

Combinação de processos com membranas para remoção de sulfato da água do mar para injeção em reservatórios de petróleo

Combination of membrane processes for desulfation of seawater used for injection in oilfields

Amanda Loreti Hupsel^{1*} , Cristiano Piacsek Borges¹ ,
Gisele Mattedi Barbosa¹ , Nityananda Yudice Gonzalez¹ 

RESUMO

Água do mar é comumente utilizada como fluido de injeção em plataformas *offshore* na recuperação secundária do petróleo. Porém, a presença de sulfato causa diversos inconvenientes, como a formação de precipitados, que podem se depositar em diversas partes da plataforma de produção. Atualmente, a dessulfatação é realizada em unidades removedoras de sulfato (URS) por processo de nanofiltração (NF), cujas amostras precisam ser pré-tratadas, usualmente em filtros cartuchos. Os sólidos suspensos e os microorganismos que não foram retidos pelo sistema de filtração podem depositar sobre a superfície das membranas de NF, diminuindo a produtividade do sistema e reduzindo o tempo de vida das membranas. O processo de microfiltração (MF) pode ser utilizado como pré-tratamento alternativo e possibilitaria a remoção desses elementos. Neste estudo, foi desenvolvido um processo combinado de MF e NF para a dessulfatação da água do mar, visando a sua injeção em reservatórios de petróleo. Módulos de permeação contendo membranas de poli(imida) no formato de fibras ocas foram utilizados na construção de um sistema piloto de MF integrado a um sistema piloto de NF similar aos já atualmente utilizados nas plataformas. O desempenho dos sistemas foi avaliado por meio do acompanhamento da permeabilidade de ambos durante a filtração da água do mar. Parâmetros como grau de recuperação de água, frequência e eficiência de procedimentos de retrolavagem e limpeza química também foram estudados. Os resultados demonstraram que o pré-tratamento da água do mar por MF é uma alternativa eficaz para a dessulfatação por NF.

Palavras-chave: nanofiltração; água de injeção; água do mar; microfiltração; dessulfatação.

ABSTRACT

Seawater is commonly used in offshore platforms as an injection fluid in secondary oil recovery. However, the sulfate found in seawater has been the cause of many inconveniences, such as the formation of precipitates, which can settle in various parts of the production platform. Nowadays, nanofiltration (NF) is used in sulfate removal units for seawater desulfation, where cartridge filters are commonly used for seawater pretreatment. Suspended solids and microorganisms that have not been retained by the filtration system may deposit on the surface of NF membranes, decreasing system productivity and reducing membrane life. The microfiltration (MF) process can be used as an alternative pretreatment and would allow the removal of these elements. In this study, a combined process of MF and NF for seawater desulfation was developed for injection into oil reservoirs. Permeation modules containing hollow fiber shaped poly (imide) membranes were used in the construction of an MF pilot system, integrated with an NF pilot system similar to those already used on platforms. The performance of the systems was evaluated by monitoring the permeability of both during seawater filtration. Parameters such as degree of water recovery, frequency, and efficiency of backwash procedures and chemical cleaning were also studied. The results showed that MF seawater pretreatment is an effective alternative for NF desulfation.

Keywords: nanofiltration; injection water; seawater; microfiltration; desulfation.

INTRODUÇÃO

Usualmente, a extração de petróleo inicia-se a partir de diversos mecanismos naturais em razão da pressão interna do reservatório, porém a

pressão tende a decair ao longo do tempo, sendo necessário que outros métodos de recuperação sejam utilizados. Uma das formas de recuperação secundária é a injeção de um fluido no reservatório, geralmente

¹Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

*Autora correspondente: ahupsel@peq.coppe.ufrj.br

Recebido: 16/04/2018 - Aceito: 13/03/2019 - Reg. ABES: 194868

aquoso. A injeção, além de recuperar a pressão e aumentar a recuperação do petróleo, também atua para evitar o colapso do reservatório após a remoção dos hidrocarbonetos (BAILLIE, 2007).

É importante que o fluido de injeção seja quimicamente compatível com a água de formação, a fim de evitar a dissolução ou o inchamento da rocha do reservatório. Além disso, não deve possuir sólidos suspensos e material coloidal, de modo a minimizar o bloqueio dos canais por onde há passagem de fluidos (BADER, 2006; BAILLIE, 2007). A injeção de água do mar é uma operação já bem estabelecida, sendo a opção mais utilizada, especialmente em operações *offshore* ou costeiras, em razão de sua grande disponibilidade e salinidade razoavelmente compatível com a da água de formação (BADER, 2007).

Um dos maiores problemas envolvendo a injeção de água do mar é a formação de incrustações em razão da precipitação de sais (*scaling*). Na maioria dos reservatórios, a água de formação contém cátions alcalinos, tais como cálcio, estrôncio e bário (BADER, 2006). Ânions de sulfato divalentes (SO_4^{2-}) presentes na água do mar se combinam com esses cátions, formando precipitados. Esses precipitados são altamente insolúveis, especialmente o sulfato de bário, além de aderentes e difíceis de serem removidos mecanicamente. Pode ocorrer acúmulo de precipitado em diversas partes da plataforma de produção, bem como no próprio reservatório, o que dificulta o escoamento dos fluidos e, conseqüentemente, a produtividade do sistema. Os danos causados no poço podem, ainda, ser suficientes para causar o desligamento dele (BADER, 2007; BAILLIE, 2007; VASCONCELOS; LIGÓRIO, 2009).

Além dos problemas relativos às incrustações, a presença de sulfato pode acarretar o crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que produzem sulfeto de hidrogênio (H_2S). O H_2S é um agente extremamente tóxico e corrosivo e, quando presente, acarreta etapas de tratamento adicionais no processamento do petróleo e do gás natural, além de requerer a instalação de sistemas adicionais de segurança (BAILLIE, 2007; VASCONCELOS; LIGÓRIO, 2009). Dessa forma, a presença de sulfato na água do mar acarreta inúmeros tipos de problemas operacionais, além do aumento do custo de operação e dos custos de capital.

Uma das maneiras de evitar os danos causados pelo sulfato é a adição de agentes químicos, geralmente inibidores de incrustação (anti-incrustantes), porém esses produtos possuem eficiência limitada. Após a formação do precipitado, os danos podem ser mitigados com a injeção de produtos químicos para dissolução parcial deste, entretanto o uso de produtos químicos apresenta eficiência limitada e possui alto custo. A remoção mecânica de incrustações é extremamente custosa e dispendiosa (BADER, 2007). Dessa maneira, a melhor opção para minimizar os danos causados pelo sulfato é a sua remoção, antes da injeção da água do mar no reservatório.

Essa remoção deve ser feita de maneira que os íons de sulfato devem ser seletivamente removidos, enquanto a salinidade da água de injeção deve ser parcialmente mantida para preservar a estabilidade da rocha

do reservatório. O processo de nanofiltração (NF) apresenta as características necessárias para atingir esse objetivo. Em 1988, a Marathon Oil Brae desenvolveu, em conjunto com a Dow Química, uma membrana de NF capaz de remover mais de 98% do sulfato da água do mar, enquanto permite a passagem de outros sais (SILVA *et al.*, 2015). Dessa forma, foi criado o processo de dessulfatação por NF, instalado em unidades removedoras de sulfato (URS). Em 2015, quase 30 anos depois, mais de 80 URS foram instaladas globalmente, com cerca de cinco a dez projetos de unidades sendo criados todo ano (BOCZKOWSKI, ERIKSSON; SIMIONATO, 2015).

O processo de dessulfatação é iniciado com o pré-tratamento da água do mar antes da NF, o que geralmente ocorre com uma série de filtrações consecutivas (SILVA *et al.*, 2015). Na filtração fina, são utilizados usualmente filtros do tipo cartucho, para remoção parcial de sólidos suspensos. Na etapa de NF, as membranas possuem configuração no formato de módulos espirais, que são acomodados em vasos de pressão. Diversos vasos são instalados em paralelo para atender a capacidade de tratamento desejada. Para aumentar a eficiência da unidade, deve-se aumentar a recuperação da água dessulfatada e, para isso, diversos vasos também são instalados em série, representando um novo estágio de permeação. Frequentemente, para atingir a especificação da concentração de sulfato na água de injeção, a corrente permeada pela membrana é novamente pressurizada para uma nova etapa (ou passo) de permeação (PEDENAUD, HURTEVENT; BARAKA-LOKMANE, 2012). Dessa forma, a configuração da NF pode incluir dois estágios e dois passos.

A NF oferece diversas vantagens atrativas para o processo de dessulfatação, como baixa operação de pressão, altas vazões, custos de investimento, manutenção e operação relativamente baixas. As membranas também estão sujeitas a incrustações, que podem ser causadas igualmente por precipitações inorgânicas, microrganismos e/ou sólidos suspensos, e podem diminuir a vazão de produção, aumentar os custos de operação e diminuir o tempo de vida das membranas (HILAL *et al.*, 2004). A adição de agentes anti-incrustantes e biocidas pode minimizar esses efeitos, mas não é completamente eficiente. Por isso, periodicamente, limpezas químicas são necessárias para recuperar o fluxo permeado das membranas.

A escolha do agente de limpeza é altamente dependente do tipo de incrustação, e a combinação de dois ou mais agentes pode apresentar melhor capacidade de recuperação. Estudos descrevem que soluções alcalinas são eficientes na remoção da incrustação por compostos orgânicos e microrganismos. Para a remoção de compostos inorgânicos é mais eficiente a limpeza com soluções ácidas (MOHAMMAD *et al.*, 2015; WOO *et al.*, 2015), porém a utilização de limpezas químicas pode afetar os materiais que constituem as membranas, diminuindo o tempo de vida delas, que pode ser de três a mais de seis anos, e é altamente dependente do pré-tratamento (PEDENAUD, HURTEVENT; BARAKA-LOKMANE, 2012).

Mesmo quando é operado de forma apropriada e com devida manutenção, o pré-tratamento convencional com filtros cartucho não é capaz de promover uma remoção apropriada dos sólidos suspensos e dos microrganismos (JEZOWSKA *et al.*, 2009), afetando significativamente o tempo de vida útil das membranas. Os filtros apresentam outras desvantagens, como necessidade frequente de substituição e equipamentos com grande volume e peso. Além do custo envolvido, paradas para limpeza e substituição de filtros e membranas acarretam perda de injetividade.

Recentemente, os processos de microfiltração (MF) e ultrafiltração apareceram como alternativas ao pré-tratamento convencional, possibilitando melhor estabilidade para o processo de dessulfatação (JEZOWSKA *et al.*, 2009). Em alguns sistemas, a ultrafiltração já tem sido utilizada em substituição aos filtros cartucho convencionais e possibilitou uma melhora significativa na produtividade da URS (ALAM *et al.*, 2017; BOCZKOWSKI; ERIKSSON; SIMIONATO, 2015; JEZOWSKA *et al.*, 2009; PEDENAUD; HURTEVENT; BARAKA-LOKMANE, 2012). A MF também aparece como alternativa promissora, visto que as membranas podem ser capazes de remover sólidos suspensos e microrganismos, possuem fácil manutenção, além de possibilitar a diminuição de tamanho e peso do sistema de pré-tratamento. Para melhor desempenho, o sistema de MF requer a utilização periódica de retrolavagem e de limpezas químicas para restituição do fluxo permeado.

No Brasil, a Petrobras utiliza diversas URS e produz mais de três milhões de barris de água de injeção por dia, pois a água de injeção apresenta importância vital para a economia dos campos de exploração, tornando-se uma das prioridades da empresa (SOUZA *et al.*, 2005). Nesse contexto, a substituição do pré-tratamento convencional por MF apresenta-se como tecnologia promissora para melhor estabilidade na produção de água para injeção. Assim, este trabalho avaliou, em escala piloto e condições semelhantes às existentes em URS, a eficácia do pré-tratamento da água do mar por MF a montante da unidade de NF.

A variação do fluxo permeado nos sistemas de MF e de NF foi estudada para avaliação do desempenho dos sistemas. Outros parâmetros também foram avaliados, como grau de recuperação de água e eficiência da retrolavagem da MF, assim como a adição de agente anti-incrustante durante a dessalinização. A recuperação da permeabilidade das membranas de MF e de NF após limpezas químicas também foi avaliada. É importante enfatizar que a natureza modular dos processos de separação com membranas permite que esse sistema integrado seja facilmente escalonado para aplicação em escala industrial.

METODOLOGIA

Preparo, coleta e caracterização das amostras

Soluções sintéticas simulando água do mar foram preparadas — de acordo com concentrações dos sais listados na Tabela 1 — para serem

utilizadas na avaliação do processo de NF. Foram utilizados reagentes de grau analítico e cada sal foi pesado e dissolvido em água pura a fim de preparar a água sintética.

Amostras de água do mar foram utilizadas em todos os processos estudados. Elas foram coletadas em praia da Baía de Guanabara, localizada na Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), a cerca de 50 m da orla. A turbidez das amostras foi medida em um turbidímetro Policontrol AP-2000 e a condutividade, em um condutivímetro Quimis Q405M.

A capacidade incrustante das amostras foi determinada pelo *modified fouling index* (MFI), que pode ser correlacionado com a propensão à incrustação da corrente de alimentação. A variação de vazão de permeado é acompanhada submetendo uma membrana de MF, com tamanho de poros médio de 0,45 µm (Millipore HAWPO 4700 Type HA) a uma diferença de pressão constante de 30 psi. O valor do MFI (s.L⁻²) pode ser calculado pela Equação 1:

$$1.Q^{-1} = \alpha + MFI * V \quad (1)$$

Em que:

Q = a vazão de permeado (L.s⁻¹);

α = o coeficiente linear da curva gerada;

V = o volume permeado acumulado (L).

Um agente anti-incrustante (GE Hypersperse MDC150, Lenntech) foi adicionado nas amostras para os experimentos de NF, utilizando como base a dosagem recomendada pelo fabricante de 0,5 a 4,0 mg.L⁻¹. Como o sistema foi operado em batelada, a dosagem de anti-incrustante foi aumentada para 10 mg.L⁻¹ na alimentação do sistema de NF.

Membranas e caracterização

Membranas de poli(imida), cedidas pela empresa PAM-Membranas no formato de fibra oca, foram utilizadas na construção dos módulos de MF. As fibras possuem tamanho médio de poro de 0,4 µm e podem ser operadas até uma temperatura máxima de 55°C. As fotomicrografias apresentadas na Figura 1 mostram detalhes estruturais e diâmetros

Tabela 1 - Concentrações utilizadas para preparo das soluções sintéticas de água do mar.

Sal	Concentração (mg.L ⁻¹)	% total
NaCl	23.334	57,85
Na ₂ SO ₄	4.000	9,92
MgCl ₂ .6H ₂ O	10.867	26,94
CaCl ₂	1.133	2,81
KCl	800	1,98
NaHCO ₃	200	0,50

interno e externo da seção transversal de uma fibra. Pode-se observar na Figura 1 que o menor tamanho de poros ocorre próximo à superfície externa da fibra, fazendo com que a filtração ocorra no sentido do lúmen da fibra.

As fibras ocas de poli(imida) foram utilizadas para a construção de módulos de permeação, conforme apresentado na Figura 2. O modelo proposto para a configuração dos módulos de MF utiliza um tubo coletor de permeado no centro do módulo. O permeado passa dentro do tubo central, enquanto o concentrado passa fora da carcaça do módulo no vaso de pressão. Esse tubo coletor é conectado ao de outro módulo, permitindo a disposição dos módulos em série. Os módulos são dispostos dentro de um vaso de pressão, projetado para acomodar dois módulos em série e operação em pressão de até 3 bar, conforme pode ser observado na Figura 2. Essa configuração é similar à utilizada nos sistemas comerciais de NF e osmose inversa com membranas na configuração espiralada (*spiral wound module*).

Cada módulo foi construído com 250 fibras com 32 cm de comprimento, resultando em 0,25 m² de área de filtração ou 0,5 m² por vaso de pressão. Dois vasos paralelamente foram instalados no sistema piloto, correspondendo à área de filtração total de 1 m². Para a NF foi utilizado um módulo comercial NF90-2540 da DOW-FILMTEC com 2,6 m² de área, similar ao utilizado em URS, acomodado em um vaso de pressão de aço inoxidável que suporta operação em altas pressões.

Para caracterização das membranas, água pura foi inicialmente permeada por meio das membranas e a queda do fluxo permeado foi acompanhada até que um valor constante foi obtido. Nessa condição, considerou-se que a compactação mecânica das membranas havia estabilizado. Em seguida, a permeabilidade hidráulica da membrana foi medida submetendo-se a membrana a diferentes pressões e medindo-se o fluxo de água correspondente. Pela correlação entre fluxo permeado e pressão obtém-se a permeabilidade hidráulica.

A integridade dos módulos foi avaliada por sua capacidade de rejeição. Para os módulos de MF, foi verificada a rejeição a materiais particulados suspensos. Uma solução de água e amido foi utilizada, e a rejeição foi definida como a relação entre os valores de turbidez

medidos da alimentação e do permeado. Para o módulo de NF, a rejeição foi definida como a relação entre as medidas de condutividade elétrica das correntes de concentrado e permeado. Foi utilizada uma solução de MgSO₄ 2.000 mg.L⁻¹, de acordo com o recomendado no *datasheet* da fabricante da membrana.

As membranas de NF também foram caracterizadas após o processo de dessalinização, com o objetivo de avaliar o material depositado sobre sua superfície. Análises da superfície da membrana foram realizadas por espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (EDS). Para essa caracterização, utilizaram-se amostras da membrana de NF em um sistema de bancada, cuja operação foi em condições similares a do sistema piloto, utilizando o permeado da MF. Após a utilização nos testes em bancada, as membranas de NF foram secas e recobertas por uma fina camada de ouro pelo processo de *sputtering*. A EDS das membranas foi então realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV, Quanta 200 – FEI Co).

Operação do sistema

Os sistemas de MF e de NF foram construídos em estruturas (*skid*) de alumínio, podendo ser operados separadamente ou de forma integrada. A Figura 3 apresenta o fluxograma simplificado dos dois sistemas de forma integrada. O *skid* de MF possui um painel com rotâmetros, manômetros e válvulas responsáveis por controlar e medir a pressão de filtração e retrolavagem, bem como a vazão de concentrado e permeado. A alimentação é armazenada em um tanque ligado a uma bomba com velocidade controlada, que possibilita a circulação pelo módulo de permeação a uma pressão definida. O permeado da MF pode ser coletado, recirculado de volta para o tanque ou utilizado para alimentar o sistema de NF.

Durante a operação de retrolavagem, o permeado gerado em um módulo é utilizado na retrolavagem do outro e retorna para o tanque de alimentação. Essa configuração possibilita que, em um sistema em escala industrial, com a adição de mais módulos, as operações de filtração e retrolavagem sejam executadas sem que haja interrupção na alimentação do sistema de NF. A operação pode ser

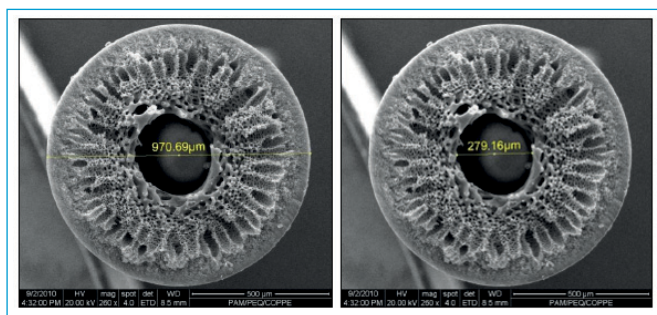


Figura 1 - Fotomicrografias com aumento de 260 vezes de membrana de microfiltração utilizada no sistema.

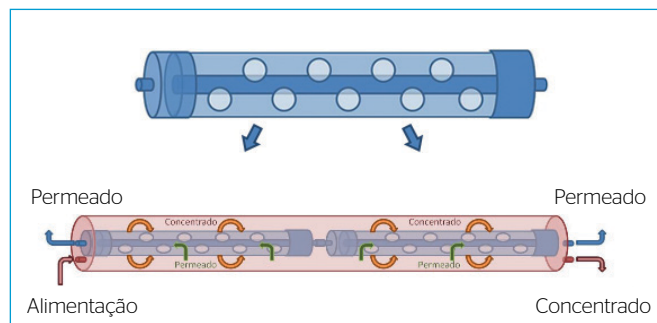


Figura 2 - Esquema dos módulos de microfiltração.

conduzida no modo manual ou automático, bem como o tempo e o intervalo da retrolavagem podem ser ajustados. Neste estudo, a retrolavagem foi aplicada em ciclos de filtração de 15 minutos, por cerca de 35 segundos.

O *skid* de NF possui também um painel com rotômetros, manômetros e válvulas responsáveis por controlar e medir a pressão de filtração e a vazão de alimentação, permeado e concentrado. O tanque de alimentação contendo a água em teste é conectado à bomba de alta pressão, que permite a circulação pelo módulo de permeação e operação até 20 bar. Para controle da temperatura da solução de alimentação, utilizou-se um banho refrigerado. Os sistemas de MF e NF operaram com recuperação parcial da corrente de alimentação, a qual após passar pelo módulo de permeação retornava para o tanque de alimentação, sendo esta denominada corrente de concentrado.

O desempenho dos sistemas foi avaliado pelo acompanhamento do fluxo permeado, normalizado para a temperatura de 25°C, e do grau de recuperação, que é a relação entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação. O efeito da limpeza química na recuperação da permeabilidade das membranas após os experimentos também foi estudado. Para a limpeza do módulo de MF, foi utilizada uma solução de NaClO 0,01%, recirculando no sistema por 4 horas, possibilitando a remoção de deposições orgânicas. A limpeza química dos módulos de NF foi realizada por uma solução alcalina de NaOH com pH 10, recirculada por 30 minutos e, sequencialmente, por uma solução de ácido cítrico com pH 3, recirculada por 1h30. A recuperação das propriedades das membranas foi avaliada após cada tipo de limpeza, pela caracterização dos módulos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras

As amostras coletadas foram caracterizadas antes e após os pré-tratamentos, conforme resultados da Tabela 2. As amostras brutas apresentaram variação de turbidez e condutividade, visto que foram coletadas em diferentes dias, sendo afetadas por diferentes condições ambientais. Após a MF das amostras, os valores de turbidez das amostras foram reduzidos a 0,02 NTU (valor limite inferior do turbidímetro), indicando que a remoção dos sólidos suspensos das amostras brutas foi bem-sucedida. A condutividade das amostras sintéticas foi superior à

Tabela 2 - Valores medidos de turbidez e condutividade das amostras.

	Turbidez (NTU)		Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
	Amostra bruta	Permeado da MF	
Sintética	0,02	-	63.334
Amostra 1	13,1	0,02	39.785
Amostra 2	7,45	0,02	42.101

MF: microfiltração.

Tabela 3 - Resultados de *modified fouling index* para as amostras brutas e os permeados da microfiltração.

	MFI ($\text{s}\cdot\text{L}^{-3}$)	
	Amostra bruta	Permeado da MF
Amostra 1	16.133	0
Amostra 2	97	0

MFI: *modified fouling index*; MF: microfiltração.

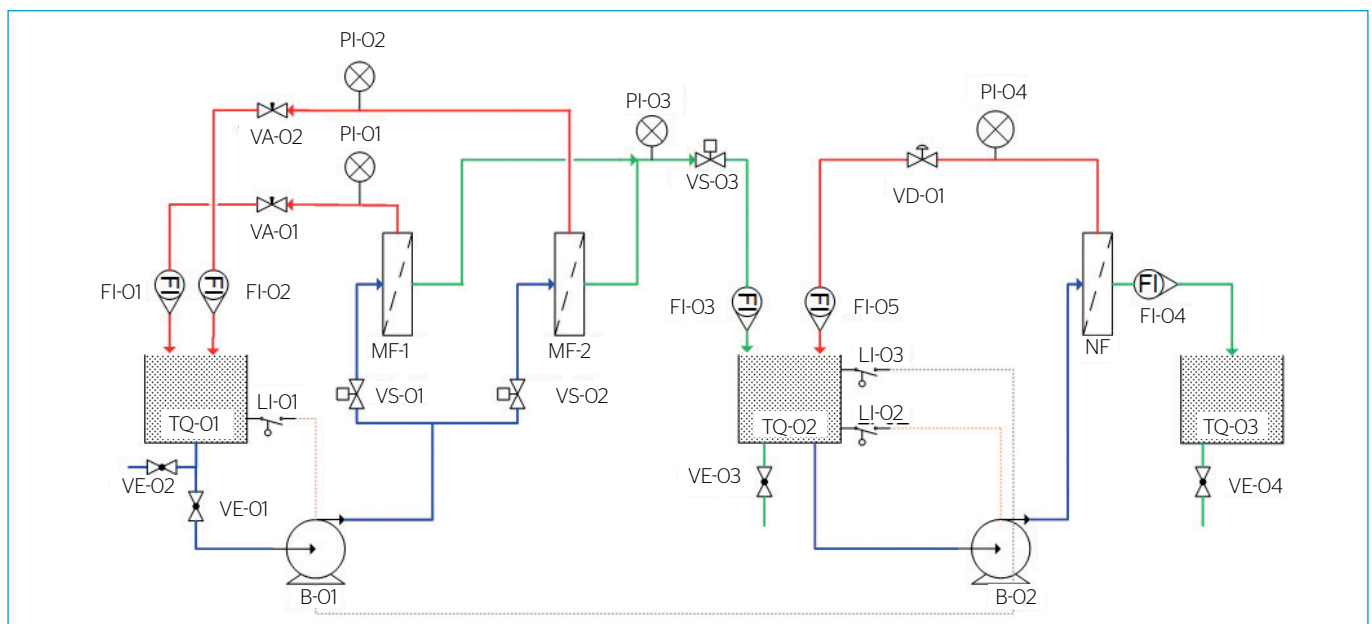


Figura 3 - Fluxograma dos sistemas de MF e NF integrados.

das amostras reais, indicando que a água coletada possui concentração salina inferior à normalmente encontrada na água do mar.

A Tabela 3 apresenta os resultados de *modified fouling index* (MFI) das amostras antes e depois da MF. Os valores elevados de MFI indicaram elevado potencial incrustante da água coletada, confirmando a necessidade de pré-tratamento para o processo de dessulfatação por NF. O MFI da amostra 1 mostrou-se muito mais elevado que o da amostra 2, confirmando a grande variabilidade ambiental. Após a MF, o MFI foi praticamente nulo, corroborando com os resultados de turbidez e indicando que o potencial incrustante causado por materiais suspensos foi eliminado.

Microfiltração

O desempenho do processo de MF foi avaliado acompanhando o fluxo permeado em função do tempo de operação, mantendo a recirculação total das correntes de permeado e concentrado, conforme

Figura 4A. A recuperação de permeado em uma passagem pelo módulo de MF foi acompanhada e os resultados são apresentados na Figura 4B.

Como pode ser observado na Figura 4, o comportamento do fluxo permeado foi similar para as duas amostras, indicando que a MF com retrolavagem pode operar de forma estável mesmo com maior potencial incrustante da alimentação. O fluxo inicial foi próximo a $70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, estabilizando em torno de $25 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. O grau de recuperação manteve-se estável em cerca de 60 a 70% (Figura 4B). Cabe mencionar que menores graus de recuperação possibilitam aumentar o fluxo permeado e podem ser utilizados para otimizar o projeto de uma unidade industrial. Alíquotas de permeado e alimentação foram retiradas durante todo o experimento para medição da turbidez, para avaliar a eficiência da MF. Em todas as medições, obtiveram-se valores de turbidez inferiores a 1 NTU, indicando que a capacidade de remoção das membranas se manteve intacta.

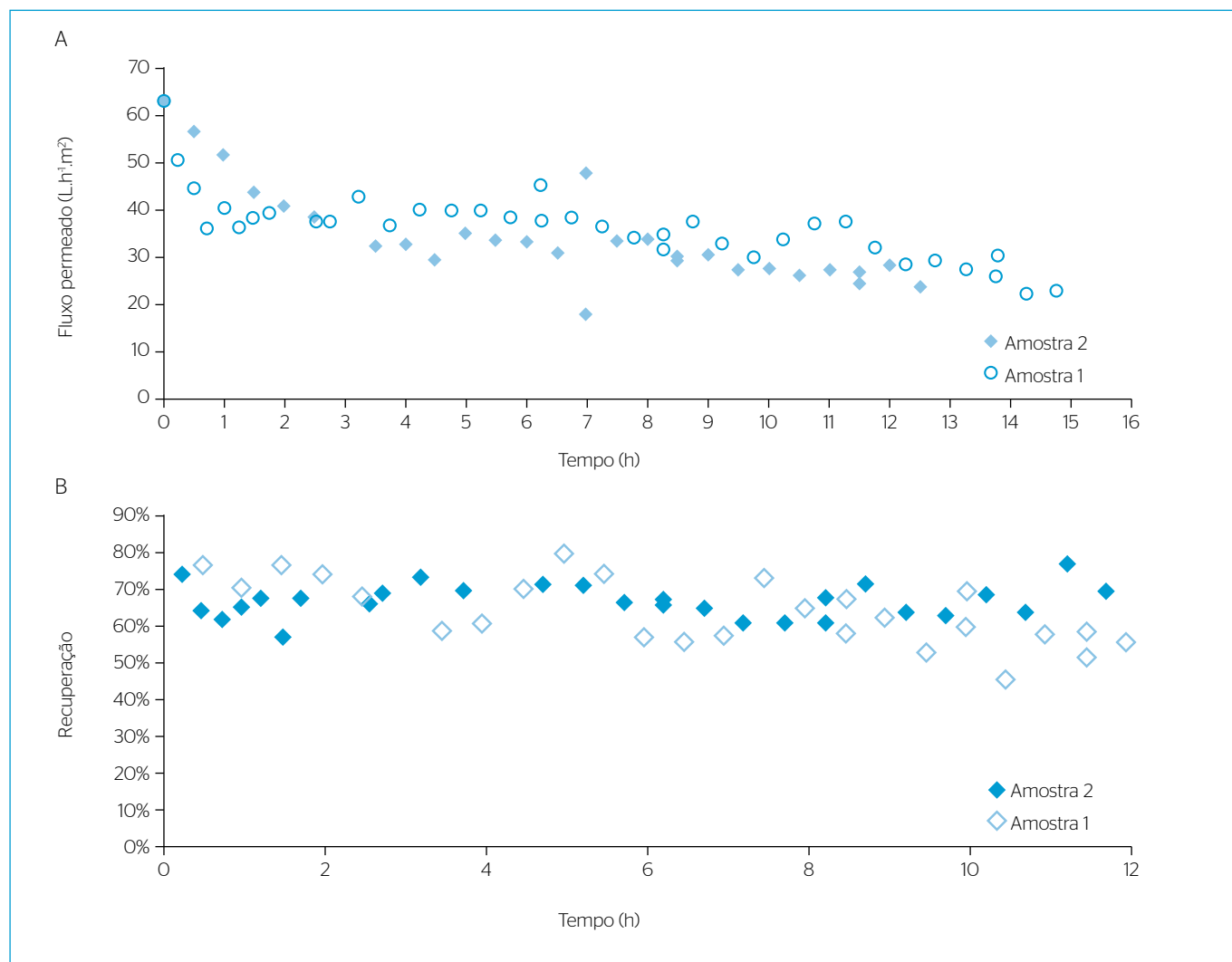


Figura 4 - Variação do (A) fluxo permeado e da (B) recuperação em função do tempo de operação, com retrolavagem de 36 s a cada 15 min, mantendo reciclo total das correntes de permeado e concentrado.

A permeabilidade hidráulica das membranas de MF foi determinada antes e após os experimentos com as amostras 1 e 2. A medida da permeabilidade inicial foi de $92,8 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Após a MF da amostra 1 e da amostra 2, observou-se queda da permeabilidade para $53,2$ e $55,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, respectivamente. Essa redução pode ser atribuída à incrustação por depósitos de materiais particulados na superfície das membranas. Após a limpeza química, a permeabilidade retornou para valores próximos ao inicial, assim como a rejeição a materiais suspensos permaneceu elevada, mantendo turbidez inferior a 1 NTU para o permeado. Esses resultados indicam que a solução de hipoclorito foi eficiente em oxidar e remover a matéria orgânica que adere na superfície das membranas, e demonstra que a deposição e o procedimento de limpeza química não causaram danos às membranas, e que as incrustações causadas pela água do mar são reversíveis.

Nanofiltração

A NF das amostras sintéticas e das amostras reais foi realizada no sistema piloto apresentado na Figura 3. A vazão de alimentação foi mantida praticamente constante em todos os experimentos, em torno de 520 L.h^{-1} , e a recuperação de permeado em torno de 5% . A rejeição salina global foi avaliada comparando a condutividade do permeado com a da alimentação, mantendo entre 60 e 70% . Entretanto, a rejeição ao sulfato de magnésio manteve-se acima de 97% . O efeito do anti-incrustante foi avaliado com a amostra sintética e com a água do mar. A Figura 5 mostra o comportamento do fluxo permeado normalizado pelo fluxo inicial para amostras de água sintética com e sem anti-incrustante. Pode ser observado que a presença de anti-incrustante na concentração de 10 mg.L^{-1} resultou em menor queda do fluxo permeado

durante o processo, indicando que foi efetivo para reduzir a formação de incrustação causada pela precipitação de sais.

Apenas limpeza ácida foi efetuada para remoção da incrustação após os experimentos com a água sintética, visto que ela não continha matéria orgânica. As caracterizações demonstraram que a permeabilidade das membranas diminuiu de $5,97$ para $5,65 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ após o teste sem a adição de anti-incrustante, uma redução de apenas 5% . A limpeza ácida recuperou a permeabilidade para $5,88 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

Experimentos similares foram realizados com a amostra de água do mar real após o processo de MF, mantendo a recuperação de permeado em torno de 10% . A Figura 6 apresenta a variação do fluxo permeado normalizado pelo fluxo inicial em função do tempo de operação, com e sem a adição de anti-incrustante. A rejeição salina global foi mais elevada do que a observada com a amostra sintética, mantendo-se em torno de 90% . Pode ser observado na Figura 6 que a presença de anti-incrustante não gerou grandes diferenças no comportamento do fluxo permeado, que após 14 horas de operação reduziu para cerca de 60% do valor inicial. Esse resultado indica que a formação de incrustações sobre a membrana pode ser predominantemente causada por deposição de material orgânico solúvel, como ácidos húmicos, ou material coloidal. Cabe ressaltar que a amostra de água do mar apresentou menor condutividade do que a água do mar sintética, provavelmente em razão de diluições que ocorrem na Baía de Guanabara. Esse efeito reduz o potencial de precipitação de sais e corrobora com a hipótese de deposição orgânica para a redução do fluxo permeado.

A permeabilidade das membranas reduziu para $5,31$ e $4,75 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ após o teste com e sem anti-incrustante, respectivamente. Limpezas ácidas e alcalinas foram, então, realizadas após ambos os experimentos. A limpeza básica apresentou baixa recuperação da permeabilidade das

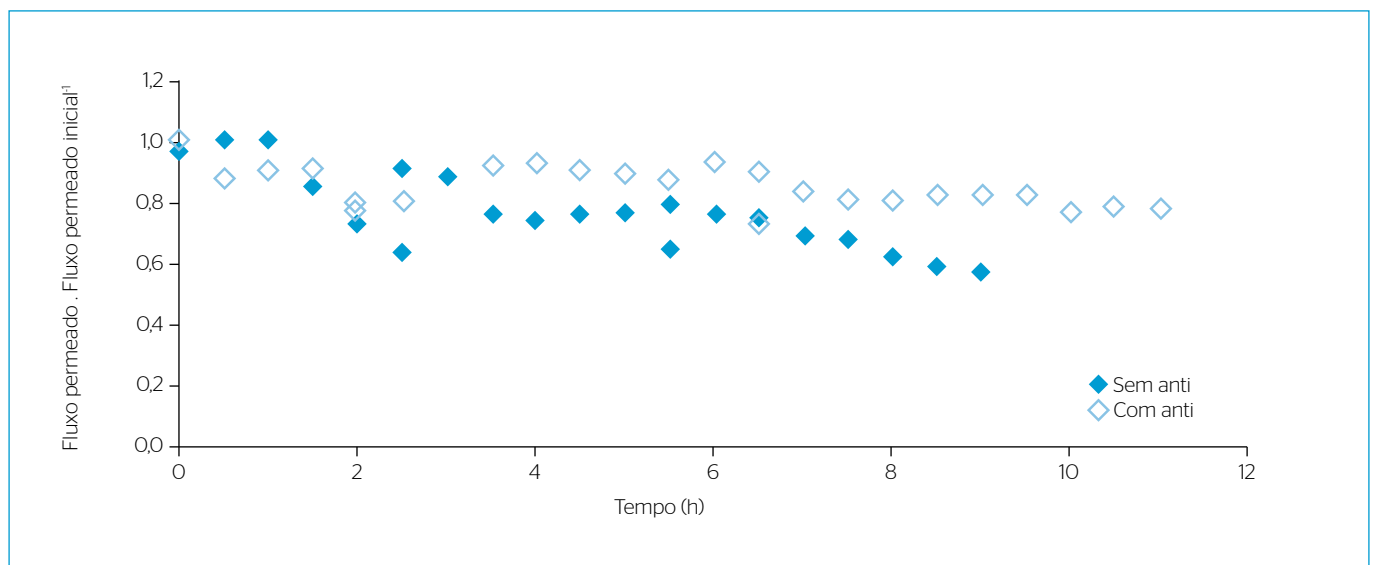


Figura 5 - Fluxo permeado em comparação com o inicial ao longo do tempo de nanofiltração para a amostra de solução sintética.

membranas em ambos os casos, e a limpeza ácida recuperou a permeabilidade para 5,61 e 5,60 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, respectivamente para o teste com e sem anti-incrustante. A rejeição das membranas para sulfato de magnésio, em todas as caracterizações, manteve-se acima de 97%, indicando que a dessulfatação estava sendo realizada de forma efetiva. Esse resultado mostra que a remoção das deposições inorgânicas ainda é necessária para a recuperação das propriedades de transporte da membrana.

A Figura 7 compara o fluxo permeado, normalizado para temperatura de 25°C, para as amostras sintética e real com adição de anti-incrustante. O fluxo permeado foi muito superior para as amostras

reais, o que pode estar associado à menor salinidade dessas. Além disso, esse resultado confirma a eficácia do pré-tratamento por MF.

A análise do material depositado sobre as membranas de NF foi realizada por EDS e os resultados obtidos são mostrados na Figura 8. Pode-se observar que a intensidade dos elementos detectados não foi elevada, caracterizando baixa deposição sobre a membrana. A presença de cálcio, enxofre, sílica e oxigênio, provavelmente, deve estar relacionada à precipitação e à deposição de óxidos e sulfatos. A presença de carbono pode ser relativa ao próprio material da membrana ou a deposições de material orgânico presente na água mar. Essa caracterização possibilita concluir que a ação do anti-incrustante foi efetiva

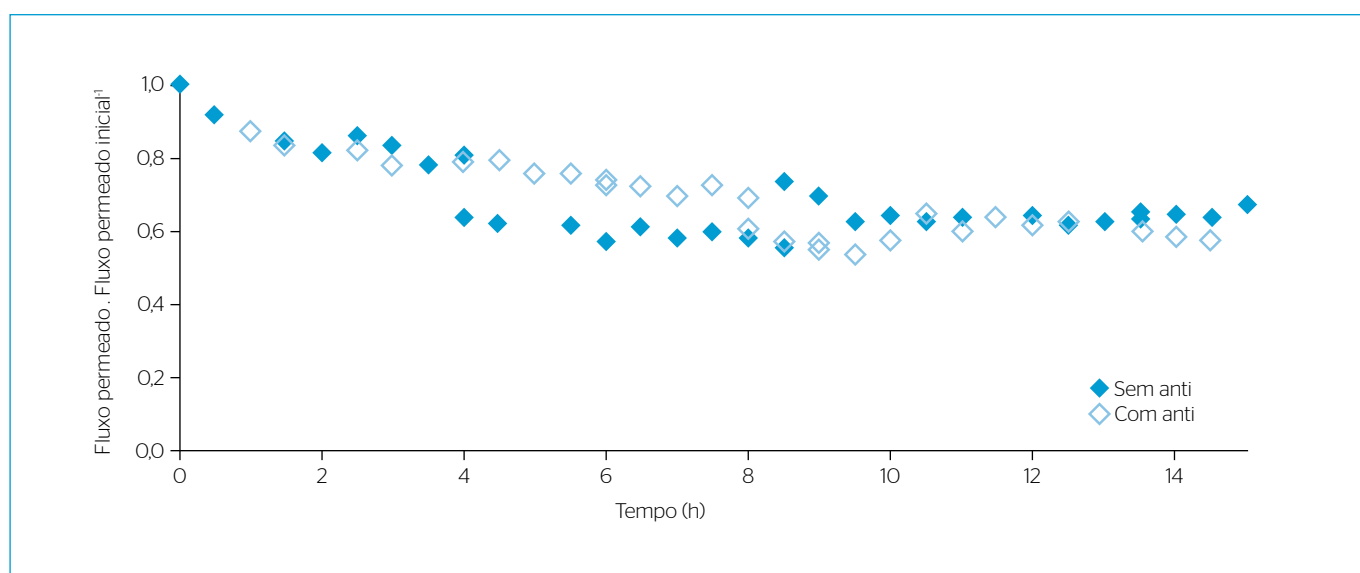


Figura 6 - Fluxo permeado em relação ao inicial ao longo do tempo de nanofiltração para a amostra de permeado da microfiltração de água do mar.

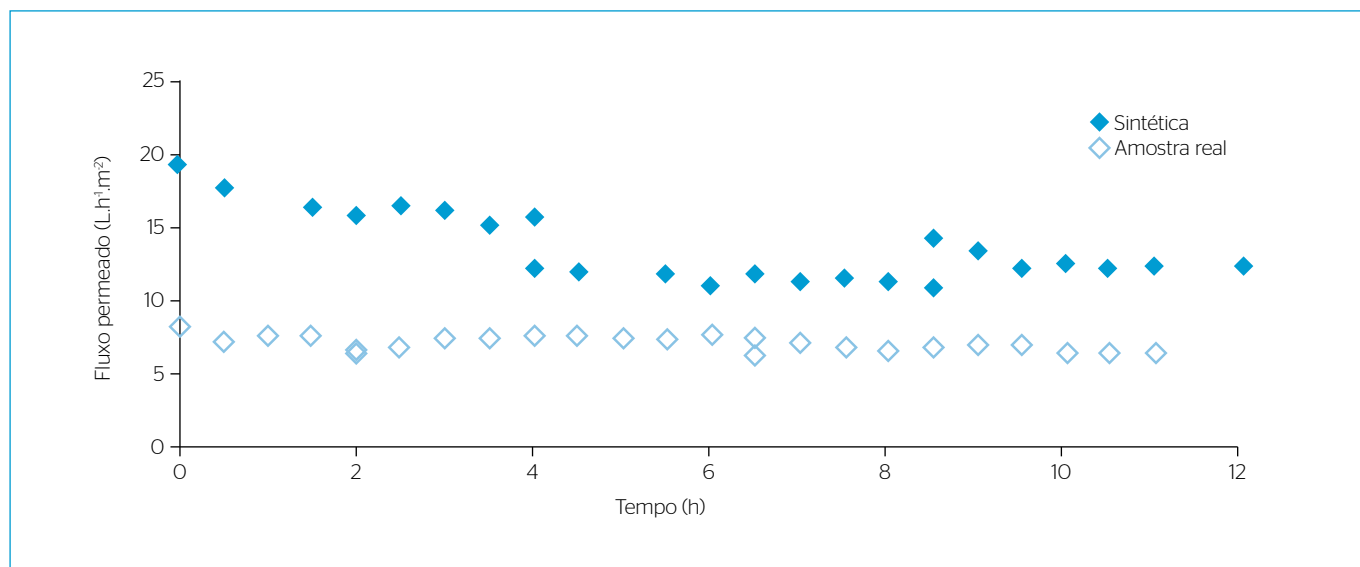


Figura 7 - Fluxo permeado dos processos de nanofiltração de água do mar sintética e real com adição de anti-incrustante.

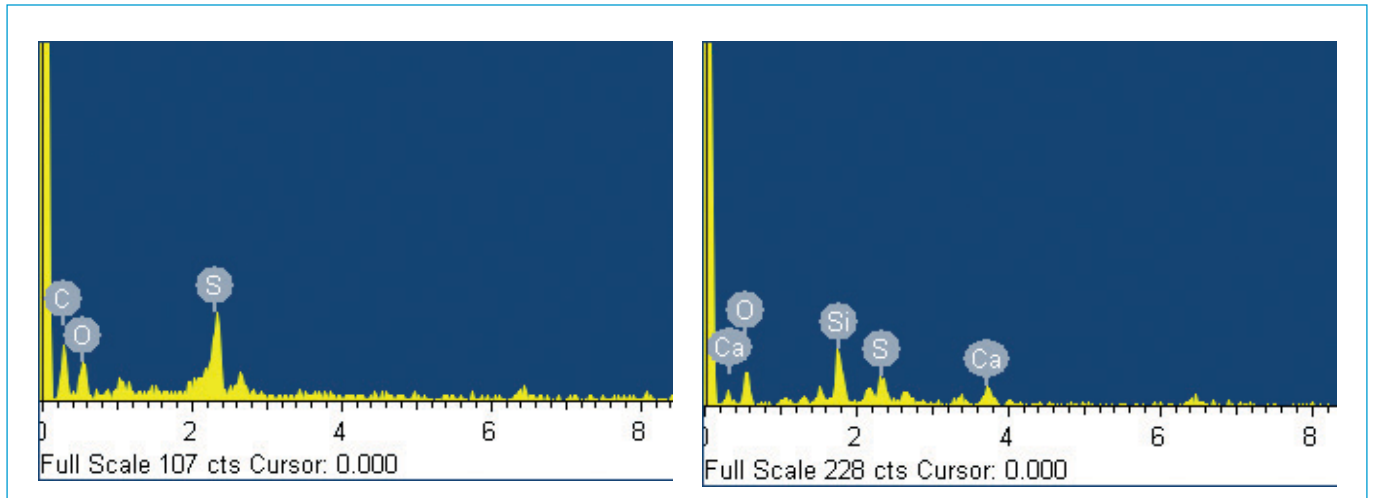


Figura 8 - Resultados de espectroscopia de raios X por energia dispersiva obtidos da superfície das membranas de nanofiltração, após teste em sistema de bancada com permeado de microfiltração das amostras reais.

para a inibição da precipitação de sais sobre a membrana durante o processo de dessulfatação.

CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível construir um sistema integrado que permitiu a operação conjunta dos processos de MF e NF para dessulfatação da água do mar. O processo de MF foi utilizado como pré-tratamento, removendo os sólidos e a matéria orgânica suspensos presentes em amostras reais de água do mar. A corrente permeada da MF apresentou grande redução da turbidez, de 13 para 0,02 NTU, e do MFI. Este foi praticamente nulo após o processamento da água do mar por MF, indicando a remoção praticamente completa de material suspenso. A limpeza química com hipoclorito (0,01% por 4 horas) mostrou-se adequada para recuperar a permeabilidade dos módulos de MF, cujas membranas se mantiveram íntegras após todas as operações realizadas.

O permeado da MF foi utilizado como alimentação do processo de NF, observando-se que o fluxo permeado apresentou comportamento

similar ao obtido com soluções salinas sintéticas. Esse resultado demonstra que o pré-tratamento por MF foi eficiente.

A adição de 10 mg.L⁻¹ de anti-incrustante (GE Hypersperse MDC150) foi efetiva para evitar a incrustação das membranas de NF por precipitações de sais. As amostras de água do mar foram obtidas da Baía de Guanabara, apresentando-se mais diluída e, portanto, com menor potencial de precipitação e pressão osmótica. Dessa forma, a redução do fluxo permeado com o tempo de operação foi atribuída, principalmente, à deposição de material orgânico solúvel. Esse resultado foi confirmado por análise da superfície das membranas por EDS. As limpezas químicas também foram eficazes na recuperação da permeabilidade dos módulos de NF. Entretanto, foram necessárias limpezas básica (NaOH, pH 10) e ácida (ácido cítrico, pH 3).

A análise global do processo estudado permite concluir que o pré-tratamento da água do mar por MF é uma alternativa eficaz para a dessulfatação por NF. Além disso, deve ser considerada com vantagem adicional a natureza modular dos processos com membranas, que torna simples o escalonamento do processo para a escala industrial.

REFERÊNCIAS

ALAM, Z.; BOCZKOWSKI, M.; KHOO, S.A.; UDHAYARAGAVAN, P.; CHAUDHURI, B. (2017) Impact of Ultrafiltration on Sulfate Removal Unit Recovery, Availability and Cleaning Frequency. *In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2017, Texas. Anais...* Texas: Offshore Technology Conference.

BADER, M.S.H. (2006) Sulfate scale problems in oil fields water injection operations. *Desalination*, v. 201, n. 1-3, p. 100-105. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.039>

BADER, M.S.H. (2007) Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 55, n. 1-2, p. 93-110. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.010>

BAILLIE, B. (2007) *Apparatus and method for treating injection fluid*. US Patents.

BOCZKOWSKI, M.; ERIKSSON, P.; SIMIONATO, M. (2015) Water Injection and Sulfate Removal in the Offshore Oil & Gas Industry. *GE Power & Water, Water & Process Technologies*.

- HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMA, A.W.; ARABI, M.A. (2004) A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, v. 170, n. 3, p. 281-308. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.01.007>
- JEZOWSKA, A.; BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; FABBRI, C.; MIGLIORINI, G. (2009) Ultrafiltration as direct pre-treatment of seawater - a case study. *Desalination*, v. 245, n. 1-3, p. 723-729. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.043>
- MOHAMMAD, A.W.; TEOW, Y.H.; ANG, W.L.; CHUNG, Y.T.; OATLEY-RADCLIFFE, D.L.; HILAL, N. (2015) Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, v. 356, p. 226-254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>
- PEDENAUD, P.; HURTEVENT, C.; BARAKA-LOKMANE, S. (2012) Industrial Experience in Sea Water Desulfation. *In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON OILFIELD SCALE. Anais...* Aberdeen: Society of Petroleum Engineers. p. 30-31.
- SILVA, T.G.D.; SILVA, I.E.G.; ARGÔLO, L.A.; SILVA, G.S. (2015) Remoção de íons de sulfato da água oceânica e de injeção através da nanofiltração. *Cadernos FITS de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 3, n. 1, p. 131-140.
- SOUZA, A.L.S.; FIGUEIREDO, M.W.; KUCHPIL, C.; BEZERRA, M.C.; SIQUEIRA, A.G.; FURTADO, C.A. (2005) Water Management in Petrobras: Developments and Challenges. *In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2005, Texas. Anais...* Texas: Offshore Technology Conference.
- VASCONCELOS, M.A.; LIGÓRIO, W. (2009) 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, p. 10.
- WOO, Y.C.; LEE, J.J.; TIJING, L.D.; SHON, H.K.; YAO, M.; KIM, H.S. (2015) Characteristics of membrane fouling by consecutive chemical cleaning in pressurized ultrafiltration as pre-treatment of seawater desalination. *Desalination*, v. 369, p. 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.030>