



Estudo do efeito de aditivos químicos contidos na água produzida **Eduardo Lima Senra¹, Silvio Edegar Weschenfelder², Fabiana Valéria da** **Fonseca³**

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (eduardo.senra@gmail.com)

²COPPE/Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
(silvioweschenfelder@peq.coppe.ufrj.br)

³Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (fabiana@eq.ufrj.br)

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de aditivos químicos (presentes na água produzida) no fluxo de permeação do processo de filtração com membranas. Os aditivos agente redutor, anti-incrustante, antiespumante e desemulsificante, foram avaliados em faixas de concentração comumente empregadas em plataformas. As emulsões sintéticas, preparadas de acordo com características (teor de óleos e graxas, salinidade e temperatura) do efluente tratado nas plantas das plataformas, foram submetidas ao processo de filtração com membrana, a fim de se obter o Índice Modificado de Fouling (MFI). Os experimentos realizados seguiram um planejamento fatorial fracionado com pontos centrais e resolução IV. Os resultados apontaram que os aditivos desemulsificante e agente redutor são os que apresentam efeitos significativos no processo de filtração, ou seja, são os que apresentam um maior potencial incrustante quando presentes na emulsão.

Palavras-chave: Água produzida. Aditivos químicos. Filtração.

Área Temática: Águas Residuárias.

Study of the effect of chemical additives contained in Produced Water

Abstract

The objective of this work is to evaluate the effect of chemical additives (present in the produced water) on the permeation flux of the membrane filtration process. The additives reducing agent, antifouling, antifoam and demulsifier, were evaluated in concentration range commonly used in platforms. Synthetic emulsions, prepared according to characteristics (content of oils and greases, salinity and temperature) of the effluent treated in the plants of the platforms, were submitted to the membrane filtration process, in order to obtain the Modified Fouling Index (MFI). The experiments carried out followed a fractional factorial design planning with central point and resolution IV. The results indicated that the demulsifier and reducing agent are those that have significant effects on the filtration process, that is, they have the biggest fouling potential when present in emulsion.

Key words: Produced water. Chemical additives. Filtration.

Theme Area: Wastewater.



1 Introdução

Durante o processo de extração do petróleo, uma mistura de óleo, água e gás é gerada. Esta corrente, após passar por um setor de controle de produção de fluidos, segue para o processamento primário. Este processamento é constituído por separadores em série e visa a separação das fases presentes na mistura obtida (BRASIL ET AL., 2014). A corrente de água gerada nestes separadores é conhecida como Água Produzida (AP). As rochas dos reservatórios detêm água que é deslocada para a superfície no processo de extração (MOTTA ET AL., 2013). Há também o fluxo de fluidos injetados que visam uma maior produção do poço (FAKHURU'L-RAZI ET AL., 2009). Essas duas correntes juntas, geram a AP.

A característica da AP dependerá de diversos fatores, como natureza da produção, idade do poço e condições operacionais. Sua produção é bastante elevada e, com o tempo, conforme o poço é explorado, o volume gerado passa a ser mais expressivo. Em outubro de 2017, aproximadamente 2,15 milhões de barris de AP foram gerados por dia nos poços offshore do Brasil, frente a aproximadamente 2,50 milhões de barris de petróleo por dia. Nos poços onshore, a produção foi de aproximadamente 3,98 e 2,63 milhões de barris/dia de AP e petróleo, respectivamente (ANP, 2017).

Sua composição varia consideravelmente entre diferentes fontes, porém, temos compostos que são observados qualitativamente de forma majoritária, sendo eles: compostos oleosos dissolvidos ou dispersos (mistura de hidrocarbonetos), sólidos, gases e minerais dissolvidos. A presença de compostos químicos utilizados nos processos de extração e separação se faz presente também (SANTOS ET AL., 2014). Alguns aditivos químicos comumente presentes estão listados abaixo.

a. Anti-incrustante:

Os principais objetivos desse aditivo são impedir a diminuição da circunferência da tubulação devido ao acúmulo de incrustações e evitar a perda de produto devido à injeção de produtos potencialmente incrustantes.

b. Antiespumante:

A formação de espuma pode trazer problemas para o sistema de bombas e dificultar a transferência de massa necessária nos processos. Controla-se então essa possível formação de espuma com antiespumantes. Estes irão agir diminuindo a tensão superficial da parede da espuma, desestabilizando-a (FRAGA ET AL., 2014).

c. Desemulsificante:

O óleo se encontra muitas vezes presente em uma emulsão estável. O desemulsificante apresenta propriedades interfaciais que o farão interagir com a interface água-óleo, desestabilizando a mesma. Com a quebra da interface, a emulsão se desestabiliza e as gotas de óleo tendem a se aproximar uma da outra (SHEHZAD ET AL., 2017)

d. Agente redutor:

Adicionalmente ao inibidor de corrosão, o agente redutor é utilizado para manter concentrações de oxidantes como cloro e oxigênio dissolvido em níveis baixos, desacelerando a oxidação das tubulações.

A AP gerada segue para o devido tratamento, com o intuito de reduzir a concentração de óleo presente. Nos poços offshore, tecnologias como flotadores e hidrociclones são utilizadas, visando um aumento da velocidade de sedimentação do óleo (BRASIL ET AL.,



2014). Após o tratamento, o efluente segue para o descarte, estando de acordo com a resolução Conama nº 393/2007, que estabelece uma concentração média mensal de teor de óleos e graxas de 29 mg/L, assim como uma concentração máxima diária de 42 mg/L.

O descarte da AP no meio ambiente apresenta alguns efeitos, como introdução de óleo, compostos químicos e metais pesados no ecossistema marítimo, além do aumento da salinidade do corpo hídrico (FAKHRU'L-RAZI ET AL., 2009). Analisando pelo lado econômico e ambiental, o reuso deste efluente passa a ser uma potencial vertente de estudo, objetivando a diminuição da poluição e uma diminuição do custo gerado com a captação de água para injeção. Nas tecnologias visando o reuso, o processo de permeação por membranas tem apresentado resultados satisfatórios. Dentre as membranas, as cerâmicas ganham destaque devido à sua capacidade de utilização em condições extremas de processo, como elevadas temperaturas (DICKHOU ET AL., 2017).

Uma desvantagem dos processos com membranas é o fouling, fenômeno que consiste na deposição de substâncias na superfície da membrana. Esta deposição começa a dificultar a passagem do efluente pela membrana, resultando numa queda de fluxo, ou seja, numa diminuição da corrente de permeado. Um parâmetro que pode avaliar de forma indireta o fouling da membrana é o Índice Modificado de Fouling (MFI) (SCHIPPERS ET AL., 1980). O MFI considera em seu cálculo majoritariamente o mecanismo de filtração por torta, seguindo a equação de Carman-Kozeny, mostrada abaixo:

Equação 1 – Equação de Carman-Kozeny

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

Onde: ΔP = pressão trans-membrana; η = viscosidade dinâmica; A = área superficial; V = volume de permeado; t = tempo; R_m = resistência intrínseca da membrana; I = produto entre a resistência específica da torta e a concentração de sólido no efluente.

O MFI será o coeficiente angular da região linear do gráfico a ser montado de tempo de filtração/volume de permeado contra volume de permeado ($t/V \times V$). Quanto maior o coeficiente, maior será o potencial de incrustação do efluente.

O objetivo deste estudo é avaliar, dentre alguns aditivos químicos propostos, quais produtos apresentam efeito significativo no processo de permeação com membranas, através de um planejamento experimental.

2 Metodologia

2.1 Emulsão

O preparo das emulsões utilizadas foi realizado utilizando água desmineralizada a uma temperatura de 80 °C, com o auxílio de uma placa de aquecimento, e agitação de 16.000 rpm, com o auxílio de um ultra-turrax. Foram adicionados 50.000 mg/L de sal (NaCl) e 100 mg/L de óleo, deixando o sistema em agitação por 10 minutos. Aos 8 minutos, foram adicionados os aditivos químicos desejados (WESCHENFELDER, 2015).

Foram selecionados para este estudo os seguintes aditivos: Anti-incrustante (AI) de água do mar, proveniente da GE, Antipesumante (AE) com baixo teor de silício, proveniente da Bluestar Silicons, Desemulsificante (D) composto por uma mistura de agente tensoativo não iônico e polímero de bloco EO/PO em solventes orgânicos, proveniente da Clariant, e Agente redutor (AR) com presença de bisulfito de sódio, proveniente da GE. O óleo e os aditivos utilizados foram cedidos pela Petrobras S.A.



2.2 Índice modificado de fouling (MFI)

A obtenção deste parâmetro foi realizada com a filtração da emulsão preparada, utilizando uma membrana de 0,45 μm . O processo se deu a uma pressão de 20 psi, sendo registrado o tempo de filtração e o volume permeado. O coeficiente angular da região linear apresentada na relação tempo/volume contra o volume é o parâmetro desejado.

2.3 Planejamento experimental

O planejamento experimental desejado inclui 4 fatores e 2 níveis. A fim de minimizar a quantidade de experimentos, o planejamento estudado foi o fatorial fracionado 2^{4-1} , que apresenta resolução IV. Os testes foram realizados em duplicata com a adição de ponto central, totalizando 18 experimentos. As variáveis independentes do processo foram as concentrações dos aditivos, e o parâmetro MFI foi a variável dependente. A Tabela 1 apresenta os valores utilizados em cada nível das variáveis estudadas. O programa Statistica 7.0 foi utilizado para o tratamento dos dados obtidos.

Tabela 1 – Valores de concentração de aditivos (mg/L) utilizados em cada nível estudado.

Aditivo	-1	0	+1
AI	0	2,5	5
AE	0	20	40
D	0	22,5	45
AR	0	10	20

3 Resultados

Conforme o processo de filtração se sucede, o óleo emulsionado se deposita na membrana, incrustando a mesma. É possível visualizar na Figura 1 a membrana antes e após a filtração. Na membrana pós-filtração verifica-se uma película característica de óleo presente.

Figura 1 – Membrana antes (esquerda) e após (direita) a filtração.



Na Tabela 2 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz de planejamento fatorial 2^{4-1} , e os respectivos valores de MFI, que indicam o potencial de incrustação do efluente.

O gráfico de Pareto, na Figura 2, mostra o efeito das variáveis experimentais. É observado que o desemulsificante e o agente redutor apresentam efeitos positivos e significativos, com o desemulsificante apresentando uma ordem de significância maior. O desemulsificante, além de desestabilizar a emulsão, apresenta polímero em sua composição, que atuará como um potencializador de incrustação, sendo esperado, então, um efeito significativo positivo. O agente redutor é menos significativo quando comparado ao desemulsificante. Seu efeito pode estar relacionado a componentes (além do bissulfito de sódio) que não estão listados em sua FISPQ (ficha de informações de segurança de produtos

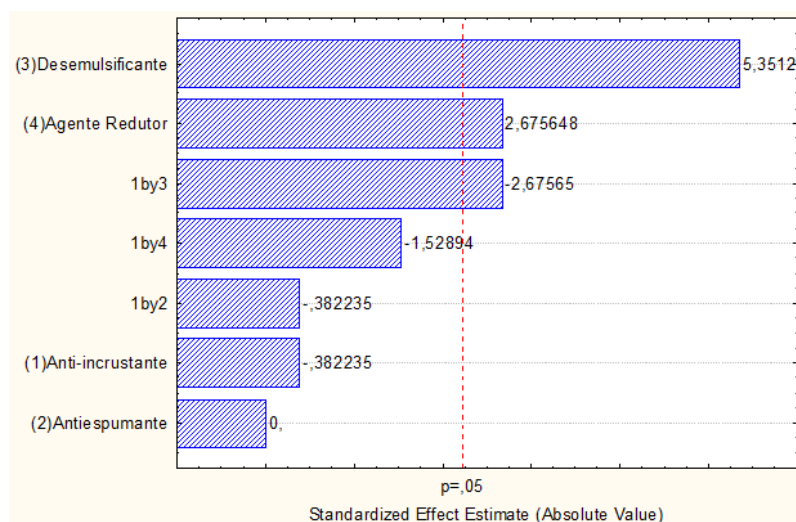


químicos), assim como a redução de compostos presentes no óleo adicionado no preparo da emulsão.

Tabela 2 – Matriz de planejamento com os resultados experimentais.

Ensaio	AI	AE	D	AR	MFI ($\times 10^{-5}$ s/mL ²)
1	-1	-1	+1	+1	9
2	-1	-1	+1	+1	10
3	-1	+1	-1	+1	5
4	-1	+1	-1	+1	4
5	0	0	0	0	8
6	0	0	0	0	8
7	+1	+1	+1	+1	7
8	+1	+1	+1	+1	6
9	-1	-1	-1	-1	1
10	-1	-1	-1	-1	2
11	+1	-1	+1	-1	7
12	+1	-1	+1	-1	5
13	-1	+1	+1	-1	6
14	-1	+1	+1	-1	8
15	+1	-1	-1	+1	5
16	+1	-1	-1	+1	5
17	+1	+1	-1	-1	4
18	+1	+1	-1	-1	4

Figura 2 – Gráfico de Pareto dos ensaios realizados.

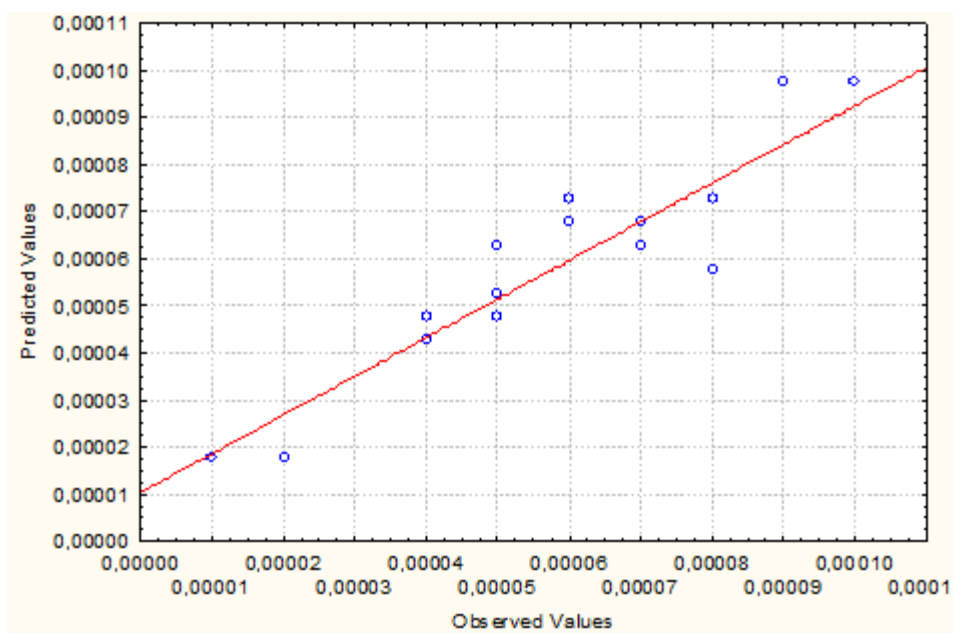


É observado significância na interação entre o anti-incrustante e o desemulsificante no gráfico de Pareto. O planejamento realizado é de Resolução IV e, nele, interações de segunda ordem são confundidas entre si, não podendo se afirmar a significância desta interação. Um planejamento mais completo é necessário para avaliar essas interações.

Na Figura 3, uma comparação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados é apresentada, mostrando uma proximidade do sistema com a modelagem.



Figura 3 – Valores preditos X valores observados.



4 Conclusões

O planejamento fatorial fracionado permitiu estudar a influência das variáveis no processo de permeação com membranas. De acordo com a magnitude do efeito, o desemulsificante é o aditivo químico que mais afetou a incrustação da membrana, seguido do agente redutor, com efeito significativo de menor magnitude.

Os resultados evidenciaram uma das vantagens do planejamento de experimentos, que é poder avaliar os efeitos principais dos aditivos com um menor número de experimentos. Em estudos futuros, podem ser utilizados apenas os aditivos que se mostraram significativos nesta análise.

5 Agradecimentos

Ao CNPQ, Petrobras S.A. e aos laboratórios Labtare (UFRJ) e PAM (UFRJ).

Referências

ANP. Produção de petróleo e gás natural, Outubro 2017. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em janeiro de 2018.

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

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA nº 393**, de 8 de agosto de 2007.

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



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

FRAGA, A. K.; SOUZA, L. F. I.; MAGALHÃES, J. R.; MANSUR, J. R. **Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agentes for petroleum.** Journal of Applied Polymer Science, v. 131, 40889 (p. 1-9).

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, p. 15-26, 2013.

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

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

SHEHZAD, A. S.; HUSSEIN, I. A.; KAMAL, M. S.; AHMAD, W.; SULTAN, A. S.; NASSER, M. S. **Polymeric surfactants and emerging alternatives used in the demulsification of produced water: a review.** Polymer Reviews, p. 1-39, 2017.

WESCHENFELDER, S. E. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo.** Tese de doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015, 247 fl.