

REMOÇÃO DE ÍONS DE SULFATO DA ÁGUA OCEÂNICA E DE INJEÇÃO ATRAVÉS DA NANOFILTRAÇÃO

Tatiana Guarino Doria da Silva¹

Ingrid Everlice Gomes da Silva²

Lucas de Almeida Argôlo³

Givanildo Santos da Silva⁴

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777

ISSN ELETRÔNICO 2357-9919

RESUMO

A remoção de íons sulfato é utilizada na indústria petroleira na água oceânica coletada, para que esta se torne água de injeção, que é utilizada para aplicar pressão no poço, impulsionando o fluido (petróleo) para superfície e essa remoção faz-se necessária para que haja uma diminuição significativa da corrosão dos materiais (Colunas e tubulações). Então, a indústria acaba criando um mercado mundial milionário para a fabricação de filtros (conjunto de membranas) capazes de realizar a nanofiltração, onde a filtração é repetida várias vezes, separando o sólido particulado do líquido (água) por meios porosos.

PALAVRAS-CHAVE

Nanofiltração. Injeção. Sulfato. Osmose Reversa.

ABSTRACT

The removal of sulfate ions is used in the oil industry in the collected ocean water so that it becomes water injection, which is used to apply pressure in the well driving fluid (oil) to the surface and such removal is necessary for there to be a significant decrease in corrosion of materials (columns and pipes). Then, the industry has just creating a millionaire world market for the manufacture of filters (set of membranes) able to carry out nanofiltration, where the filtration is repeated several times, separating the particulate solid from the liquid (water) through porous media.

KEYWORDS

Nanofiltration. Injection. Sulfate. Reverse Osmosis.

1 INTRODUÇÃO

Em geral os setores industriais pelo mundo são grandes agressores e poluentes ao meio ambiente e a indústria do petróleo não está atrás. Principalmente na prospecção, o ramo do petróleo costuma ser muito nocivo ao ambiente, produzindo a combustão de gases e a chamada Água Produzida (AP), que é a água retirada da exploração em um determinado poço. A AP é formada a partir do petróleo no mesmo poço, possuindo assim óleo, vários minerais dissolvidos, outros resíduos poluentes, microrganismos e principalmente íons de sulfato, estes que são prejudiciais à produção, pois tem propriedade corrosiva.

A AP tem uso na reinjeção em poços para um eventual aumento da pressão artificial aplicada, há um tempo essa água era tratada com vários produtos químicos e anti-incrustantes para que pudesse ser reinjetada com um menor prejuízo mesmo ainda sendo um processo não muito eficiente e dependente de mão de obra, de difícil controle e ambientalmente agressivos, assim, atualmente surgiram outros processos para purificação da água utilizada para injeção em poços, entre estes estão a Nanofiltração (NF) e a Osmose Reversa (BOCZKWSKI ET AL., 2014).

O objetivo deste estudo é a comparação entre a Nanofiltração e a Osmose Reversa, buscando a melhor solução para o problema relacionado a impactos ambientais pela água produzida, por meio da retirada de íons sulfato da mesma. A Nanofiltração apresenta um maior custo, porém apresenta, também, uma maior eficácia na purificação, pois retira apenas o necessário, isto é, materiais orgânicos e inorgânicos até 5 μm , incluindo os íons sulfato (LEGNER, 2013). A Osmose reversa vem perdendo seu uso no mercado, pois é uma técnica que além de retirar os íons de sulfato das águas, ela também retira todos os outros minerais (solutos) necessários, estes permanecendo retidos na membrana (AQUINO, 2011).

Contudo, este documento tem como objetivo descrever o processo de nanofiltração e suas etapas, demonstrando suas vantagens, desvantagens e nível de eficiência em filtração porosa, retirando um grande teor de sulfato da água do mar, sendo ela um dos métodos possíveis a serem utilizados em plataformas de petróleo offshore. Apresentará confrontação dos métodos de Osmose Reversa e Nanofiltração tendo o objetivo de expor as utilidades dos mesmos e descrever suas relativas vantagens e aplicações na indústria do petróleo.

1.1 REMOÇÃO DE ÍONS DE SULFATO DA ÁGUA OCEÂNICA E DE INJEÇÃO ATRAVÉS DA NANOFILTRAÇÃO

A administração da água produzida (AP) no processo de exploração petrolífera é um enorme desafio para as empresas responsáveis, pois, a AP acaba transformando-se em um dos principais resíduos potenciais causadores de danos ambientais. O meio Ambiente tem sido exposto diariamente a atividades industriais de grande impacto, necessitando de qualidade nos processos, materiais e técnicas empregadas, a fim de evitar maiores prejuízos. Com isso a nanofiltração tem como finalidade a remoção do sulfato na água oceânica e de injeção (AP) obtendo melhorias nos processos de exploração (BOCZKOWSKI ET AL., 2014).

A água produzida por meio das atividades de exploração de petróleo pode ser injetada nos poços – com o objetivo de igualar as pressões do reservatório e aumentar a recuperação do óleo com o deslocamento da água – ou descartada. Mas para tal uso da água, é necessário que passe por um processo de tratamento, pois tem que haver uma remoção de sulfato para segurá-la, que após a injeção os poços não sofram com a incrustação de sais de sulfato de bário e estrôncio, que precipitariam no sistema caso a água do mar e água produzidas e misture, evitando assim que o se acumule nos poços e reservatórios, minimizando a possibilidade de entupimentos e aumentando a produtividade do sistema como um todo (BOCZKOWSKI ET AL., 2014).

Assim, Nanofiltração constituem membranas que garantem o teor de sulfato na água de injeção e essas membranas são meios filtrantes, em geral produzidas a partir de materiais poliméricos, que apresentam formas, poros e tamanhos variados. Os poros são responsáveis por tornar as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para separar moléculas de diferentes massas molares, atuando também como barreiras seletivas que agem como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de gerar separações em sistemas onde os filtros comuns não mostram resultados (LEGNER, 2013).

Uma das qualidades da remoção do sulfato, é que, é um dos principais meios de combate ao crescimento e proliferação microbiana nos poços que ocasionam a liberação de ácido sulfídrico (H_2S), pois sendo o sulfato um dos principais meios de combate ao crescimento e proliferação microbiana nos poços que ocasionam a libe-

ração de H_2S . Uma vez que liberado dentro do reservatório, o H_2S é bombeado junto com o óleo para a plataforma, causando sérios problemas de corrosão, além do alto risco de toxidez para meio ambiente e pessoas (LEGNER, 2013).

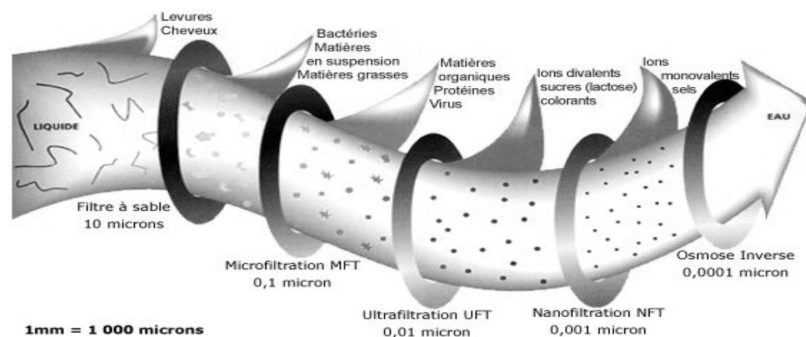
Embora haja várias unidades instaladas no Brasil em aplicações de membranas de osmose reversa, para desmineralização de água para caldeiras de geração de vapor, e também módulos de ultra e microfiltração, para retenção de sólidos, ou como pré-tratamento de osmose ou até em módulos de biorreatores de membrana (MBR), existe um parcialmente novo nicho de mercado com membranas com perspectiva de ultrapassar em muito as vendas e os lucros até então obtidos em todas essas negociações (FURTADO, 2012).

No Brasil há vários motivos para crer na previsão, que para os envolvidos no setor já começa a ocorrer no Brasil. O primeiro são os volumes de negócios. As unidades com membranas de nanofiltração são fornecidas para plataformas semi-submersíveis e navios FPSO – praticamente todos esses projetos estão em construção pela Petrobras e por afretadores de navios (que os alugam para a petroleira), para altas vazões (de 30 mil a mais de 60 mil m^3 /dia) – e cada uma delas conta com quantidades de membranas que variam de 1.200 até quase três mil (FURTADO, 2012).

Contudo, considerando o ambiente operacional na plataforma, os sistemas de nanofiltração necessitam de uma pequena área de cobertura e são leves, e assim tem um funcionamento com alta recuperação, e também por serem de fácil operação e acima de tudo por serem modulares e com alta flexibilidade de conformação de membranas, acaba sendo um ponto positivo para a escolha dessa técnica entre outras ocorre quando se planeja montar um sistema de dessulfatação de água do mar (ALVES, 2006).

De acordo com a imagem abaixo, a utilização da membrana de nanofiltração ocorre com a injeção da água a ser purificada por meio de uma bomba centrífuga, onde na primeira etapa do processo resíduos orgânicos e inorgânicos de até $80\mu m$ são retidos. Ao longo das seguintes etapas o material é depositado até uma quantidade de $5\mu m$.

Figura 1 – Membranas de filtração: processos de separação de líquidos, por meio da microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração ou osmose reversa



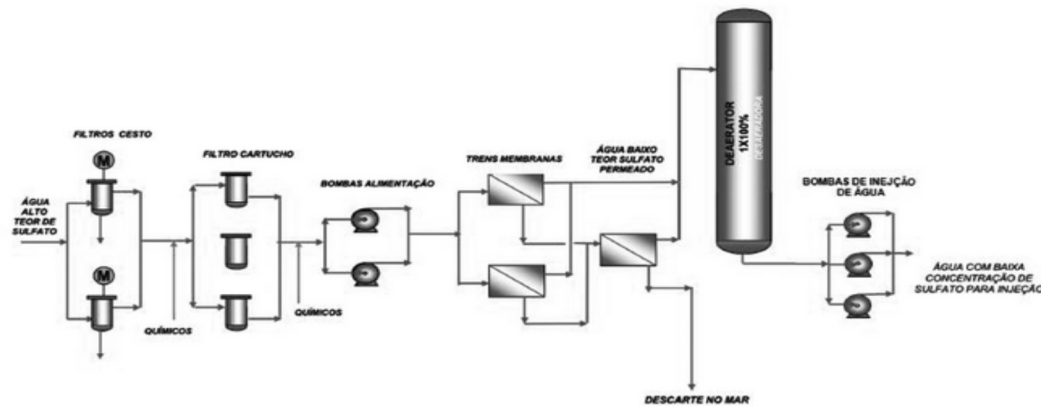
Fonte: <<http://www.tiabrasil.com.br/metodos-filtracao.php>>.

1.2 FUNCIONAMENTO

O sistema de tratamento de água para injeção é composto da unidade de remoção de sulfato e do sistema de injeção de água. A unidade de remoção de sulfato é constituída de uma sequência de etapas de filtração, ao entrar na unidade, a água do mar é inicialmente filtrada por filtros grossos (filtro tipo cesto), onde o material orgânico e partículas de até 80 micra são retidas. Posteriormente, a água passa por filtros finos (filtros de cartuchos), onde ocorre um polimento da água a cinco micra, uma bomba centrífuga de alta pressão é usada para transportar a água do mar por meio das membranas de nanofiltração para remoção de sulfato (LEGNER, 2013).

O sistema de filtração das membranas (Figura 2) é composto de dois estágios para um maior aproveitamento da quantidade de água. Consideramos que dá vazão total de água do mar na entrada nas membranas, 75% sai especificado no teor de sulfato desejado e será usado para a injeção nos poços, enquanto que 25% serão descartados para o mar. Tendo especificado a água com relação ao teor de sulfato e teor de sólidos, a água do mar é direcionada para a injeção (LEGNER, 2013).

Figura 2 – Visão geral do funcionamento do processo de nanofiltração



Fonte: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe?id=853>>.

1.3 UTILIZAÇÃO NOS POÇOS

Na atualidade, todas as novas plataformas *offshore* de exploração são projetadas para utilizar a nanofiltração para preparar a água de injeção e assim aumentar a produção de poços profundos de exploração, o que dá maior pressão para a extração e, conseqüentemente, incrementa a produção de petróleo. Em média, são utilizados dois barris de água de injeção para cada barril de petróleo extraído. Essa água depois é removida por separador normalmente presente na própria plataforma (FURTADO, 2012)

A migração tecnológica para o tratamento por membranas começou em 1988 na plataforma *Marathon Oil Brae*, no Mar do Norte, quando a empresa desenvolveu em projeto conjunto com a Dow Química uma membrana seletiva, que remove de 98% a 99% do sulfato da água do mar, prejudicial aos poços, ao mesmo tempo em que deixa parte dos sais passar para não comprometer a operação (FURTADO, 2012).

1.4 REMOÇÃO DE ÍONS DE SULFATO DA ÁGUA OCEÂNICA E DE INJEÇÃO ATRAVÉS DA NANOFILTRAÇÃO

A remoção de íons sulfato é utilizada na indústria petroleira na água oceânica coletada, para que esta se torne água de injeção, que é utilizada para aplicar pressão no poço, impulsionando o fluido (petróleo) para superfície e essa remoção faz-se necessária para que haja uma diminuição significativa da corrosão dos materiais (Colunas e tubulações). Então, indústria acaba criando um mercado mundial milionário para a fabricação de filtros (conjunto de membranas) capazes de realizar a nanofiltração, onde a filtração é repetida várias vezes, separando o sólido particulado do líquido (água) por meios porosos.

Esses filtros utilizados no auxílio da exploração de petróleo em águas profundas necessitam de instalação nas plataformas, que sofrem um pouco com a falta de espaço em seus módulos. Geralmente são constituídos de membranas de osmose reversa e ultrafiltração e feito a partir de materiais poliméricos, chegando a atingir 99% de remoção de sulfato (a até 400 pés de profundidade) e tem uma porcentagem de aproveitamento de até 75% de toda a água coletada para a filtração, descartando de volta no mar os 25% de água não aproveitada.

O processo de filtração industrial feito nas plataformas *offshore* acontece com uma bomba centrífuga de alta pressão para remoção do sulfato da seguinte maneira: Ao entrar na unidade, a água oceânica passa por filtros grossos (do tipo "cesto") onde partículas de até 80 micrometros (10-7m) e o material orgânico ficam retidos. O fluido segue para a segunda etapa de filtração, onde ele passa por filtros do tipo "cartucho" (finos), onde há um polimento da água a 5microns (10-7m) (LEGNER, 2013).

1.5 COMPARAÇÕES DA NANOFILTRAÇÃO EM RELAÇÃO À OSMOSE REVERSA

Osmose Reversa (OR) é uma operação em que o solvente é separado da solução, mediante sua passagem por uma membrana semipermeável não porosa, desenvolvida para reter sais e solutos com baixos pesos moleculares (MANCUSO e SANTOS, 2003). O processo é baseado, numa solução de alta concentração de soluto, que é forçado a passar através de uma membrana para uma solução que apresenta uma menor concentração, sendo retido o soluto devido à aplicação de uma pressão externa que exceda a pressão osmótica. As membranas utilizadas no processo apresentam

uma densa camada de barreira feita de polímeros, que é projetada na maioria das vezes para permitir que só haja a passagem da água por meio da camada, retendo o soluto. Exige assim uma alta pressão aplicada no lado de maior concentração da membrana, geralmente 2 a 17 bares para concentrações de sais e de 40 a 70 bares, para água do mar que contém uma pressão osmótica natural de 24 bares e deve ser ultrapassada (CINTRA, 2012).

A osmose reversa tem como vantagens relativas aos custos altamente competitivos, porém mais altos que os da nanofiltração, a instalação em espaço reduzido e o baixo custo do m³ de água tratada, não requer regenerações possui uso contínuo da acidificação dos poços de produção, diminuindo os processos corrosivos e os manuseios necessários para reparação do equipamento.

Figura 3 – Imagem da Osmose Reversa da Petrobras



Fonte: <aguassubterrâneas.abas.org/asubterraneas/article/download/23343/15435>.

1.6 APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA

A nanofiltração vem se tornando muito usual atualmente, devido suas funcionalidades, apresentando um grande potencial na indústria petrolífera e em outras aplicações, sendo elas na mineração (concentração de íons metálicos), biorrefinaria (recuperação de açúcares), além de ser bastante usada no tratamento de águas residuais, como a dessalinização parcial ou de consumo, dessalinização parcial do soro, permeado ou retentado de ultrafiltração (UF) como exigido, também utilizado na descoloração e eliminação de micropoluentes, purificação dos químicos usados em clean-in-place (CIP), na redução ou alteração de cor em produtos alimentícios, concentração de coprodutos de fermentação e concentração de alimentos, lácteos e produtos ou coprodutos da indústria de bebidas (CHEIS, 2013).

No Brasil, a nanofiltração (NF) é bastante utilizada para o tratamento de fluidos de injeção na indústria do petróleo em Unidades de Remoção de Sulfatos (URS), com o objetivo de reduzir os teores de sulfatos, presentes na água do mar. Assim, evita os maus efeitos que surge na presença do sulfato na água de injeção, como a proliferação

de bactérias sulfato-redutoras – responsáveis pela formação do gás sulfídrico (H₂S) de elevada toxicidade e corrosividade e a incrustação de sais de sulfato na tubulação dos poços. Além disso, evitar, também, o inchamento das argilas e a obstrução do meio poroso no reservatório causado pela ausência de salinidade na água de injeção. Isto é possível, graças à capacidade da nanofiltração de rejeição elevada ao sulfato e baixa rejeição aos íons monovalentes como cloreto, sódio e potássio (CHEIS, 2013).

2 CONCLUSÃO

Tanto a Osmose Reversa quanto a Nanofiltração mostraram-se importantes em suas funções para as diversas áreas industriais, seja realizando uma retirada mais restritiva como na Osmose Reversa, seja sendo utilizada para separar componentes específicos indesejáveis ou desejáveis dos processos como na Nanofiltração. No caso das indústrias petrolíferas, onde é necessária a separação especificamente dos íons de sulfato da Água Produzida e da água retirada do mar para injeção no poço, a Osmose Reversa foi substituída gradativamente pela Nanofiltração, onde é possível realizar essa retirada da melhor forma possível atualmente.

REFERÊNCIAS

ALVES, Thais de Lima. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=9206%401&msg=28#>. Acesso em: 27 mar. 2015.

AQUINO, Alexandre. **Meio Filtrante – as diferenças entre nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa**. 53.ed. 2011. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?id=740&revista=n53>. Acesso em: 13 maio 2015.

AQUINO, Alexandre. Diferença entre a nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa. **Revista Meio filtrante**, Ano X, 53.ed., novembro/dezembro 2011. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?id=740&revista=n53>. Acesso em: 31 ago. 2015.

BOCZKOWSKI, Matt; BIRCH, Keith; RAE, Jennifer; SIMIONATO, Marcus. Otimização de processos de exploração e produção de petróleo e gás mediante a remoção de sulfato de água do mar por nanofiltração. **Artigo Técnico**, 2014. Disponível em: <<http://www.petroleoenergia.com.br/petroleo/5545/artigo-tecnico-otimizacao-de-processos-de-exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas-mediante-remocao-de-sulfato-da-agua-mar-por-nanofiltracao/>>. Acesso em: 27 fev. 2015.

CHEIS, Daiaan. **Meio filtrante – nanotecnologia aplicada em sistemas de filtragem por membrana**. 65.ed. 2013. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=892>>. Acesso em: 25 maio 2015.

CINTRA, Rodrigo. **Osmose reversa – processo que purifica a água**. 2012. Disponível em: <<http://portalmaritimo.com/2012/10/15/osmose-reversa-conheca-este-processo-que-purifica-nossa-agua-a-bordo/>>. Acesso em: 13 maio 2015.

FURTADO, Marcelo. **Petroleiras removem sulfato de água de injeção com nanofiltração e criam mercado milionário para as membranas**. 2012. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/pquimica/10896/petroleo-petroleiras-removem-sulfato-de-agua-de-injecao-com-nanofiltracao-e-criam-mercado-milionario-para-as-membranas/>>. Acesso em: 27 fev. 2015.

LEGNER, Carla. Nanofiltração ganha mercado em aplicações offshore. **Revista Meio Filtrante**. 62.ed., 2013. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=853>>. Acesso em: 27 fev. 2015.

MANCUSO, P. C. S. & SANTOS, H. F. **Reuso de água**. São Paulo: Manole, 2003. 579p.

VASCONCELOS, Michelle A. LIGÓRIO, Warley. Contribuição da unidade de remoção de sulfato na redução de perdas por incrustação: um estudo comparado aplicado ao caso de uma plataforma de produção “offshore”. **Revista da Engenharia de Instalações no mar da FSMA**, n.3, jan./jun. 2009. Disponível em <http://www.fsma.edu.br/EP/Artigos/REV_ENG_3_artigo_1.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2015.

Data do recebimento: 17 de julho de 2015

Data de avaliação: 14 de agosto de 2015

Data de aceite: 18 de setembro de 2015

1. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: tatiana.doria@outlook.com

2. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: ingriderlice22@gmail.com

3. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: lucas.workspot@gmail.com

4. Professor do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: givasantos@yahoo.com.br