, que foram realizados seguindo o planejamento experimental, as constantes de Hermia e o coeficiente de determinação R^2 são apresentados na Tabela D1. Na maioria dos experimentos, a formação de torta foi o fenômeno com o maior coeficiente de determinação entre os modelos avaliados, com alguns casos identificados com o bloqueio de poro completo. Na literatura de MEUF, poucos trabalhos avaliam os modelos de incrustação de Hermia, entretanto, é comum identificar que os modelos encontrados são principalmente o bloqueio de poro completo e a formação de torta, como nos trabalhos de Rodrigues, Gando-Ferreira e Quina (2020), Zhang *et al.* (2015), Yu *et al.* (2017) e Huang *et al.* (2019). Foi mostrado que existe uma combinação de interações entre o pH do meio e a deposição de monômeros de surfactante na superfície da membrana que influenciam diretamente no fluxo de permeado.

4.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Foram obtidos resultados diferentes para a varredura do tamanho de micela em diferentes valores de pH para os surfactantes SDS, Triton X-100 e CPC. Para o Triton X-100, foram detectadas micelas em todos os valores de pH avaliados, sendo que em menores valores de pH a micela aumentou de tamanho devido à penetração de AC no interior da micela, entretanto, devido as baixas retenções de AC obtidas nos testes do capítulo anterior e considerando o maior tempo de filtração em relação ao SDS e CPC, a utilização do Triton X-100 nesse trabalho foi descontinuada. Para o CPC, não foram identificadas micelas em nenhum pH avaliado, efeito possivelmente causado pela precipitação de CPC devido à diminuição da solubilidade desse

surfactante causada pela quantidade de NaCl presente em solução. E assim como para o Triton X-100, em função da não detecção de micelas e do maior tempo de filtração e menor retenção de AC em relação ao SDS, o CPC também foi descontinuado nesse trabalho. Para o SDS, foi identificada formação de micela apenas em pH 2, que é o mais adequado para o aprisionamento das moléculas de AC dentro da micela em função do pKa do AC. Em maiores valores de pH, possivelmente o AC é desprotonado e interage pouco com a micela de SDS não permitindo sua detecção no DLS, entretanto, também é possível que a não detecção de micelas em outros valores de pHs tenha relação parecida com o que foi descrito para o CPC e Triton X-100 por limitação da técnica de DLS.

A permeabilidade da membrana medida foi avaliada em cerca do dobro da fornecida pelo fabricante, de 50 L/m²h.bar, provavelmente devido às variações de fluxo de permeado causadas pelo uso de um tamanho de membrana reduzido nos experimentos.

Foi mostrado por meio do planejamento experimental que a ultrafiltração por melhoramento micelar pode reter até 43,9% de AC de água produzida sintética sob as condições estudadas, em pressão de 200 kPa, pH 2 e 10 vezes a CMC do SDS. Contudo, a retenção de 36,9 e 27,3% de AC obtida sob duas outras condições (experimentos 1 e 3, respectivamente) podem ter maior praticidade em escalonamento. No experimento 1 (200 kPa, pH 2 e 10 vezes a CMC do SDS) devido a menor concentração de surfactante e fluxo de permeado de 83 L/m²h. E no experimento 3 (200 kPa, pH 6 e 10 vezes a CMC do SDS) devido ao meio neutro, porém com fluxo de permeado um pouco mais alto, cerca de 102 L/m²h. Foi visto que o processo de MEUF, para o ácido e surfactante empregados, tem sua eficiência de retenção diminuída com o aumento do pH e pressão, no entanto, a concentração de surfactante não influencia significativamente o processo.

Devido a não identificação de micelas em pH neutro, é possível que os resultados de retenção de AC obtidos em valores de pH 4 e 6, de no máximo 35,6%, podem estar associados com outros fatores, como a interação da superfície carregada negativamente da membrana com moléculas de AC desprotonadas, que são repelidas da superfície da membrana.

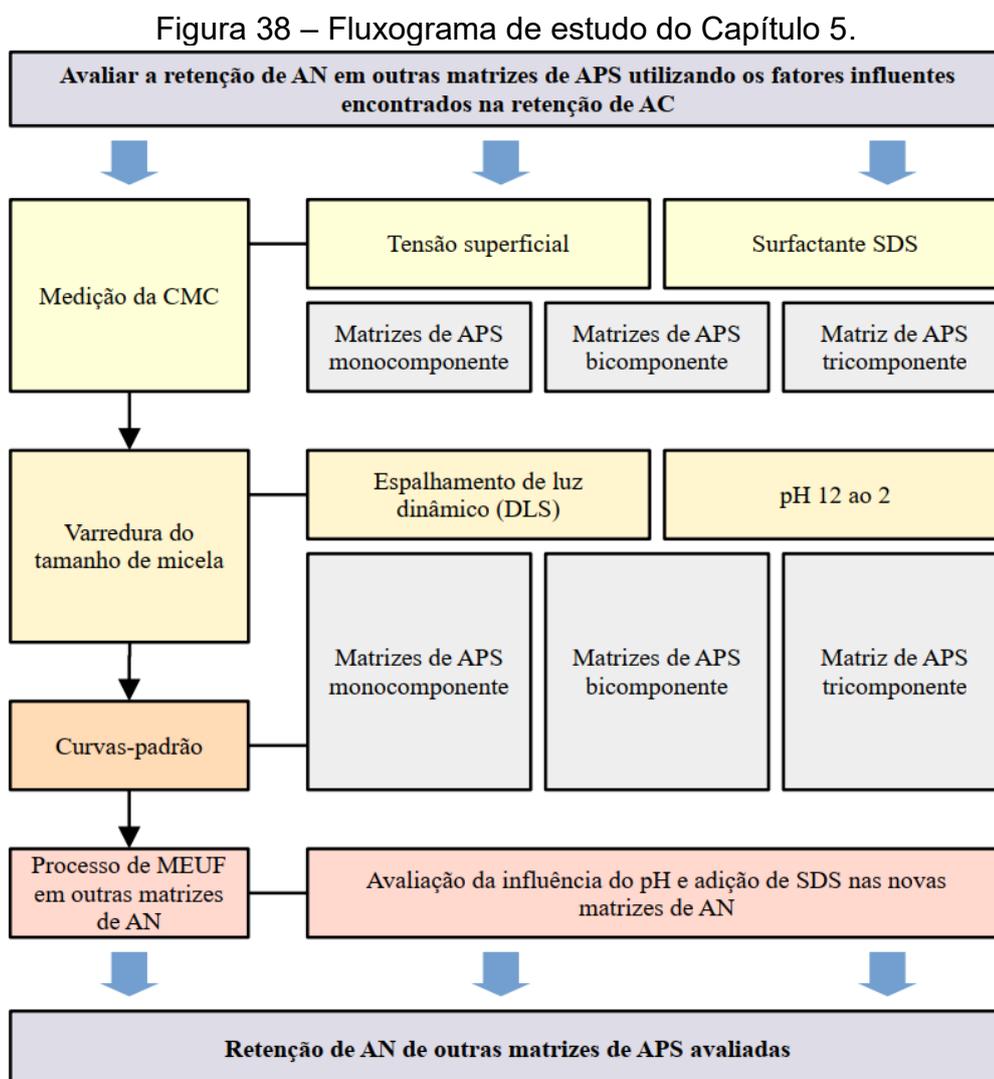
A análise de variância do fluxo de permeado permitiu identificar a influência positiva da pressão no fluxo de permeado. Foram identificados fluxos de cerca de 80 a 100 L/m²h para PTM de 200 kPa e de cerca de 180 a 200 L/m²h para uma PTM de

500 kPa. Foi observado que, relativamente, houve um pequeno aumento no fluxo de permeado com o aumento do pH, uma vez que em valores de pH menores houve maior incrustação de surfactante na membrana devido às maiores retenções de AN em valores de pH alcalinos.

Com os parâmetros influentes do processo identificados para o AC, optou-se por utilizar o pH como fator para avaliar a eficiência de remoção de outros ANs em novas matrizes de APS.

5 APLICAÇÃO DO PROCESSO DE MEUF NO TRATAMENTO DA AP SINTÉTICA CONTENDO DIFERENTES ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM SUA COMPOSIÇÃO

Com a metodologia para o processo de MEUF validada, assim como conhecendo os parâmetros que influenciam a operação, nesse capítulo, o processo de MEUF será avaliado em novas matrizes de água produzida sintética contendo outros ácidos naftênicos na sua composição, em sistemas mono e multicomponente. As condições operacionais utilizadas levam em consideração os melhores resultados encontrados no capítulo anterior, pH 2 e 6 para 10 vezes a CMC do SDS, e a metodologia de trabalho seguirá um fluxograma apresentado na Figura 38.



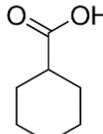
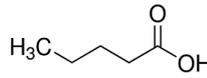
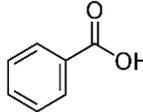
Fonte: Elaborado pela autora.

5.1 METODOLOGIA

5.1.1 AP sintética contendo outros modelos de ácidos naftênicos

Foram preparadas diferentes matrizes de AP sintética constituídas por três ácidos naftênicos diferentes, o ácido ciclohexanocarboxílico (AC), já utilizado nos capítulos anteriores, o ácido valérico (AV) e o ácido benzoico (AB), e suas características são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Características dos ácidos naftênicos utilizados.

Sigla	Ácido naftênico	Fórmula química	Massa molecular	Estrutura química
AC	Ácido ciclohexanocarboxílico	$C_7H_{12}O_2$	128,17	
AV	Ácido valérico	$C_5H_{10}O_2$	102,13	
AB	Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$	122,12	

Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich (2023b), Sigma-Aldrich (2023c) e Sigma-Aldrich (2023a).

Para a APS composta de AC, a concentração utilizada desde o início é de 500 mg/L, equivalente a 3,9 mmol/L. Para as outras composições de APS feitas com outros ácidos naftênicos, além dos 100 g/L de NaCl e 2 g/L de NaOH, foi utilizada a mesma concentração molar de 3,9 mmol/L de ácido em solução, ou seja, a APS-V, composta de ácido valérico, foi utilizada 3,9 mmol/L desse ácido em solução, assim como para a APS-B, composta de ácido benzoico.

Para as APS compostas da mistura de dois ácidos naftênicos diferentes, a concentração molar utilizada foi de 1,95 mmol/L para cada ácido, ou seja, para as APS de misturas de ácido ciclohexanocarboxílico e ácido valérico (APS-CV), ou ácido ciclohexanocarboxílico e ácido benzoico (APS-CB), ou ainda para ácido valérico e ácido benzoico (APS-VB), cada uma dessas misturas continham 1,95 mmol de cada

ácido. Essas APS binárias também continham 100 g/L de NaCl e 2 g/L de NaOH em solução.

Na mistura ternária, por outro lado, foi utilizado 1,3 mmol/L de cada ácido, ou seja, a APS-CVB continha uma mistura equimolar de 1,3 mmol/L ácido ciclohexanocarboxílico, ácido valérico e ácido benzoico, além de 100 g/L de NaCl e 2 g/L de NaOH. Assim, todas as 7 composições de AP continham exatamente a mesma concentração molar de ácido naftênico. Na Tabela 27 é apresentada a composição das diferentes APS em concentração mássica.

Tabela 27 – Concentrações mássicas de ácidos naftênicos utilizadas nas diferentes matrizes de APS em conjunto da adição de 100 g/L de NaCl e 2 mg/L de NaOH.

AN (mg/L)	Monocomponente			Misturas binárias			Mistura ternária
	APS-C	APS-V	APS-B	APS-CV	APS-CB	APS-VB	APS-CVB
AC	500	0	0	250	250	0	166,7
AV	0	398,4	0	199,2	0	199,2	132,8
AB	0	0	476,4	0	238,2	238,2	158,8
Total (mg/L)	500	398,4	476,4	449,2	488,2	437,4	458,3

Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.2 Medida da CMC para outros modelos de ácidos naftênicos

Assim como avaliado no tópico 3.1.2, a medida da concentração micelar crítica foi avaliada para outras matrizes de APS, sendo APS de ácido valérico (APS-V), APS de ácido benzoico (APS-B) e para as APS que são misturas binárias e ternária destes ácidos, que totalizam seis novas APS.

Cada uma das soluções de AP sintética foi separada em 13 amostras, onde cada uma dessas amostras recebeu adições crescentes de SDS de até um máximo de 3 mM para a avaliação da tensão superficial de cada uma, de modo a encontrar a inclinação da curva e assim calcular a CMC de cada uma das seis novas matrizes de APS.

5.1.3 Avaliação dos tamanhos de micela de SDS para água produzida sintética com outros modelos de ácidos naftênicos

Foram preparadas soluções contendo dez vezes a concentração micelar crítica do surfactante SDS nos seis novos modelos de APS: APS-V, APS-B, APS-CV, APS-CB, APS-VB e APS-CVB, conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28 – Concentração de surfactante equivalente a 10 vezes a CMC do SDS adicionadas nas matrizes de APS dos sistemas mono e multicomponentes para medida do tamanho de micela.

AP Sintética	SDS (g/L)
APS-V	5,05
APS-B	2,31
APS-CV	2,31
APS-CB	3,46
APS-VB	4,62
APS-CVB	4,04

Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras foram avaliadas conforme o tópico 4.1.1 em duplicata por meio da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) por um equipamento do tipo Malvern Zetasizer com ângulo de espalhamento de luz de 173°. As medidas de tamanho de micela foram avaliadas do pH 12 a 2, variando de 2 em 2 utilizando um titulador automático Malvern MPT-2. Os ajustes de pH foram realizados com auxílio de soluções de HCl e NaOH.

5.1.4 Curvas padrão para outros modelos de ácidos naftênicos

Foram preparadas novas curvas padrão para os novos modelos de ácidos naftênicos e misturas binárias e ternária destes. Com base nas soluções de APS contendo 3,95 mmol de ácido conforme visto no item 5.1.1, e denominadas como Solução-Mãe (SM), foram preparadas curvas dessas soluções de APS por meio da diluição em Solução Salina, denominada SS (100 g/L NaCl + 2 g/L NaOH) na mesma proporção aplicada para a curva de AC, conforme realizado no item 3.1.5 e apresentado na Tabela 29.

Tabela 29 – Preparo de curvas de calibração para os novos modelos de ácidos naftênicos contendo 3,9 mM de AN em cada solução mãe de APS.

AN em APS	Solução mãe (mg/L)	Concentração de AN final pós Diluição SM:SS (mg/L)				
		4:1	3:2	2:3	1:4	1:9
AC	500,0	400,0	300,0	200,0	100,0	50,0
AV	398,4	318,7	239,0	159,7	79,7	39,8
AB	476,4	381,1	285,8	190,6	95,3	47,6
AC+AV	449,2	359,4	269,5	179,7	89,8	44,9
AC+AB	488,2	390,6	292,9	195,3	97,6	48,8
AV+AB	437,4	349,9	262,4	174,9	87,5	43,7
AC+AV+AB	458,3	366,6	274,9	183,3	91,7	45,8

Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.5 Preparo de soluções na aplicação do processo de MEUF para outras matrizes de ácido naftênico

As filtrações utilizando outros modelos de ácidos naftênicos ocorreram conforme metodologia descrita no tópico 4.1.3 para todas as APS. Os parâmetros de filtração mantidos constantes foram: pressão de 200 kPa, agitação magnética de 50 rpm, temperatura de 24 °C, membrana UP010. As novas matrizes de APS foram avaliadas em 2 fatores, pH (2 ou 6) e adição ou não de 10 vezes a CMC do SDS, conforme mostrado na Tabela 30.

Tabela 30 – Fatores avaliados no processo de MEUF para APS de outros modelos de AN.

Código do experimento	CMC	pH
0-2	0	2
10-2	10	2
0-6	0	6
10-6	10	6

Fonte: Elaborado pela autora.

O surfactante foi adicionado às soluções por meio de uma solução de SDS de 100 g/L. Devido à diluição, as soluções de água produzida sintética foram preparadas mais concentradas de modo a atingir a concentração desejada após a diluição na solução de SDS para atingir 10 vezes a CMC, ou diluição com água para atingir

apenas a concentração de 3,9 mm/L de ácido em solução, conforme exemplificado na Tabela 31.

Tabela 31 – Preparo de soluções de APS concentradas para diluição em solução de SDS ou água.

(continua)

Matriz	Concentração inicial de cada componente da APS* (g/L)	Volume de APS* adicionado (mL)	Volume de Solução de SDS de 100 g/L adicionado (mL)	Volume de água adicionado (mL)	Concentração final em 240 mL
APS*-C	AC = 0,5111 NaCl = 102,21 NaOH = 2,04	235	5	0	AC = 0,500 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (2,6 g/L)
			0	5	AC = 0,500 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante
APS*-V	AV = 0,4196 NaCl = 105,32 NaOH = 2,11	228	12	0	AV = 0,3984 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (5,05 g/L)
			0	12	AV = 0,3984 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante
APS*-B	AB = 0,5385 NaCl = 113,04 NaOH = 2,26	212	28	0	AB = 0,4764 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (2,31 g/L)
			0	28	AB = 0,4764 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante
APS*-CV	AC = 0,2559 AV = 0,2039 NaCl = 102,36 NaOH = 2,04	234,5	5,5	0	AC = 0,2500 AV = 0,1992 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (2,31 g/L)
			0	5,5	AC = 0,2500 AV = 0,1992 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante

Tabela 31 – Preparo de soluções de APS concentradas para diluição em solução de SDS ou água.

(conclusão)

Matriz	Concentração inicial de cada componente da APS* (g/L)	Volume de APS* adicionado (mL)	Volume de Solução de SDS de 100 g/L adicionado (mL)	Volume de água adicionado (mL)	Concentração final em 240 mL
APS*-CB	AC = 0,2590 AB = 0,2467 NaCl = 103,58 NaOH = 2,07	232	8	0	AC = 0,2500 AB = 0,2382 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (3,46 g/L)
			0	8	AC = 0,2500 AB = 0,2382 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante
APS*-VB	AV = 0,2088 AB = 0,2497 NaCl = 104,84 NaOH = 2,09	229	11	0	AV = 0,1992 AB = 0,2382 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (4,62 g/L)
			0	11	AV = 0,1992 AB = 0,2382 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante
APS*-CVB	AC = 0,1737 AV = 0,1384 AB = 0,1655 NaCl = 104,21 NaOH = 2,08	230	10	0	AC = 0,1667 AV = 0,1328 AB = 0,1588 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 10 CMC (4,04 g/L)
			0	10	AC = 0,1667 AV = 0,1328 AB = 0,1588 NaCl = 100,00 NaOH = 2,00 Sem surfactante

APS* = Água produzida sintética mais concentrada.

Fonte: Elaborado pela autora.

A quantificação dos ANs foi realizada conforme descrito no tópico 4.1.2.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2.1 Avaliação da CMC para outros modelos de ácidos naftênicos

A medida da tensão superficial em concentrações crescentes de SDS para as seis novas variações de água produzida sintética permitiu aferir a CMC em pH natural de cada uma dessas matrizes, conforme é apresentado na Tabela 32.

Tabela 32 – Valores de CMC do SDS para as diferentes misturas de ácidos naftênicos contidas nas formulações das AP sintéticas preparadas.

Meio	Água	APS						
		AC	AV	AB	AC+AV	AC+AB	AV+AB	AC+AV+AB
CMC do SDS (mM)	5	0,75	1,75	0,8	0,8	1,2	1,6	1,4
[mg/L]	1442	216	505	231	231	346	462	404
Redução em relação à água (%)	-	85	65	84	84	76	68	72

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a APS-V, na concentração de 1,75 mM a CMC é atingida, conforme é apresentado na Figura E1 (ver Apêndice E). Na água, essa concentração é de 5 mM de SDS; portanto, houve uma redução de 65% do valor da CMC do SDS quando presente em APS-V contendo ácido valérico.

A medida da tensão superficial para a APS-B permitiu identificar a CMC em 0,8 mM, sendo, portanto, uma diminuição da CMC de 84% em relação a CMC do SDS na água (Figura E2, ver Apêndice E).

A medida da tensão superficial para a APS-CV contendo ácido ciclohexanocarboxílico e valérico com 1,95 mM de cada ácido levou a obtenção da CMC de 0,8 mM de SDS, sendo esse valor 84% menor que a CMC do SDS em água (Figura E3, ver Apêndice E). Da mesma forma, a CMC da APS binária está entre os valores de CMC das duas soluções de AP que a compõem (0,75 mM para APS-C e 1,75 mM para APS-V).

A avaliação da tensão superficial da APS-CB contendo ácido ciclohexanocarboxílico e benzoico levou a identificação da CMC em 1,2 mM de SDS, o que representa uma redução de 76% se comparada com a CMC do SDS obtida em

água (Figura E4, ver Apêndice E). A CMC encontrada para essa AP binária de ácidos naftênicos foi maior que a CMC individual das AP monocomponentes avaliadas anteriormente (sendo 0,75 mM para APS-C e 0,8 mM para APS-B).

A avaliação da tensão superficial para APS-VB de ácido valérico e ácido benzoico permitiu inferir a CMC em 1,6 mM, portanto, 68% menor do que a CMC em água (Figura E5, ver Apêndice E). A CMC da AP sintética contendo ácido valérico e ácido benzoico encontrada está entre os valores de CMC das AP monocomponentes, sendo 1,75 mM para APS-V e 0,8 mM para APS-B.

Por meio da análise da tensão superficial em função da concentração de surfactante para a APS-CVB, contendo uma mistura ternária de ácidos naftênicos, foi obtida a CMC de 1,4 mM, sendo 72% menor do que a CMC do SDS em água (Figura E6, ver Apêndice E). A CMC do SDS em AP tricomponente se apresenta entre as CMCs das AP monocomponentes (0,75 mM para APS-C, 1,5 mM para APS-V e 0,8 mM para APS-B e entre as AP bicomponentes (0,8 mM para APS-CV, 1,2 mM para APS-CB e 1,6 mM para APS-VB).

É importante salientar que todas as soluções de APS possuem 100 g/L de NaCl em sua composição, e que a maior influência na diminuição da CMC deve-se à salinidade do meio, uma vez que os íons Na^+ e Cl^- agem na superfície externa das micelas. Entretanto, a adição de 3,9 mmol/L de diferentes ANs nas diferentes matrizes de APS também influenciou na CMC, pois os diferentes ácidos presentes em solução têm estruturas e conformações químicas diferentes, e essas diferenças entre os AN exerce forças intermoleculares únicas sobre a estrutura micelar, impactando na variação entre as CMCs das diferentes matrizes de APS.

5.2.2 Avaliação dos tamanhos de micela para outros modelos de ácidos naftênicos

A distribuição dos tamanhos de micela foi avaliada e os resultados são apresentados na Tabela 33 juntamente com os tamanhos de micela em água e para a APS-C, já apresentados anteriormente. É esperado que as micelas tenham até 10 nm de diâmetro, portanto, foram avaliados os tamanhos de particulados em suspensão de até 100 nm. Para o APS-V, houve detecção de micelas nos valores de pH 11,8, 8,5 e 2,2. Os tamanhos de micela calculados mantiveram-se entre 1,3 e 1,5 nm, que estão na mesma faixa de tamanho de micela encontrado apenas em

água. Portanto, é possível que as moléculas de ácido valérico não tenham sido atraídas para o interior da micela de SDS, mesmo em pH ácido onde seria esperada uma maior interação do AV menos hidrofílico com o interior micelar, uma vez que o pKa do AV é de cerca de 4,84.

Tabela 33 – Distribuição de tamanho de micelas para outros modelos de ácidos naftênicos.

Meio	pH	Tamanho (nm)
Água	Natural	1,6 ± 0,9
APS-C	pH 2,4	2,5 ± 0,4
APS-V	pH 11,8	1,5 ± 0,2
	pH 8,5	1,3 ± 0,2
	pH 2,2	1,5 ± 0,3
APS-B	pH 11,8	1,0 ± 0,1
	pH 9,7	1,5 ± 0,2
APS-VB	pH 10	1,1 ± 0,1
	pH 4,2	1,9 ± 0,3
	pH 2,1	3,7 ± 0,5

Fonte: Elaborado pela autora.

Em APS-B, foram detectadas micelas nos valores de pH 11,8 e 9,7, sendo que o tamanho das micelas subiu de 1,0 nm para 1,5 nm, respectivamente. Em valores de pH mais alcalinos, o AB encontra-se desprotonado, pois seu pKa é de cerca de 4,2, portanto, acima desse pH o AB é mais hidrofílico e, portanto, interage mais com a água e pode atuar como contra-íon na solução, minimizando o tamanho micelar. À medida que o pH decresce, o efeito de contra-íon na superfície externa micelar diminui, permitindo um aumento do tamanho micelar (DHARAIYA; BAHADUR, 2012). Por outro lado, a não detecção de micelas em menores valores de pH podem estar relacionada com a precipitação de surfactante na solução.

Para a APS-VB contendo mistura binária de AV e AB, foram detectadas micelas em pH 10, 4,2 e 2,1, e os tamanhos de micela subiram de 1,1 a 1,9 e 3,7 nm, respectivamente. Em pH 2,1 o tamanho da micela mais que dobrou em relação à água, podendo indicar aprisionamento das moléculas de ácidos dentro da micela, uma vez que o pH ácido é o mais apropriado para a interação dos ácidos orgânicos com o

interior micelar. Além do mais, em pH alcalino, os ANs estão desprotonados e agem como contra-íon, o que pode explicar a diminuição do tamanho micelar no pH 10.

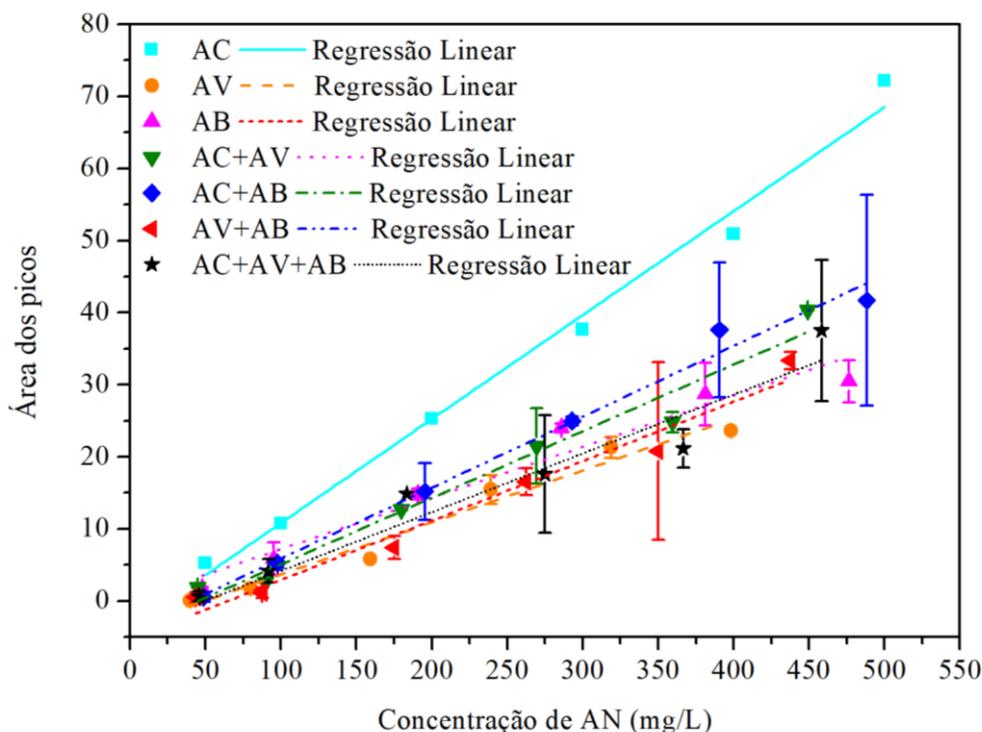
Para as matrizes de APS-CV, APS-CB e APS-CVB, não foram detectadas micelas em nenhum valor de pH, porém, isso não indica que as micelas não foram formadas, pois as soluções preparadas com o SDS para a leitura no DLS são opacas devido a reduzida solubilidade do SDS quando em solução de 100 g/L de NaCl, o que dificulta a detecção das micelas com a metodologia utilizada. Devido à grande concentração de sal na solução, existe uma diminuição da solubilidade do SDS, causando sua precipitação por meio do efeito *salting out* (CHAUDHARI; MARATHE, 2010). Por outro lado, em um estudo relacionando a solubilidade do cloreto de sódio em duas soluções de SDS, 1,4 e 11,3 g/L, foi mostrado que a solubilidade do NaCl está entre 5,24 e 4,31 em porcentagem mássica e acima disso, o sal precipita (ZHOU; HAO, 2011).

Uma vez que as soluções de APS na presença de SDS tornaram-se opacas devido a provável precipitação de surfactante, a distribuição do tamanho de particulados em solução foi medida também de 100 até 10000 nm de diâmetro, onde foram encontrados particulados para todas as matrizes de APS, na maioria dos valores de pH avaliados, evidenciando a presença de coloides em suspensão. Esses coloides podem ser o excesso de surfactante não solubilizado que cristalizou e limitou a detecção das micelas por apresentar tamanho muito maior do que o de uma micela (BHATTACHARJEE, 2016; SHIN *et al.*, 2019).

5.2.3 Curvas padrão para outros modelos de ácidos naftênicos

A realização das curvas padrão no FTIR para os outros ácidos naftênicos foi realizada seguindo a metodologia empregada no item 4.1.2. As curvas podem ser vistas na Figura 39, nas quais toda a quantificação de ANs desse capítulo foi relacionada com a equação da linha de tendência dos pontos das curvas. Entretanto, as curvas obtidas para os outros ANs apresentaram muitas variações. Mesmo a metodologia sendo já amplamente conhecida e definida para a quantificação do AC, para alguns dos ácidos foi necessária a realização de até 4 curvas para a obtenção de reprodutibilidade, evidenciando que essa metodologia de quantificação pode não ser a mais adequada para a quantificação desses ácidos nessa matriz de APS.

Figura 39 – Curvas-padrão para outros modelos de ANs relacionando o somatório da área dos picos em 1710 e 1750 cm⁻¹ das amostras extraídas em DCM.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da curva de AC em relação às outras, nota-se que a metodologia utilizada apresenta maior sensibilidade para a quantificação de AC do que dos outros ácidos, uma vez que o somatório das áreas dos picos para o AC é de aproximadamente 72 enquanto o segundo maior valor é de 41,7 para a mistura binária de AC+AB. A equação da reta da linha de tendência evidencia um maior coeficiente angular da reta para o AC, conforme apresentado na Tabela 34.

Tabela 34 – Equação das curvas de calibração obtidas para os diferentes modelos de ácidos naftênicos em sistemas mono e multicomponente.

AN quantificado	Equação da reta	R ²
AC	Área = 0,14427[AC] -3,59684	0,9882
AV	Área = 0,06372[AV] -2,48746	0,9896
AB	Área = 0,08957[AB] -2,48737	0,9874
AC+AV	Área = 0,09628[AC+AV] -3,69564	0,9804
AC+AB	Área = 0,10035[AC+AB] -4,43107	0,9998
AV+AB	Área = 0,08480[AV+AB] -4,84647	0,9750
AC+AV+AB	Área = 0,08158[AC+AV+AB] -3,9827	0,9361

Fonte: Elaborado pela autora.

Maior coeficiente angular da reta (0,14427) foi visto na curva do AC, e, portanto, tem a curva mais acentuada, o que representa resultados mais significantes (SKOOG *et al.*, 2022). Em contrapartida, a curva do AV apresentou o menor coeficiente angular da reta (0,06372). Uma vez que a metodologia de quantificação de AN foi criada em função do AC, notou-se maior dificuldade de quantificar uniformemente os outros ácidos. Essas variações vistas nas curvas podem estar relacionadas à menor afinidade do AV e AB com o diclorometano durante a extração líquido-líquido. Huang *et al.* (2016) mostraram que existe grande variação na extração líquido-líquido entre diferentes características de ácidos naftênicos, sendo maior ou menor de acordo com o número de oxigênios ou carbonos presentes na molécula assim como para cadeias carbônicas lineares ou cíclicas. Os autores citam que a capacidade de extração de ácidos naftênicos depende da polaridade dos solventes.

Na curva do AB foram vistas maiores variações nos resultados, assim como as curvas do AC+AV e AV+AB. Entretanto, apesar das variações, uma linha de tendência dos pontos foi assumida para relacionar com a quantidade de AN extraído da solução. O coeficiente de determinação (R^2) apresentado na tabela representa o quanto a equação da linha de tendência se ajusta aos pontos da curva, e apesar das variações encontradas, a maior parte das curvas tem um bom ajuste. Apenas a equação da curva ternária de ácidos apresentou um ajuste mais baixo ($R^2 = 0,94$).

5.2.4 Aplicação do processo de MEUF para outros modelos de ácidos naftênicos nos pHs 2 e 6

O processo de MEUF foi realizado para todos os novos modelos de ácidos seguindo a metodologia utilizada no capítulo anterior. Foi avaliada a influência do pH e a adição de surfactante na remoção de AN e no fluxo de permeado em todas as 7 combinações de ANs estudadas nesse capítulo. Os resultados dos experimentos estão dispostos na Tabela 35.

Tabela 35 – Remoção de AN e fluxo de permeado obtidos nos experimentos utilizando diferentes matrizes de APS. Condições experimentais: P = 200 kPa, T = 24 °C, Agitação = 50 rpm, Membrana = UP010.

APS	Experimento	CMC [g/L]	pH	Remoção (%)	Remoção Relativa (%)	Fluxo médio (L/m ² h)
APS-C	C0-2	0	2	31,4%	-	135,3
	C10-2	10 [2,16]	2	35,0%	11,3%	83,4
	C0-6	0	6	18,2%	-	110,2
	C10-6	10 [2,16]	6	22,0%	20,4%	101,8
APS-V	V0-2	0	2	0,0%	-	162,9
	V10-2	10 [5,05]	2	1,5%	-125,4%	69,9
	V0-6	0	6	11,8%	-	106,7
	V10-6	10 [5,05]	6	5,4%	-53,7%	85,8
APS-B	B0-2	0	2	37,4%	-	134,9
	B10-2	10 [2,31]	2	36,2%	-3,2%	118,2
	B0-6	0	6	20,2%	-	100,5
	B10-6	10 [2,31]	6	20,7%	2,6%	109,8
APS-CV	CV0-2	0	2	10,7%	-	126,1
	CV10-2	10 [2,31]	2	11,7%	8,8%	106,0
	CV0-6	0	6	-	-	131,2
	CV10-6	10 [2,31]	6	3,8%	-	102,0
APS-CB	CB0-2	0	2	-	-	113,4
	CB10-2	10 [3,46]	2	-	-	109,4
	CB0-6	0	6	-	-	118,8
	CB10-6	10 [3,46]	6	-	-	83,7
APS-VB	VB0-2	0	2	-	-	113,7
	VB10-2	10 [4,62]	2	-	-	83,4
	VB0-6	0	6	0,0%	-	61,9
	VB10-6	10 [4,62]	6	-	-	81,7
APS-CVB	CVB0-2	0	2	0,0%	-	105,1
	CVB10-2	10 [4,04]	2	2,7%	-118,1%	76,0
	CVB0-6	0	6	0,0%	-	69,1
	CVB10-6	10 [4,04]	6	0,0%	44,1%	55,61

Fonte: Elaborado pela autora.

São apresentadas na tabela as remoções de AN em relação à solução mãe assim como a remoção relativa. A remoção relativa é a comparação entre as filtrações com e sem a adição de surfactante, ou seja, o quanto o processo de MEUF

(experimentos 10-2 e 10-6) removem mais ou menos AN que as filtrações sem adição de surfactante (experimentos 0-2 e 0-6).

Embora a quantificação de alguns dos experimentos ter sido perdida, no geral, as retenções de ANs do processo de MEUF foram baixas, sendo os valores máximos obtidos de 35 e 36% para APS-C e APS-B, ambos em pH 2, entretanto, essas retenções são muito próximas do obtido para uma filtração sem adição de surfactante, indicando que não houve aprisionamento dos ácidos dentro da micela de surfactante, apesar de que em pH 2 seria esperado maior hidrofobicidade dos ácidos e maior afinidade com o interior micelar. Ao comparar retenções entre os ácidos estudados, notou-se valores próximos entre os AC e AB (22 a 35% de retenção no MEUF) em relação ao AV (1,5 a 5,4% de retenção). Essa diferença pode estar relacionada com as estruturas dos ácidos, que influencia na polaridade e solubilidade, assim como na massa molar desses ácidos. A molécula de AC tem similaridade estrutural com a molécula de AB por serem cíclicas e apresentarem o mesmo número de carbonos. Esses ácidos cíclicos são relativamente diferentes da estrutura do AV, que tem menor peso molecular (dois carbonos a menos) e estrutura linear. Portanto, devido ao maior tamanho molecular, os ácidos cíclicos são menos hidrofílicos que o ácido valérico e na estrutura micelar terão maior afinidade com o interior da micela se comparado com o ácido valérico. Deriszadeh, Harding e Husein (2009) estudaram retenções de ANs lineares de 5, 7, 8 e 10 carbonos e maiores retenções foram obtidas para maiores massas molares dos ácidos devido à diminuição da solubilidade em água. Em sistema de adsorção com diferentes ácidos, Louzada (2023) conclui que a capacidade máxima de adsorção é influenciada pelo aumento da massa molar e diminuição da polaridade e solubilidade. Sabendo que a estrutura e o peso molecular dos ANs influenciam no processo de MEUF e de acordo com os resultados obtidos, são esperadas maiores retenções de ANs em sistemas com ácidos de maior tamanho ou com maior diversidade de ANs.

Em altas concentrações de sais os surfactantes ainda formam estruturas micelares que podem atrair compostos orgânicos, como avaliado por Chaudhari e Marathe (2010) com adição de até 400 mmol de NaCl em solução. Entretanto, não há na literatura trabalhos que cite a aplicação de MEUF em meio salino tal qual a concentração de NaCl utilizada nesse trabalho, que é em torno de 1700 mmol/L. Uma vez que o excesso de sais em solução pode causar o efeito *salting-out*, que é a precipitação de compostos em solução por meio da diminuição da solubilidade

causada pela adição de sais, é possível que a solubilidade do SDS tenha sido diminuída para um ponto abaixo da sua CMC, pois os íons presentes em solução aumentariam sua temperatura Krafft, que é a temperatura mínima na qual se atinge a CMC de um surfactante (CHAUDHARI; MARATHE, 2010; SINGH; ISMAIL, 2012). Na solução de APS com 10 vezes a CMC do SDS, a presença de 100 g/L de NaCl em solução pode ter aumentado a temperatura Krafft do SDS para uma temperatura maior do que 24 °C, que foi a temperatura experimental, diminuindo sua solubilidade drasticamente causando a precipitação do SDS que foi vista em todas as soluções com adição de surfactante. Conclusão similar foi vista por Keshavarzi *et al.* (2020) que estudaram a formação e estabilidade de afores gasosos coloidais formados por SDS com adições crescentes de NaCl e identificaram a precipitação de SDS pelo efeito *salting out* devido ao aumento da temperatura de Krafft causada pelo aumento da concentração de NaCl. O aumento da temperatura Krafft explicaria a opacidade e precipitado formado em todas as soluções com surfactante avaliadas, assim como o pouco ou nenhum ganho na retenção dos ácidos quando o processo de MEUF é comparado com uma filtração tradicional sem a adição de surfactante. Diversos trabalhos demonstraram esse fenômeno quando utilizaram altas concentrações de NaCl em soluções de SDS (ILLOUS *et al.*, 2020; PRÉVOST; GRADZIELSKI, 2009; RAHN-CHIQUÉ; BARRIENTOS; URBINA-VILLALBA, 2017). Essa interpretação do efeito *salting-out* também justifica a pouca ou não formação de micelas quando foi realizada a varredura de tamanho de micela em diferentes valores de pH.

Por outro lado, o que chama a atenção é que o surfactante precipitado em solução não permeia, ou permeia muito pouco a membrana, pois o permeado é isento de material particulado. Esse fenômeno pode estar associado à polarização por concentração, pois o acúmulo de surfactante próximo a superfície da membrana pode ter criado uma camada de gel que impediu ou dificultou a migração de monômeros de surfactante no permeado. A aplicação dos modelos de Hermia para incrustação de membrana corrobora com essa hipótese, uma vez que a formação de torta é o modelo predominante encontrado, conforme Tabela D2 (ver Apêndice D). Contudo, por apresentar um tamanho de aproximadamente 1000 nm, o precipitado de surfactante que cristalizou pode simplesmente ter sido retido pela membrana assim como as micelas, caso tenham sido criadas e não puderam ser identificadas. Portanto, mais estudos são necessários de modo a identificar outras variáveis e limitações do processo de MEUF. Algumas alternativas poderiam ser adotadas para contornar a

precipitação de surfactante no meio testado, como a realização dos experimentos em temperaturas mais altas. Uma alternativa seria a utilização de uma mistura de surfactantes que pudesse minimizar a temperatura Krafft, ou ainda, a utilização de outro surfactante que ainda seja solúvel nas condições estudadas ($T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 100 g/L de NaCl em solução).

5.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A determinação da CMC do SDS para as diferentes soluções de AP sintética preparadas foi mensurada por meio da avaliação da tensão superficial. Foi visto que a CMC se altera para cada ácido presente em solução, e em mistura binária e ternária de ácidos, visto que os diferentes ANs exercem diferentes intensidades de forças intermoleculares às micelas de surfactante.

Com exceção do AC já estudado anteriormente, apenas a mistura de AV+AB em pH 2,1 apresentou evidente aumento no tamanho de micela (3,7 nm) se comparada ao tamanho de micela formada em água (1,6 nm). A detecção de micelas em outras matrizes de AP sintética, utilizando diferentes modelos de AN, aconteceu apenas para alguns valores de pH de algumas das soluções de APS. Isso se deve a limitações da técnica de DLS ao medir soluções opacas devido a precipitação do surfactante.

Para as curvas padrões, foi visto que diferentemente da curva de AC, todas as outras curvas padrão apresentaram menor inclinação da linha de tendência, evidenciando que a metodologia desenvolvida para a quantificação de ANs não tem a mesma sensibilidade e não se ajustou bem aos outros ácidos e misturas de ácidos estudados, devido principalmente às diferenças de solubilidade desses ácidos em diclorometano.

Apesar das baixas retenções de AN, foi visto que o processo de MEUF teve melhor desempenho em pH 2, possivelmente por estar abaixo do pKa desses ácidos, o que os torna mais protonados, e conseqüentemente menos polares, permitindo maior interação com o núcleo hidrofóbico da micela de surfactante e, conseqüentemente, a retenção dessas micelas pela membrana. Por outro lado, existe uma tendência para o aumento do fluxo de permeado com o aumento do pH. Ao comparar as retenções entre os diferentes ácidos, foi visto que houve maior retenção de AC e AB se comparado ao AV possivelmente devido ao maior tamanho e

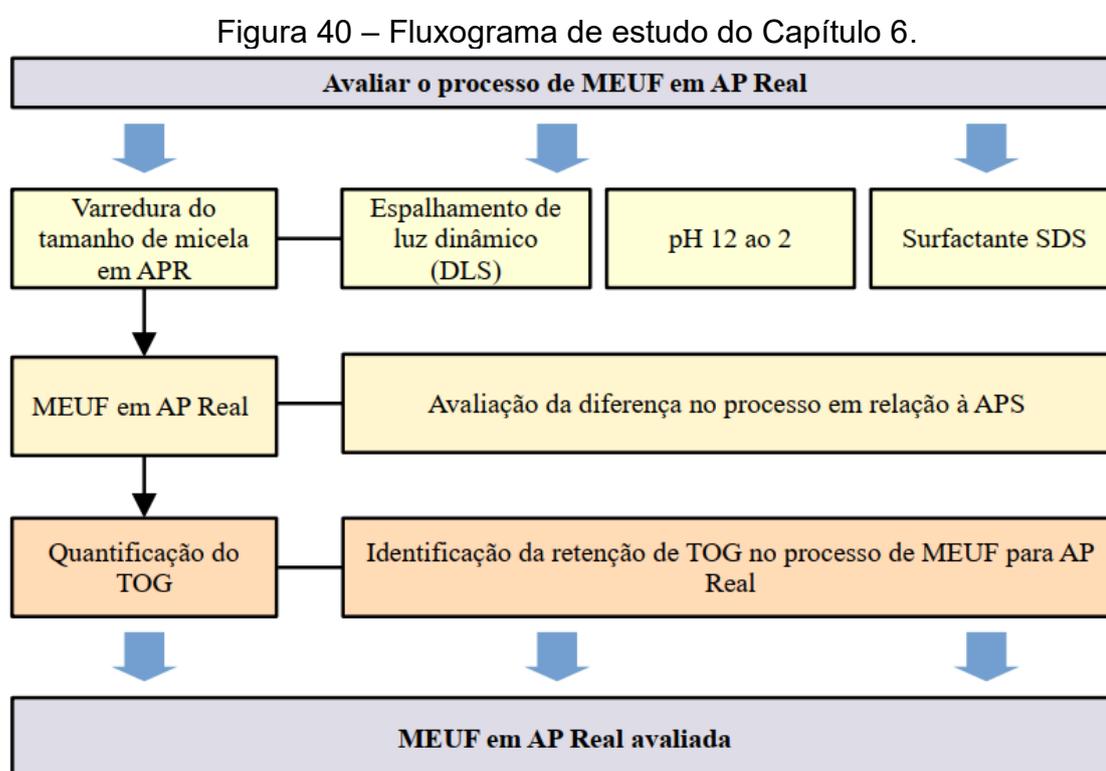
semelhança estrutural entre os ácidos cíclicos se comparados ao ácido valérico que é menor, linear e mais solúvel em água que os ácidos cíclicos.

No entanto, como discutido anteriormente, houve precipitação de surfactante, possivelmente causado pelo efeito *salting-out* devido ao aumento da temperatura Krafft do SDS, que pode ter prejudicado tanto a detecção de micelas ou a própria formação delas. Para contornar esse fenômeno, poderia se realizar o processo de MEUF em maiores temperaturas ou com outros surfactantes mais solúveis em soluções altamente salinas, por exemplo.

Sabendo que a condução do processo de MEUF está bem estabelecida e sabendo que o pH 2 foi o mais promissor em termos de retenção de permeado, foi escolhido esse pH para a realização de um processo de MEUF experimental em água produzida real (APR) de modo a identificar a eficiência em relação à APS.

6 ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE MEUF EM ÁGUA PRODUZIDA REAL

Com a metodologia para condução experimental do processo de MEUF já bem definida, e sabendo que em pH 2 os ácidos orgânicos são menos hidrofílicos, utilizou-se o pH 2 para a condução de um estudo experimental do processo de MEUF em APR. Inicialmente foi realizado uma varredura de tamanho de micela para identificar os valores de pH de formação micelar, em seguida foi implementada uma metodologia de quantificação do teor de óleos e graxas presentes na APR. Na Figura 40 é apresentado um fluxograma de estudo do capítulo.



Fonte: Elaborado pela autora.

6.1 METODOLOGIA

6.1.1 Avaliação do tamanho de micela em água produzida real

Conforme o apresentado no Tópico 4.1.1, foi realizada uma varredura de tamanho de micela para a AP real nas concentrações de 0,22 e 0,87 g/L de SDS, que é equivalente a 1 e 4 vezes a CMC do SDS em APS-C, respectivamente. Assim como,

foi realizada a varredura para identificação de particulados somente da AP, sem adição de surfactante.

6.1.2 Aplicação do processo de MEUF na redução do teor de óleos e graxas da água produzida real

A água produzida real foi disponibilizada por uma unidade de produção marítima de petróleo do Brasil e foi transportada misturada com petróleo para manter suas propriedades físico-químicas. Após a retirada do reservatório, a AP real foi filtrada em filtros de microfibras de vidro, grade GF/A com 47 cm de diâmetro, com auxílio de uma bomba a vácuo (Tecnal, TE-0581) para remoção do petróleo residual e material particulado.

Um ensaio de ultrafiltração por melhoramento micelar foi realizado com água produzida real conforme os procedimentos descritos anteriormente, na mesma célula de filtração, com agitação magnética de 50 rpm. A temperatura dos experimentos foi mantida constante à 24 °C. A pressão de filtração foi exercida por meio de gás nitrogênio pressurizado, e regulada manualmente no valor desejado. Foi utilizada a mesma membrana, UP010 de 10 kDa. A membrana foi preparada deixando-a em repouso por 1 h em água destilada. A compactação da membrana foi realizada ao filtrar 100 mL de água destilada em pressão de 100 kPa acima da pressão a ser utilizada no experimento de ultrafiltração e na mesma temperatura a ser utilizada no processo. O experimento foi realizado a 300 kPa e com a adição de 866 mg/L de SDS (equivalente à 4 vezes a CMC do SDS em APS-C). Um ensaio padrão foi realizado sob as mesmas condições, porém, sem adição de surfactante. Devido à difícil solubilização do SDS em AP real e a não influência da concentração de SDS na retenção de AC de APS-C, maiores concentrações de SDS não foram utilizadas.

6.1.3 Quantificação do teor de óleos e graxas

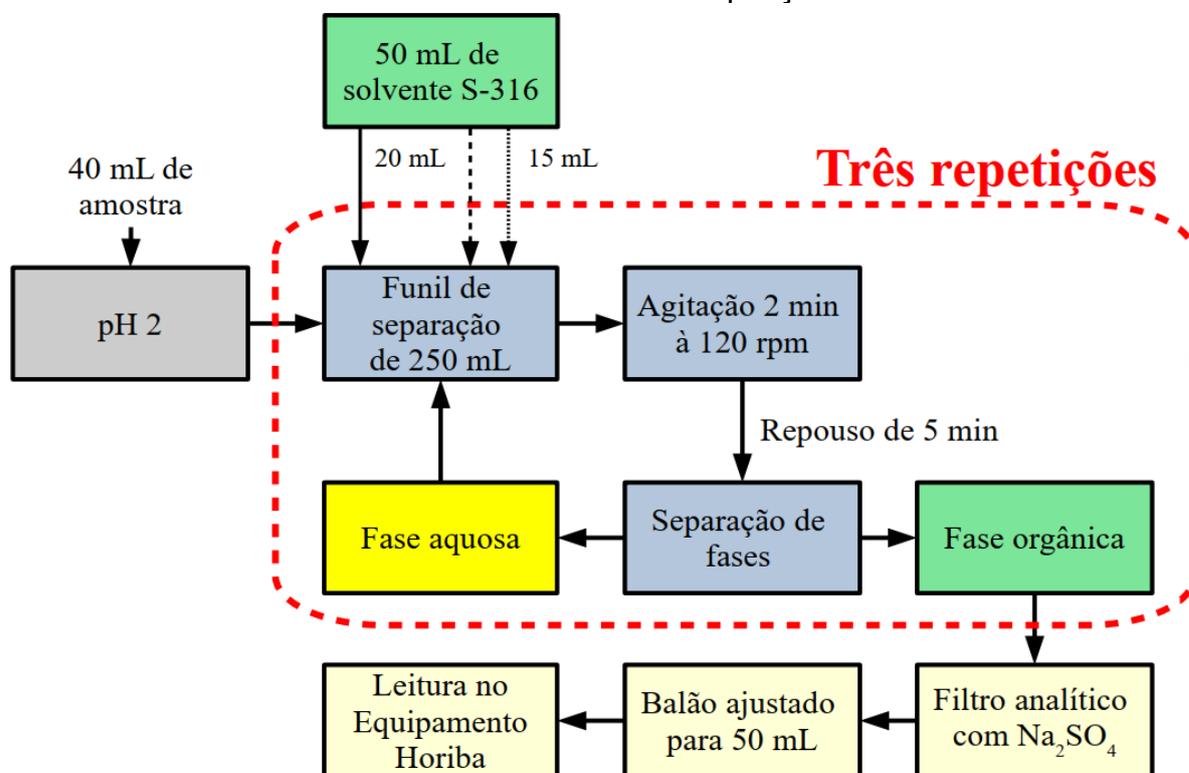
A eficiência de remoção do processo de MEUF em APR foi avaliada pela medida do teor de óleos e graxas (TOG) presentes nas amostras. O TOG foi mensurado após a extração da fase aquosa no solvente dímero-trímero de cloro-trifluoroetileno (S-316) por meio do equipamento Horiba OCMA-350 que se baseia na espectrofotometria no infravermelho não dispersiva, que avalia o teor de

óleos e graxas entre 0 e 200 mg/L com precisão de 0,1 mg/L. A calibração do equipamento ocorre automaticamente após a leitura do padrão inicial (óleo pesado).

Devido ao equipamento avaliar ligações de carbono-hidrogênio, a limpeza das vidrarias é fundamental para obtenção de resultados coerentes e, portanto, todas foram lavadas com querosene, água e detergente com bastante enxágue; em seguida, foram utilizados etanol e propanona e secas com ar comprimido.

Inicialmente, 40 mL de amostra de AP real foi transferida para um funil de separação de 250 mL e o pH ajustado para 2. Separou-se 50 mL de solvente S-316 em frações de 20, 15 e 15 mL e adicionou-se a primeira parcela de solvente no funil de separação, que em seguida foi homogeneizado utilizando uma mesa agitadora durante 2 min à 120 rpm. O funil foi colocado em repouso por 5 min para separação de fases, onde a fase orgânica (mais densa) foi retirada sendo passada através de papel filtro Whatman nº 41 com sulfato de sódio anidro, e reservada em balão volumétrico de 50 mL, conforme visto na Figura 41.

Figura 41 – Fluxograma de extração líquido-líquido e quantificação do TOG com solvente S-316 em três repetições.



Fonte: Elaborado pela autora.

O processo foi repetido outras duas vezes para as frações restantes de solvente S-316. O balão volumétrico foi completado com S-316 para 50 mL e a amostra foi analisada no equipamento Horiba. A eficiência de remoção de TOG nos experimentos foi calculada conforme a Equação 5.

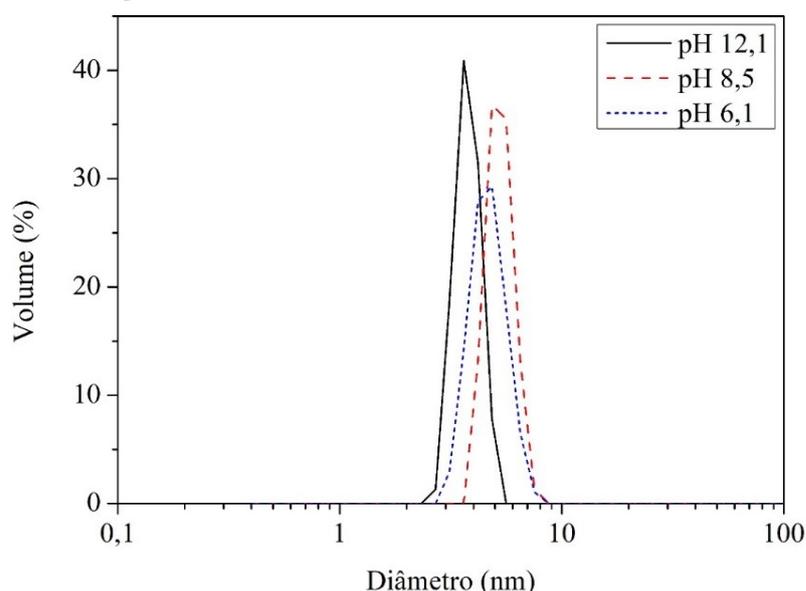
$$\text{Retenção (\%)} = \frac{\text{Concentração alimentação} - \text{Concentração permeado}}{\text{Concentração alimentação}} \times 100 \quad (5)$$

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.2.1 Tamanho de micela em AP real

A varredura em diferentes valores de pH da água produzida real para avaliação de tamanho de material particulado apresentou partículas de aproximadamente 3 a 7 nm para apenas alguns dos valores de pH avaliados, sendo estes em 12,1, 8,5 e 6,1, conforme é apresentado na Figura 42. Conforme descrito por Quinlan e Tam (2015), os ácidos naftênicos são compostos anfifílicos, e em certas condições, podem se estruturar em micelas, como os surfactantes. Ou seja, é possível que essas partículas detectadas nesses valores de pH sejam outros compostos nanométricos naturalmente presentes em APR (IGUNNU; CHEN, 2014).

Figura 42 – Distribuição de tamanho de particulados encontrados na AP Real após filtração à vácuo em filtros de microfibra de vidro.



Fonte: Elaborado pela autora.

Por outro lado, a varredura de distribuição de tamanho em diferentes valores de pH da água produzida real com a adição de surfactante não apresentou material particulado para até 100 nm em nenhum dos valores de pH avaliados, nem mesmo os picos presentes na própria AP Real. Por outro lado, em todos os valores de pH avaliados foram encontrados coloides de aproximadamente 1000 nm. A ausência de picos de micelas de surfactante na AP Real (até 10 nm) pode estar relacionada ao um limite da detecção do equipamento devido à diversidade de compostos presentes nessa amostra ou, como visto anteriormente, pode estar relacionado à precipitação do SDS. Deriszadeh, Husein e Harding (2010) avaliaram o tamanho de micela para 10 mM de CPC na presença de duas amostras diferentes de água produzida real e identificaram micelas de 6 e 7 nm, em comparação com a micela de 1 nm somente do CPC.

6.2.2 Aplicação do processo de MEUF na redução do teor de óleos e graxas da água produzida real

A concentração inicial de óleos e graxas da água produzida real foi de 206,5 mg/L. Os resultados obtidos durante os ensaios de ultrafiltração com e sem adição de SDS são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 – Resultados de ultrafiltração da água produzida real. Condições experimentais: Membrana UP010, T = 24 °C, P = 300 kPa, pH 2, agitação = 50 rpm.

	Teor de óleos e graxas (mg/L)	Retenção (%)	Fluxo médio de permeado (L/m ² h)
AP Real	206,5	-	-
AP Real após ultrafiltração sem adição de surfactante	59,9	71,0	2,33*
AP Real após ultrafiltração + 866 mg/L de SDS	34,8	83,2	12,95

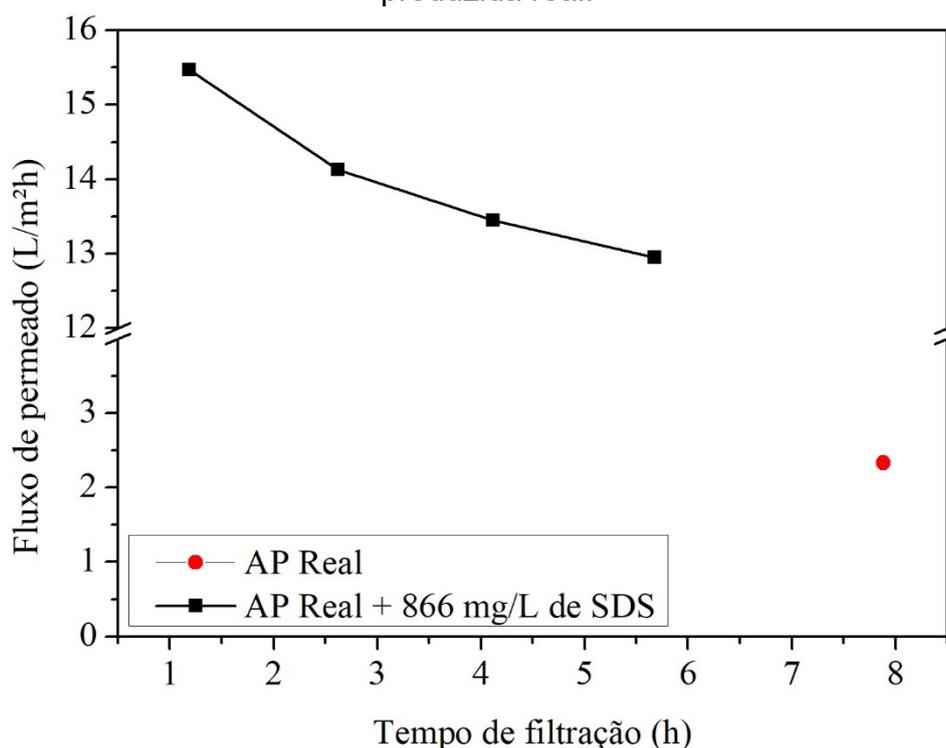
* Fluxo inicial devido ao experimento não ser conduzido até o final.

Fonte: Elaborado pela autora.

A filtração sem a utilização de surfactante apresentou retenção de óleos e graxas de 71,0%, porém, sob o custo de um fluxo de permeado muito baixo (2,33 L/m²h) se comparado aos experimentos de água produzida sintética (em torno de 81 L/m²h). A realização desse experimento por inteiro, retirando-se 4 alíquotas de

40 mL não foi possível, parando-se na primeira coleta de 40 mL após cerca de 8 h de filtração. Na Figura 43 são apresentados os fluxos de permeado obtidos ao longo do tempo de filtração para o ensaio com adição de surfactante, e assim como nos ensaios em AP sintética, houve diminuição do fluxo de permeado ao longo do tempo. Isso pode ser causado possivelmente pela incrustação de compostos orgânicos na superfície da membrana e pelo fato de a solução dentro da célula de filtração mudar consideravelmente sua composição ao longo do tempo por meio da diminuição do volume de solução e o conseqüente aumento da concentração de compostos orgânicos. A diminuição do fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração, assim como visto em AP sintética, também seria esperada no experimento sem adição de surfactante.

Figura 43 – Fluxo de permeado ao longo do tempo para filtrações com água produzida real.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ao comparar o fluxo de permeado entre experimentos em APS e APR, nota-se uma inversão da influência do surfactante. Na maior parte dos experimentos em APS, a adição de SDS em solução causou uma diminuição do fluxo de permeado, em alguns casos caindo para menos que a metade do fluxo, como foi o caso dos experimentos em APS-V em pH 2 sem (163 L/m²h) e com (70 L/m²h) adição de

10 vezes a CMC do SDS, aproximadamente. Na APR, o comportamento foi o inverso, a adição de SDS aumentou o fluxo de permeado. Esse comportamento pode estar relacionado com a complexidade de compostos dissolvidos em APR em comparação à uma solução ideal de APS com compostos conhecidos de ácidos naftênicos de baixa massa molecular. Sem a adição de surfactante, os ácidos orgânicos presentes em APS passam através da membrana com certa facilidade relativamente maior do que em APR, onde há uma diversidade muito maior de compostos de diferentes tamanhos que podem ter bloqueado a passagem dos poros reduzindo o fluxo de permeado e permitindo a passagem apenas de compostos de menor massa molecular. Com a adição de surfactante, o cenário é invertido pois em APS ocorre a precipitação do surfactante próximo à superfície da membrana que causa bloqueio dos poros minimizando o fluxo de permeado. Resultados similares foram encontrados em diversos trabalhos com soluções ideais (ACERO *et al.*, 2017; HUSSAIN *et al.*, 2015, 2017; PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019; RAHMATI; POURAFSHARI CHENAR; AZIZI NAMAGHI, 2017). Em contrapartida, na APR a adição de surfactante aumentou o fluxo de permeado. Isso pode estar relacionado com as diferenças na concentração de compostos na solução, tanto de compostos presentes na APR quanto de surfactante empregado, permitindo que o SDS não seja precipitado tanto quanto na solução de APS. Com o SDS não sendo precipitado, os compostos mais hidrofóbicos da APS (geralmente com maiores peso molecular) são aprisionados nas micelas, minimizando esses compostos livres em solução que causam o bloqueio dos poros. Ainda assim, a adição de SDS minimiza a tensão superficial da solução, permitindo que a solução penetre melhor nos poros devido à menor coesão das moléculas no líquido. Não existem trabalhos na literatura de MEUF com efluente real que compare os fluxos de permeado com e sem adição de surfactante. Em relação do modelo de Hermia para incrustação de membranas, foi possível realizar apenas para a filtração com adição de surfactante, e o modelo que melhor se adaptou foi a formação de torta, conforme apresentado na Tabela D3 (ver Apêndice D), indicando que no processo de MEUF as micelas se depositaram na superfície da membrana bloqueando os poros à medida que forma uma camada de gel ao longo do tempo.

Por outro lado, quando a filtração foi realizada com auxílio de surfactante na concentração de 866 mg/L de SDS (em uma razão de surfactante para contaminante de 4,2), o incremento na retenção de TOG foi de 41,9% em relação ao retido no experimento sem a utilização de surfactante. No total, a adição de surfactante permitiu

alcançar cerca de 83% de retenção de óleos e graxas no meio, o que foi muito maior ao avaliado em APS. O aumento da retenção em AP real em relação à sintética pode estar relacionado à uma maior diversidade de ácidos naftênicos e outros compostos presentes em AP real, que podem ter maior afinidade ao interior da micela de SDS, principalmente os ácidos de cadeias mais longas e hidrofóbicos.

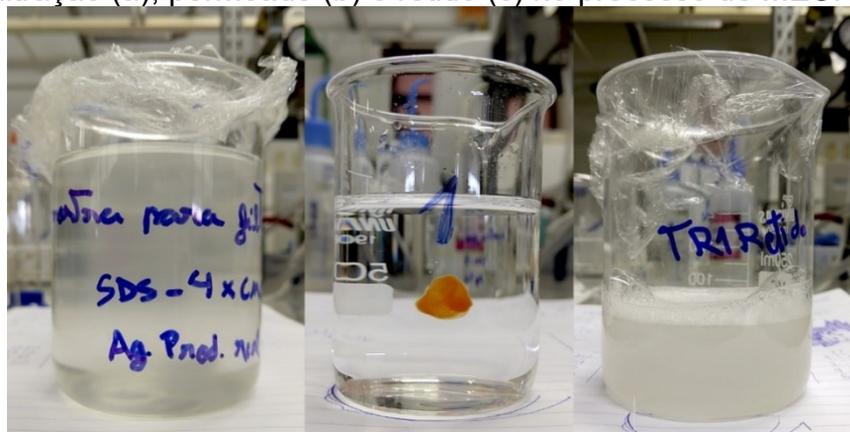
Deriszadeh, Husein e Harding (2010) trabalharam com água produzida real de duas fontes diferentes. Utilizando membranas de 13 kDa e 50 kDa de poliácridonitrila e dióxido de titânio utilizando CPC como surfactante, obtiveram retenções de 94 a 98% de TOC com fluxos de permeado de 23 a 28 L/m²h. Os autores não citaram o pH utilizado. El-Abbassi, Khayet e Hafidi (2011) realizaram o processo de MEUF em águas residuárias de moinho de oliva utilizando SDS como surfactante em membrana de fluoreto de polivinilideno de 180 kDa e obtiveram redução de 74% de polifenóis e redução de 95% de DQO. Os autores citam que o SDS contribui para 91% da resistência total da permeação pela membrana.

É importante ressaltar que no processo de MEUF, em teoria, uma fração de surfactante em forma de monômeros passa através da membrana e é levada à solução permeado. Como o princípio de quantificação do equipamento Horiba é por detecção de ligações carbono-hidrogênio, é possível que uma fração do teor de óleos e graxas detectado seja na verdade surfactante, evidenciando a importância de quantificar o SDS presente na amostra filtrada.

A adição de surfactante, pelo menos sob a condição estudada, apresentou um ganho de cerca de 42% em relação a filtração sem a adição de surfactante. Porém, sob a ótica do fluxo de permeado, a adição de 866 mg/L de SDS permitiu um fluxo de permeado 5,6 vezes maior comparado à filtração realizada sem a adição de surfactante, podendo-se afirmar que a adição de surfactante favoreceu o processo.

Na Figura 44 é apresentado o aspecto visual da solução de AP Real com 866 mg/L de SDS antes da filtração, o permeado e o retido, da esquerda para direita, respectivamente. Não foi apresentada opacidade na solução de permeado.

Figura 44 – Aspecto visual da solução de AP Real com 4 vezes a CMC do SDS antes da filtração (a), permeado (b) e retido (c) no processo de MEUF em AP Real.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Arquivo da autora.

Como já mencionado, a Resolução Nº 393/2007 do CONAMA (2007) dispõe sobre o descarte de APR em regiões oceânicas estabelecendo que a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas não deve ultrapassar 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Entretanto, apesar de na Resolução não haver uma especificação clara sobre a metodologia de análise a ser adotada, o IBAMA, através do extrato de compromisso, reconhece que o método gravimétrico (SM 5520 B) é o mais adequado para a quantificação do TOG. Este método não quantifica alguns compostos quantificados pelo método de extração em solvente S-316 e medido no equipamento Horiba. Entretanto, apesar de não ser a metodologia recomendada pelo IBAMA, a metodologia de quantificação do teor de óleos e graxas por meio do equipamento Horiba foi utilizada devido sua facilidade e agilidade de quantificação e possibilidade de quantificação em volumes pequenos. É importante salientar que neste trabalho o TOG não foi quantificado pelo método de referência (SM 5520 B) pois o mesmo demanda um volume de 1 L de solução para a quantificação, e com a célula de filtração e o volume de permeado utilizados nesse trabalho, torna-se uma análise excessivamente longa e limitada. Sendo assim, os valores de TOG obtidos nesse trabalho não podem ser diretamente comparados com a legislação Nº 393 do CONAMA a fim de viabilizar o seu descarte em regiões oceânicas.

Entretanto, o resultado de TOG de 34,8 mg/L obtido por meio do equipamento Horiba poderia ser ainda menor se o método gravimétrico de referência SM 5520 B fosse utilizado, conforme foi apontado por Louzada (2023), no qual identificou uma redução de cerca 50% no valor do TOG de AP real quantificado entre o método Horiba

e o método gravimétrico. Sendo assim, o resultado de TOG obtido pelo equipamento Horiba é um indicativo de que existe oportunidade para o emprego do processo de MEUF no tratamento de AP e talvez pudesse viabilizar o enquadramento da concentração do TOG nos padrões regulatórios. Além do mais, o processo de MEUF realizado em AP real foi uma avaliação experimental, e a exploração dos parâmetros influentes do processo não foram avaliados. Em vista disso, apesar de ainda não ser possível realizar uma comparação direta sobre a aplicação do processo de MEUF visando o enquadramento à legislação vigente, pode-se dizer que o processo de MEUF apresenta alto potencial para o tratamento da APR. No entanto, a aplicação do processo de MEUF em APR ainda pode ser otimizada, e demandaria avaliações complementares de parâmetros assim como a quantificação pelo método de referência.

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Partindo do ponto de vista da detecção de micelas, observadas somente sem adição de surfactante, pode-se afirmar que o emprego de 866 mg/L de SDS na AP Real não foi capaz de criar micelas detectáveis para identificar melhores faixas de operação do processo de MEUF. A eficiência total de remoção de óleos e graxas por meio de ultrafiltração atingida em AP Real com a utilização do surfactante, 83,2%, em relação a 71% sem surfactante pode estar relacionada, possivelmente, à maior incrustação de material orgânico na superfície da membrana.

Por outro lado, como existe a presença de surfactante no permeado, este pode ter sido detectado na análise do TOG. Além disso, a medição do TOG pelo Horiba, em geral, apresenta valores superiores ao SM5520 B, por quantificar compostos que não são detectáveis no método de quantificação de referência considerado pelo IBAMA. Ou seja, a ultrafiltração por melhoramento micelar reduziu o TOG da APR juntamente com o surfactante, de 206,5 mg/L + 866 mg/L, respectivamente, para 34,8 mg/L de TOG no total, o que evidencia um possível enquadramento no valor máximo estipulado pela legislação brasileira de 29 mg/L. Entretanto, ainda se faz necessário avaliar a quantidade de surfactante presente no permeado, bem como a quantificação do TOG pelo método SM5520 B.

7 CONCLUSÕES FINAIS

- O processo de MEUF foi descrito com suas características, parâmetros de interesse e definição de propriedades onde foram apresentados importantes aplicações e contribuições encontradas na literatura, incluindo algumas patentes.
- A metodologia mais adequada para a realização e quantificação dos processos de MEUF em APS-C foi definida optando-se pelo emprego do diclorometano como solvente extrator para quantificação do AN modelo.
- A CMC dos surfactantes reduziu em cerca de 85% em APS-C, principalmente devido à presença do sal em solução.
- A curva de calibração com adição dos surfactantes SDS e Triton X-100 foi realizada onde não houve influência significativa para a curva com adição de Triton e houve influência para o SDS de acordo com a concentração.
- Não foi obtida retenção de AN com a utilização do Triton X-100 e baixas retenções de AN (11%) foram obtidas com o emprego do CPC, onde decidiu-se seguir apenas com a utilização do SDS como surfactante por apresentar maior retenção do composto modelo, de cerca de 30%.
- Com a varreduras de tamanho de micelas de surfactantes em diferentes valores de pH foi possível aferir e medir as micelas de SDS em pH ácido e em todos os pHs para o Triton X-100.
- Por meio do planejamento experimental avaliando influência do pH, pressão transmembrana e concentração de surfactante SDS foi identificado que o pH é o fator mais influente para a retenção de AC e a pressão é o único fator influente no fluxo de permeado do processo, onde atingiu-se retenção de cerca de 44% de AC.
- Em outros modelos de APS, como APS-V, APS-B, APS-CV, APS-CB, APS-VB e APS-CVB, não foi identificado a presença ou o aumento do tamanho de micela devido às limitações da técnica de DLS atribuída a opacidade das soluções de APS na presença de surfactante.
- Não houve aumento significativo na retenção dos modelos de ANs (ácido ciclohexanocarboxílico, ácido valérico e ácido benzoico) de APS (APS-V, APS-B, APS-CV, APS-CB, APS-VB e APS-CVB) com o emprego do SDS, que pode ter sido causado pelo aumento da temperatura de Krafft em função da concentração de NaCl presente em solução. As maiores retenções obtidas foram 35% para

APS-C em 10 vezes a CMC e pH 2, 11% para APS-V sem surfactante e pH 6, 36 e 37% para APS-B sem e com 10 vezes a CMC a pH 2, e 10 e 11% para APS-CV sem e com vezes a 10 CMC a pH 2.

- As maiores retenções foram obtidas nos experimentos utilizando os ácidos cíclicos de maior tamanho molecular por serem menos solúveis em água e terem maior interação com o interior micelar.
- A aplicação do processo de MEUF em APR permitiu a redução de 83,2% do TOG, obtendo-se um valor de 34,8 mg/L de TOG, determinado pelo equipamento Horiba após extração em solvente S-316.
- Uma vez que o método de referência de quantificação utilizado pelo IBAMA é o SM 5520 B, ainda não se pode afirmar se o teste experimental de MEUF atendeu ou não à legislação ambiental em vigor (limite de TOG de 29 mg/L), entretanto, ao considerar que a MEUF em APR ainda tem espaço para otimização, pode-se afirmar que o processo de MEUF apresenta alto potencial para ser utilizado no tratamento de águas de processo oriundas de poços de extração de petróleo.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o que foi avaliado neste trabalho, tem-se como oportunidade a condução de estudo abordando os seguintes tópicos:

- Avaliar a influência do NaCl na formação de micelas.
- Identificar a temperatura de Krafft para o sistema de interesse assim como realizar o processo de MEUF acima da temperatura de Krafft.
- Desenvolver uma metodologia mais adequada para quantificação de diferentes modelos de ANs da APS assim como para mensurar individualmente cada composto presente nas misturas multicomponentes.
- Mensurar a concentração de surfactante na corrente de permeado.
- Avaliar a aplicação de outras membranas de ultrafiltração.
- Avaliar a utilização de processos de recuperação de surfactante da corrente de retido.
- Avaliar o processo de MEUF com o emprego de biossurfactantes.
- Avaliar a ecotoxicidade dos surfactantes.

- Realizar análise de custos do processo.
- Realizar a quantificação do TOG das amostras de água produzida real pelo método SM 5520-B (método gravimétrico).

REFERÊNCIAS

ABBASI-GARRAVAND, E.; MULLIGAN, C. N. Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr(III) from water. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 505–512, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.010>>.

ABEZGAUZ, L. *et al.* Effect of Hofmeister anions on micellization and micellar growth of the surfactant cetylpyridinium chloride. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 342, n. 1, p. 83–92, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.045>>.

ABOU EL LEIL, I. M. *et al.* Physicochemical characteristics of produced water in oilfields and its environmental impacts. *Int. J. Sci. Dev. Res.*, v. 6, n. 2, p. 288–300, 2021. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85136661423&partnerID=40&md5=41250eaedf6ce43006a0fa32064dfef0>>.

ACERO, J. L. *et al.* Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, v. 181, p. 123–131, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.021>>.

AFZAL, A. *et al.* Effect of molecular structure on the relative reactivity of naphthenic acids in the UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 19, p. 10727–10734, 2012.

ALAM, M. S.; RAGUPATHY, R.; MANDAL, A. B. The Self-Association and Mixed Micellization of an Anionic Surfactant, Sodium Dodecyl Sulfate, and a Cationic Surfactant, Cetyltrimethylammonium Bromide: Conductometric, Dye Solubilization, and Surface Tension Studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 37, n. 11, p. 1645–1654, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2015.1120677>>.

ALAM, M. S.; SIDDIQ, A. M.; MANDAL, A. B. The Micellization and Clouding Phenomena of a Nonionic Surfactant, Poly(ethylene glycol) t -octylphenyl ether (Triton X-100): Effect of (Chloride Salt) Electrolytes . *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 37, n. 9, p. 1287–1293, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2015.1090319>>.

ALI, A. *et al.* Conductometric and tensiometric studies on the mixed micellar systems of surface-active ionic liquid and cationic surfactants in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, v. 223, p. 589–602, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.082>>.

ALLEN, E. W. Process water treatment in Canada's oil sands industry: II. A review of emerging technologies. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 7, n. 5, p. 499–524, 2008.

ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 4, n. C, p. 107–133, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007>>.

AMAKIRI, K. T. *et al.* Review of oilfield produced water treatment technologies. *Chemosphere*, v. 298, n. February, p. 134064, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134064>>.

ARYANTI, N. *et al.* Micellar-enhanced ultrafiltration using a plant-derived surfactant for dye separation in wastewater treatment. *Membranes*, v. 10, n. 9, p. 1–16, 2020.

AZUM, N.; RUB, M. A.; ASIRI, A. M. Micellization and interfacial behavior of binary and ternary mixtures in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, v. 216, p. 94–98, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.001>>.

BAGHERI, A.; ABOLHASANI, A. Binary mixtures of cationic surfactants with triton X-100 and the studies of physicochemical parameters of the mixed micelles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 2, p. 308–315, 2014.

BAHMANI, P. *et al.* Simultaneous removal of arsenate and nitrate from aqueous solutions using micellar-enhanced ultrafiltration process. *Journal of Water Process Engineering*, v. 27, n. July 2018, p. 24–31, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.010>>.

BAILEY, W. J. *et al.* *Ultrafiltration Membranes and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1981. v. 13.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. *Standard methods: For the examination of water and waste water*. 23. ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 3. ed. [S.l.]: Wiley, 2012. v. 40.

BAKKE, T.; KLUNGSØYR, J.; SANI, S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine Environmental Research*, v. 92, p. 154–169, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.09.012>>.

BAOWEI, Z.; JINGYUAN, R.; YEWELI, L. *Method for treating cadmium (II)-phenol combined pollution and recovery method of concentrated liquor*. . China: [s.n.], 2015

BAOWEI, Z.; RUIRUI, L.; RENZHI, X. *Method for recovering surfactant and heavy metal ions in micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) concentrate*. . China: [s.n.], 2015

BASEETH, S. *et al.* *Compositions and Uses Thereof in Converting Contaminants*. . [S.l: s.n.]. , 2011

BHAT, S. N. *et al.* Solubilization of Cresols by 1-Hexadecylpyridinium Chloride Micelles and Removal of Cresols from Aqueous Streams by Micellar-Enhanced Ultrafiltration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 6, p. 1217–1222, 1987.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, v. 235, p. 337–351, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>>.

BHATTARAI, A. *et al.* Influence of methanol and dimethyl sulfoxide and temperature on the micellization of cetylpyridinium chloride. *Journal of Molecular Liquids*, v. 242, p. 831–837, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.085>>.

BIELSKA, M.; SZYMANOWSKI, J. Micellar enhanced ultrafiltration of nitrobenzene and 4-nitrophenol. *Journal of Membrane Science*, v. 243, n. 1–2, p. 273–281, 2004.

BINTE RAFIQ ERA, S.; MULLIGAN, C. N. Removal of Nutrients from Water Using Biosurfactant Micellar-Enhanced Ultrafiltration. *Molecules*, v. 28, n. 4, 2023.

BOYD, C. C.; DURANCEAU, S. J. Evaluation of ultrafiltration process fouling using a novel transmembrane pressure (TMP) balance approach. *Journal of Membrane Science*, v. 446, p. 456–464, 2013.

BRASIL. *Extrato de Compromisso*. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/5906005/do3-2018-03-09-extrato-de-compromisso-5906001>. Acesso em: 24 ago. 2023.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). *Resolução CONAMA Nº 393, de 08/08/2007*, 2007.

BROWN, L. D.; ULRICH, A. C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. *Chemosphere*, v. 127, p. 276–290, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.003>>.

BRYNDZIA, L. T. *et al.* *A geochemical analysis of produced water(s) from the Wolfcamp formation in the Permian Delaware Basin, western Texas*. [S.l: s.n.], 2022. v. 106.

CAMPOS, V. DE O. *et al.* Electrochemical treatment of produced water using Ti/Pt and BDD anode. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 13, n. 8, p. 7894–7906, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.20964/2018.08.44>>.

CHA, J. H.; SEOL, Y. Increasing gas hydrate formation temperature for desalination of high salinity produced water with secondary guests. *ACS Sustainable Chemistry*

and Engineering, v. 1, n. 10, p. 1218–1224, 2013.

CHAMIEH, J. *et al.* Size characterization of commercial micelles and microemulsions by Taylor dispersion analysis. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 492, n. 1–2, p. 46–54, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.06.037>>.

CHATTERJEE, A. *et al.* Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: A critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 51, p. 12823–12831, 2001.

CHAUDHARI, R. R.; MARATHE, K. V. Separation of dissolved phenolics from aqueous waste stream using micellar enhanced ultrafiltration. *Separation Science and Technology*, v. 45, n. 8, p. 1033–1041, 2010.

CHAUHAN, S.; SHARMA, V.; SHARMA, K. Maltodextrin-SDS interactions: Volumetric, viscometric and surface tension study. *Fluid Phase Equilibria*, v. 354, p. 236–244, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.051>>.

CHAUHAN, SUVARCHA *et al.* Volumetric, compressibility, and surface tension studies on micellization behavior of SDS in aqueous medium: Effect of sugars. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 17, n. 1, p. 169–175, 2014.

CHEN, M. *et al.* Inorganic anion removal using micellar enhanced ultrafiltration (MEUF), modeling anion distribution and suggested improvements of MEUF: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 398, n. January, p. 125413, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125413>>.

CHEN, M. *et al.* Modeling arsenic (V) removal from water by micellar enhanced ultrafiltration in the presence of competing anions. *Chemosphere*, v. 213, p. 285–294, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518317016>>.

CHEN, M.; JAFVERT, C. T. Anion Exchange on Cationic Surfactant Micelles, and a Speciation Model for Estimating Anion Removal on Micelles during Ultrafiltration of Water. *Langmuir*, v. 33, n. 26, p. 6540–6549, 2017.

CHEN, M.; JAFVERT, C. T. Anion recovery from water by cross-linked cationic surfactant nanoparticles across dialysis membranes. *Environmental Science: Nano*, v. 5, n. 6, p. 1350–1360, 2018a.

CHEN, M.; JAFVERT, C. T. Application of cross-linked stearic acid nanoparticles with dialysis membranes for methylene blue recovery. *Separation and Purification Technology*, v. 204, n. February, p. 21–29, 2018b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.053>>.

- CHOWDHURY, S. *et al.* Cetylpyridinium bromide assisted micellar-enhanced ultrafiltration for treating enrofloxacin-laden water. *Science of the Total Environment*, v. 687, p. 10–23, 2019.
- CHRISTIAN, S. D. *et al.* Micellar-enhanced ultrafiltration of chromate anion from aqueous streams. *AIChE Journal*, v. 34, n. 2, p. 189–194, 1988.
- CLEMENTE, J S; YEN, T.-W.; FEDORAK, P. M. Development of a high performance liquid chromatography method to monitor the biodegradation of naphthenic acids. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 2, n. 3, p. 177–186, 2003.
- CLEMENTE, JOYCE S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere*, v. 60, n. 5, p. 585–600, 2005.
- CLINT, J. H. *Surfactant Aggregation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-2272-6>>.
- COSTA, T. C. *et al.* Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 208, n. August 2021, 2022.
- DAS, J.; ISMAIL, K. Aggregation, adsorption, and clouding behaviors of Triton X-100 in formamide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337, n. 1, p. 227–233, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.094>>.
- DAS, P. *et al.* MEUF for removal and recovery of valuable organic components present in effluents: A process intensified technology. *Water Environment Research*, v. 94, n. 8, p. 1–19, 2022.
- DE, S.; MONDAL, S. *Micellar Enhanced Ultrafiltration - Fundamentals & Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- DERISZADEH, A.; HARDING, T. G.; HUSEIN, M. M. Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water. *Journal of Membrane Science*, v. 326, n. 1, p. 161–167, 2009.
- DERISZADEH, A.; HARDING, T. G.; HUSEIN, M. M. Role of naphthenic acid contaminants in the removal of p-xylene from synthetic produced water by MEUF. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 86, n. 4, p. 244–251, 2008.
- DERISZADEH, A.; HUSEIN, M. M.; HARDING, T. G. *Co-Contaminant-Aided Removal of Organics from Produced Water Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00007-7>>.
- DERISZADEH, A.; HUSEIN, M. M.; HARDING, T. G. Produced water treatment by

micellar-enhanced ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 5, p. 1767–1772, 2010.

DHARAIYA, N.; BAHADUR, P. Phenol induced growth in Triton X-100 micelles: Effect of pH and phenols' hydrophobicity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 410, p. 81–90, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.021>>.

DICKHOUT, J. M. *et al.* Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 487, p. 523–534, 2017.

DUNN, R. O.; SCAMEHORN, J. F.; CHRISTIAN, S. D. Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration to Remove Dissolved Organics from Aqueous Streams. *Separation Science and Technology*, v. 20, n. 4, p. 257–284, 1985.

EL-ABBASSI, A.; KHAYET, M.; HAFIDI, A. Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, v. 45, n. 15, p. 4522–4530, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.044>>.

EL-AILA, H. J. Y. Interaction of nonionic surfactant Triton-X-100 with ionic surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 30, n. 9, p. 1277–1280, 2009.

EL ZEFTAWY, M. A. M.; MULLIGAN, C. N. Use of rhamnolipid to remove heavy metals from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF). *Separation and Purification Technology*, v. 77, n. 1, p. 120–127, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.030>>.

ERNST, M. *et al.* Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 165, n. 2, p. 251–259, 2000.

EXALL, K. *et al.* Impact of selected wastewater constituents on the removal of sulfonamide antibiotics via ultrafiltration and micellar enhanced ultrafiltration. *Science of the Total Environment*, v. 461–462, p. 371–376, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.057>>.

FAKHARIAN, H.; GANJI, H.; NADERIFAR, A. Desalination of high salinity produced water using natural gas hydrate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 72, p. 157–162, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.025>>.

FARRUKH, M. A. *Nanofiltration*. London: InTech, 2018. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/nanofiltration>>.

FLORIN, O. *et al.* *Process For Selection Of Elicitors Stimulating Radicular Exo-Signal*

Generation. . Romania: [s.n.]. , 2020

FLORIN, O.; DIANA, C.-A. *Plant Bio-Stimulant Prepared From Radicular Exudates Accumulated In Recirculated Hydroponic Media*. . Romania: [s.n.]. , 2020

FU, H. Y. *et al.* Study of the removal of aniline from wastewater via MEUF using mixed surfactants. *Water (Switzerland)*, v. 9, n. 6, 2017.

GAMAL EL-DIN, M. *et al.* Naphthenic acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 23, p. 5119–5125, 2011.

GARCÍA-BLANCO, F. *et al.* Interactions of 2,2,2-trifluoroethanol with aqueous micelles of Triton X-100. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 330, n. 1, p. 163–169, 2009.

GEANTA, R. M.; OLGA RUIZ, M.; ESCUDERO, I. Micellar-enhanced ultrafiltration for the recovery of lactic acid and citric acid from beet molasses with sodium dodecyl sulphate. *Journal of Membrane Science*, v. 430, p. 11–23, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.006>>.

GHASEMI, S. *et al.* Electrical impedance spectroscopy for determining critical micelle concentration of ionic emulsifiers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 441, p. 195–203, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.010>>.

GIBBS, L. L.; SCAMEHORN, J. F.; CHRISTIAN, S. D. Removal of n-alcohols from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 30, p. 67–74, 1987.

GÓRNA, J.; MAJEWSKA-NOWAK, K. Removal Of inorganic nitrogen and phosphorous compounds from two-component aqueous solutions by micellar enhanced ultrafiltration. *Environment Protection Engineering*, v. 41, n. 2, p. 167–178, 2015.

GRZEGORZEK, M.; MAJEWSKA-NOWAK, K. The use of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for fluoride removal from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 195, n. June 2017, p. 1–11, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.022>>.

HAKIMZADEH, V. *et al.* Purification of Raw Cane Sugar by Micellar-Enhanced Ultrafiltration Process Using Linear Alkylbenzene Sulphonate. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 41, n. 3, p. 1–6, 2017.

HASKO PARADIES, H. Shape and size of a nonionic surfactant micelle. Triton X-100 in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 84, n. 6, p. 599–607, 1980.

- HÄYRYNEN, P. *et al.* Study of permeate flux in micellar-enhanced ultrafiltration on a semi-pilot scale: Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters. *Separation and Purification Technology*, v. 93, p. 59–66, 2012.
- HENDGES, L. T. *et al.* Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 145, p. 262–272, 2021.
- HOLMBERG, K. *et al.* *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- HUANG, J.; YUAN, F.; *et al.* Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Chemosphere*, v. 173, p. 199–206, abr. 2017.
- HUANG, J.; ZHU, L.; *et al.* Recovery of Cd(II) and surfactant in permeate from MEUF by foam fractionation with anionic-nonionic surfactant mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 570, n. February, p. 81–88, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.010>>.
- HUANG, J. *et al.* Removal of Cd(II) by MEUF-FF with anionic-nonionic mixture at low concentration. *Separation and Purification Technology*, v. 207, n. January, p. 199–205, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.039>>.
- HUANG, J.; SHI, L.; *et al.* Removal of Cd(II) by micellar enhanced ultrafiltration: Role of SDS behaviors on membrane with low concentration. *Journal of Cleaner Production*, v. 209, p. 53–61, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.247>>.
- HUANG, J.; QI, F.; *et al.* Repeating recovery and reuse of SDS micelles from MEUF retentate containing Cd²⁺ by acidification UF. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 520, p. 361–368, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.001>>.
- HUANG, J. H.; XIONG, Y. L.; *et al.* Separation of phenol from various micellar solutions using MEUF. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 1–6, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.037>>.
- HUANG, J. H.; ZHOU, C. F.; *et al.* Studies on the solubilization of aqueous methylene blue in surfactant using MEUF. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 497–502, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.08.012>>.
- HUANG, R. *et al.* Investigation of the impact of organic solvent type and solution pH on the extraction efficiency of naphthenic acids from oil sands process-affected water. *Chemosphere*, v. 146, p. 472–477, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.054>>.

HUGHES, S. A. *et al.* Comparison of methods for determination of total oil sands-derived naphthenic acids in water samples. *Chemosphere*, v. 187, p. 376–384, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.123>>.

HUSEIN, M. M.; DERISZADEH, A.; HARDING, T. G. Experimental and modeling study of MEUF removal of naphthenic acids. *Desalination*, v. 273, n. 2–3, p. 352–358, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.046>>.

HUSSAIN, K. I. *et al.* Application of Micellar-Enhanced Ultrafiltration for the Removal of Reactive Blue 19 from Aqueous Media. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 36, n. 9, p. 1208–1215, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2014.971368>>.

HUSSAIN, K. I. *et al.* Application of micellar enhanced ultrafiltration for the removal of sunset yellow dye from aqueous media. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 139–144, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2016.1146616>>.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, v. 9, n. 3, p. 157–177, 2014.

ILLOUS, E. *et al.* Amphiphilicity and salt-tolerance of ethoxylated and propoxylated anionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 601, n. April, p. 124786, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124786>>.

INNOCENZI, V. *et al.* Treatment of WEEE industrial wastewaters: Removal of yttrium and zinc by means of micellar enhanced ultra filtration. *Waste Management*, v. 74, p. 393–403, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.018>>.

ISLAM, M. S. *et al.* Mechanistic investigation of industrial wastewater naphthenic acids removal using granular activated carbon (GAC) biofilm based processes. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 238–246, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.091>>.

JACKSON, L. P. *et al.* Effects of pH and surfactant precipitation on surface tension and CMC determination of aqueous sodium n-alkyl carboxylate solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 17, n. 5, p. 911–917, 2014.

JADHAV, S. V.; MARATHE, K. V. Micellar enhanced ultrafiltration: A comparative study. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, n. 2, p. 311–317, 2013.

JAFARI, A. *et al.* Application of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) for arsenic (v) removal from aqueous solutions and process optimization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 38, n. 11, p. 1588–1593, 2017.

JIMÉNEZ, S. *et al.* State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, v.

192, p. 186–208, 2018.

JÖNSSON, A. S.; JÖNSSON, B.; BYHLIN, H. A concentration polarization model for the ultrafiltration of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, n. 1, p. 191–199, 2006.

JUSTYNA, G.; KATARZYNA, M. N. Surfactant enhanced ultrafiltration for the removal of inorganic phosphorous compounds from aqueous solutions. *Environment Protection Engineering*, v. 39, n. 3, p. 197–206, 2013.

KANNEL, P. R.; GAN, T. Y. Naphthenic acids degradation and toxicity mitigation in tailings wastewater systems and aquatic environments: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 47, n. 1, p. 1–21, 2012.

KARAKASHEV, S. I.; SMOUKOV, S. K. CMC prediction for ionic surfactants in pure water and aqueous salt solutions based solely on tabulated molecular parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 501, p. 142–149, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.046>>.

KESHAVARZI, B. *et al.* Salt effects on formation and stability of colloidal gas aphrons produced by anionic and zwitterionic surfactants in xanthan gum solution. *Colloids and Interfaces*, v. 4, n. 1, p. 1–9, 2020.

KHOSA, M. A.; SHAH, S. S.; NAZAR, M. F. Application of micellar enhanced ultrafiltration for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 32, n. 2, p. 260–264, 2011.

KLEMZ, A. C. *et al.* Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 199, p. 108282, abr. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092041052031336X>>.

KLEMZ, A. C. *et al.* The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. *Separation and Purification Technology*, v. 248, n. xxxx, p. 117123, out. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586620315975>>.

KÜHL, L. A. *Remoção por Nanofiltração do Sódio Residual da Glicerina Bruta Obtida na Produção de Biodiesel*. 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

KUMAR, B.; TIKARIHA, D.; GHOSH, K. K. Effects of Electrolytes on Micellar and Surface Properties of Some Monomeric Surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 33, n. 2, p. 265–271, 2012.

LANDABURU-AGUIRRE, J. *et al.* Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration. *Separation*

and Purification Technology, v. 88, p. 130–137, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.025>>.

LEE, J. *et al.* Simultaneous removal of organic and inorganic contaminants by micellar enhanced ultrafiltration with mixed surfactant. *Desalination*, v. 184, n. 1–3, p. 395–407, 2005.

LEE, S. H.; SHRESTHA, S. Application of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) process for zinc (II) removal in synthetic wastewater: Kinetics and two-parameter isotherm models. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 95, n. PA, p. 241–250, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.03.016>>.

LI, X. *et al.* Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants. *Desalination*, v. 276, n. 1–3, p. 136–141, 2011.

LIANG, X.; ZHU, X.; BUTLER, E. C. Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, n. 1–3, p. 168–176, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.022>>.

LIN, W. *et al.* Removal of Heavy Metals from Mining Wastewater by Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF): Experimental Investigation and Monte Carlo-Based Artificial Neural Network Modeling. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n. 6, 2017.

LIN, W. *et al.* Sulfate removal using colloid-enhanced ultrafiltration: performance evaluation and adsorption studies. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 5, p. 5609–5624, 2021.

LIN, W.; JING, L.; ZHANG, B. Micellar-enhanced ultrafiltration to remove nickel ions: A response surface method and artificial neural network optimization. *Water (Switzerland)*, v. 12, n. 5, 2020.

LIVERA, D. DE O. *et al.* Structure-reactivity relationship of naphthenic acids in the photocatalytic degradation process. *Chemosphere*, v. 200, p. 180–190, jun. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.049>>.

LOUZADA, T. C. C. *ADSORÇÃO E DESSORÇÃO (MONO E MULTICOMPONENTE) DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA PRODUZIDA DE CAMPOS PETROLÍFEROS: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA*. 2023. Universidade Federal de Santa Catarina, 2023.

LYMAN, S. N. *et al.* Emissions of organic compounds from produced water ponds I: Characteristics and speciation. *Science of the Total Environment*, v. 619–620, p. 896–905, 2018.

MACISAAC, G. *et al.* Effects of di-, tri-, and tetraethylene glycols on the thermodynamic and micellar properties of Triton X-100 in water. *Canadian Journal of*

Chemistry, v. 82, n. 12, p. 1774–1780, dez. 2004. Disponível em:
<<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/v04-157>>.

MARTIN, N. *et al.* Naphthenic acids quantification in organic solvents using fluorescence spectroscopy. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 49, n. 3, p. 294–306, 2014.

MEHLING, T. *et al.* Recovery of sugars from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, v. 96, p. 132–138, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.026>>.

MILLER, D. J. *et al.* Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions. *Journal of Membrane Science*, v. 454, p. 505–515, 2014.

MILTON J. ROSEN. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

MORENO, M. *et al.* Water and wastewater treatment by micellar enhanced ultrafiltration – A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 46, n. January, p. 102574, abr. 2022. Disponível em:
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714422000174>>.

MUKHIM, T.; ISMAIL, K. Aggregation, counter ion binding and adsorption behaviors of cetylpyridinium chloride in water/glycerol media at 25°C. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 15, n. 1, p. 47–51, 2012.

MUNGRAY, A. A.; KULKARNI, S. V.; MUNGRAY, A. K. Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: A review. *Central European Journal of Chemistry*, v. 10, n. 1, p. 27–46, 2012.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment - A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, p. 183–202, 2016. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.010>>.

MUNOZ-CUPA, C.; BASSI, A.; LIU, L. Investigation of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using rhamnolipid for heavy metal removal from desalter effluent. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 100, n. 9, p. 2322–2330, 2022.

NAMAGHI, H. A.; MOUSAVI, S. M. Micellar-enhanced ultrafiltration of soft drink wastewater using anionic and mixed anionic/nonionic surfactants. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 4, p. 1850–1854, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.015>>.

- NASKAR, B.; DEY, A.; MOULIK, S. P. Counter-ion effect on micellization of ionic surfactants: A comprehensive understanding with two representatives, sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB). *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 16, n. 5, p. 785–794, 2013.
- NESIC, S.; STRELETSKAYA, V. V. An integrated approach for produced water treatment and injection. *Georesursy*, v. 20, n. 1, p. 25–31, 2018.
- PAL, H. *et al.* Stimuli-responsive supramolecular micellar assemblies of cetylpyridinium chloride with cucurbit[5/7]urils. *Soft Matter*, v. 10, n. 19, p. 3485, 2014.
- PALYANITSINA, A.; SUKHIKH, A. Peculiarities of assessing the reservoir properties of clayish reservoirs depending on the water of reservoir pressure maintenance system properties. *Journal of Applied Engineering Science*, v. 18, n. 1, p. 10–14, 2020.
- PARAKALA, S.; MOULIK, S.; SRIDHAR, S. Effective separation of methylene blue dye from aqueous solutions by integration of micellar enhanced ultrafiltration with vacuum membrane distillation. *Chemical Engineering Journal*, v. 375, n. April, p. 122015, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122015>>.
- PATEL, V. *et al.* Investigations on microstructural changes in pH responsive mixed micelles of Triton X-100 and bile salt. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 441, p. 106–112, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.027>>.
- PATEL, VIJAY *et al.* Triton X-100 micelles modulated by solubilized cinnamic acid analogues: The pH dependant micellar growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 450, n. 1, p. 106–114, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.015>>.
- PAUL, B. K. *et al.* Förster Resonance Energy Transfer (FRET) from Triton X-100 to 4-benzothiazol-2-yl-phenol: Varying FRET efficiency with CMC of the donor (Triton X-100). *Journal of Luminescence*, v. 143, p. 374–381, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.015>>.
- PENG, H. *et al.* Application on to nanofiltration to water management options for oil sands operation. *Desalination*, v. 170, n. 2, p. 137–150, 2004.
- PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B.; SERJEANT, E. P. *pK a Prediction for Organic Acids and Bases*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1981. v. 152. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267000849260>>.
- PETR, J. Rapid determination of the critical micelle concentration by Taylor dispersion analysis in capillaries using both direct and indirect detection. *Journal of Separation Science*, v. 40, n. 6, p. 1421–1426, 2017.
- PRÉVOST, S.; GRADZIELSKI, M. SANS investigation of the microstructures in

catanionic mixtures of SDS/DTAC and the effect of various added salts. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337, n. 2, p. 472–484, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.039>>.

QU, Y. H. *et al.* Recovery of surfactant SDS and Cd²⁺ from permeate in MEUF using a continuous foam fractionator. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, n. 1–2, p. 32–38, 2008.

QUINLAN, P. J.; TAM, K. C. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 696–714, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.062>>.

RAHMATI, N. O.; CHENAR, M. P.; NAMAGHI, H. A. Removal of free active chlorine from synthetic wastewater by MEUF process using polyethersulfone/titania nanocomposite membrane. *Separation and Purification Technology*, v. 181, p. 213–222, jun. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.030>>.

RAHMATI, N. O.; POURAFSHARI CHENAR, M.; AZIZI NAMAGHI, H. Removal of free active chlorine from synthetic wastewater by MEUF process using polyethersulfone/titania nanocomposite membrane. *Separation and Purification Technology*, v. 181, p. 213–222, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.030>>.

RAHN-CHIQUÉ, K.; BARRIENTOS, O.; URBINA-VILLALBA, G. Nanoemulsion Stability Above the Critical Micelle Concentration: a Contest Between Solubilization, Flocculation and Krafft Precipitation. *Revista del Centro de Estudios Interdisciplinarios de la Física*, v. 6, p. 1–36, 2017.

RAMIREZ, D.; COLLINS, C. D. Maximisation of oil recovery from an oil-water separator sludge: Influence of type, concentration, and application ratio of surfactants. *Waste Management*, v. 82, p. 100–110, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.016>>.

RODRIGUES, R. P.; GANDO-FERREIRA, L. M.; QUINA, M. J. Micellar enhanced ultrafiltration for the valorization of phenolic compounds and polysaccharides from winery wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, n. July, p. 101565, dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101565>>.

SABLANI, S. *et al.* Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: A critical review. *Desalination*, v. 141, n. 3, p. 269–289, 2001.

SAMAL, K.; DAS, C.; MOHANTY, K. Application of saponin biosurfactant and its recovery in the MEUF process for removal of methyl violet from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 8–16, 2017a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.073>>.

SAMAL, K.; DAS, C.; MOHANTY, K. Eco-friendly biosurfactant saponin for the solubilization of cationic and anionic dyes in aqueous system. *Dyes and Pigments*, v. 140, p. 100–108, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.031>>.

SAMMALKORPI, M.; KARTTUNEN, M.; HAATAJA, M. Ionic surfactant aggregates in saline solutions: Sodium dodecyl sulfate (SDS) in the presence of excess sodium chloride (NaCl) or calcium chloride (CaCl₂). *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 17, p. 5863–5870, 2009.

SARDARI, K. *et al.* Combined electrocoagulation and membrane distillation for treating high salinity produced waters. *Journal of Membrane Science*, v. 564, n. June, p. 82–96, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.041>>.

SARKAR, B.; DASGUPTA, S.; DE, S. Application of external electric field to enhance the permeate flux during micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, v. 66, n. 2, p. 263–272, 2009.

SCHWARZE, M. Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)-state of the art. *Environmental Science: Water Research and Technology*, v. 3, n. 4, p. 598–624, 2017.

SCHWARZE, M. *et al.* Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of methylene blue with carboxylate surfactants. *Separation and Purification Technology*, v. 199, n. October 2017, p. 20–26, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.043>>.

SCHWARZE, M. *et al.* Stirred cell ultrafiltration of aqueous micellar TX-100 solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 74, n. 1, p. 21–27, 2010.

SHI, L.; HUANG, J.; ZHU, L.; *et al.* Role of concentration polarization in cross flow micellar enhanced ultrafiltration of cadmium with low surfactant concentration. *Chemosphere*, v. 237, p. 124859, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124859>>.

SHI, L.; HUANG, J.; ZENG, G.; *et al.* Roles of surfactants in pressure-driven membrane separation processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 30, p. 30731–30754, 2019.

SHI, Y.; LUO, H. Q.; LI, N. B. Determination of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance Rayleigh scattering method without any probe. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 78, n. 5, p. 1403–1407, 2011.

SHIN, C. *et al.* Evaluation of Size Distribution Measurement Methods for Sub-100 nm Colloidal Silica Nanoparticles and Its Application to CMP Slurry. *ECS Journal of Solid*

State Science and Technology, v. 8, n. 5, p. P3195–P3200, 2019.

SIGMA-ALDRICH. *Benzoic acid*. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/242381>>. Acesso em: 15 jul. 2023a.

SIGMA-ALDRICH. *Cyclohexanecarboxylic acid*. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/101834>>. Acesso em: 15 jul. 2023b.

SIGMA-ALDRICH. *Valeric acid*. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/w310107>>. Acesso em: 15 jul. 2023c.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005.

SINGH, O. G.; ISMAIL, K. Effect of sodium chloride on the aggregation, adsorption and counterion binding behavior of mixtures of sodium dioctylsulfosuccinate and sodium dodecylsulfate in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 414, p. 209–215, 2012. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.025>>.

SKOOG, D. A. *et al. Fundamentals of Analytical Chemistry*. 10. ed. Boston: Cengage, 2022. Disponível em: <www.cengage.com/highered>.

SRIDHAR, S. *Membrane Technology Sustainable Solutions in Water, Health, Energy and Environmental Sectors*. [S.l.: s.n.], 2019.

SRIVASTAVA, A.; ISMAIL, K. Characteristics of mixed systems of phenol red and cetylpyridinium chloride. *Journal of Molecular Liquids*, v. 200, n. PB, p. 176–182, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.023>>.

STASZAK, K. Membrane processes. *Physical Sciences Reviews*, v. 2, n. 12, p. 1–25, dez. 2017.

STASZAK, K.; KARAŚ, Z.; JAWORSKA, K. Comparison of polymeric and ceramic membranes performance in the process of micellar enhanced ultrafiltration of cadmium(II) ions from aqueous solutions. *Chemical Papers*, v. 67, n. 4, p. 380–388, 2013.

SUN, L. *et al.* Indication of critical micelle concentration of nonionic surfactants with large emission change using water-soluble conjugated polymer as molecular light switch. *Journal of Luminescence*, v. 134, p. 260–265, 2013. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlum.2012.08.035>>.

TANHAEI, B. *et al.* Simultaneous removal of aniline and nickel from water by

micellar-enhanced ultrafiltration with different molecular weight cut-off membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 124, p. 26–35, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.009>>.

TAŞCIOĞLU, S. Nanofiltration Mediated by Surfactant Micelles: Micellar- Enhanced Ultrafiltration. *Nanofiltration*, 2018.

TORTORA, F. *et al.* Application of micellar-enhanced ultrafiltration in the pre-treatment of seawater for boron removal. *Desalination*, v. 428, n. November 2017, p. 21–28, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.016>>.

TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI, V.; DE MICHELIS, I.; *et al.* Recovery of Anionic Surfactant Through Acidification/Ultrafiltration in a Micellar-Enhanced Ultrafiltration Process for Cobalt Removal. *Environmental Engineering Science*, v. 35, n. 5, p. 493–500, 2018.

TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI, V.; PRISCIANDARO, M.; *et al.* Removal of tetramethyl ammonium hydroxide from synthetic liquid wastes of electronic industry through micellar enhanced ultrafiltration. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 39, n. 2, p. 207–213, 2018.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. International Energy Outlook 2021. *International Energy Outlook*, p. 1–202, 2021. Disponível em: <<papers3://publication/uuid/7B364C4D-EB49-4323-8C4C-0308ED938674>>.

VARADE, D. *et al.* Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 259, n. 1–3, p. 95–101, 2005.

VENKATAGANESH, B. *et al.* Electric field assisted cross flow micellar enhanced ultrafiltration for removal of naphthenic acid. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 36–45, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.017>>.

VENKATESAN, A.; WANKAT, P. C. Produced water desalination: An exploratory study. *Desalination*, v. 404, p. 328–340, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.013>>.

VERMA, S. P.; SARKAR, B. Simultaneous removal of Cd (II) and p-cresol from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration using rhamnolipid: Flux decline, adsorption kinetics and isotherm studies. *Journal of Environmental Management*, v. 213, p. 217–235, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.069>>.

VÍCTOR-ORTEGA, M. D. *et al.* Recovery of phenolic compounds from wastewaters through micellar enhanced ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 531, n. May, p. 18–24, 2017. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775717307380>>.

VINDER, A.; SIMONIČ, M. Removal of AOX from waste water with mixed surfactants by MEUF. *Desalination*, v. 289, p. 51–57, 2012.

WALSH, J. M.; VANJO-CARNELL, J.; HUGONIN, J. Understanding water soluble organics in upstream production systems. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, v. 4, p. 3087–3113, 2014.

WANG, B. *et al.* Occurrences and behaviors of naphthenic acids in a petroleum refinery wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 9, p. 5796–5804, 2015.

WANG, H. *et al.* An intracrystalline catalytic esterification reaction between ethylene glycol intercalated layered double hydroxide and cyclohexanecarboxylic acid. *Catalysis Communications*, v. 62, p. 44–47, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2015.01.004>>.

YANMIN, L.; BO, C. *Preparation method of high purity alliin.* . China: [s.n.], 2020

YOON, S. H. *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2016.

YU, S. *et al.* Influence of trace cobalt(II) on surfactant fouling of PVDF ultrafiltration membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 518, p. 130–138, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.029>>.

YU, X.; LEE, K.; ULRICH, A. C. Model naphthenic acids removal by microalgae and Base Mine Lake cap water microbial inoculum. *Chemosphere*, v. 234, p. 796–805, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519313529>>.

YUSAF, A. *et al.* Highly Selective Methodology for Entrapment and Subsequent Removal of Cobalt (II) Ions under Optimized Conditions by Micellar-Enhanced Ultrafiltration. *Molecules*, v. 27, n. 23, 2022.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Removal of Eriochrome Blue Black R from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, p. 1417–1421, 2009.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. *Desalination*, v. 222, n. 1–3, p. 348–356, 2008.

ZENG, G. M. *et al.* Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium and methylene blue in synthetic wastewater using SDS. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2–3, p.

1304–1310, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.046>>.

ZHANG, S. *et al.* Interaction between the added long-chain ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and Triton X-100 in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 372, n. 1–3, p. 182–189, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.011>>.

ZHANG, W. *et al.* Removal of phenol from synthetic waste water using Gemini micellar-enhanced ultrafiltration (GMEUF). *Journal of Hazardous Materials*, v. 235–236, p. 128–137, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.031>>.

ZHANG, W. *et al.* Studies of membrane fouling mechanisms involved in the micellar-enhanced ultrafiltration using blocking models. *RSC Advances*, v. 5, n. 60, p. 48484–48491, 2015.

ZHOU, X.; HAO, J. Solubility of NaBr, NaCl, and KBr in surfactant aqueous solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, n. 4, p. 951–955, 2011.

APÊNDICE A – Utilização do processo de MEUF para retenção de diferentes compostos

Planilha A1: Aplicação do processo de MEUF para remoção de ânions.

Contaminante				Surfactante			Membrana		PTM	Tipo	pH	NaCl	Temp.	Fluxo de Permeado	Retenção	Referência														
Ion	Peso Molecular (g/mol)	(Mmol/L)	(g/L)	Nome	(Mmol/L)	(g/L)	Material	MWCO (kDa)	(kPa)		(g/L)	(°C)	(L/m ² h)	(%)																
F ⁻	18,99	0,53	0,01	CPC	2,7	0,92	PES	4	200	DES	6-7	-	TA	13	90	(GRZEGORZEK; MAJEWSKA-NOWAK, 2018)														
					2,7	0,92	CR	5						35	82															
				ODA	2,7	0,89	PES	4						15	74															
					2,7	0,89	CR	5						16	73															
TMAH	91,15	21,94	2	SDS	10	2,88	ZrO ₂	1	80	CF-TU	-	-	25	35	>99	(TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI; PRISCIANDARO; <i>et al.</i> , 2018)														
								210					<90	80																
SO ₄ ²⁻	96,06	10	0,96	CTAB	100	36,45	CR	10	276	DES	5,11	-	24,3	20	94	(LIN <i>et al.</i> , 2021)														
ClO ⁻	51,45	5,8	0,3	CTAB	0,46	0,17	PES-TiO ₂ *	-	300	CF-FS	2-4	-	30	157-160	75	(RAHMATI; CHENAR; NAMAGHI, 2017)														
PO ₄ ³⁻	94,97	0,158	0,015	CPC	5,39	1,93	PES	4	200	DES	-	-	-	~13	~80	(JUSTYNA; KATARZYNA, 2013)														
					5,39	1,93		30	150					83	~75															
					2,68	0,96		50	200					~100	65															
				ODA	1,79	0,59		4	150					~10	>99															
					1,79	0,59		30	150					31	99															
					1,79	0,59		50	150					42	99															
PO ₄ ³⁻	94,97	0,158	0,015	CTAB	2,74	1,00	CR	10	DES	-	-	TA	200	54	(GÓRNA; MAJEWSKA-NOWAK, 2015)															
NO ₃ ⁻	62,00	0,45	0,028										150	91																
PO ₄ ³⁻	94,97	0,158	0,015										100	34																
Mistura	NO ₃ ⁻	62,00	0,45	0,028	CTAB	2,74	1,00	CR	10	DES	-	-	TA	30	84	(CHEN; JAFVERT, 2017)														
														NO ₃ ⁻	62,00		0,15	0,002	CPC	10	3,4	CEL	5	414	DE	7,8	**	TA	-	84
														PO ₄ ³⁻	94,97		0,05	0,001											91	
Mistura	SO ₄ ²⁻	96,06	0,73	0,07	CPC	10	3,4	CEL	5	414	DE	7,8	**	TA	-	97														
															NO ₃ ⁻	62,00	1,61	0,1	CPC	5	1,7	PAN*	-	100	DE	11	-	25±3	-	98,1
Mistura	As ⁵⁺	74,92	0,01	0,001	CPC	5	1,70	CEL	10	207	DES	8,2	-	TA	-	99,7	(BAHMANI <i>et al.</i> , 2019)													
															As ⁵⁺	74,92		0,1	0,0075	CPC	5	1,70	CEL	10	207	DES	8,2	-	TA	-

F⁻ = Fluoreto. CPC = Cloreto de Cetilpiridínio. ODA = Octadecilamina. PES = Polietersulfona. CR = Celulose Regenerada. DES = Convencional com Agitação. TA = Temperatura ambiente. TMAH = Hidróxido de tetrametilamônio. SDS = Dodecil sulfato de sódio. CF = Tangencial. TU = Membrana Tubular. SO₄²⁻ = Sulfato. CTAB = Brometo de cetiltrimetilamônio. ClO⁻ = Hipoclorito. PES-TiO₂* = Membrana de titânia e polietersulfona de fabricação própria. FS = Membrana plana. PO₄³⁻ = Fosfato. NO₃⁻ = Nitrato. CEL = Celulose. DE = Convencional. PAN* = Poliácridonitrila de fabricação própria. As⁵⁺ = Arsenato. ** = Mistura de diferentes sais que somam 0,46 g/L de ânions.

Planilha A2: Aplicação do processo de MEUF para remoção de cátions.

Contaminante				Surfactante			Membrana		PTM	Tipo	pH	NaCl	Temp.	Fluxo de Permeado	Retenção	Referência	
Ion	Peso Molecular (g/mol)	(Mmol/L)	(g/L)	Nome	Mmol/L	(g/L)	Material	MWCO (kDa)	(kPa)		(g/L)	(°C)	(L/m ² h)	(%)			
Cd ²⁺	112,4	0,44	0,05	SDS	4	1,15	PES	5, 10, 30	100	DE	-	-	25	-	>90	(HUANG, J.; SHI; <i>et al.</i> , 2019)	
Cd ²⁺	112,4	0,44	0,05	SDS	8	2,31	PES	10	150	CF-FS	-	-	25	30	99	(SHI, L.; HUANG; ZHU; <i>et al.</i> , 2019)	
Cd ²⁺	112,4	0,44	0,05	SDS	7,49	2,16	PS	10	30	CF-FO	-	-	20-25	10-15	>99	(ZENG <i>et al.</i> , 2011)	
Cd ²⁺	112,4	0,44	0,05	SDS	2,93	0,84	PES	8	100	CF-FS	N	-	25	-	93,4	(HUANG, J. <i>et al.</i> , 2018)	
				SDS+Triton X-100	1,17+1,76	0,34+1,14									72,4		
Cd ²⁺	112,4	0,44	0,05	SDS	8	2,31	PES	10	150	CF	3 a	-	25±5	-	>99	(HUANG, J.; YUAN; <i>et al.</i> , 2017)	
Pb ²⁺	207,2	0,241	0,05								2				>99		
Cu ²⁺	63,546	0,787	0,05								3 a				>98		
Zn ²⁺	65,38	0,765	0,05								8				>97		
Mistura	Y ³⁺	88,9	0,34	SDS	10	2,88	Cerâmica	1	80	CF-TU	5-6	-	25	15	100 (Y ³⁺)	(INNOCENZI <i>et al.</i> , 2018)	
	Zn ²⁺	65,38	0,03					0,002	210					280	120		99.88 (Zn ²⁺)
																	96.46 (Y ³⁺)
Ni ²⁺	58,7	1,25	0,07	SDS	16,6	4,79	CR	3	207	DES	8	-	23±1	23,03	98,7	(LIN; JING; ZHANG, 2020)	
Co ²⁺	58,93	0,16	0,0097	SDS	10	2,88	ZrO ₂	1	130	CF-TU	-	-	25	66	93,0	(TORTORA, FRANCESCO; INNOCENZI; DE MICHELIS; <i>et al.</i> , 2018)	
								210	80					114	96,7		
B ³⁺	10,811	0,462	0,005	SDS	4	1,15	Cerâmica	1	80	CF-TU	-	-	TA	~60	99,6	(TORTORA, F. <i>et al.</i> , 2018)	

Cd²⁺ = Cádmio. SDS = Dodecil sulfato de sódio. PES = Polietersulfona. DE = Filtração convencional. CF = Filtração tangencial. FS = Membrana plana. PS = Polissulfona. FO = Membrana de fibra oca. N = pH natural. Pb²⁺ = Chumbo. Cu²⁺ = Cobre. Zn²⁺ = Zinco. Y³⁺ = Ítrio. TU = Membrana tubular. Ni²⁺ = Níquel. CR = Celulose regenerada. DES = Filtração convencional com agitação. Co²⁺ = Cobalto. TU = Membrana tubular. TA = Temperatura ambiente. B³⁺ = Boro.

Planilha A3: Aplicação do processo de MEUF para remoção de corantes.

Contaminante				Surfactante			Membrana		PTM	Tipo	pH	NaCl	Temp.	Fluxo de Permeado	Retenção	Referência
Ion	Peso Molecular (g/mol)	(Mmol/L)	(g/L)	Nome	Mmol/L	(g/L)	Material	MWCO (kDa)	(kPa)		(g/L)	(°C)	(L/m ² h)	(%)		
Azul de metileno	319,8	0,031	0,01	SDS	32,8	9,46	PES	0,01 µm	250	CF-FS	-	20	30	64,8	99,6	(PARAKALA; MOULIK; SRIDHAR, 2019)
Azul de metileno	319,8	0,016	0,005	SDS	10,2	2,94	CR	5	160	DES	7	-	-	20-30	>95	(SCHWARZE <i>et al.</i> , 2018)
								10						<85	>95	
								30						<240	>90	
								100						320	<10	
				5	20-30	>95										
				10	<85	>95										
				30	<240	>95										
				100	<340	75										
				5	20-30	>95										
				10	<85	>95										
				30	<220	>95										
				100	<240	85										
Azul de metileno	373,90	0,016	0,006	SDS	8	2,31	PS	10	30	CF-HF	-	17,53	25	-	99	(HUANG, J. H.; ZHOU; <i>et al.</i> , 2012)
Azul reativo 19	626,54	0,1	0,06	CTAB	2,3	0,838	CR	10	150	DES	-	-	TA	19,57	99,62	(HUSSAIN <i>et al.</i> , 2015)
					2,3	0,838		30						34,67	96,85	
				EHAB	1,9	0,719		10						17,11	98,99	
					1,9	0,719		30						26,97	94,97	
APER	416,4	0,1	0,042	C ₁₂ TAB	150	46,25	CR	10	-	CF-FS	-	-	-	76,4	51,4	(ZAGHBANI; HAFIANE; DHAHBI, 2009)
				C ₁₄ TAB	38	12,78								96,7	97,9	
				C ₁₆ TAB	9	3,28								102,5	99,8	
				C ₁₈ TAB	6,5	2,55								102,5	99,8	
Violeta de metila	407,99	0,613	0,250	Saponina	-	2	PES	10	200	DE	6,5	-	27±3	2	99	(SAMAL; DAS; MOHANTY, 2017a)
Amarelo crepúsculo	452,4	0,1	0,045	CTAB	2,3	0,838	RC	10	150	DES	-	-	TA	43,34	99,94	(HUSSAIN <i>et al.</i> , 2017)
					2,1	0,765		30						37,92	99,60	
				EHAB	1,9	0,719		10						12,38	99,61	
					1,9	0,719		30						78,30	99,05	
RVRB	668,99	0,45	0,300	Saponin	6,15	~4	PES	10	150	CF-FS	-	-	26±1	-	97,02	(ARYANTI <i>et al.</i> , 2020)
TR	1098,06	0,27													99,42	

SDS = Dodecil sulfato de sódio. PES = Polietersulfona. CF = Tangencial. FS = Membrana plana. DES = Convencional com Agitação. RLM45 = ácido carboxílico lauril-6. RO90 = ácido carboxílico oleil-10. TA = Temperatura ambiente. CR = Celulose regenerada. C₁₂TAB = brometo de dodeciltrimetilamônio. C₁₄TAB = brometo de tetradeciltrimetilamônio. C₁₆TAB = brometo de tetradeciltrimetilamônio. C₁₈TAB = brometo de octadeciltrimetilamônio. EHAB = brometo de etil hexadecildimetilamônio. CTAB = brometo de cetiltrimetilamônio. PS = Polissulfona. DE = Convencional. HF = Fibra oca. APER = Azul Preto de Eriocromo R. RVRB = Remazol Vermelho RB. TR = Turquesa Remazol.

Planilha A4: Aplicação do processo de MEUF para remoção de compostos orgânicos.

Contaminante				Surfactante			Membrana		PTM	Tipo	pH	NaCl	Temp.	Fluxo de Permeado	Retenção	Referência	
Ion	Peso Molecular (g/mol)	(Mmol/L)	(g/L)	Nome	Mmol/L	(g/L)	Material	MWCO (kDa)	(kPa)		(g/L)	(°C)	(L/m ² h)	(%)			
Enrofloxacin	359,4	0,03	0,009	CPB	4,2	1,61	PES	10	392	CF-FS	7	-	26±2	45,63	94.2	(CHOWDHURY <i>et al.</i> , 2019)	
AOMAS	-	-	0,6	Esterquat	-	0,25	-	10	400	DES	3	-	TA	388 ^f	95	(VÍCTOR-ORTEGA <i>et al.</i> , 2017)	
AOMA	-	-	-	SDS	97	27,972	PVDF		400	DES	2	-		-	74	(EL-ABBASSI; KHAYET; HAFIDI, 2011)	
Mistura	ACET	151,2	-	-	CPC	10	3,4	PES	5	400	CF-FS	N	-	20	-	29	(ACERO <i>et al.</i> , 2017)
	MET	342,4														24	
	CAF	194,2														12	
	ANT	188,2														10	
	SUL	253,3														99	
	FLUM	261,2														88	
	KET	255,3														99	
	ATR	215,7														87	
	ISOP	206,3														89	
	HYD	170,2														99	
DIC	318,1	99															
Ácido láctico	90,1	46	4,14	SDS	100	28,8	TiO ₂	5	-	CT	2,4	-	25	-	93.7	(GEANTA; OLGA RUIZ; ESCUDERO, 2013)	
Ácido cítrico	192,1	46	8,84												90.1		
AOX	-	-	-	SDBS+ PNE	0,63+0,16	0,22+0,12	PVDF	180	-	CF-HF	7,5	**	23	13,1	80-92	(VINDER; SIMONIČ, 2012)	
Sulfonamidas	-	-	0,0015	CTAB	5	1,823	CR	3	276	DES	-	-	-	-	25-100	(EXALL <i>et al.</i> , 2013)	
Anilina	93,1	1,5	0,140	SDS:rhamnolípideo	8:2*		-	-	350	CF	5	14,61	-	-	245,36	(FU <i>et al.</i> , 2017)	
ANGP	180-350	-	0,5	SDS	74,9	21,6	PES	10	414	CF-FS	3	0 5,8	TA	8,06 7,34	97.5 94.5	(VENKATAGANESH <i>et al.</i> , 2012)	
ANGP	-	-	0,3	CPC	10	3,4	TiO ₂	15 50	135	CF-HF	-	-	-	40 74	99.7 99.3	(HUSEIN; DERISZADEH; HARDING, 2011)	
Mistura	p-xileno	106,2	0,66	0,07	CPC	12	4,1	PAN	13	135	CF-HF	-	-	-	67,7	94.2	(DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2008)
	Ácido octanoico	144,2	2,52	0,364												99.8	
ANGP	-	-	0,3	CPC	10	3,4	PAN	13	105	CF-HF	-	-	-	72,2	99.8	(DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2009)	
AP	Amostra A		0,084	CPC	10	3,4	PAN	13	105	CF-HF	-	-	-	33	96,1	(DERISZADEH; HUSEIN; HARDING, 2010)	
	Amostra B		0,066				TiO ₂	50	135					28	98,1		
							PAN	13	105					23	93,8		
							TiO ₂	50	105					23	96,2		

CPB = Brometo de cetilpiridínio. PES = Polietersulfona. CF = Tangencial. FS = Membrana plana. AOMAS = Ácidos orgânicos de moinho de azeite sintético. DES = Convencional com Agitação. TA = Temperatura ambiente. AOMA = Ácidos orgânicos de moinho de azeite. SDS = Dodecil sulfato de sódio. PVDF = polivinilideno difluoreto. ACET = Acetaminofeno. MET = Metoprolol. CAF = Cafeína. ANT = Antipirina. SUL = Sulfametoxazol. FLUM = Flumequina. KET = Cetorolaco de trometamina. ATR = Atrazina. ISOP = Isoproturon. HYD = 2-fenilfenol. DIC = Diclofenaco. CPC = Cloreto de cetilpiridínio. CT = Filtração centrífuga. AOX = Halletos orgânicos adsorvíveis. SDBS = Dodecilbenzenossulfonato de sódio. PNE = polioxiétileno nonilfenol. HF = Fibra oca. CTAB = Brometo de cetiltrimetilamônio. CR = Celulose regenerada. ANGP = Ácidos naftênicos grau prático. PAN = Poliácilonitrila. AP = Água produzida.

APÊNDICE B – Distribuição do tamanho de micelas para os surfactantes estudados

Figura B1: Distribuição do tamanho de micela para o CPC em pH natural.

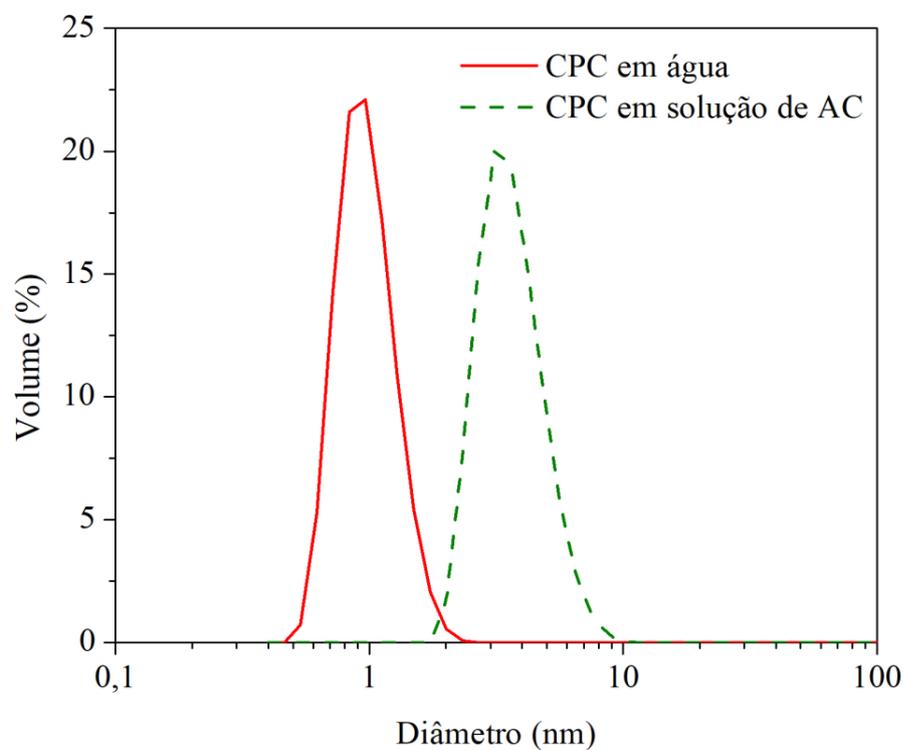


Figura B2: Distribuição do tamanho de micela para o SDS em pH natural.

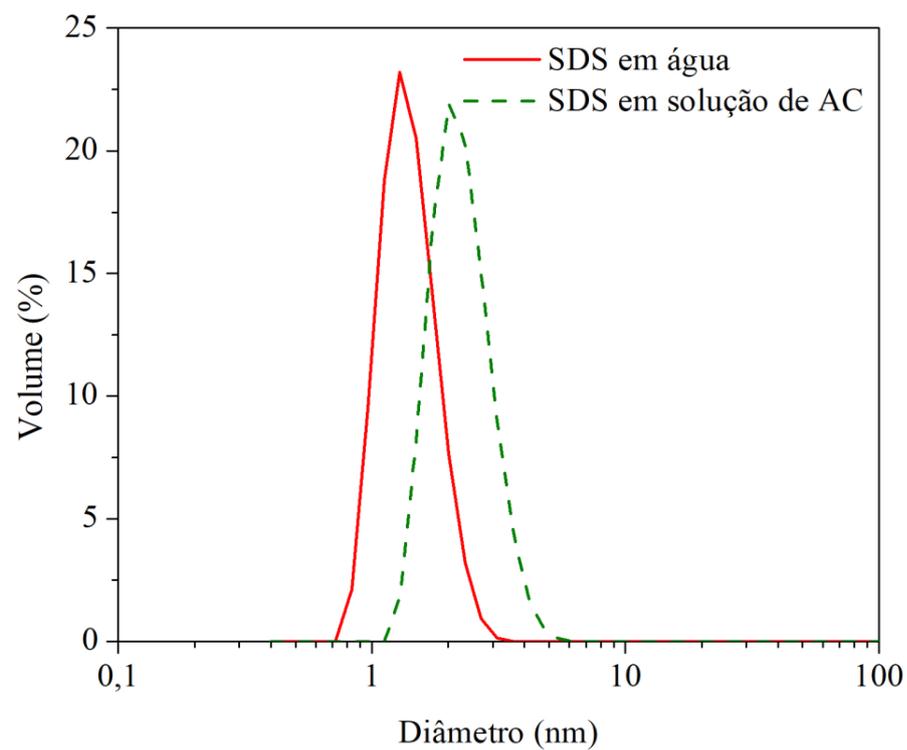
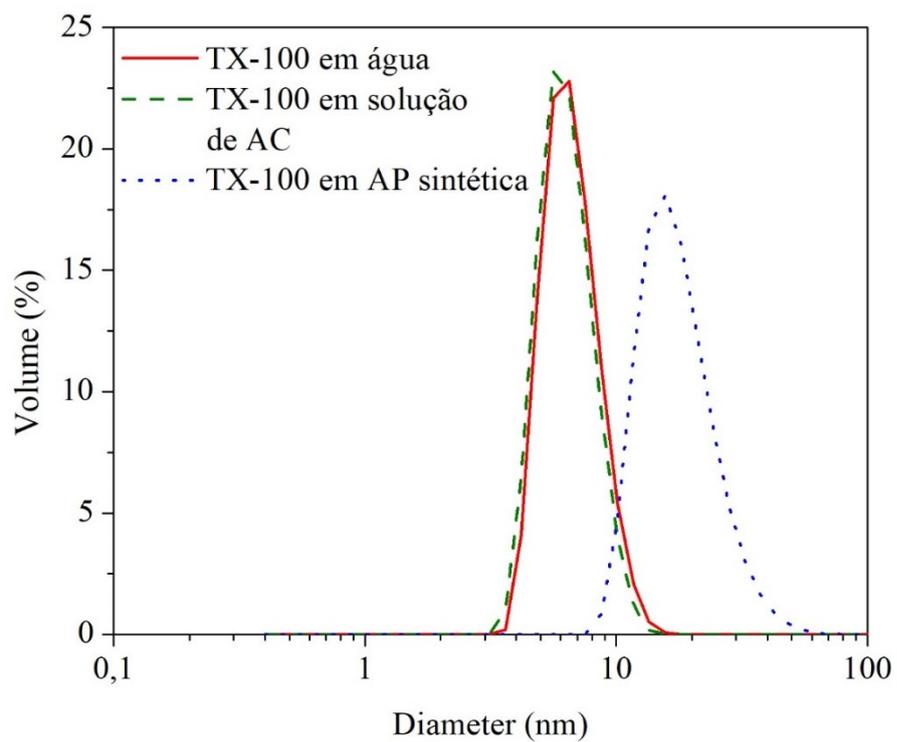


Figura B3: Distribuição do tamanho de micela para o Triton X-100 em pH natural.



APÊNDICE C – Diferenças nas curvas obtidas para extração líquido-líquido com n-heptano e diclorometano

Figura C1: Espectro no infravermelho para uma solução de APS-C extraída com n-heptano e diclorometano e suas respectivas metodologias.

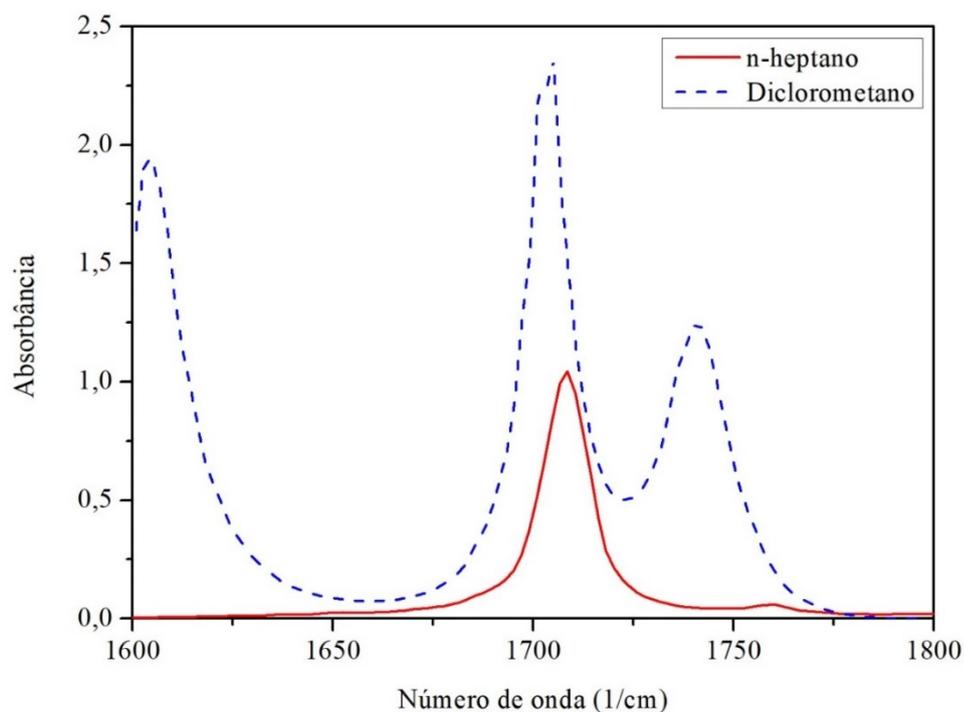
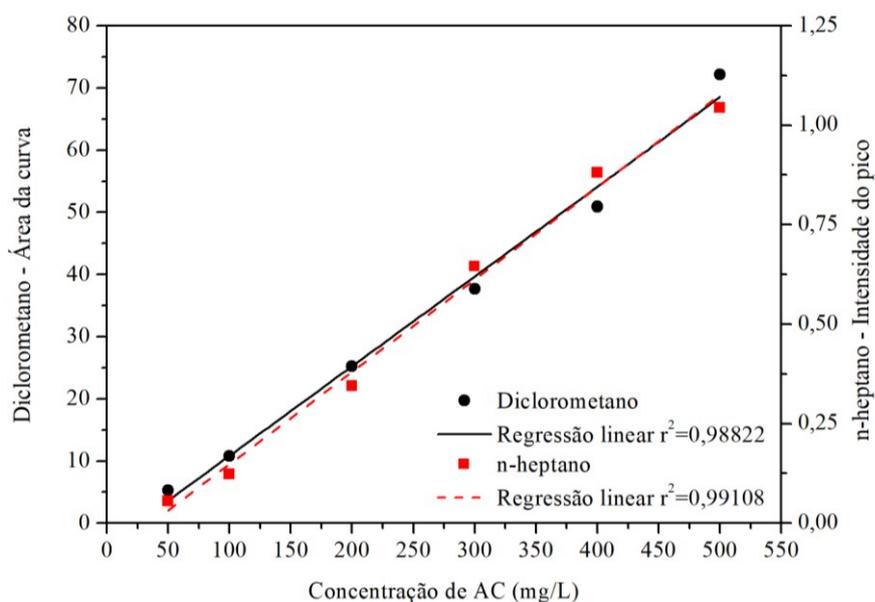


Figura C2: Curva-padrão da extração líquido-líquido de AC de APS-C com n-heptano e diclorometano.



APÊNDICE D – Modelos de Hermia

Tabela D1: Modelos de Hermia para os experimentos realizados em planejamento experimental utilizando SDS como surfactante.

Experimento	Conc de SDS, em CMC [g/L]	pH	Pressão (kPa)	Bloqueio de poro completo		Bloqueio de poro padrão ou interno		Bloqueio de poro intermediário		Formação de torta	
				n = 2		n = 3/2		n = 1		n = 0	
				Kb	R ²	Ks	R ²	Ki	R ²	Kc	R ²
E1	10 [2,2]	2	200	1,67E-01	0,8811	8,84E-03	0,8860	8,51E-01	0,8909	4,24E-05	0,9004
E2	100 [21,6]	2	200	4,30E-02	0,9589	2,36E-03	0,9588	2,35E-01	0,9587	1,25E-05	0,9584
E3	10 [2,2]	6	200	1,28E-01	0,9980	6,24E-03	0,9977	5,51E-01	0,9973	2,30E-05	0,9964
E4	100 [21,6]	6	200	5,97E-02	0,9208	2,93E-03	0,9207	2,61E-01	0,9206	1,11E-05	0,9203
E5	10 [2,2]	2	500	3,41E-01	0,9549	1,23E-02	0,9529	8,04E-01	0,9509	1,85E-05	0,9465
E6	100 [21,6]	2	500	1,33E-01	0,8022	4,96E-03	0,8038	3,36E-01	0,8054	8,25E-06	0,8086
E7	10 [2,2]	6	500	1,38E-01	0,8414	4,78E-03	0,8438	3,02E-01	0,8455	6,43E-06	0,8488
E8	100 [21,6]	6	500	1,77E-01	0,9867	6,11E-03	0,9876	3,82E-01	0,9883	8,01E-06	0,9899
E9C	55 [11,9]	4	350	1,14E-01	0,9830	4,41E-03	0,9836	3,10E-01	0,9843	8,23E-06	0,9854
E10C	55 [11,9]	4	350	1,37E-01	0,9999	5,05E-03	0,9999	3,36E-01	0,9999	8,00E-06	0,9998
E11C	55 [11,9]	4	350	3,34E-02	0,5531	1,34E-03	0,5707	9,75E-02	0,5887	2,77E-06	0,6255
0C	0	4	350	2,94E-01	0,9983	1,06E-02	0,9981	6,99E-01	0,9978	1,62E-05	0,9970

Tabela D2: Modelos de Hermia para os experimentos realizados em filtrações com outros modelos de ácidos naftênicos.

Experimento	Conc de SDS, em CMC [g/L]	pH	Pressão (kPa)	Bloqueio de poro completo n = 2		Bloqueio de poro padrão ou interno n = 3/2		Bloqueio de poro intermediário n = 1		Formação de torta n = 0	
				Kb	R ²	Ks	R ²	Ki	R ²	Kc	R ²
				C0-2	0	2	200	1,03E+00	0,9724	4,29E-02	0,9751
C10-2	10 [2,16]	2	200	1,67E-01	0,8811	8,84E-03	0,8860	8,51E-01	0,8909	4,24E-05	0,9004
C0-6	0	6	200	6,56E-01	0,9468	2,85E-02	0,9589	2,25E+00	0,9697	7,59E-05	0,9864
C10-6	10 [2,16]	6	200	1,28E-01	0,9980	6,24E-03	0,9977	5,51E-01	0,9973	2,30E-05	0,9964
V0-2	0	2	200	2,17E-01	0,9967	8,34E-03	0,9964	5,81E-01	0,9961	1,51E-05	0,9951
V10-2	10 [5,05]	2	200	1,04E-01	0,8653	6,10E-03	0,8669	6,47E-01	0,8684	3,92E-05	0,8713
V0-6	0	6	200	9,95E-02	0,9976	4,75E-03	0,9979	4,12E-01	0,9982	1,66E-05	0,9986
V10-6	10 [5,05]	6	200	4,54E-01	0,7444	2,33E-02	0,7529	2,17E+00	0,7611	1,01E-04	0,7762
B0-2	0	2	200	2,97E-01	0,9991	1,24E-02	0,9996	9,35E-01	0,9999	2,88E-05	0,9999
B10-2	10 [2,31]	2	200	1,16E-01	0,7327	5,28E-03	0,7300	4,36E-01	0,7272	1,60E-05	0,7217
B0-6	0	6	200	5,05E-01	0,9945	2,34E-02	0,9968	1,97E+00	0,9982	7,54E-05	0,9986
B10-6	10 [2,31]	6	200	1,00E-01	0,9961	4,72E-03	0,9958	4,03E-01	0,9954	1,58E-05	0,9945
CV0-2	0	2	200	2,30E-01	0,9838	9,97E-03	0,9821	7,84E-01	0,9803	2,60E-05	0,9765
CV10-2	10 [2,31]	2	200	1,76E-01	0,9970	8,33E-03	0,9965	7,17E-01	0,9960	2,85E-05	0,9947
CV0-6	0	6	200	1,28E-01	0,9980	6,24E-03	0,9977	5,51E-01	0,9973	2,30E-05	0,9964
CV10-6	10 [2,31]	6	200	2,44E-01	0,9852	1,17E-02	0,9876	1,01E+00	0,9898	4,10E-05	0,9936
CB0-2	0	2	200	3,67E-01	0,9826	1,64E-02	0,9860	1,33E+00	0,9889	4,73E-05	0,9932
CB10-2	10 [3,46]	2	200	1,76E-01	0,9397	8,23E-03	0,9428	6,97E-01	0,9458	2,69E-05	0,9516
CB0-6	0	6	200	3,52E-01	0,8889	1,54E-02	0,8964	1,22E+00	0,9039	4,15E-05	0,9182
CB10-6	10 [3,46]	6	200	3,41E-01	0,8726	1,75E-02	0,8827	1,63E+00	0,8926	7,64E-05	0,9118
VB0-2	0	2	200	7,48E-01	0,9331	3,16E-02	0,9483	2,42E+00	0,9619	7,77E-05	0,9830
VB10-2	10 [4,62]	2	200	1,47E-01	0,9534	7,85E-03	0,9565	7,60E-01	0,9595	3,83E-05	0,9653
VB0-6	0	6	200	5,06E-01	0,9535	2,84E-02	0,9680	2,91E+00	0,9798	1,67E-04	0,9952
VB10-6	10 [4,62]	6	200	1,58E-01	0,7583	8,56E-03	0,7533	8,43E-01	0,7481	4,39E-05	0,7376
CVB0-2	0	2	200	9,19E-01	0,9035	3,92E-02	0,9255	3,05E+00	0,9451	1,01E-04	0,9759
CVB10-2	10 [4,04]	2	200	1,86E-01	0,9459	1,03E-02	0,9506	1,04E+00	0,9551	5,62E-05	0,9635
CVB0-6	0	6	200	5,21E-01	0,9732	2,80E-02	0,9820	2,74E+00	0,9888	1,42E-04	0,9966
CVB10-6	10 [4,04]	6	200	2,23E-01	0,9953	1,41E-02	0,9939	1,62E+00	0,9917	1,15E-04	0,9854

Tabela D3: Modelos de Hermia para a filtração em AP Real.

Conc de SDS (mg/L)	pH	Pressão (kPa)	Bloqueio de poro completo		Bloqueio de poro padrão ou interno		Bloqueio de poro intermediário		Formação de torta	
			n = 2		n = 3/2		n = 1		n = 0	
			Kb	R ²	Ks	R ²	Ki	R ²	Kc	R ²
866	2	300	3,97E-02	0,9510	5,15E-03	0,9564	1,25E+00	0,9615	3,91E-04	0,9708

APÊNDICE E – Medida da tensão superficial para medida da CMC para outros ácidos naftênicos

Figura E1: Medida da tensão superficial para medida da CMC da APS de ácido valérico.

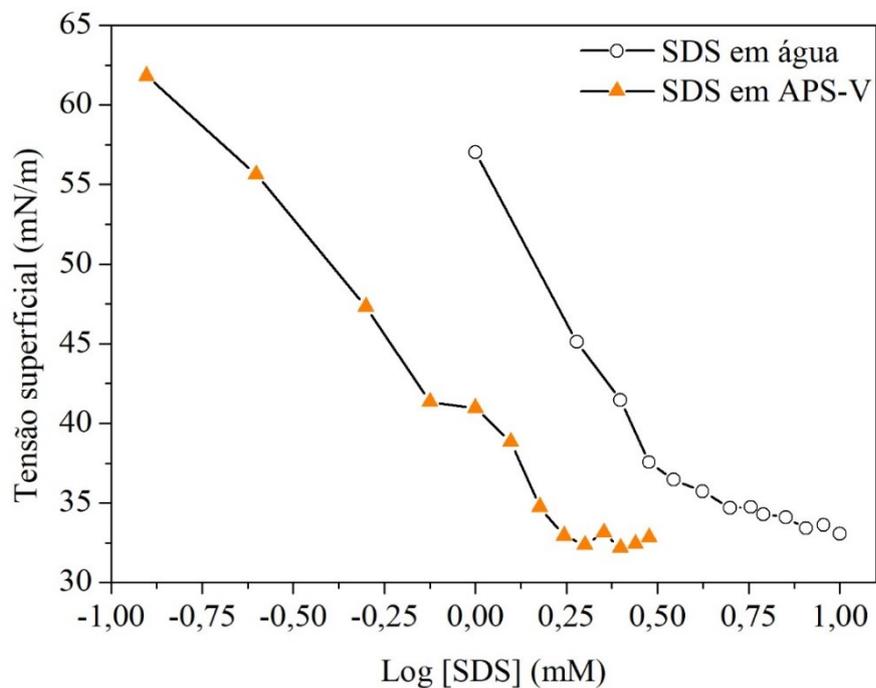


Figura E2: Medida da tensão superficial para medida da CMC da APS de ácido benzoico.

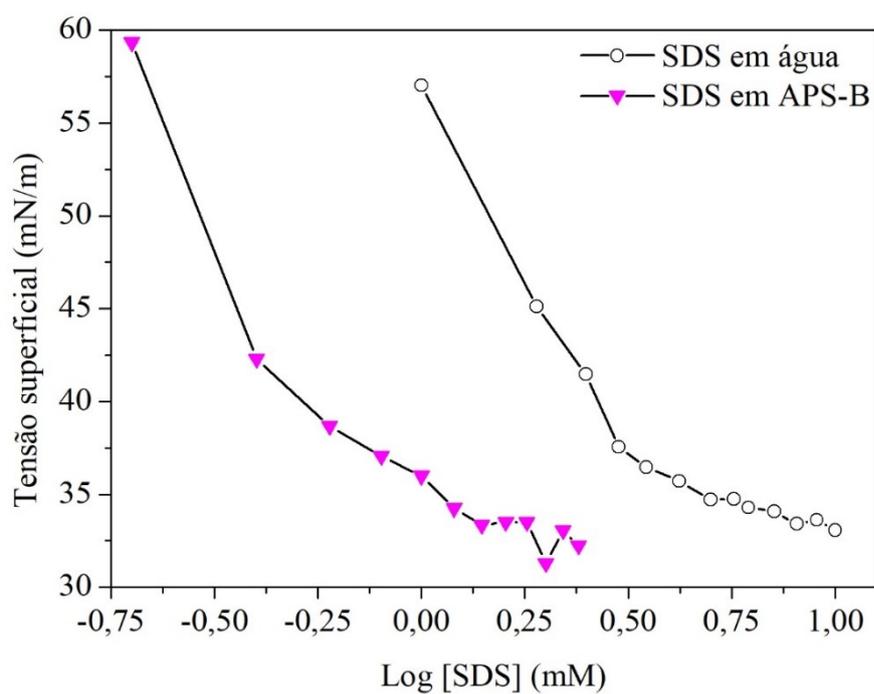


Figura E3: Medida da tensão superficial para medida da CMC da APS binária de ácido ciclohexanocarboxílico e valérico.

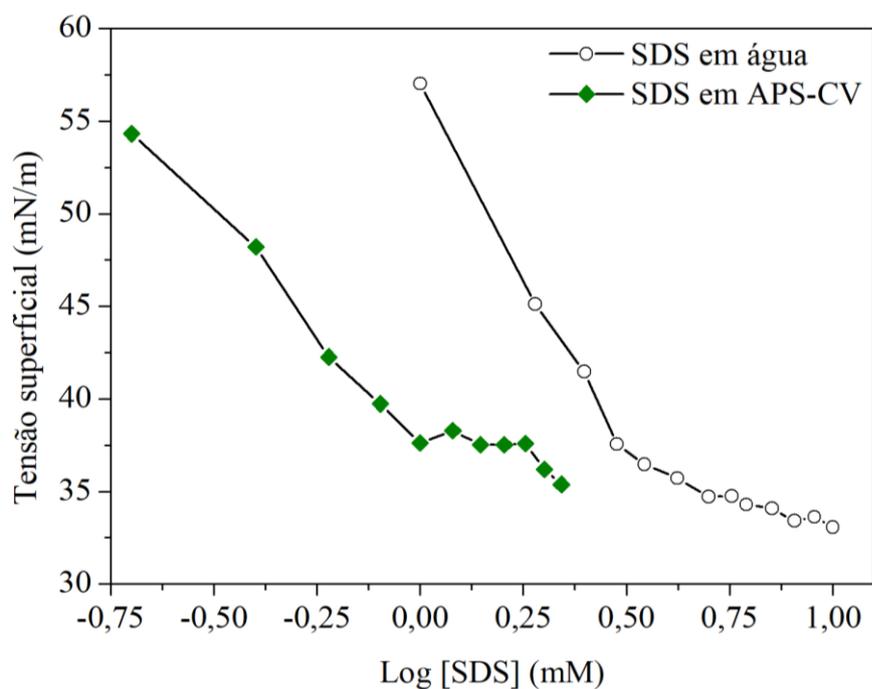


Figura E4: Medida da tensão superficial para medida da CMC da APS de ácido ciclohexanocarboxílico e benzoico.

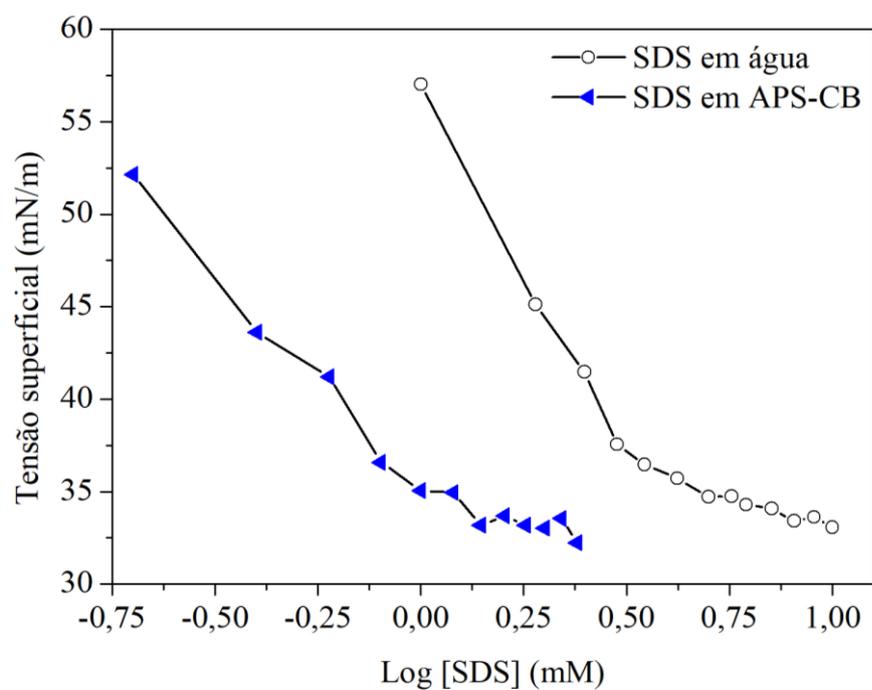


Figura E5: Medida da tensão superficial para medida da CMC da APS binária de ácido valérico e benzoico.

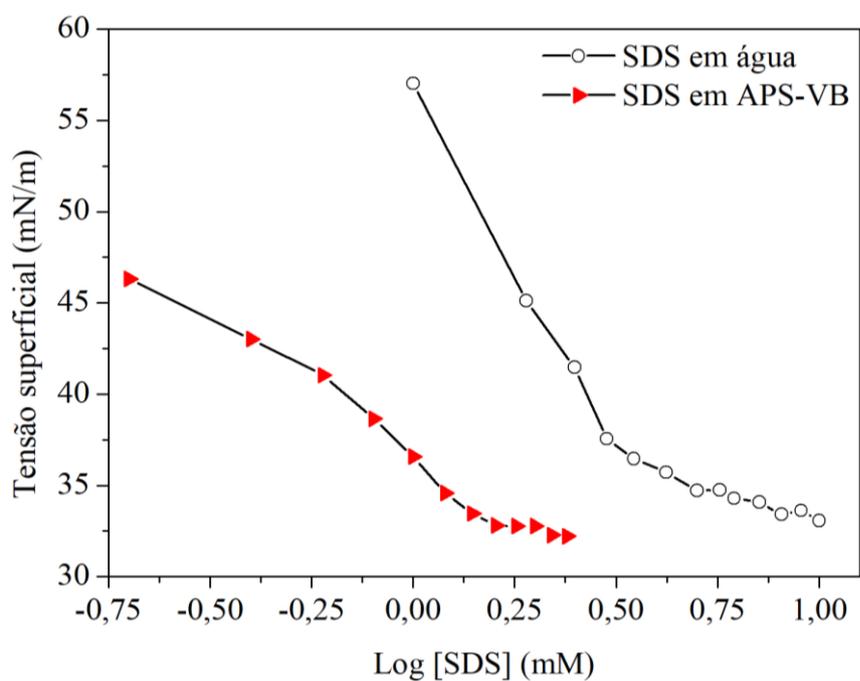


Figura E6: Medida da tensão superficial para medida da CMC da APS ternária de ácido ciclohexanocarboxílico, valérico e benzoico.

