UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

**Taís Neno dos Santos**

# AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EM UNIDADE REMOVEDORA DE SULFATO

**Rio de Janeiro**
**Outubro de 2007**

# AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EM UNIDADE REMOVEDORA DE SULFATO

**Taís Neno dos Santos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química.

Orientadores:
**D.Sc. Francisca Pessoa de França**
(UFRJ / EQ – Departamento de Engenharia Bioquímica)

**D.Sc. Anderson de Araújo Rocha**
(UFF / IQ – Departamento de Química Analítica)

**Rio de Janeiro**
**Outubro de 2007**

# AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EM UNIDADE REMOVEDORA DE SULFATO

**Taís Neno dos Santos**

Dissertação submetida ao corpo docente da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre.

Aprovada por:

_____

Francisca Pessoa de França, D.Sc. (UFRJ / EQ)
Presidente - Orientador

_____

Anderson de Araújo Rocha, D.Sc. (UFF)
Co-Orientador

_____

Maria Carmen Moreira Bezerra, D.Sc. (PETROBRAS / CENPES)

_____

Celina Cândida Ribeiro Barbosa, D.Sc (CNEN / IEN)

_____

Lídia Yokoyama, D.Sc. (URFJ / EQ)

**Rio de Janeiro**
**Outubro de 2007**

# FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Taís Neno dos.

Avaliação de inibidores de incrustação em unidade removedora de sulfato / Taís Neno dos Santos. – Rio de Janeiro, 2007.

xii, 111 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Francisca Pessoa de França e Anderson de Araújo Rocha

1. Inibidores de incrustação. 2. Unidade removedora de sulfato. 3. Nanofiltração.
I. França, Francisca Pessoa de; Rocha, Anderson de Araújo. (Orient.).
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.
III. Título

*“Os sonhos precisam de persistência e coragem para serem realizados. São como uma bússola, indicando os caminhos que seguiremos e as metas que queremos alcançar. São eles que nos impulsionam, nos fortalecem e nos permitem crescer. Quem sonha voa mais alto, caminha mais longe.”*

*Augusto Cury*

Hoje, posso dizer que, com dedicação, realizei um grande sonho.

Taís Neno dos Santos

# DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação primeiramente aqueles que me guiam “lá de cima” e que me orientaram sempre para o melhor caminho. A eles agradeço pela força fornecida neste momento da minha vida, fazendo com que eu me dedicasse e me empenhasse completamente para realização deste trabalho.

Dedico também aqueles que me guiam “aqui em baixo”, meus pais, pelo amor incondicional que têm por mim e pela oportunidade de estudo fornecida sem medir esforços. Estas duas pessoas com muita dedicação, carinho, sabedoria, discernimento e bom senso, sempre estiveram ao meu lado me encorajando nos momentos de dificuldade e me aplaudindo nas vitórias. Obrigada por serem meus pais, meu bem maior, meus exemplos de vida.

## AGRADECIMENTOS

À Francisca Pessoa de França, pela orientação fornecida.

Ao meu co-orientador Anderson de Araújo Rocha, que durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho se mostrou bastante dedicado.

À Maria Carmen Moreira Bezerra, pela oportunidade de realização e sugestão do tema desta dissertação.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), pelos auxílios cedidos e por disponibilizar sua estrutura para realização da etapa experimental deste estudo.

À Fundação Gorceix e a gerência Tecnologia de Recuperação e Análise de Reservatórios (TRA), pela chance de realização desta dissertação.

A todo Grupo de Incrustação/TRA pelo incentivo, força e ajuda fornecida.

À Professora Celina Cândida Ribeiro Barbosa e a toda equipe do laboratório na qual ela coordena no Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), pelo auxílio e amizade.

À minha família, pelo apoio e incentivo fornecido, não somente neste momento, mas como em todos de minha vida.

Ao Michel Ferreira Pinto pelos excelentes conselhos e também pelo carinho, compreensão, dedicação e paciência durante todo o tempo destinado a este trabalho.

À minha irmã de coração, Liana do Amaral, pela ajuda e sugestões fornecidas e pela importante amizade.

À grande amiga Maria das Graças B. Ferreira, pelas sábias palavras nos momentos de preocupação, se mostrando uma verdadeira mãe.

À querida amiga Rosilene Troyak, pela amizade e carinho nos momentos de dificuldade e pelo apoio e ajuda fornecida na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia de Incrustação: Bruno Barbosa e Gustavo Cortes por estarem sempre dispostos a me ajudar e por dividirem comigo importantes momentos deste trabalho.

À amiga, Caroline da Silva de Oliveira, pela amizade e pelos muitos favores realizados, fundamentais para a conclusão deste trabalho.

# RESUMO

Este estudo tem como objetivo a avaliação de inibidores de incrustação para aplicação em unidade removedora de sulfato (URS), tecnologia que reduz os teores de sulfato presente na água do mar (de aproximadamente 2800 mg/L para 100 mg/L ou menos), por nanofiltração, como forma de minimizar ou eliminar a formação de incrustações de sais de sulfato, ocorrentes na produção de petróleo. Este processo, denominado dessulfatação, utiliza pressão como força motriz e é realizado por membranas de poros nanométricos (compostas por material polimérico e de formato espiral) que tem como finalidade reter os íons sulfato presente na água do mar. A queda de permeabilidade pode ocorrer por diversos fatores, inclusive por precipitação de $CaSO_4$ na superfície destas (chamada de região de polarização). Os fluidos de alimentação, permeado e concentrado, coletados de uma URS, foram caracterizados e, através de cálculos envolvendo transferência de massa e a Lei de Fick, estimou-se a composição química da água do mar na região de polarização. Um modelo termodinâmico foi utilizado para estimar o potencial de precipitação em diversos pontos e condições de operação da URS. Diferentes classes químicas de inibidores de incrustação foram avaliadas quanto à compatibilidade com meio de aplicação e à eficiência de inibição a sulfato de cálcio, nas condições termodinâmicas da superfície da membrana.



**Palavras-chave**: inibidor de incrustação; unidade removedora de sulfato; nanofiltração.

***ABSTRACT***

*This study has as objective the scale inhibitors' evaluation for application in sulphate removal unit (URS), technology that reduces sulphate in the seawater (of approximately 2800 mg/L for 100 mg/L or less) by nanofiltration in order to minimize or to eliminate the formation of sulphate scales that occurs in the oil production. This process, called desulfation, uses pressure as driving force and is carried through by membranes of nanometrics pores (composed of polymeric material) that it has as purpose to hold back sulphate ions present in the seawater. The decrease in permeability can occur for various factors, includeing the precipitation of* $CaSO_4$ *in the surface of membranes (called polarization region). The feed, permeate and concentrated fluids of the URS were characterized and, through calculations involving mass transference and Fick Law, it was estimated in the chemical composition of the seawater in the polarization region. A thermodynamic model was used to define the precipitation potential in various points and conditions of the URS. Different chemical classes of scales inhibitors were studied and their chemical compatibility with application fluid and inhibition efficiency precipitation, in the thermodynamic conditions of the surface of the membrane, was evaluated.*

***Word-key****: scale inhibitor; sulphate removal unit; nanofitration.*

# LISTA DE SIGLAS

AF - Água da formação.

AI - Água de injeção.

AM - Água do mar.

AP - Água produzida.

BAPD - Barril de água por dia.

BDWD - Barril de água dessulfatada por dia.

CAPEX - *Capital expenditures* (despesas em investimento).

DETPMP - Dietilenotriaminapenta (metileno-ácido fosfônico).

DRX - Difração de raios-X.

EB - Ensaio em branco.

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia.

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético.

EEI - Eficiência estática de inibição.

FPSO - *Floating, production, storage and offloading* (flutuante, produtor, armazenador e transportador).

FRX - Fluorescência de raios-X.

GLP - Gás liquefeito de petróleo.

ICP-OES - Espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado.

IS - Índice de saturação.

MA - Matéria ativa.

MBDWD - Mil barris de água dessulfatada por dia.

MMBWD - Milhões barris de água por dia.

MEV - Microscopia eletrônica por varredura.

NF - Nanofiltração.

n - Número de vezes que um mesmo experimento foi realizado.

NTP - Ácido aminotrialquilfosfônico.

OPEX - *Operation expenses* (despesas de operação).

PAA - Ácido poliacrílico.

PE - Pressão do reservatório.

PMA - Ácido polimaleico.

PPCA - Ácido fosfino policarboxílico.

PR - Pressão de elevação.

PRFV - Plástico reforçado com fibra de vidro.

PVS - Sulfonato de polivinila.

SDI - *Silt density index* (índice de densidade em termos de sólidos dissolvidos).

TETHMP - Trietilenotetramina hexa (metileno-ácido fosfônico).

URS - Unidade removedora de sulfato.

VSCo - Copolímero de ácido poliacrílico sulfonatado.

# LISTA DE FIGURAS


Figura 1 - Diagrama simplificado de nanofiltração da unidade removedora de sulfato. 1

Figura 2 - Recuperação convencional do petróleo por injeção de água do mar. 2

Figura 3 - Etapas no processo de formação de incrustação e variáveis influentes. 12

Figura 4 - Ocorrência de incrustações em colunas de produção. 14

Figura 5 - Formação de incrustação com presença de sulfato de bário, cálcio e estrôncio. 16

Figura 6 - Unidade removedora de sulfato para dessulfatação da água do mar. 18

Figura 7 - Navio FPSO (*Floating, Production, Storage and Offloading*), especificando a localidade da unidade removedora de sulfato. 19

Figura 8 - Panorama mundial das unidades removedoras de sulfato. 20

Figura 9 - Sistema de retenção de sulfato e permeação de cloreto. 21

Figura 10 - Camadas formadoras das membranas de poros nanométricos. 22

Figura 11 - Módulo de permeação utilizado no processo de dessulfatação da água do mar. 22

Figura 12 - Componentes que constituem os módulos de permeação. 23

Figura 13 - Localização do interconector de módulos de permeação. 23

Figura 14 - Esquema de dessulfatação da água do mar por nanofiltração. 25

Figura 15 - Fluxo de alimentação e correntes geradas no processo de nanofiltração. 25

Figura 16 - Unidade removedora de sulfato com desaeração à montante da nanofiltração (*downstream*). 26

Figura 17 - Unidade removedora de sulfato com desaeração à jusante da nanofiltração (*upstream*). 26

Figura 18 - Arranjo típico de dois estágios para módulos de permeação em unidade removedora de sulfato de plataformas *off-shore.* 28

Figura 19 - Vaso de pressão contendo sistema de três módulos. 29

Figura 20 - Vedação entre os módulos de permeação. 29

Figura 21 - Variação da pressão de alimentação em função da temperatura. 31

Figura 22 - Influência da polarização da concentração na pressão osmótica e no fluxo do permeado através de módulos de osmose reversa. 32

Figura 23 - Fenômeno de polarização de concentração. 33

Figura 24 - Atuação do inibidor de incrustação por distorção e dispersão. 41

Figura 25 - Formação de incrustações de sulfato de bário na ausência (a) e presença (b) de inibidor. 41

Figura 26 - Comparação da filtração tangencial com a filtração convencional. 43

Figura 27 - Micrografia de precipitado coletado no módulo de permeação. 44

Figura 28 - Equipamento utilizado nos ensaios de eficiência dinâmica de inibição em capilar. 55

Figura 29 - Esquema do teste de eficiência dinâmica de inibição em capilar. 56

Figura 30 - Bombas HPLC, utilizadas para bombear das águas ao sistema de capilar. 57

Figura 31 - Sistema de capilares necessário para avaliação da eficiência dinâmica de inibição. 57

Figura 32 - Esquema de realização dos ensaios de eficiência estática de inibição. 60

Figura 33 - Desenho do módulo de permeação. 62

Figura 34 - Abertura do módulo de permeação para coleta da membrana com precipitados. 63

Figura 35 - Cortes horizontais realizados na extensão do módulo. 63

Figura 36 - Localidades da coleta do precipitado formado no módulo de permeação da unidade removedora de sulfato. 64

Figura 37 - Índices de retenção dos íons, monovalentes e divalentes, presentes na água do mar, considerando as correntes de permeado e alimentação da URS. 67

Figura 38 - Percentual de aumento dos íons divalentes presentes na água da corrente do concentrado da URS e na estimada à superfície da membrana. 71

Figura 39 - Potencial de precipitação de sulfato de cálcio para cada corrente do processo de dessulfatação da água do mar. 72

Figura 40 - Cinética de precipitação da água estimada para a superfície da membrana para sulfato de cálcio, a 45 °C por até 24 horas (n = 3). 74

Figura 41 - Ensaios em branco, realizados para avaliação da eficiência dinâmica de inibição em capilar, sobre 18 bar e 45 °C (n = 3). 78

Figura 42 - Eficiência de inibição em capilar das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, aplicados a 18 bar, com 5 mg/L de produto e a 45 °C (n = 1). 79

Figura 43 - Eficiência de inibição das cinco classes químicas de inibidores de incrustação, 5 mg/L de produto a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3). 82

Figura 44 - Aspecto visual e microscópico dos precipitados formados nos ensaios de eficiência estática de inibição, com 5 mg/L de produto, a 45 °C. 83

Figura 45 - Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 1 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3). 85

Figura 46 - Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 2,5 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3). 86

Figura 47 - Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 5 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3). 87

Figura 48 - Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 10 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3). 88

Figura 49 - Comportamento das cinco classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 1 hora de ensaio e sobre diferentes concentrações de matéria ativa (n = 3). 89

Figura 50 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana (parte integrante do módulo de permeação da URS). 91

Figura 51 - Micrografia de microscopia eletrônica por varredura da superfície da membrana incrustada. (a): regiões com ausência da camada seletiva da membrana (camada de poliamida constituinte da membrana), (b): aspecto irregular da pele e (c) e (d): precipitados cristalinos de sulfato de cálcio. 92

Figura 52 - Microscopia de precipitado coletado do envelope n° 10 do módulo de permeação, com aumento de 27 vezes. 93

Figura 53 - Análise por espectroscopia por dispersão de energia do precipitado coletado no envelope n° 10 do módulo de permeação da unidade removedora de sulfato. 94

Figura 54 - Microscopia de precipitado coletado do envelope n° 20 do módulo de permeação, com aumento de 27 vezes. 96

Figura 55 - Microscopia de precipitado coletado do envelope n° 30 do módulo de permeação, com aumento de 27 vezes. 97

# LISTA DE TABELAS


| | | |
|---|---|---|
| Tabela 1 - | Condições termodinâmicas das diferentes correntes da unidade removedora de sulfato. | 1 |
| Tabela 2 - | Fluxos de permeado para diferentes membranas. | 34 |
| Tabela 3 - | Coeficientes de difusão dos principais íons da água do mar. | 47 |
| Tabela 4 - | Composição química das águas das diferentes correntes da unidade removedora de sulfato de Statfjord. | 48 |
| Tabela 5 - | Condições termodinâmicas típicas utilizadas nas diferentes simulações. | 50 |
| Tabela 6 - | Classes químicas de inibidores de incrustação a serem avaliados. | 52 |
| Tabela 7 - | Preparo das "soluções estoque" para ensaio de eficiência estática de inibição. | 59 |
| Tabela 8 - | Caracterização das águas coletadas nas correntes de uma unidade removedora de sulfato em operação em campo brasileiro. | 65 |
| Tabela 9 - | Percentuais de aumento dos íons presentes na água do mar (comparação entre as correntes de concentrado e alimentação da URS). | 69 |
| Tabela 10 - | Composição química da água estimada para a superfície das membranas constituintes da unidade removedora de sulfato. | 71 |
| Tabela 11 - | Compatibilidade entre as classes químicas dos inibidores de incrustação e o meio empregado (~ 4300 mg/L de cálcio), a 25 e 45 °C, por no máximo 24 horas de ensaio. | 77 |

Tabela 12 - Caracterização dos precipitados formados nos ensaios de eficiência estática de inibição, com 5 mg/L de produto a 45 °C, após 24 horas de ensaio. 84

Tabela 13 - Caracterização do precipitado do envelope n° 10 do módulo de permeação. 95

Tabela 14 - Caracterização do precipitado do envelope n° 20 do módulo de permeação. 96

Tabela 15 - Caracterização do precipitado do envelope n° 30 do módulo de permeação. 98

Tabela 16 - Caracterização dos precipitados coletados no módulo de permeação, retirado de uma URS. 98

# SUMÁRIO


| | | |
|---|---|---|
| **1** | **INTRODUÇAO** | 1 |
| **2** | **OBJETIVO** | 4 |
| **3** | **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** | 5 |
| 3.1 | **Produção de Petróleo** | 5 |
| 3.1.1 | Recuperação de Petróleo | 6 |
| 3.1.2 | Recuperação convencional (injeção de água do mar) | 8 |
| 3.1.2.1 | Qualidade da água de injeção | 9 |
| 3.1.2.2 | Tratamentos realizados na água de injeção | 9 |
| 3.2 | **Incrustação** | 11 |
| 3.2.1 | Incrustações de carbonato | 14 |
| 3.2.2 | Incrustações de sulfato | 16 |
| 3.3 | **Nova Tecnologia** | 17 |
| 3.3.1 | Unidade de remoção de sulfato (URS) | 17 |
| 3.3.1.1 | Custos | 18 |
| 3.3.1.2 | Logística | 19 |
| 3.3.2 | Membranas formadoras da unidade removedora de sulfato | 21 |
| 3.3.3 | Dessulfatação da água do mar | 24 |
| 3.3.3.1 | Etapas do processo de dessulfatação da água do mar | 27 |
| 3.4 | **Polarização da concentração** | 32 |
| 3.5 | **Inibidores de Incrustação** | 37 |
| 3.5.1 | Fatores influentes na inibição | 37 |
| 3.5.2 | Aplicações | 39 |
| 3.5.3 | Mecanismo de atuação dos inibidores de incrustação | 40 |
| 3.5.4 | Incrustações nas membranas da unidade removedora de sulfato | 42 |
| 3.5.5 | Aplicações de inibidores de incrustação em unidade removedora de sulfato | 44 |

| | | |
|---|---|---|
| **4** | **MATERIAIS E MÉTODOS** | 46 |
| 4.1 | **Amostragem e caracterização das águas das correntes envolvidas na unidade removedora de sulfato** | 46 |
| 4.2 | **Estimativa da concentração da água localizada na superfície da membrana** | 47 |
| 4.3 | **Simulação termodinâmica** | 50 |
| 4.4 | **Avaliação da cinética de precipitação** | 51 |
| 4.5 | **Classes químicas de inibidores de incrustação estudadas** | 52 |
| 4.5.1 | Compatibilidade entre os inibidores e o meio aplicado | 53 |
| 4.5.2 | Eficiência de inibição | 54 |
| 4.5.2.1 | Eficiência dinâmica de inibição em capilar | 54 |
| 4.5.2.2 | Eficiência estática de inibição | 58 |
| 4.6 | **Caracterização da membrana e resíduo formado no módulo da unidade removedora de sulfato** | 62 |
| 4.6.1 | Caracterização da membrana nova | 62 |
| 4.6.2 | Caracterização da membrana usada e descartada da unidade removedora de sulfato | 62 |
| 4.6.2.1 | Caracterização do precipitado do módulo de permeação descartado | 64 |
| **5** | **RESULTADOS E DISCUSSÕES** | 65 |
| 5.1 | **Composição química das águas das correntes amostradas na unidade removedora de sulfato** | 65 |
| 5.2 | **Composição química da águas estimada para a superfície da membrana da unidade removedora de sulfato** | 70 |
| 5.3 | **Potencial de precipitação previsto para as águas das correntes da unidade removedora de sulfato** | 72 |
| 5.4 | **Cinética de precipitação da água estimada para a superfície da membrana** | 74 |
| 5.5 | **Compatibilidade entre as classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas e a água estimada para a superfície da membrana** | 75 |
| 5.6 | **Eficiência dinâmica de inibição das classes químicas de inibidores de incrustação avaliados** | 78 |
| 5.7 | **Eficiência estática de inibição das classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas** | 81 |
| 5.7.1 | Eficiência estática de inibição com 5 mg/L de produto, a 45°C | 81 |
| 5.7.2 | Eficiência de inibição com 1 mg/L de matéria ativa, a 45°C | 85 |

| | | |
|---|---|---|
| 5.7.3 | Eficiência de inibição com 2,5 mg/L de matéria ativa, a 45°C | 86 |
| 5.7.4 | Eficiência de inibição com 5 mg/L de matéria ativa, a 45°C | 87 |
| 5.7.5 | Eficiência de inibição com 10 mg/L de matéria ativa, a 45°C | 88 |
| 5.8 | **Caracterização da membrana antes do uso em unidade removedora de sulfato (membrana nova)** | 91 |
| 5.9 | **Caracterização da membrana coletada de um módulo de permeação usado e descartado de uma unidade removedora de sulfato** | 92 |
| 5.9.1 | Caracterização dos precipitados coletados no módulo de permeação descartado da unidade removedora de sulfato | 93 |
| **6** | **CONCLUSÕES** | 99 |
| **7** | **RECOMENDAÇÕES** | 101 |
| **8** | **REFERÊNCIA** | 102 |
| **9** | **ANEXO** | 110 |

# 1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas vêm crescendo e se desenvolvendo muito nas últimas décadas. A nanofiltração (NF) é um dos muitos tipos de processos de separação por membranas na qual faz uso de membranas de poros nanométricos (no decorrer do texto desta dissertação sempre que for mencionada a palavras "membrana" e esta estiver correlacionada ao processo de URS, é fato que esta possua poros de tamanho nanométrico). Este processo utiliza força motriz como gradiente de pressão apresentando diferença no que diz respeito à seletividade dos íons presentes em solução.

Uma aplicação em que a eficiência deste processo vem se mostrando interessante é a dessulfatação da água do mar, utilizada para injeção em poços de extração de petróleo. Este processo foi desenvolvido pela empresa Marathon Oil e aplicado em 1988 no campo de Brae. A aplicação em campos *off-shore* foi patenteada pelas empresas Dow Chemical (fabricante das membranas) e Marathon Oil (responsável pelo processo) e desde então esta tecnologia vem sendo aperfeiçoada de modo a obter sistemas mais eficientes (Sinclair, 1996). Esta tecnologia apresenta diferença na seletividade dos íons, permitindo obter uma taxa de permeado da ordem de 75 % (Davis, 1996; Davis, 2002).

A figura 1 mostra um esquema simplificado do sistema de nanofiltração da unidade removedora de sulfato (URS) para dessulfatação da água do mar.

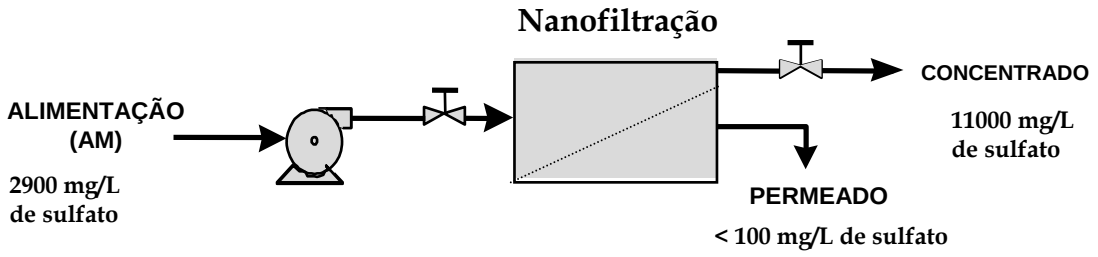



Figura 1: Diagrama simplificado de nanofiltração da unidade removedora de sulfato (Davis, 2002).

A água do mar é alimentada no módulo de permeação, gerando duas novas correntes, permeado e concentrado, com baixo e alto teor de íons sulfato, respectivamente. A água do mar, com baixo teor de sulfato, é injetada no reservatório com a finalidade de manter a pressão e deslocar o óleo, sendo imprescindível para o aumento da recuperação de petróleo nos campos *off-shore*. Neste processo, a água do mar (rica em sulfato) se mistura com a água da formação (rica em bário, cálcio e estrôncio) presente no reservatório, podendo ocorrer a formação de precipitados como $BaSO_4$, $CaSO_4$ ou $SrSO_4$. Estes precipitados podem provocar danos e impedir o fluxo do petróleo (Bezerra, 1996). Uma das formas de prevenir este problema é a redução da concentração de sulfato na água do mar, antes de sua injeção. O requisito básico para este processo é que os íons sulfato sejam seletivamente removidos, permitindo que íons sódio e cloreto permaneçam na água de injeção, garantindo a estabilidade das argilas no reservatório.

O risco de formação das incrustações não ocorre somente ao longo do sistema de produção do petróleo (colunas, bombas, etc), mas também nas membranas, que constituem a unidade removedora de sulfato. O precipitado formado nas membranas da URS (geralmente sulfato de cálcio) reduz significativamente a eficiência do processo de dessulfatação, diminuindo a vida útil destas e, consequentemente, aumentando os custos envolvidos nas unidades.

Na URS se faz uso de alguns produtos com a finalidade de se manter a eficiência do processo, prevenindo a integridade das membranas. Dentre estes, têm-se, por exemplo, inibidores de incrustação (inibem a formação de precipitados na superfície das membranas), biocidas (eliminam e controlam o crescimento microbiológico), hipoclorito de sódio (destroem microrganismos tais como algas, fungos ou vírus) e bissulfito de sódio (removem o cloro residual, evitando a oxidação na superfície das membranas).

No processo de separação por membranas, assim como no processo realizado na URS, normalmente ocorre queda da permeabilidade com o tempo, que pode ser provocada por mudanças na morfologia da membrana pela pressão aplicada, por polarização de concentração, por formação de incrustações por deposição (*fouling*) e/ou por precipitação (*scaling*).

A polarização de concentração ocorre na superfície das membranas pelo aumento de concentração de soluto que fica retido durante o processo de separação, induzindo a um aumento da pressão osmótica na interface membrana/solução de alimentação e diminuindo a força motriz efetiva, o que provoca uma queda no fluxo de permeado.

A formação de incrustações na superfície da membrana pode ser facilitada por vários fatores como bloqueio dos poros, adsorção de soluto pela membrana.

# 2 OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo é avaliar a eficiência de inibição, quanto à formação de sulfato de cálcio, utilizando diferentes classes químicas de inibidores de incrustação. Estas foram avaliadas nas condições do processo de dessulfatação, mais especificamente nas condições de superfície das membranas da URS. Para isso, a composição química das amostras de águas das correntes da URS (alimentação, permeado e concentrado) foram consideradas e, através de cálculos envolvendo transferência de massa e a Lei de Fick, pode-se estimar a composição química da água do mar na superfície da membrana (região de polarização).

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1 Produção de petróleo

O petróleo é oriundo de substâncias orgânicas, restos de animais e plantas que, incorporadas às rochas sedimentadas, se depositam no fundo de mares e lagos. Essa massa formada é recoberta por soterramentos contínuos ocorrentes ao longo do tempo. Processos bacterianos e reações químicas em meio oxidante, ativadas pelo aumento da pressão e temperatura, convertem essa matéria orgânica acumulada em hidrocarbonetos, nas camadas rochosas geradoras. A partir de então, é formado um tipo de hidrocarboneto, constituído de gás e/ou óleo, cujas composições são determinadas pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante.

O petróleo migra para as chamadas rochas-reservatório, que acumulam e permitem a produção deste devido à sua porosidade e permeabilidade. Em seu contorno se encontram as rochas impermeáveis, que bloqueiam a passagem do petróleo, formando-se então, as chamadas trapas (feições geológicas que confinam o petróleo e o gás natural formando o reservatório) (Viana, 2003).

Para que haja a produção do petróleo é necessário que os espaços porosos vazios, formados a partir da saída do petróleo, sejam ocupados e, para isso, dois efeitos devem ser considerados. Esses efeitos são: a descompressão (que causa a expansão dos fluidos contidos no reservatório e contração do volume poroso) e o deslocamento de um fluido por outro fluido (por exemplo, a invasão da zona de óleo por um aqüífero). A utilização de gás em solução, capa de gás ou influxo de água são considerados mecanismos de produção, ou seja, a partir destes procedimentos, o petróleo pode ser produzido. (Thomas, 2001).

Quando o reservatório não possuir pressão suficiente para explotar o petróleo, adotam-se alguns recursos conhecidos como meios de elevação artificial (instalação no interior do poço, geralmente na extremidade da coluna de produção, de dispositivos que bombeiam o petróleo) (Viana, 2003).

Normalmente, os fluidos produzidos em um poço petrolífero são uma mistura de óleo, gás e água. Esses componentes precisam ser separados e, para isso, faz-se uso de tanques de decantação, vasos separadores e tratadores de óleo. São utilizados também produtos químicos, como por exemplo, desemulsificante, que tem como finalidade facilitar essa separação. O gás, depois de separado, passa por uma etapa de condicionamento para remoção dos contaminantes e, posteriormente processado para obtenção das frações nobres de hidrocarbonetos. O gás extraído possui em sua composição gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás natural (composto de etano e metano) (Viana, 2003). A água separada é denominada água produzida, que recebe tratamentos visando eliminação de resíduos de petróleo e de contaminantes. Atualmente, muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de reinjeção da água produzida. Em relação ao óleo, em campos terrestres, não é necessário tratamento adicional para adequá-lo nas especificações desejadas, uma vez que se faz uso de tratadores de óleo como forma de separação. Nos campos marítimos, um segundo tratamento pode ser realizado, usando separadores eletrostáticos.

### 3.1.1 Recuperação de Petróleo

Os reservatórios cujo mecanismo de produção não é muito eficiente e que, por conseqüência, retêm grande quantidade de hidrocarboneto após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que objetivam a obtenção de uma recuperação adicional de petróleo.

A vida produtiva de um reservatório de petróleo, particularmente quando se aplicam métodos de recuperação, se compõe de etapas que, cronologicamente, são chamadas de recuperação primária, secundária, terciária, etc. A recuperação primária é a produção resultante da atuação da energia natural do reservatório. Quando há um esforço externo para a produção, esse processo é denominado recuperação secundária, e a um terceiro tratamento realizado, de recuperação terciária, e assim por diante.

Com o passar do tempo, as expressões secundária e terciária perderam a sua conotação cronológica e passaram a designar a natureza do processo. Assim, a recuperação secundária passou a ser definida como o processo em que se utiliza a água ou gás como fonte de pressão, e recuperação terciária, os demais processos. Atualmente,

essa nomenclatura passou por mais uma alteração sendo a recuperação secundária renomeada como método convencional de recuperação, e a recuperação terciária, como métodos especiais de recuperação (Thomas, 2001).

A recuperação secundária por injeção de água do mar é aplicada atualmente no início da produção do campo de modo a assegurar máxima produção do petróleo. A finalidade da injeção de fluidos é deslocar o óleo dos poros da rocha, buscando-se um comportamento puramente mecânico. Esse comportamento, sem haver qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre fluidos ou entre os fluidos injetados e a rocha, é esperado quando se injeta água ou quando se submete o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás. Ou seja, a expectativa é que os fluidos não se misturem e que também não interajam com a rocha-reservatório.

Para seleção do melhor modelo de injeção são consideradas as características físicas do meio poroso e dos fluidos envolvidos, visando:

- Maior produção possível de óleo durante um intervalo de tempo econômico e com o menor volume de fluido injetado;

- Boas condições de injetividade para se obter boa produtibilidade, resultando em vazões de produção economicamente atrativas;

- Aspectos econômicos referente a perfuração de novos poços, objetivando o menor custo possível, como por exemplo, escolha de uma alternativa já desenvolvida.

Nos processos convencionais de recuperação em campos *off-shore*, a água a ser injetada geralmente é água do mar, uma vez que as plataformas se encontram em alto mar. Águas de outras origens como subterrânea (coletadas por meio de poços perfurados) ou de superfície (coletadas em rios ou lagos) não são consideradas ideais para aplicação *onshore*, pois, normalmente se requer um grande volume que poderia impactar o meio ambiente.

### 3.1.2 Recuperação convencional (injeção de água do mar)

A injeção de água ou método de recuperação convencional é o método mais utilizado em alto mar para suprimir a carência energética natural de muitos reservatórios. Além de atuar como fluido deslocador do óleo, a água do mar possui a vantagem de ser encontrada em abundância e com baixo custo de obtenção e tratamento.

Nos campos de petróleo, a injeção da água do mar é efetuada através de bombas, sob uma pressão suficiente para superar a pressão do reservatório. A vazão de injeção é determinada em função de algumas variáveis relacionadas à geometria do poço, parâmetros da formação e outras variáveis como índice de injetividade do poço, estado de pressão do reservatório, quantidade de poços em relação à potência das bombas de injeção, entre outras (Gomes, 2003).

A injeção da água do mar se dará então, pelos poços de injeção e esta preencherá o reservatório em direção ao poço produtor. A figura 2 representa um esquema de injeção da água do mar como forma de recuperação convencional do petróleo.

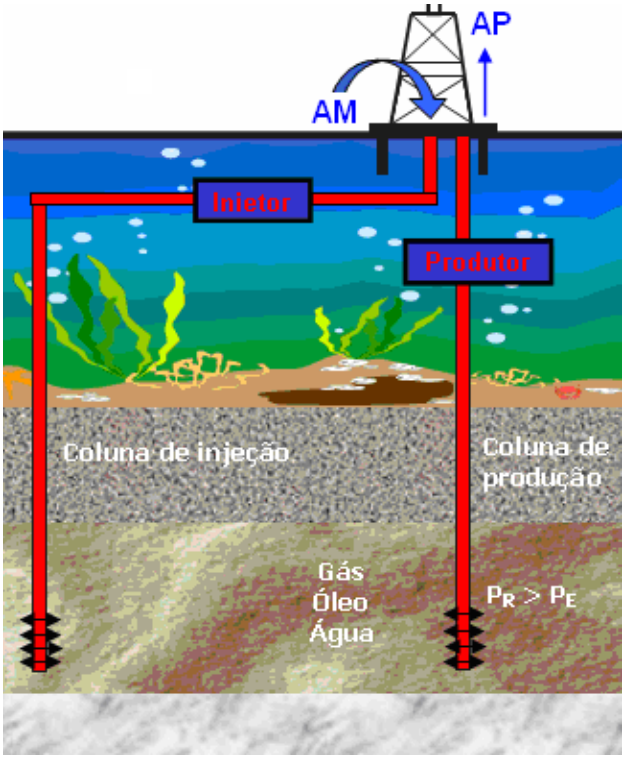



Figura 2: Recuperação convencional do petróleo por injeção de água do mar.

A água de injeção (água do mar) deve passar, entretanto, por todo um processo de tratamento com o objetivo de redução de sólidos em suspensão, oxigênio dissolvido e bactérias, para serem evitados problemas como corrosão nas colunas de injeção, ação bacteriana no meio e plugeamento dos poços injetores (Rocha, 2002).

#### 3.1.2.1 Qualidade da água de injeção

A qualidade da água de injeção deve ser rigorosamente controlada levando-se em consideração seus aspectos químicos, físicos e biológicos (Gomes, 2003).

Com relação aos aspectos químicos, a composição da água de injeção é determinada segundo seus íons e gases dissolvidos. A concentração dos ânions presentes (sulfato e carbonato) devem ser consideradas, uma vez que, quando em contato com a água da formação, podem formar precipitados tais como sulfatos de bário, cálcio ou estrôncio e/ou carbonatos de cálcio, provocando problemas na produção do petróleo (Daher, 2003).

Outro aspecto a ser considerado (de caráter físico), é o controle de sólidos em suspensão, que podem ser materiais de origem mineral ou orgânica, responsáveis, por exemplo, pelo bloqueio dos poros do reservatório, bem como pela formação de reboco externo à formação. A presença de sólidos poderá alterar a porosidade e a permeabilidade da formação.

Sobre os aspectos biológicos, é comum a presença de bactérias nas águas captadas para injeção como a água do mar. A formação de colônias (*biofouling*) poderá resultar em obstruções nos diversos pontos do sistema de produção, inclusive na rocha-reservatório, desde que as condições físico-químicas sejam favoráveis ao crescimento bacteriano (Gomes, 2003).

#### 3.1.2.2 Tratamentos realizados na água de injeção

Normalmente, a água antes de ser injetada deve ser submetida a alguns tratamentos, de modo a torná-la mais adequada, tanto do ponto de vista de compatibilidade com o material da coluna de injeção como com o reservatório e aos fluidos nele existentes. Alguns tratamentos são exemplificados a seguir:

– Remoção de sólidos suspensos: O tratamento preventivo para coibir o efeito de sólidos suspensos consiste na filtração da água de injeção, o que pode ser feito através de filtros de leito misto (composto de areia com granulometria selecionada, dispostos em camadas adjacentes) e filtros de cartucho (unidades compostas de dezenas de cartuchos industriais);

– Remoção do oxigênio: A remoção do oxigênio pode ocorrer por via física através de um fluxo reverso de gás natural (que ocorre em grandes vasos verticais denominados torres desaeradoras) ou através de seqüestrantes químicos (como bissulfito de sódio);

– Remoção de bactérias: O tratamento contra a presença bactérias pode ser realizado com a adição de biocidas (por exemplo, composto por 2,2 dibromo-3-nitrilopropionamida). Se a remoção for impossível, faz-se uso de dreno permanentemente aberto evitando assim a estagnação da água de injeção nestes locais (Gomes, 2003).

Os tratamentos realizados na água do mar são importantes para que esta possua uma boa qualidade, reduzindo a ocorrência de problemas na produção, inerente ao uso de uma água de injeção fora de especificação.

Um problema causado pela injeção de água do mar é a formação de incrustações, ocasionadas quando há mistura entre a água de injeção (rica em sulfato) e a água da formação (rica em cálcio, bário e estrôncio).

## 3.2 Incrustação

No processo de produção de petróleo de uma determinada formação geológica tem-se também a produção de água associada ao mesmo. Esta água poderá ser água da formação (AF), água presente no reservatório em equilíbrio com o petróleo, ou água produzida (AP), derivada da mistura da água de injeção (AI) com a AF.

A formação de incrustações pode ocorrer tanto nos reservatórios, como nos poços produtores e equipamentos de subsuperfície e superfície (Thomas, 2001).

Alguns fatores devem ser considerados na formação das incrustações, tais como índice de saturação, massa de precipitado formado, força motriz, temperatura e pressão.

O índice de saturação (IS) é um parâmetro que mostra o grau de saturação de um sistema aquoso em relação a seus componentes químicos. Este parâmetro permite comparar o potencial de precipitação de diferentes sistemas aquosos, desde que sejam fixadas as condições de temperatura e pressão. O IS pode ser expresso segundo a equação 1.

$$\mathbf{IS = a_A \,.\, a_C \,/\, Ksp_{CA} = [\,A\,]\,\gamma_A \,.\, [\,C\,]\,\gamma_C \,/\, Ksp_{CA}} \qquad \text{Equação 1}$$

onde $Kps_{CA}$ é o produto de solubilidade do composto CA na força iônica, pressão e temperatura da solução; $a_A$ é a atividade do ânion A; $a_C$ é a atividade do cátion C; [A] é a concentração molal (concentração expressa em função do número de moles do soluto e a massa do solvente) de A; [C] é a concentração molal de C; $\gamma_A$ é o coeficiente de atividade de A; e $\gamma_C$ é o coeficiente de atividade de C.

O IS é uma medida da força determinante da precipitação e é afetado pela variação de temperatura e pressão do sistema, bem como do pH e composição da água presente durante a produção do óleo.

Um sistema aquoso pode apresentar-se sob três formas diferentes, segundo sua faixa do IS, sendo assim, o sistema está supersaturado quando IS > 1, em equilíbrio quando IS = 1 e subsaturado quando IS < 1. O IS varia com as diferenças de pressão e

temperatura impostas ao sistema, indicando os locais propícios à ocorrência de precipitações. Na avaliação do potencial de precipitação deve ser considerado, além do IS, a massa de precipitado (a qual depende do volume de água envolvido). A comparação entre índice de saturação de sistemas em estudo e de sistemas de comportamento já conhecido pode ajudar na previsão da intensidade da precipitação.

Dentre os fatores cinéticos, deve-se considerar a força motriz do crescimento do cristal em uma solução e as mudanças de temperatura e pressão, pois estes podem originar diferentes formas cristalinas de um único composto. A ocorrência da precipitação está associada a condição de supersaturação (IS > 1), ou seja, afastamento da condição de equilíbrio na solução. Entretanto, a precipitação espontânea pode não ocorrer para uma condição de baixa saturação, característica de soluções metaestáveis. Nestas soluções, a precipitação irá ocorrer principalmente quando induzida por fatores como a adição de sementes nucleadoras e/ou mudanças hidrodinâmicas (Rocha, 2002).

Para que haja a formação dos precipitados e assim ocorrência das incrustações, é necessário que ocorram os processos de nucleação e o crescimento dos cristais. A figura 3 apresenta um esquema explicativo das etapas do processo de formação das incrustações, assim como os parâmetros que devem ser considerados.

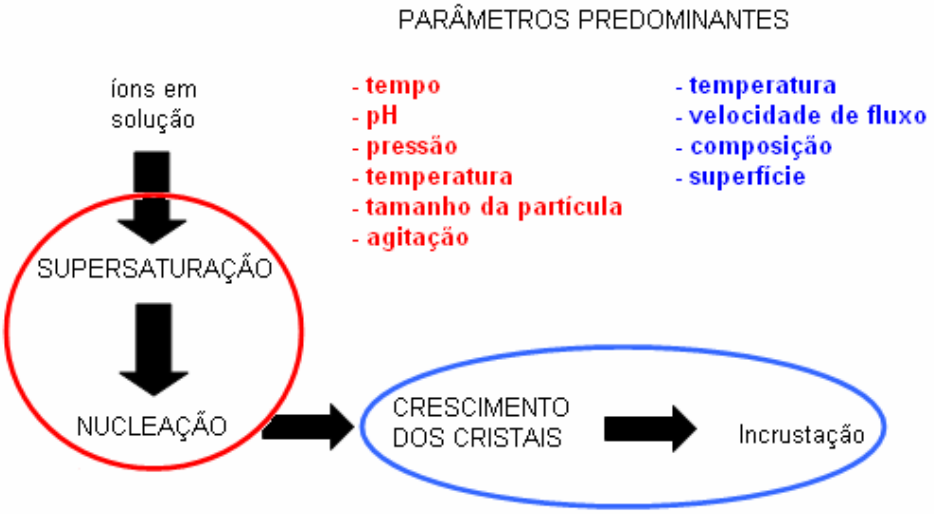



Figura 3: Etapas no processo de formação de incrustação e variáveis influentes (Rocha, 2002).

A supersaturação é a primeira etapa para que haja formação das incrustações, seguida da nucleação. Nesta etapa ocorre a pré-concentração dos íons dissolvidos em solução.

A nucleação é um fenômeno que ocorre a partir da interação entre íons e moléculas, levando à formação de um agregado de tamanho crítico, definido como núcleo. O processo de nucleação homogênea determina o tamanho e a distribuição de tamanho dos núcleos produzidos, sendo uma etapa limitante em termos de barreira de energia. A nucleação pode sofrer influência de agitação, microrganismos, bolhas de gás, partículas em suspensão e produtos de corrosão. Quanto maior for o tempo de contato, mais favorecida será a adesão do precipitado e, conseqüentemente, a formação da incrustação. Formam-se predominantemente grande quantidade de cristais de pequeno tamanho e estes podem ser inicialmente, amorfo ou polimorfo do cristal final formado. A precipitação pode ser também induzida pela presença de sementes nucleadoras (nucleação heterogênea) (Daher, 2003). A nucleação na superfície ocorre para um índice de saturação inferior ao índice de saturação requerido para a nucleação na solução (Graham, 2001).

A fase de crescimento dos cristais, neste caso, ocorre a partir das sementes nucleadoras, formadas no processo de nucleação, que atingiram o raio crítico, cujo crescimento se torna espontâneo. Predomina a formação de um número menor de cristais, porém, bastante grandes. A etapa limitante em termos de energia é o crescimento dos cristais. Posteriormente, a solução alcança o equilíbrio e finalmente a separação de fases (Tomson, 2002). A formação de cristais em águas produzidas nos poços de petróleo é principalmente decorrente da nucleação heterogênea. Acredita-se que o processo de nucleação heterogênea em escala molecular ocorra com adsorção de íons e moléculas na superfície dos heteronúcleos, caracterizados como impurezas presentes na água. Estas impurezas ou substratos sólidos podem ser cristais inorgânicos, argilominerais, areia, produtos de corrosão e superfícies biológicas, que atuam acelerando o processo de nucleação. Quando a superfície de um substrato sólido se une a um cristal, a energia interfacial entre os dois sólidos é menor que a energia interfacial entre o cristal e a solução.

Numa etapa posterior de envelhecimento, os cristais são bem formados, estabelecendo-se o equilíbrio e a separação da fase sólida e solução.

As incrustações mais comuns, em campos de petróleo, são formadas por sais de sulfatos ($BaSO_4$, $CaSO_4$ ou $SrSO_4$) ou carbonatos ($CaCO_3$). A figura 4 apresenta exemplos de incrustações formadas em tubulações.

Figura 4: Ocorrência de incrustações em colunas de produção.

A formação das incrustações pode causar perdas ou mesmo inviabilizar a produção dos poços se medidas de prevenção não forem adotadas. Por este motivo, inibidores de incrustação eficientes, tanto para sais de sulfato como para de carbonato, são utilizados como forma de se evitar tais perdas. Nos casos em que os inibidores não evitarem a formação dos precipitados e haver formação de incrustações, há necessidade de tratamento de remoção. Esta remoção pode ser mecânica ou química (adição de soluções removedoras específicas para o sal formado). Os precipitados de sulfato, por possuírem solubilidade baixa, além de outros aspectos do cristal como, por exemplo, morfologia e dureza, possuem maior dificuldade de dissolução que os de carbonato.

### 3.2.1 Incrustações de carbonato

Os reservatórios de petróleo são constituídos de rochas (arenito, calcário ou dolomita) que podem ser cimentadas por carbonato de cálcio. O ácido carbônico é formado pela ação das bactérias sobre as fontes de matéria orgânica presentes no

reservatório que, por sua vez, dissolve o carbonato de cálcio das rochas para formar bicarbonato de cálcio solúvel, conforme representado pela reação a seguir (Rosário, 1999).

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2\,HCO_3^{-}$$

As precipitações de carbonato de cálcio podem ocorrer como conseqüência do aumento da temperatura e/ou queda de pressão, podendo ser representado pela reação abaixo.

$$Ca^{+2} + 2\,HCO_3^{-} \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

A formação de $CaCO_3$ pode ocorrer nos sistemas de injeção como efeito do aumento de temperatura nos poços injetores ou em equipamentos como bombas por ação da turbulência e variações de pressão existentes nestes equipamentos. A ocorrência desse tipo de incrustação é também observada nas colunas dos poços produtores, mais especificamente nos mandris de *gas-lift* [1], onde há um arraste do dióxido de carbono para a fase gasosa (Rosário, 1999).

As incrustações formadas por precipitados de carbonatos são comumente formadas em campos de condensado e de gás como resultado da expressiva redução de pressão que provoca um deslocamento da água para as fases do condensado e do gás, e, por conseqüência, aumento da concentração dos íons na fase aquosa. O depósito de sais por ação da supersaturação da fase aquosa pode provocar obstrução de válvulas de segurança, colunas e separadores. Os carbonatos são, no entanto, de fácil remoção através de dissolução com ácidos (Rosário, 1999).

---

[1] ***Gas-lift* é utilizado como forma de recuperação do petróleo existente no poço quando neste não há pressão suficiente para produção. Geralmente esse gás se encontra na forma gás natural (Rosário, 1999).**

### 3.2.2 Incrustações de sulfato

Incrustações de sulfato (de bário, estrôncio ou cálcio) ocorrem, em geral, nos campos submetidos à recuperação convencional, por injeção de água do mar (concentração de sulfato de aproximadamente 2900 mg/L). Estas incrustações são provocadas pela incompatibilidade química entre a água do mar e a água da formação, que apresenta na sua composição os elementos bário, estrôncio e cálcio. A mistura da água do mar com a água conata e/ou do aqüífero varia ao longo do processo de produção do campo e, quando se torna supersaturada em relação a determinado composto, a precipitação pode ocorrer com conseqüente formação de incrustação.

As incrustações formadas por precipitados de sais de sulfato ocorrem preferencialmente na região próxima ao poço produtor (reservatório, *gravel pack* [2], tela de contenção de areia e coluna), conforme exemplificado na figura 5.

Figura 5: Formação de incrustação com presença de sulfato de bário, cálcio e estrôncio.

---

[2] ***Gravel pack* é uma técnica de contenção de areia, baseada na colocação de telas no interior do poço com a finalidade de estabilizar a formação, para que ocorra o mínimo possível de prejuízo na produção (Daher, 2003).**

## 3.3. **Nova tecnologia**

O uso de membranas (de poros nanométricos) no tratamento da água do mar (objetivando a redução dos íons sulfatos) como forma de prevenção das incrustações de sulfato representa importante avanço na área de produção de petróleo.

Alguns estudos recentes relatam essa importante atuação das membranas como dessulfatadoras da água do mar. Vu, Hurtevent e Davi, em 2000, relataram uma experiência de dessulfatação da água do mar no campo de Girassol (Angola), conseguindo reduzir a concentração de 2860 mg/L para 36 mg/L de $SO_4^{2-}$ (Vu, 2000). Outro estudo foi conduzido por McElhiney, em 2001, no qual experimentos foram realizados envolvendo água do mar com alto e baixo índice de sulfato (água do mar e água do mar dessulfatada, respectivamente) em testemunhos de rocha com a finalidade de se avaliar ocorrência ou não de dano na formação em função da formação das incrustações. O monitoramento foi feito através da análise do fluido eluído e, como esperado, a formação de precipitado utilizando-se a água do mar dessulfatada foi inferior em relação à água do mar com alto índice de sulfato (McElhiney, 2001).

### 3.3.1 Unidade removedora de sulfato (URS)

As URS têm como objetivo tratar a água do mar, para que se evite a formação de incrustações de sulfatos, ocorrente nos processos de produção de petróleo por injeção de água do mar. A redução dos íons sulfato da água do mar de forma seletiva é realizada com o uso de membranas, seguindo um princípio semelhante ao da osmose inversa. De acordo com os estudos referentes à URS, exemplificada na figura 6, o uso desta tecnologia foi implantada em 1987, pela empresa Marathon Oil, devido a ocorrência de problemas causados pela incompatibilidade da água de injeção com a água da formação no campo de Brae (Munro, 2001).

Figura 6: Unidade removedora de sulfato para dessulfatação da água do mar.

O processo de remoção de sulfato da água do mar utiliza membranas de poros nanométricos, fabricadas pela empresa Dow Chemical. Em 1990, a empresa Agip passou a adotar esta tecnologia. O modelo original de membranas utilizada em URS foi a Filmtec NF-40, sendo posteriormente substituída pela Filmtec SR-90. Atualmente, a Dow Chemical trabalha com outro modelo, mais moderno (Filmtec SR90-400i), fabricado em 1996, que funciona sobre pressão e é considerado 20 % mais eficiente que a Filmtec SR-90, quanto a remoção de sulfato (Sinclair, 1996). A aplicação do processo de desulfatação por URS deve ser cuidadosamente planejada porque, além de avaliação dos custos, este requer um espaço físico considerável nas plataformas, visto o volume significativo de água que deverá ser tratado (Rocha, 2002).

#### 3.3.1.1 Custos

Devido ao elevado CAPEX (custo de implantação de uma unidade, estimado em aproximadamente US$ 25 milhões) a tomada de decisão para implantação de uma URS requer estudos minuciosos e detalhados de todos os parâmetros envolvidos. Além do CAPEX, têm também os custos referentes as despesas operacionais, o OPEX (estimado em aproximadamente US$ 3,5 milhões por ano), considerado bastante oneroso. Sendo assim, um monitoramento das variáveis do sistema da URS é fundamental para o funcionamento adequado da unidade. Apesar do alto custo que se tem inicialmente com a implantação da URS, a utilização desta tecnologia é considerada uma aplicação vantajosa (Mota, 2004).

### 3.3.1.2 Logística

As unidades removedora de sulfato se encontram nas plataformas *off-shore* (Daher, 2003). No ano de 2002, no Brasil, havia duas URS, uma já em funcionamento e outra prevista a implantação para 2003, ambas localizadas em navios do tipo FPSO (*Floating, Production, Storage and Offloading*). Estes navios são extensos, capazes de processar e armazenar o petróleo, e realizar a transferência do petróleo e/ou gás natural. Os maiores FPSO são capacitados para processar em torno de 200 mil barris de petróleo por dia, com produção associada de gás de aproximadamente 2 milhões de metros cúbicos por dia. A figura 7 apresenta uma foto, exemplificando um navio modelo FPSO com uma URS instalada (Corrêa, 2003).

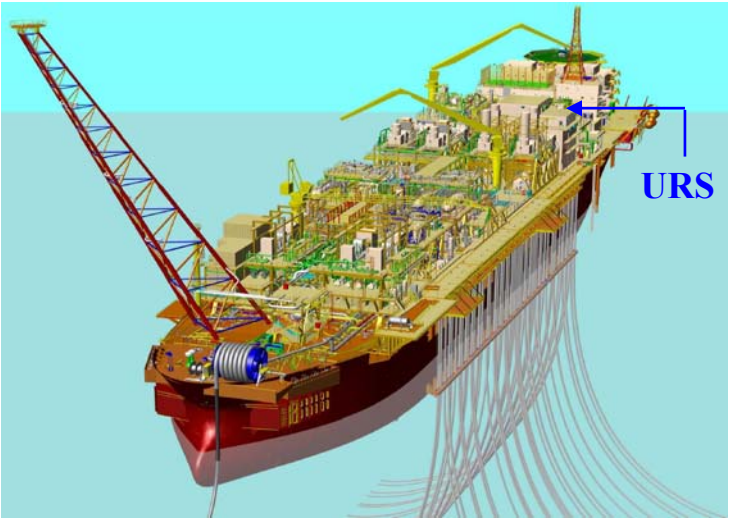



Figura 7: Navio FPSO (*Floating, Production, Storage and Offloading*), especificando a localidade da unidade removedora de sulfato (Corrêa, 2003).

A redução dos íons sulfatos da água do mar por URS é um processo considerado vantajoso uma vez que se previne a formação das incrustações de sulfato no processo de recuperação de petróleo. Porém, por conter altos custos (CAPEX e OPEX), necessita de constante monitoramento padronizado e controle de processo, para que se evite dano ou perda total das membranas da URS.

A figura 8 apresenta um panorama mundial quanto à implantação de URS, com seus respectivos índices de produção (expressos em BAPD, equivalente a 0,16 $m^3$ de água por dia) e ano de implantação da unidade.

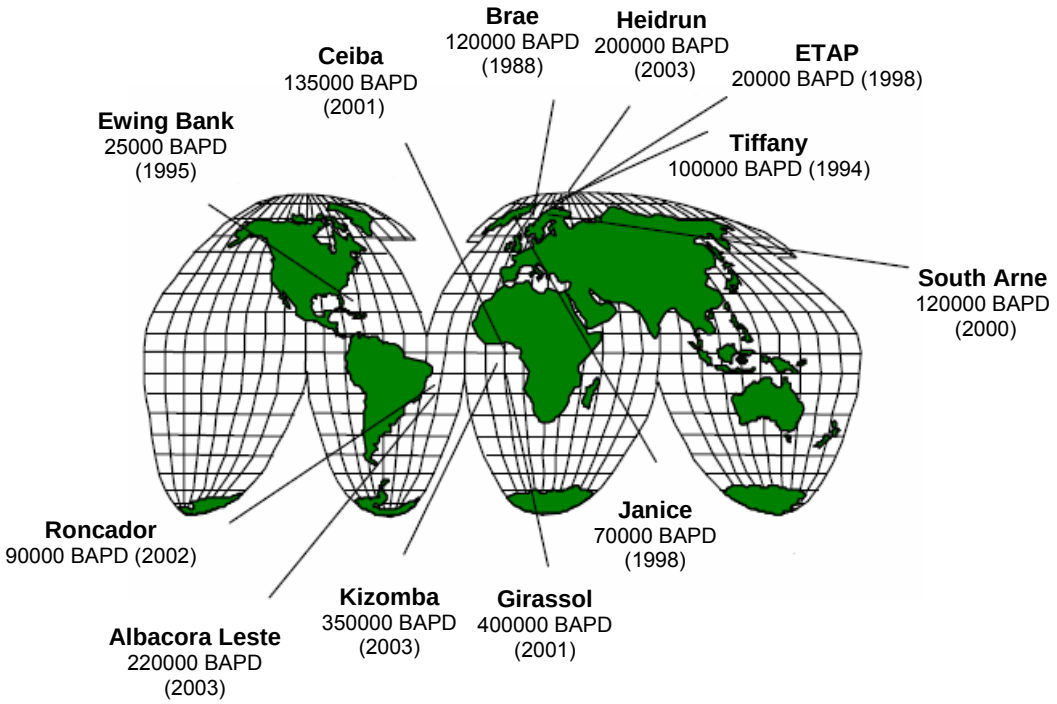



Figura 8: Panorama mundial das unidades removedoras de sulfato (Davis, 2002).

A primeira URS foi implantada no campo de Brae (Mar do Norte), seguida de outras instalações assim como no Brasil (Roncador e Albacora).

### 3.3.2 Membranas formadoras da unidade removedora de sulfato

Atualmente as membranas utilizadas nas URS atingem índices de remoção de sulfato de até 99 % na água do mar sem alterar a concentração de cloreto. Estas membranas operam sobre menor pressão e possuem menores custos quando comparados aos modelos mais antigos.

O mecanismo de remoção dos íons da água do mar por URS está baseado no tamanho e na carga destes, ou seja, quando a água do mar permeia a membrana da URS, os íons que forem maiores que os poros da membrana ou que forem divalentes serão retidos. Os íons cloreto (1,81 A) e sódio (0,99 A), por exemplo, são permeados uma vez que são menores que o poro da membrana (aproximadamente 10 A, ou seja, 1 ηm). Os íons sulfato, magnésio, cálcio, por serem divalentes, são retidos pela membrana (Vu, 2000).

A figura 9 apresenta um esquema de permeação dos íons menores ou monovalentes, e retenção dos íons maiores ou divalentes.

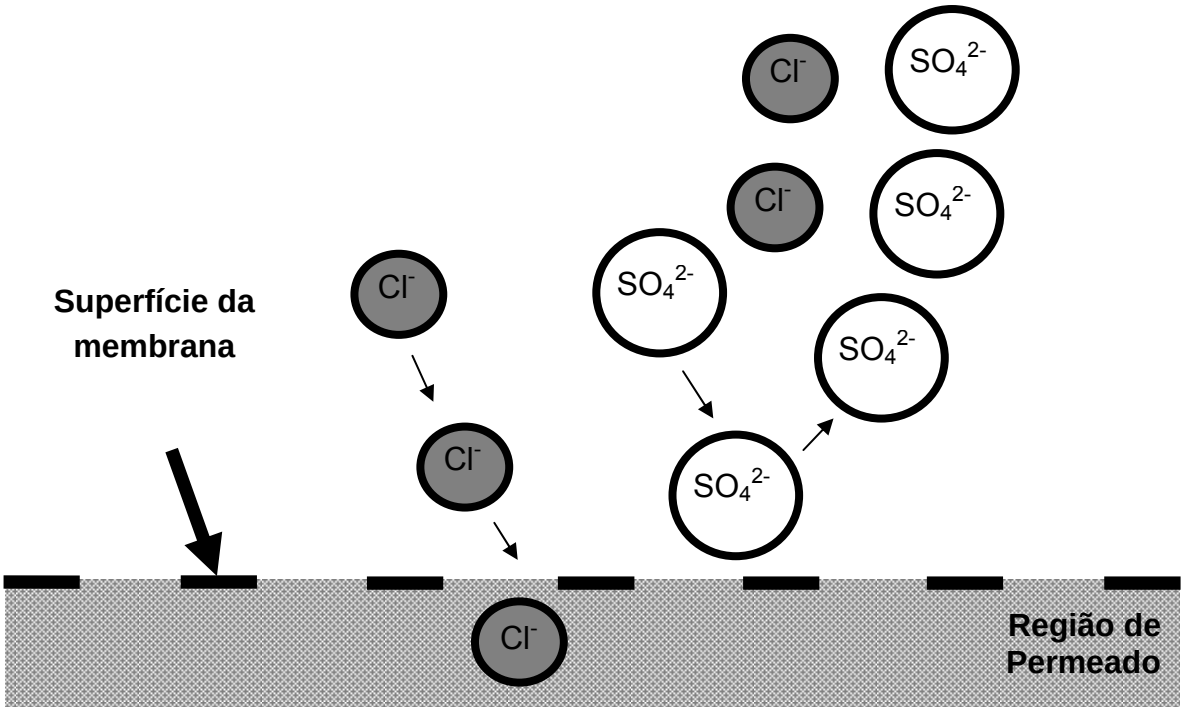



Figura 9: Sistema de retenção de sulfato e permeação de cloreto.

As membranas da URS são formadas por três camadas: um suporte a base de poliéster (120 μm), uma camada intermediária (reforço) de polisulfona (40 μm) e uma última camada ultrafina de poliamida (0,2 μm), conforme mostra a figura 10.

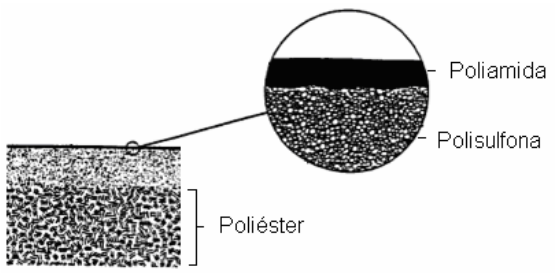



Figura 10: Camadas formadoras das membranas de poros nanométricos.
(http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0384/09002f13803841ae.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

Para que o processo de nanofiltração, nas URS, seja realizado, as membranas são condicionadas no interior de elementos denominados módulos de permeação. Sua construção tem como objetivo gerar a partir da corrente de alimentação, as correntes de permeado e concentrado, separadamente. Seu formato espiral (figura 11) aumenta a superfície de contato, facilita a remoção dos íons sulfatos na água do mar (Habert, 2006).

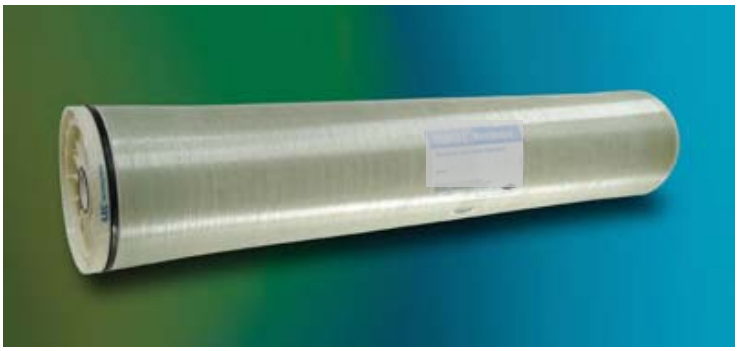


Figura 11: Módulo de permeação utilizado no processo de dessulfatação da água do mar.

Os módulos de permeação são construídos pelos elementos a seguir:

– Tecido condutor de permeado (*Tricot*): encapsulado entre duas folhas de membrana, este material deixa um caminho preferencial para a passagem do permeado até o tubo coletor (figura 12).

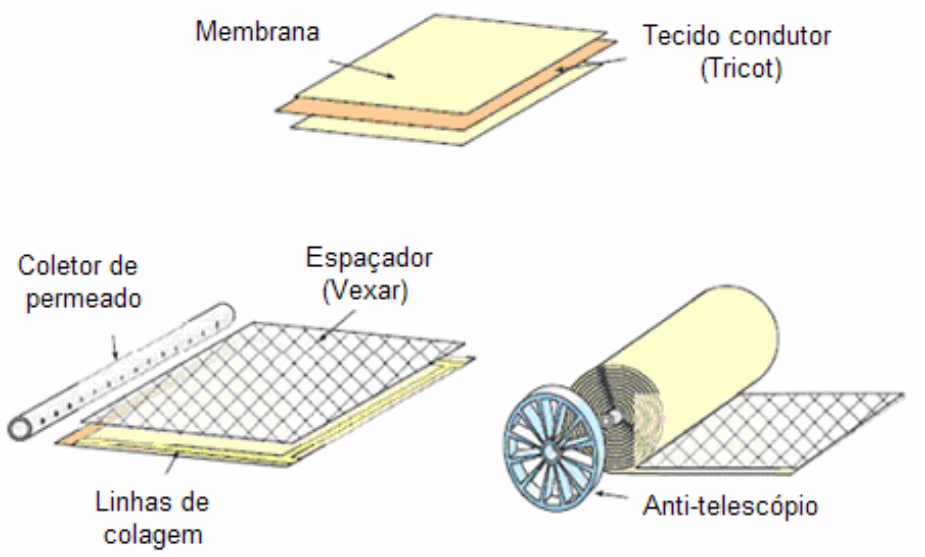



Figura 12: Componentes que constituem os módulos de permeação.
(http://www.avistatech.com/index_us.htm, acesso em Março de 2007).

– Envelope: conjunto de duas membranas e um tecido condutor, já com as extremidades devidamente coladas para vedação. Um módulo de permeação possui 30 envelopes (figura 12).

– Coletor de permeado: um tubo perfurado que coleta o permeado e sobre o qual os envelopes de membrana são fixados (figura 12). As extremidades do coletor de permeado são conformadas a fim de receber os interconectores (permitem que o permeado flua através de um módulo a outro) - figura 13.

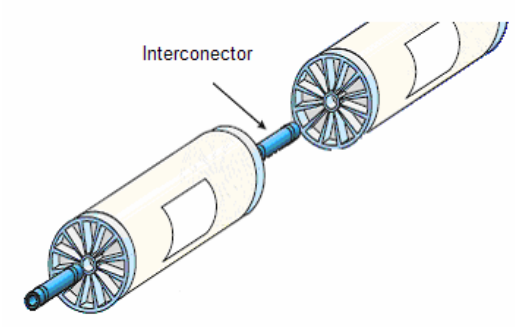



Figura 13: Localização do interconector de módulos de permeação. (http://www.avistatech.com/index_us.htm, acesso em Março de 2007).

– Espaçador (*Vexar*): montado entre os envelopes de membrana, o tecido espaçador (figura 12) forma um canal para que a água de alimentação o atravesse. Sua forma é projetada de forma reduzir o potencial de incrustação e de *fouling*.

– Anti-telescópio: é montado nas extremidades de alimentação e saída do concentrado do módulo. Sua função é evitar que o conjunto de envelopes de membrana se alongue (no sentido axial, como num telescópio) devido à pressão diferencial entre a alimentação e o concentrado. No seu raio externo está alojado também o anel de vedação do concentrado (figura 12).

### 3.3.3 Dessulfatação da água do mar

O processo de dessulfatação para remoção dos íons sulfato da água do mar foi patenteado em 1987, pela empresa Marathon Oil que, em parceria com a Dow Chemical, deram início a essa tecnologia que desde então vem sendo utilizada nas plataformas *off-shore*, como forma de prevenção às incrustações de sulfato (Plummer, 1990). No processo de nanofiltração, a membrana age como uma barreira seletiva aos íons da água do mar, permitindo a passagem de íons monovalentes (como cloreto e sódio) - permeado e rejeitando a passagem de íons polivalentes (como sulfato e carbonato) – concentrado (figura 14).

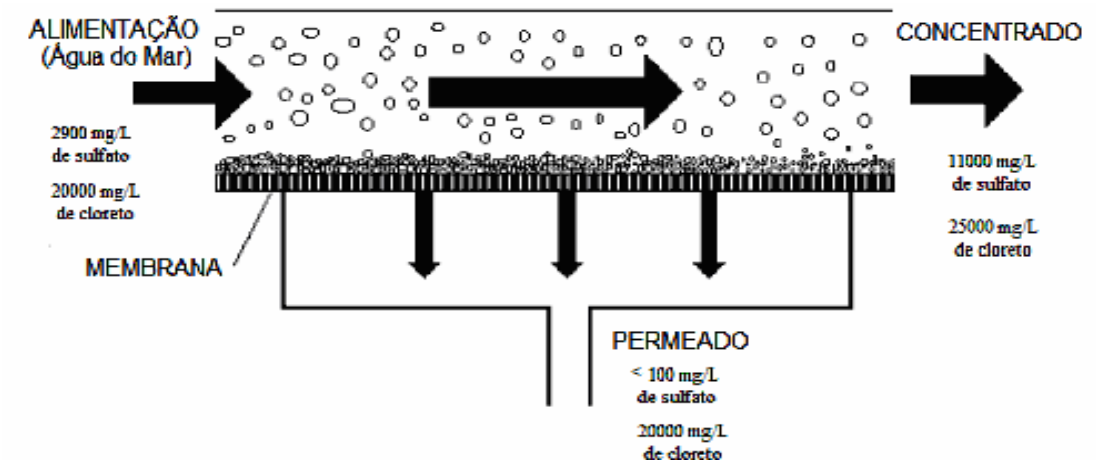



Figura 14: Esquema de dessulfatação da água do mar por nanofiltração.
(http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0384/09002f13803841aa.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

Além das fases de alimentação e permeado há também o concentrado, que é o rejeito da URS (fluido com alta concentração de sulfato e alto potencial de incrustação). Na figura 15 pode ser observado o sentido das correntes do processo de nanofiltração, através dos módulos.

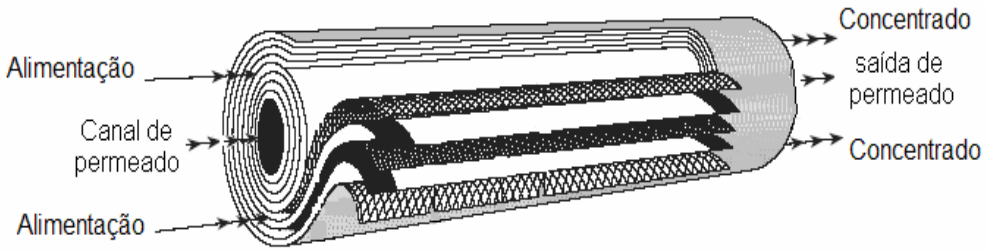



Figura 15: Fluxo de alimentação e correntes geradas no processo de nanofiltração.
(http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0524/09002f13805249ee.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

O processo de dessulfatação da água do mar, realizado nas plataformas *off-shore*, consiste nas etapas de filtração, desaeração e nanofiltração, podendo a desaeração ser antes ou depois da nanofiltração (*downstream* e *upstream*,

respectivamente). As figura 16 e 17 apresentam as duas possibilidades de processo da URS (Heatherly, 1994).

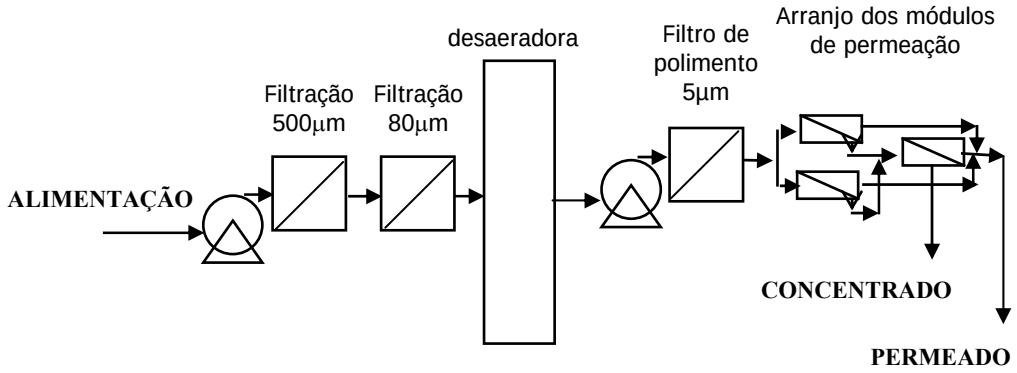



Figura 16: Unidade removedora de sulfato com desaeração à montante da nanofiltração (*downstream*).

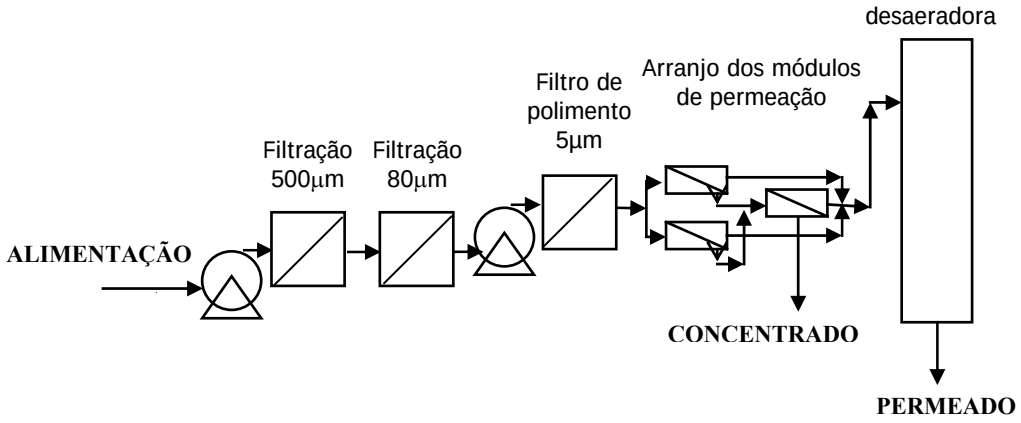



Figura 17: Unidade removedora de sulfato com desaeração à jusante da nanofiltração (*upstream*).

O processo *downstream* facilita a remoção de cloro livre, promove redução do *biofouling* através da diminuição da quantidade de bactérias aeróbicas e algas e pode diminuir o intervalo entre os ciclos de limpezas das membranas.

3.3.3.1 Etapas do processo de dessulfatação da água do mar

- Filtração: As primeiras filtrações realizadas são chamadas de filtração média. Nesta etapa o fluido passa por filtros de areia (granulação fina - de 0,35 a 0,50 mm) e de antracito (de 0,70 a 0,80 mm), com a finalidade de remoção das partículas coloidais e sólidos suspensos. Quanto ao tamanho dos filtros, o de areia deve ser de 0,50 m, e de 0,30 m para o de antracito. Existem dois sistemas de filtração média, a gravitacional e pressurizada. A gravitacional é realizada sem atuação de pressão (sistema utilizado nas plataformas *off-shore* brasileira) e a pressurizada utiliza pressão (de 1 a 4 bar) para aumentar a velocidade de filtração (Heatherly, 1994).

- Filtração por cartuchos: É uma técnica que deve ser sempre realizada antes de sistemas de osmose reversa e nanofiltração. Esse tipo de filtração é realizado por filtros com tamanho de poros de 5 μm. Os filtros em cartuchos são fabricados de *nylon* ou polipropileno e são acoplados a manômetro para verificação do diferencial de pressão. Através do diferencial de pressão são fornecidas informações quanto a necessidade de limpezas. Um aumento rápido no diferencial de pressão indica que pode estar ocorrendo problemas com o fluido ou com o processo de filtração (Heatherly, 1994).

- Desaeração: A desaeração remove todas as bolhas existentes no meio, pois estas podem ficar aprisionadas na superfície da membrana durante a nanofitração, reduzindo a eficiência do processo (Heatherly, 1994).

- Nanofiltração: Antes da nanofiltração se adiciona ao processo alguns produtos como forma de prevenção a possíveis problemas na URS. O hipoclorito de sódio é adicionado para eliminação de células maiores (algas e fungos); bissulfito de sódio ou amônio para evitar a oxidação e eliminação do cloro; inibidores de incrustação para minimizar a formação de precipitados de sulfatos; e biocidas previnem a multiplicação de microrganismos no interior das membranas da URS. Os módulos de permeação são acoplados de seis em seis formando uma unidade de separação, sendo estas unidades arranjadas, em geral, em dois estágios (figura 18).

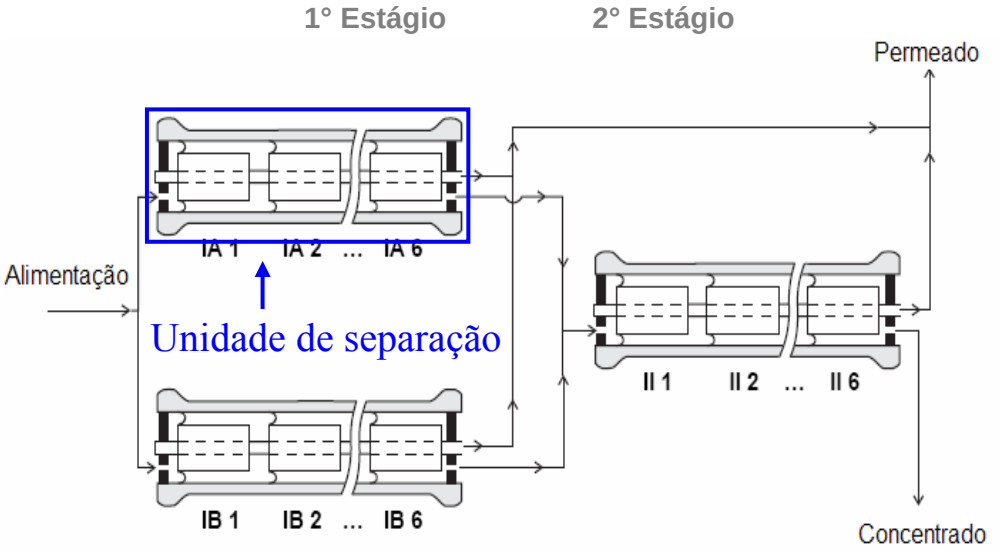



Figura 18: Arranjo típico de dois estágios para módulos de permeação em unidade removedora de sulfato de plataformas *off-shore*.

Para que os módulos sejam acoplados, para formação das unidades de separação, é necessária a utilização dos seguintes componentes:

– Interconector: utilizado para conectar o coletor de permeado de um módulo em outro.

– Vedação em forma de "U": forma um selo entre o módulo e o vaso de pressão. O desenho é tal que a pressão da água do mar força a aba do anel contra a parede do vaso, ocorrendo vedação que a direciona através do módulo e não ao seu redor.

– Vaso de pressão: fornece rigidez ao conjunto de membranas e mantém a forma do módulo sob os esforços durante a operação e também o protege no manuseio e instalação (montagem e desmontagem). É normalmente construído de PRFV (plástico reforçado com fibra de vidro). Alojam os módulos em até seis unidades por vaso (figura 19).

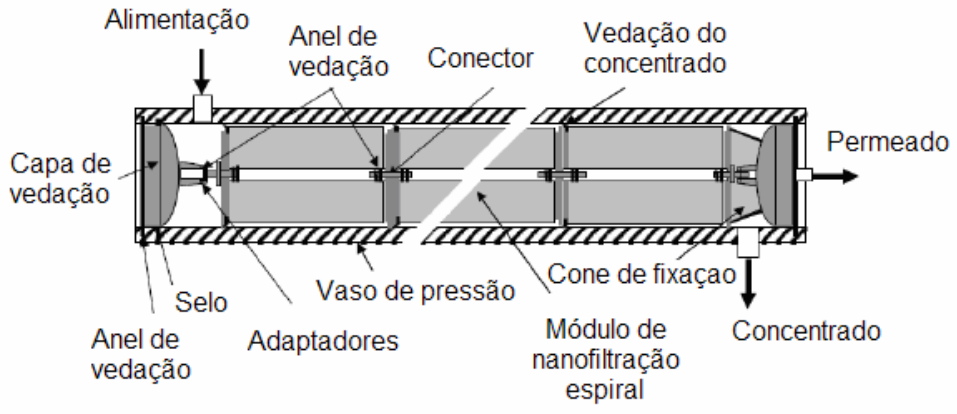



Figura 19: Vaso de pressão contendo sistema de três módulos (Habert, 2006).

– Montagem das membranas no vaso de pressão: devem ser montadas e removidas na mesma direção do fluxo do fluido de alimentação. Deve-se utilizar glicerina nas vedações para facilitar a introdução dos elementos nos vasos de pressão. (figura 20).

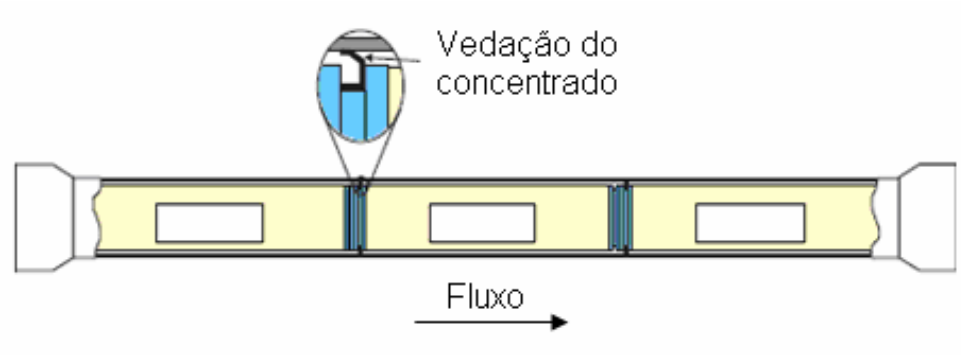



Figura 20: Vedação entre os módulos de permeação.
(http://www.avistatech.com/index_us.htm, acesso em Março de 2007).

O número de unidades de separação é específico para cada URS, porém no primeiro estágio do sistema de nanofiltração deve conter o dobro de unidades de separação em relação ao segundo, para que o arranjo possa ser nomeado de 2:1. Uma URS pode possuir, por exemplo, 72 unidades de separação no primeiro estágio e no segundo 36, cada uma contendo seis módulos de permeação.

As correntes geradas pelo processo de dessulfatação da água do mar (permeado e concentrado) apresentam propriedades termodinâmicas (pressão e temperatura) que dependem das condições de alimentação da URS. No caso em que a alimentação é realizada a temperatura ambiente (25°C), as condições podem ser definidas como na tabela 1.

Tabela 1: Condições termodinâmicas das diferentes correntes da unidade removedora de sulfato

| Correntes | Temperatura [°C] | Pressão [bar] |
|---|---|---|
| Alimentação | 25 | 18 |
| Permeado | 25 | 1 |
| Concentrado | 25 | 15 |

Fonte: Dados coletados de uma URS em operação em 2006

A pressão de alimentação é um parâmetro que varia em função da temperatura, como pode ser observado na figura 21, que reporta dados coletados em uma URS.

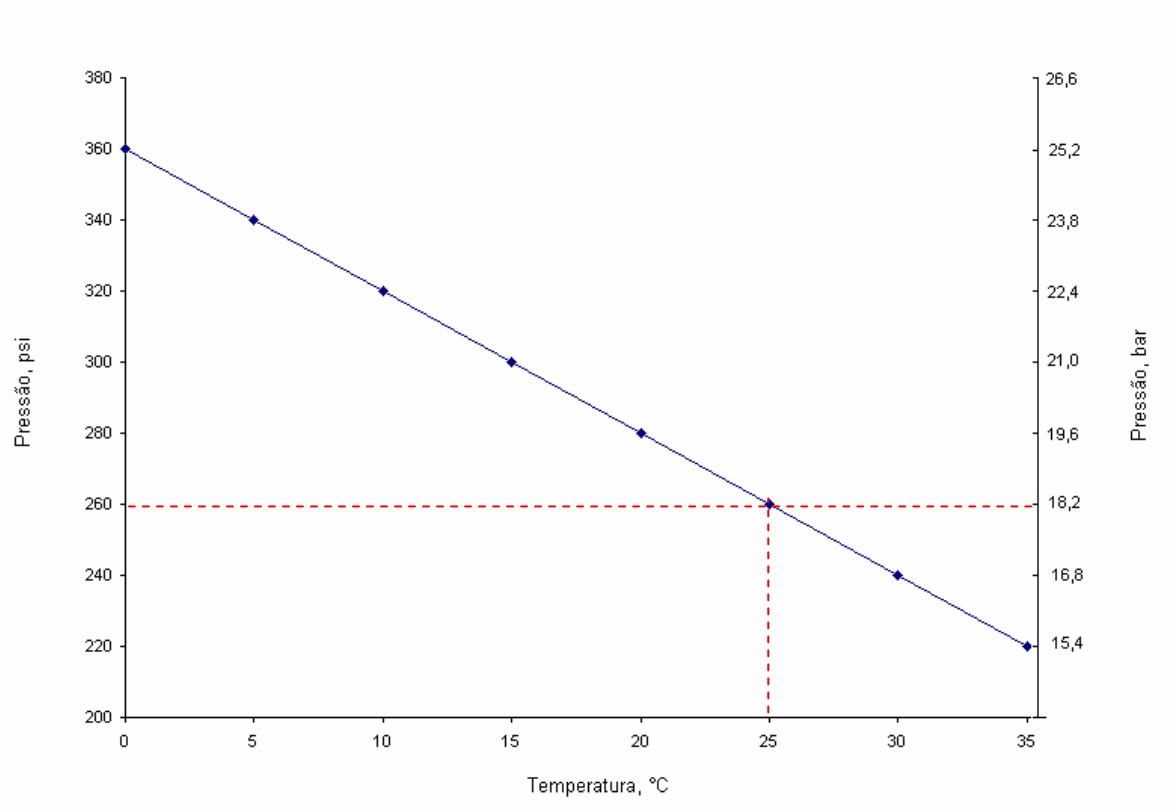
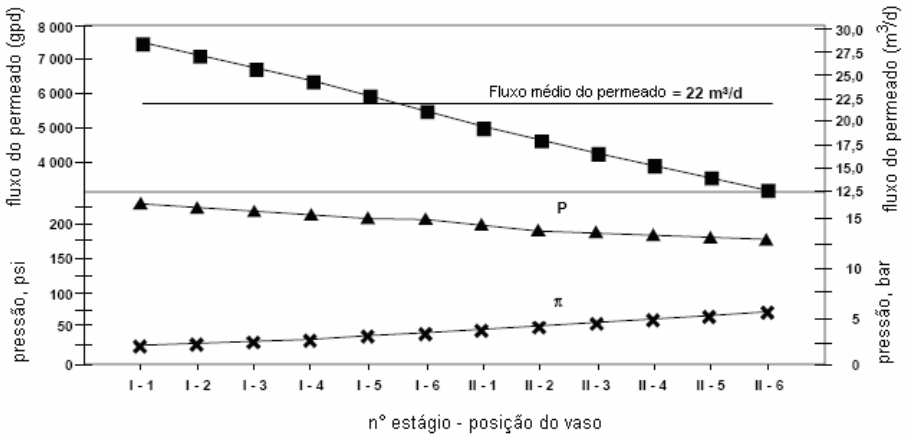



Figura 21: Variação da pressão de alimentação em função da temperatura.

À temperatura ideal de operação da URS está entre 20 e 25 °C. Na temperatura ambiente (25 °C) a pressão de alimentação na unidade em exemplo é de aproximadamente 18 bar (260 psi).

## 3.4 Polarização da concentração

Nos processos de separação por membrana, principalmente nos que utilizam a pressão como força motriz, caso da nanofiltração, ocorre queda da permeabilidade com o tempo. Esta queda pode ser provocada por mudanças na morfologia da membrana causada pela pressão aplicada, por polarização da concentração, por formação de incrustações por deposição (*fouling*) e/ou por precipitação (*scaling*) (Van de Lisdonk, 2001). A polarização da concentração é um fenômeno inerente a todo processo de separação por membranas. Toda vez que alguma solução for permeada por uma membrana seletiva em relação a um soluto, ocorrerá aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução (região de polarização). Desta forma, decorre um aumento da pressão osmótica (π) da solução nas proximidades da membrana, o que diminui a força motriz para a separação e, conseqüentemente, reduz o fluxo do permeado. A figura 22 exemplifica tal comportamento para um modelo de membrana (BW-30, fabricada pela Dow Chemical), utilizada em processos de desalinização da água salina por osmose reversa.




LEGENDA:

gpd (galões por dia) equivale , neste caso, a 0,0042 $m^3$ de permeado por dia.

Figura 22: Influência da polarização da concentração na pressão osmótica e no fluxo do permeado através de módulos de osmose reversa.

(http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0642/09002f138064284b.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

Na figura 22, observa-se que a pressão osmótica varia de forma crescente à medida que o fluxo permeia os vasos contendo os módulos de permeação, neste caso, doze vasos. Já a pressão do sistema se comporta de maneira decrescente, assim como o fluxo do permeado, justificado pela polarização da concentração na superfície das membranas.

O fenômeno de polarização da concentração pode ser ilustrado na figura 23, referente ao escoamento tangencial (Bader, 2006).

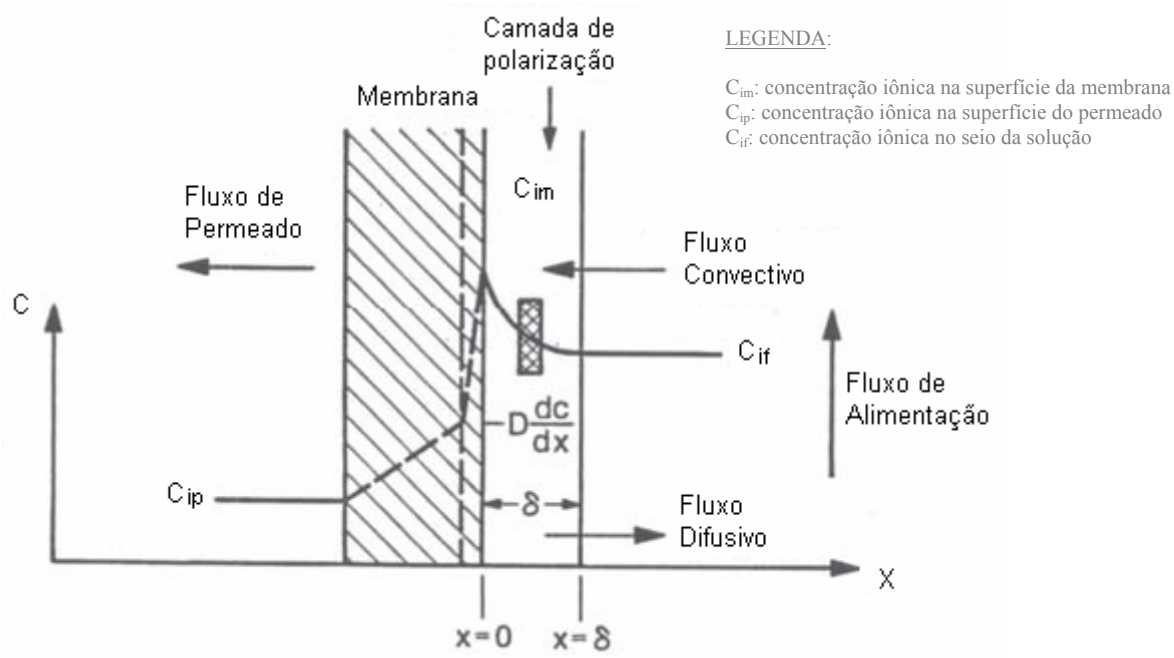



Figura 23: Fenômeno de polarização de concentração (Bader, 2006).

Nos processos que envolvem força motriz (tal como nanofiltração), o fluxo de permeado ($J_v$) pode ser definido pela lei de Darcy (equação 2), sendo este diretamente proporcional à diferença de pressão efetiva ($\Delta P - \Delta\pi$).

$$\mathbf{J_v = L_p\ (\Delta P - \Delta\pi)} \qquad \text{Equação 2}$$

onde $J_v$ é o fluxo que permeia a membrana ou de permeado [L/h. $m^2$], $L_p$ é a permeabilidade hidráulica [L/h.$m^2$.bar], $\Delta P$ é a diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana [bar] e $\Delta\pi$ é diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana [bar].

O fluxo de permeado é um parâmetro que varia segundo o fluido utilizado e tipo de membrana. A tabela 2 apresenta diferentes faixas de fluxos de permeado para diferentes membranas, tratando-se água salina, como a água do mar. (http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0642/09002f138064284b.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

Tabela 2: Fluxos de permeado para diferentes membranas.

| Membrana | Fluxo de permeado [$m^3$/s] | | Pressão máxima de operação [bar] |
|---|---|---|---|
| | mínimo | máximo | |
| NF-270 | 3,72E-05 | 6,39E-04 | 41 |
| NF-200 | 2,03E-05 | 3,50E-04 | 41 |
| NF-40 | N.D. | 1,13E-05 | 41 |
| NF-90 | 2,31E-05 | 4,50E-04 | 41 |
| TW30HP | 4,44E-06 | 1,39E-04 | 41 |
| BW30 | 3,33E-05 | 3,33E-05 | 41 |
| BW30LE | 8,89E-05 | 8,89E-05 | 41 |
| XLE | 1,44E-05 | 1,44E-05 | 41 |

N.D.: Não especificado

No fenômeno de polarização da concentração, um balanço de massa para o soluto pode ser expresso pela equação 3. Neste caso, o fluxo de permeado do soluto ($J_v.C_{ip}$) resulta da diferença entre o fluxo convectivo na direção da superfície da membrana ($J_v.C_i$) e o fluxo difusivo na direção do seio da solução, dado pela lei de Fick ($D_i\, dC_i/dx$).

$$\mathbf{J_v\, C_i \;-\; \frac{D_i\, dC_i}{dx} \;=\; J_v\; C_{ip}} \qquad \text{Equação 3}$$

onde $C_i$ é a concentração iônica, $C_{ip}$ é a concentração iônica do permeado, $D_i$ é o coeficiente de difusão do soluto na camada limite adjacente à membrana e x é a coordenada perpendicular à superfície da membrana.

A concentração iônica na superfície da membrana ($C_{im}$) é diferente da concentração iônica no seio da solução ($C_{if}$), podendo ser acelerado o processo de formação de incrustações nessa região. Com isso, é necessário que se calcule a concentração iônica na superfície da membrana, para que com tratamentos específicos (como por exemplo, aplicação de inibidores de incrustação) esse fenômeno não ocorra. Esse cálculo pode ser realizado mediante ao modelo osmótico empregado às membranas de nanofiltração.

O modelo osmótico assume que há uma fina camada de espessura ($\delta$), adjacente à superfície da membrana e com gradiente de concentração em relação à concentração de soluto no seio do fluido que escoa ao longo da membrana. Aumento no gradiente de concentração significa maior polarização de concentração.

O fluxo volumétrico da solução que é permeado pela membrana é definido por $J_v$. O aumento da concentração de soluto na região interfacial membrana/solução gera um gradiente de concentração que favorece a difusão no sentido do seio da solução (Habert, 2006).

A equação 3, referente ao balanço de massa, pode ser integrada, resultando na equação 4 que descreve o perfil de concentração na região de polarização da membrana.

$$\mathbf{J_v \cdot \delta / D_i = \ln (C_{im} - C_{ip}) / (C_{if} - C_{ip})} \qquad \text{Equação 4}$$

onde $C_{im}$ é a concentração iônica na superfície da membrana, $C_{ip}$ é a concentração iônica no permeado e $C_{if}$ é a concentração iônica no seio da solução, ou seja, do fluido de alimentação da URS.

A equação de perfil da região de polarização da membrana também pode ser expressa em função do coeficiente de transferência de massa ($K_i = D_i / \delta$), conforme apresentada na equação 5.

$$\mathbf{J_v / K_i = \ln (C_{im} - C_{ip}) / (C_{if} - C_{ip})} \qquad \text{Equação 5}$$

Essa equação permite estimar o valor da concentração próxima à superfície da membrana ($C_{im}$), ou seja, a extensão da polarização da concentração, sendo como fatores determinantes a espessura da camada de polarização ($\delta$), o coeficiente de difusão do soluto ($D_i$) e o fluxo volumétrico através da membrana ($J_v$).

## 3.5 Inibidores de incrustação

Os inibidores de incrustações são produtos químicos que interferem na formação de incrustações, podendo agir na precipitação, impedindo completamente ou reduzindo a extensão deste fenômeno.

A aplicação de inibidores é uma tecnologia alternativa para minimizar a formação das incrustações em muitos processos industriais. Na produção de petróleo, por exemplo, estes produtos podem ser aplicados de diversas formas no decorrer do processo ou conforme a necessidade e conveniência da localidade em que se deseja evitar as incrustações (Jordan, 2002).

No mercado atual existem diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, o que permite a aplicação destes para diferentes tipos de incrustação.

Dentre as classes químicas mais utilizadas na área da produção de petróleo têm-se os fosfonatos, ácidos policarboxilícos, derivados sulfônicos, metahexafosfato e poliacrílicos, além de poliacrilatos.

A tabela I (anexo) apresenta exemplos de classes químicas de inibidores de incrustação, com respectivas estruturas químicas, siglas e nomenclaturas científicas.

### 3.5.1 Fatores influentes na inibição

Alguns fatores podem influenciar na inibição da formação ou crescimento dos precipitados formadores das incrustações.

O pH é um fator determinante quanto às características ácido-base das moléculas (no caso de inibidores fosfino policarboxílico: $-COO^-$ ; fosfonatos: $-PO_3^{2-}$ ; e polivinil sulfonato: $-SO_3^-$ ), que interfere na interação eletrostática inicial na inibição (Rocha, 2002). A eficiência de inibição está associada à extensão de dissociação da molécula, sendo uma molécula mais dissociada à medida que o pH do meio aumenta. Para os inibidores a base de fosfonatos, entretanto, Austin, em 1975, identificou o grupo $-PO_3H^-$ como responsável pela coordenação com cátions na superfície ao examinar a cristalização de sulfato de cálcio (Austin, 1975). Van der Leeden *et alI*, em 1982, sugeriram que ligações de hidrogênio entre os grupos $-PO_3H^-$ e $-SO_4^{2-}$ na superfície do

cristal possam ocorrer, e isto favoreceria a interação inibidor-cristal. Inibidores com grupos derivados de ácido forte (ácido sulfônico $-SO_3H$) são indicados para situações de pH mais baixo, pois mesmo nesta condição estarão na forma dissociada ($-SO_3^-$) (Van der Leeden, 1982).

O tempo de reação e massa molecular são dois parâmetros que estão interligados quando se analisa o estágio em que se encontra o processo de precipitação. Durante a nucleação espera-se que a atuação de inibidores de menor massa molecular seja mais adequada e, na medida em que progride o crescimento dos cristais, a expectativa é de que inibidores de maior massa molecular consigam coibir de forma mais eficiente o avanço da incrustação (Rocha, 2002).

A inibição do crescimento dos precipitados formadores das incrustações varia em função das propriedades termodinâmicas. A resistência do inibidor de incrustação às severas condições de reservatório (elevadas temperatura e pressão), sem alteração de suas características de inibição, irá qualificá-lo com relação à estabilidade química esperada.

Algumas substâncias utilizadas em operações de estimulação de poço podem comprometer a eficiência dos inibidores. No trabalho realizado por Barthorpe, em 1993, relata que traços (em torno de 100 mg/mL) de ácidos cítrico, EDTA ou glucônico podem comprometer a eficiência do inibidor de incrustação, estando este numa concentração de 50 a 100 mg/L. Neste estudo, o autor concluiu que o inibidor que sofre menos influência deste efeito é o PVS (polivinilsulfônico) (Rocha, 2002).

Para que a escolha do inibidor seja eficiente, alguns fatores devem ser considerados tais como compatibilidade química com a matriz salina e com outros produtos (por exemplo, inibidores de corrosão), solubilidade na concentração em que o inibidor será aplicado, relação custo-benefício do tratamento e eficiência de inibição na formação do precipitado.

### 3.5.2 Aplicações

Em função do local em que se deseja prevenir as incrustações, haverá técnicas apropriadas para a aplicação do inibidor de incrustação. Algumas das técnicas de aplicação desses inibidores de incrustação são: injetado no *manifold* (equipamento de subsuperfície, responsável por receptar diversas linhas de poços), ou por tratamento de *squeeze*. O processo de inibição de incrustações por tratamento de *squeeze* consiste na injeção de fluido aquoso a base de inibidor de incrustação no poço. Este fluido será sorvido na superfície dos poros da rocha e, por ser hidrofílico, será dessorvido à medida que a água seja produzida nos poços, evitando a formação de incrustações (Daher, 2003).

Um tratamento de *squeeze* típico constitui-se das seguintes etapas:

– Adição de desemulsificante ou tensoativo, para evitar formação de emulsão;

– Pré-adição de inibidor diluído para induzir a solução inicial pela formação e, em alguns casos, resfriar a região próxima ao poço;

– Adição de inibidor de incrustação, normalmente numa faixa de concentração entre 2,5 a 20 %;

– Adição de água do mar para deslocar o tratamento com inibidor na extensão desejada para o interior do poço;

– Fechamento do poço por 6 a 24 horas, para adsorção ou precipitação do inibidor na formação;

– Retorno da produção do poço.

Na inibição por *squeeze*, o inibidor a ser aplicado deve ser estável nas condições do reservatório, ser efetivo na inibição das incrustações em baixas concentrações, dentro do potencial de precipitação previsto nas condições do poço, ser retido pela formação em quantidade suficiente para permitir um razoável tempo de vida do tratamento, ter um retorno na água produzida em concentrações que sejam efetivas na inibição de incrustação e por fim, ser quantificado em água produzida na concentração efetiva de inibição.

### 3.5.3 Mecanismo de atuação dos inibidores de incrustação

O mecanismo de atuação dos inibidores quanto à inibição na formação das incrustações é determinado pela natureza química e também pelas propriedades da solução a ser tratada que podem estar relacionados à nucleação e ao crescimento de cristais.

A inibição das incrustações deve ocorrer durante o crescimento dos cristais consistindo na adsorção idealmente irreversível do inibidor sobre uma superfície ativa do cristal de precipitado. A interação eletrostática, força de ligação e configuração serão aspectos fundamentais neste processo.

Em um estudo realizado em 1988, Van der Leeden e Van Rosmalen, relataram que os grupos funcionais aniônicos dos inibidores são responsáveis pela aproximação inicial à superfície do cristal, e a presença de vários grupos proporciona uma alta densidade de carga negativa, que resulta numa forte interação elétrica com a superfície (Van der Leeden, 1988). Grupos funcionais adicionais com capacidade de formar complexos com cátions do cristal complementam a ação do inibidor (Tomson, 2002).

Caso o cristal já tenha se formado, o inibidor ainda poderá atuar na extensão da incrustação através dos efeitos de distorção e dispersão do cristal, ordenadamente ou desordenadamente (figura 24).

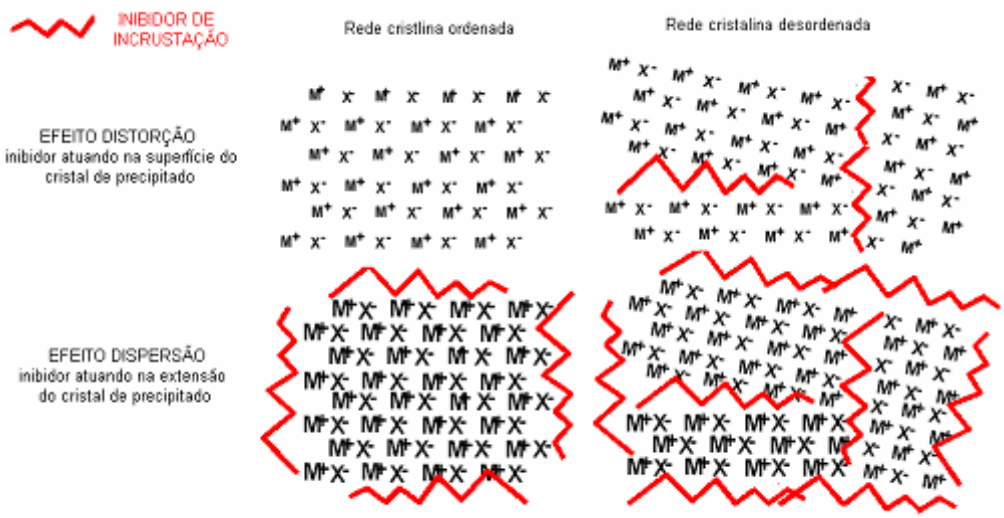



Figura 24: Atuação do inibidor de incrustação por distorção e dispersão (Rocha, 2002).

As micrografias apresentadas na figura 25 mostram o processo de precipitação de sulfato de bário na ausência e presença de inibidor de incrustação. Estas micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol 840A (Rocha, 2002).

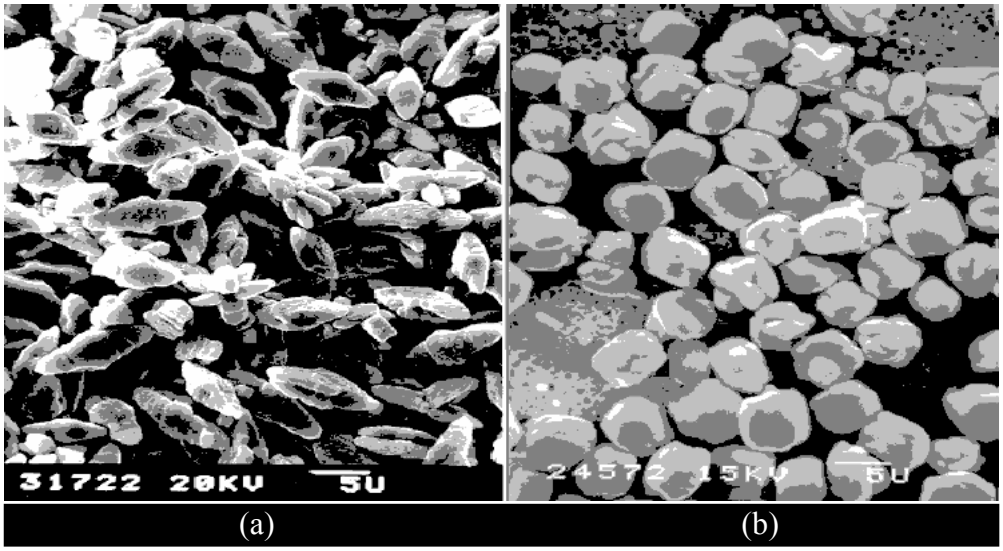



Figura 25: Formação de incrustações de sulfato de bário na ausência (a) e presença (b) de inibidor (Rocha, 2002).

Na primeira micrografia observa-se um crescimento desordenado de cristais com quinas e arestas, que favorecerão a interação com vários átomos e a atração, por conseqüência, serão mais fortes. Na segunda, a adsorção de moléculas do inibidor sobre a superfície altera o potencial da dupla camada elétrica e a morfologia, conferindo um formato nodular mais organizado e diminuindo a tendência de aglomeração (Rocha, 2002).

### 3.5.4 Incrustações nas membranas da unidade removedora de sulfato

A formação de incrustações é um dos maiores problemas encontrados nos processos de dessulfatação da água do mar por nanofiltração. Muitos estudos tem sido realizados com objetivo de reduzir esse efeito, tanto do ponto de vista de condição de operação, como na busca de novos materiais utilizados na confecção das membranas, que tenham menor tendência a formação de incrustação (http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0642/09002f138064284b.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

O risco de ocorrência de incrustações, nos módulos de permeação, aumenta uma vez que o fluxo de alimentação, no processo de nanofiltração na URS, ocorre tangencialmente a superfície da membrana.

Em processos de separação por membranas pode-se realizar a filtração de duas formas: filtração frontal (convencional), e filtração com escoamento tangencial, possuindo características de operação bastante diferenciadas.

Quando se trata de um solvente puro, o fluxo de permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo (figura 26), desconsiderando a etapa de compactação mecânica da membrana, para os dois modos de operação.

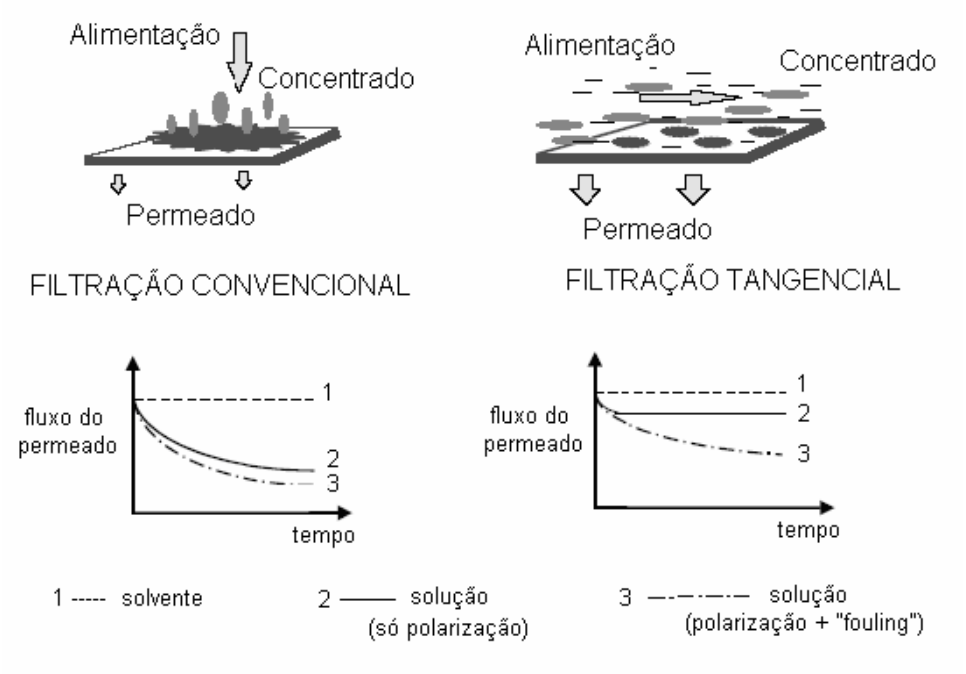



Figura 26: Comparação da filtração tangencial com a filtração convencional (Habert, 2006).

Quando se processa uma solução ou uma suspensão no modo filtração frontal, o liquido é pressionado sobre a membrana, permeando o diluente através da membrana que retém o soluto que se acumula na interface membrana/solução (polarização de concentração) com o tempo (Habert, 2006).

Na filtração tangencial, a solução ou suspensão escoa paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Neste caso, o aumento na concentração do material retido (seja suspenso, seja dissolvido) na superfície da membrana é reduzido, tornando possível uma operação do sistema em condições de regime estabelecido de transferência de massa.

As incrustações mais comumente formadas nas membranas utilizadas no processo de dessulfatação da água do mar são de sulfato de cálcio (anidro ou hidratado). A figura 27 ilustra uma micrografia de resíduo obtido, onde foi observado predominância de sulfato de cálcio com traços de sulfato de magnésio.

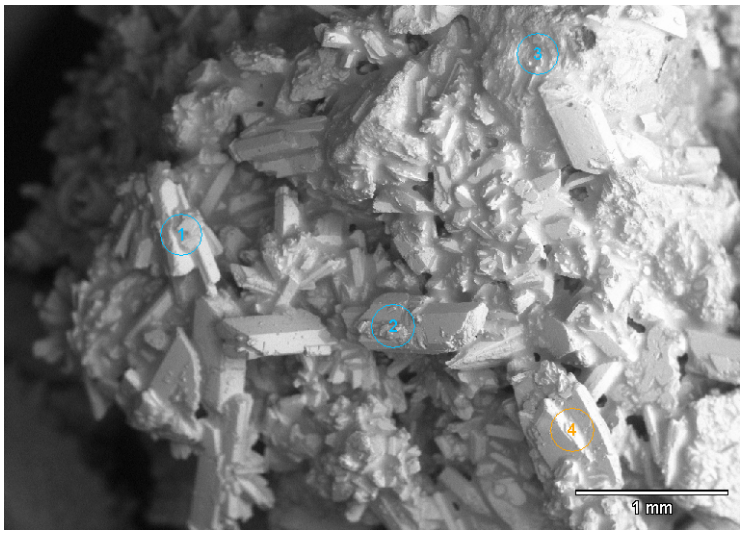



Figura 27: Micrografia de precipitado coletado no módulo de permeação.

A formação de precipitados de sulfato de cálcio ocorre pela pré-concentração dos íons cálcio e sulfato na superfície das membranas formadoras da URS, causados pelo efeito de polarização.

### 3.5.5 Aplicações de inibidores de incrustação em unidade removedora de sulfato

A aplicação de inibidores de incrustação nas URS é realizada com a finalidade de retardar a precipitação que pode ocorrer no interior dos módulos de permeação (sulfato de cálcio).

Os inibidores de incrustação, por possuírem numerosos grupos carregados negativamente, agem de tal forma que as partículas presentes no meio se mantêm repelidas e dispersas. Com isso a precipitação e, conseqüentemente, o crescimento dos cristais são inibidos.

Geralmente, os inibidores mais usados nas URS são o metahexafosfato, os organofosfonatos (mais estáveis que o metahexafosfato e muito eficientes para alumínio e ferro) e os poliacrilatos (eficientes na redução da precipitação de sílica) (Habert, 2006).

A quantidade de inibidor a ser dosada deve ser suficiente para ser adsorvida pela superfície dos precipitados, prevenindo a nucleação e o crescimento das incrustações. A dosagem do inibidor de incrustação é uma etapa de muita importância nos sistemas de nanofiltração, sendo realizada entre as etapas de desaeração e nanofiltração. Quando se trata de inibidores à base de metahexafosfato deve-se atentar a ocorrência de hidrólise, pois este fenômeno não reduz somente a eficiência de inibição da incrustação, como também aumenta o risco de formação de incrustações de fosfato de cálcio no meio. Por esse motivo, o uso do metahexafosfato, dentre as três classes mais usadas em sistemas de nanofiltração, é menos recomendado (http://www.avistatech.com/index_us.htm, acesso em Março de 2007).

Os organofosfonatos são mais eficientes e também mais estáveis que o metahexafosfato, agindo como floculantes para alumínio e ferro insolúveis, os mantendo em solução.

Os poliacrilatos (alto peso molecular) são geralmente utilizados para reduzir a formação de incrustações através do mecanismo de dispersão. (http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0642/09002f138064284b.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

## 4.1 Amostragem e caracterização das águas das correntes envolvidas na unidade removedora de sulfato

As correntes envolvidas em uma URS são chamadas de alimentação (com cerca de 2900 mg/L de $SO_4^{2-}$), de permeado (com concentração de sulfato reduzida em até 98 %) e de concentrado (rejeito da URS, com aproximadamente 11000 mg/L de $SO_4^{2-}$).

Uma amostra representativa da água de cada corrente de uma URS, em operação num campo brasileiro, foi coletada (da alimentação, no mar e permeado e concentrado na saída do segundo estágio). Este fato se justifica pelo monitoramento constante que é realizado nas correntes da URS com a finalidade de manter a representatividade das águas. Tais amostras foram caracterizadas com auxílio das seguintes técnicas analíticas:

- Cromatografia de íons: para determinação de sulfato, brometo, acetato e formiato com uso de cromatógrafo de íons (Dionex) equipado com pré-coluna RFIC™ Ion Pac® AG19 4X50 mm *Guard,* coluna RFIC™ Ion Pac® AS19 4X250 mm *Analytical* , supressora ASRS® Ultra II 4 mm e detector de condutividade;

- Espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES): para determinação de sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário e estrôncio e ferro. Para aplicação desta técnica foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer-Sciex), modelo *Optima* 3300 DV;

- Potenciometria: para determinação de alcalinidade total (potenciômetro Orion EA 940 / 960 e eletrodo de pH Orion Mod.91-57), pH (medidor eletrônico de pH 744 *pHMeter* e eletrodo de vidro para medir pH Pt 1000/B/2/3 M KCl, todos fabricados pela Methrom) e cloreto (potenciômetro automático Titrando 808, agitador magnético *Stirrer* 801 e eletrodo de Ag/AgCl, todos da Methrom).

## 4.2 Estimativa da concentração da água localizada na superfície da membrana

A corrente de concentrado é considerada uma condição muito crítica (quanto à formação de sulfato de cálcio), porém não a mais próxima da realidade da superfície da membrana presentes nos módulos de permeação da URS. A água localizada na superfície da membrana da URS apresenta concentração de seus íons (principalmente os divalentes como sulfato e cálcio) superior à composição da água da corrente do concentrado, sendo então uma situação ainda mais crítica que a corrente de concentrado à formação de sulfato de cálcio. Com a finalidade de se chegar mais próximo da realidade de superfície das membranas da URS, se estimou a composição química da água localizada nesta. Para tal estimativa (conforme mencionado na revisão bibliográfica deste estudo) alguns parâmetros preliminares foram considerados tais como:

- Fluxo volumétrico ($J_v$): o valor considerado foi definido como 9,72 . $10^{-6}$ m/s, sendo este definido pelo estudo realizado em 1999, por Sangho Lee, na qual foi analisado o mecanismo de formação de incrustações de sulfato de cálcio em diferentes modelos de módulos de permeação, incluindo o espiral;

- Coeficientes de difusão ($D_i$): são específicos para cada íon. A tabela 3 apresenta uma relação dos coeficientes de difusão para os principais íons presentes na água do mar.

Tabela 3: Coeficientes de difusão dos principais íons da água do mar (Lide, 2003).

| Constituintes [mg/L] | Coeficiente de difusão [$m^2/s$] |
|---|---|
| sódio ($Na^+$) | $1,33.10^{-9}$ |
| potássio ($K^+$) | $1,96.10^{-9}$ |
| magnésio ($Mg^{2+}$) | $7,06.10^{-10}$ |
| cálcio ($Ca^{2+}$) | $7,92.10^{-10}$ |
| estrôncio ($Sr^{2+}$) | $7,91.10^{-10}$ |
| cloreto ($Cl^-$) | $2,03.10^{-9}$ |
| bicarbonato ($HCO_3^-$) | $1,19.10^{-9}$ |
| sulfato ($SO_4^{2-}$) | $1,07.10^{-9}$ |

– Espessura da camada de polarização (δ): para determinação da espessura da camada de polarização foram considerados dados de um estudo realizado em 2006, por M.S.H. Bader, além dos demais parâmetros anteriormente definidos (fluxo volumétrico e coeficiente de difusão). No estudo de Bader não foi especificada a espessura da camada de polarização da membrana, mas, a partir da composição química das águas das correntes da URS em questão (Statfjord), pôde-se calcular este valor através da equação 6 (semelhante à equação 4).

$$\delta = [\ln (C_{im} - C_{ip}) / (C_{if} - C_{ip})] \cdot D_i / J_v \qquad \text{Equação 6}$$

onde $C_{im}$ é a concentração iônica na superfície da membrana, $C_{ip}$ é a concentração iônica no permeado, $C_{if}$ é a concentração iônica no fluido de alimentação, $D_i$ é o coeficiente de difusão, $J_v$ é o fluxo volumétrico através da membrana e δ é a espessura da camada de polarização da membrana.

A composição química das águas das correntes da URS de Statfjord se encontra descrita na tabela 4.

Tabela 4: Composição química das águas das diferentes correntes da unidade removedora de sulfato de Statfjord (Bader, 2006).

| Constituintes [mg/L] | Aimentação | Permeado | Concentrado | Superfície |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{if}$ | $C_{ip}$ | $C_{ic}$ | $C_{im}$ |
| sódio ($Na^+$) | 9400 | 8700 | 12000 | 15272 |
| potássio ($K^+$) | 358 | 330 | 428 | 577 |
| magnésio ($Mg^{2+}$) | 1080 | 467 | 2850 | 3779 |
| cálcio ($Ca^{2+}$) | 328 | 202 | 701 | 840 |
| estrôncio ($Sr^{2+}$) | 6 | 3 | 14 | 17 |
| cloreto ($Cl^-$) | 16900 | 15700 | 21600 | 29176 |
| bicarbonato ($HCO_3^-$) | 122 | 77 | 277 | 357 |
| sulfato ($SO_4^{2-}$) | 2460 | 60 | 9660 | 17465 |

O valor da espessura da camada de polarização foi então definido como sendo igual a $2{,}59.10^{-4}$ m.

Com os valores definido de fluxo volumétrico através da membrana ($J_v$), coeficiente de difusão ($D_i$) e espessura da camada de polarização das membranas ($\delta$), seguindo o mesmo raciocínio da equação 6, foi possível determinar a composição química da água da corrente localizada na superfície da membrana referente à URS localizada em campo brasileiro (onde foram amostradas as águas para aplicação neste estudo).

## 4.3 Simulação termodinâmica

O *software* Multiscale (Kaasa, 1998) é um modelo matemático que objetiva prever o potencial de formação de incrustações em condições termodinâmicas pré-definidas. Esta modelagem termodinâmica reporta seus resultados em termos de índice de saturação (IS) e massa de precipitado que pode ser formada ($M_{ptdo}$) (Kaasa, 1998).

O índice de saturação é um parâmetro que mostra o grau de saturação de um sistema aquoso em relação aos componentes químicos, correlacionando atividade dos íons em questão e produto de solubilidade (equação 7). Tal parâmetro varia em função das condições termodinâmicas (pressão e temperatura), da força iônica do meio e das atividades dos íons precipitantes.

$$\mathbf{I.S.} = \mathbf{a_A} \cdot \mathbf{a_C} / \mathbf{Kps_{AC}} \qquad \text{Equação 7}$$

onde $a_A$ é a atividade do ânion A, $a_C$ é a atividade do cátion C e $Kps_{AC}$ é o produto de solubilidade do composto AC.

Neste estudo, as simulações foram realizadas no Multiscale para prever o potencial de incrustações considerando a composição química das águas das diferentes correntes da URS (alimentação, permeado e concentrado) e da estimada para a superfície da membrana. Variadas pressões e temperaturas foram consideradas visando simular as condições típicas do processo de dessulfatação, além das pressão e temperatura máximas de operação que as membranas da URS suportam. A tabela 5 mostra as condições avaliadas.

Tabela 5: Condições termodinâmicas típicas utilizadas nas diferentes simulações.

| Simulações | Temperatura [°C] | Pressão [bar] |
|---|---|---|
| Corrente de alimentação | 25 | 18 |
| Corrente de permeado | 25 | 1 |
| Corrente de concentrado | 25 | 15 |
| Superfície das membranas no processo da URS | 25 | 18 |
| Condições máximas de operação das membranas | 45 | 41 |

## 4.4 Avaliação da cinética de precipitação

O objetivo deste ensaio é verificar a formação de determinado precipitado em um meio reacional, em função do tempo.

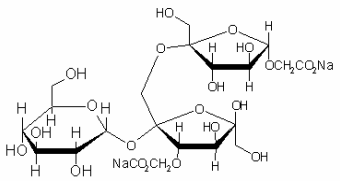
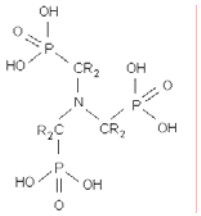
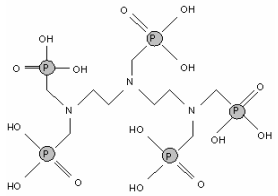
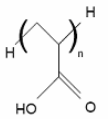
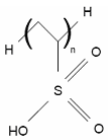
Nos ensaios realizados para este estudo o meio avaliado foi a água estimada para a superfície da membrana; a temperatura foi de 45 °C; e o tempo reacional de até 24 horas. A temperatura foi definida como 45 °C (temperatura máxima em que as membranas operam sem que haja degradação destas), pois a 25 °C (temperatura em que o processo é realizado na URS) a precipitação de sulfato de cálcio ocorre mais lentamente, sendo considerada uma situação menos crítica que a 45 °C para precipitação de sulfato de cálcio (Alves, 2006). Alíquotas foram coletadas, de tempo em tempo (1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas), a partir do momento em que a solução estudada atingir a temperatura pré-definida. Com isso a concentração do cátion precipitante (neste caso, cálcio) foi determinada, através da técnica analítica de espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado, para que a concentração de precipitado formado (sulfato de cálcio) fosse calculada.

As alíquotas foram retiradas com auxílio de seringa descartável, sendo posteriormente filtradas em filtro de 0,45 μm. O filtro a ser utilizado na filtração deve ser rinçado com solução de inibidor de incrustação (aproximadamente 1 mg/L) para que não haja precipitação no filtro, uma vez que, por este possuir grande área superficial, pode favorecer a nucleação dos cristais. Para filtração das alíquotas coletadas nos experimentos deste estudo foi utilizado unidade filtrante estéril descartável chamada Millex.

## 4.5 Classes químicas de inibidores de incrustação estudadas

Cinco classes foram selecionadas (tabela 6) para serem avaliadas neste estudo seguindo três critérios: dados da literatura (as mais utilizadas em processo de separação por membranas); por serem produtos aplicados atualmente nas unidades removedoras de sulfato; e como forma de estudo, ou seja, verificar determinada classe atuante em outras áreas podem também atuar na área de membranas (Habert, 2006; http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_005b/09002f138005bec9.pdf e http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0642/09002f138064284b.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

Tabela 6: Classes químicas de inibidores de incrustação a serem avaliados.

| Classe química * | Matéria ativa [%] | Estrutura química |
|---|---|---|
| Inulina metoxicarboxilada | 15-20 |  |
| Ácido aminotrialquilfosfônico | 16 |  |
| Pentafosfonato (Organofosfonato) | 45-49 |  |
| Poliacrilato | 25 |  |
| Polivinilsulfonato (Polisulfonato) | 50 |  |

* Terminologia segundo área de incrustação na produção petrolífera.

A dosagem de inibidor de incrustação, como forma de prevenção à formação de precipitados de sulfato de cálcio nas membranas constituintes da URS, é geralmente estabelecida pelo fabricante ou pelo responsável pelo processo. Como cada produto possui diferenciado percentual de matéria ativa, conforme observado na tabela 6, por isso, é mais coerente que os produtos sejam avaliados em relação à matéria ativa e não à concentração do produto. Este índice representa a concentração do principal componente existente na formulação do produto a ser avaliado.

### 4.5.1 Compatibilidade entre os inibidores e o meio aplicado

A elevada concentração de cálcio presente na água estimada para a superfície das membranas poderá propiciar a formação de precipitados, como por exemplo, fosfonato de cálcio (aplicação de inibidor a base de fosfonato), quando em presença das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação. A formação desses precipitados ou apenas turvação são considerados como incompatibilidade.

Nos ensaios para verificação da compatibilidade entre a água da superfície e as classes de inibidores de incrustação, diferentes concentrações de inibidores foram consideradas, ou seja, 50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L de produto. As concentrações foram definidas por serem consideradas altas, pois, se não houver incompatibilidade em altas concentrações, em baixas também não haverá.

Os ensaios de compatibilidade foram conduzidos simulando tanto a condição de operação da URS (25 °C) quanto a condição máxima de operação das membranas (45 °C) e se observou visualmente o ensaio em diferentes tempos de reação (imediatamente à adição do inibidor e após 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas). O limite máximo de 24 horas foi estabelecido considerando uma possível parada na unidade removedora de sulfato, fazendo com que este fluido (em presença do inibidor) permaneça no interior das membranas.

### 4.5.2 Eficiência de inibição

A eficiência de inibição das classes químicas dos inibidores de incrustação pode ser avaliada de duas formas:

- Ensaio de eficiência dinâmica de inibição em capilar: são considerados alguns parâmetros como pressão, temperatura e fluxo contínuo através de um capilar (o que justifica ser um sistema dinâmico).

- Ensaio de eficiência estática de inibição: considera-se apenas a temperatura pela qual o ensaio será realizado permanecendo em repouso durante todo o tempo reacional (sistema estático).

#### 4.5.2.1 Eficiência dinâmica de inibição em capilar

O objetivo deste ensaio foi avaliar o grau de saturação de um determinado fluido sobre pressão e temperatura pré-definidas (Graham, 1998), neste caso da água estimada à superfície da membrana.

Neste caso, a água estimada foi subdividida em duas novas águas: uma contendo o cátion precipitante (cálcio) e a outra contendo o ânion precipitante (sulfato), de modo que quando misturadas numa mesma proporção, geram a água localizada na região de polarização (superfície). Essas águas são percoladas por capilares distintos que, num determinado momento, se misturam (mesma proporção), gerando a água da superfície da membrana.

A figura 28 apresenta o equipamento (Dynamic Tube Block Module) onde se realiza tal ensaio. Este equipamento se encontra instalado no Laboratório de Tecnologia de Incrustação, localizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (Centro de Pesquisa da Petrobras).

Figura 28: Equipamento utilizado nos ensaios de eficiência dinâmica de inibição em capilar.

Para realização do ensaio de eficiência dinâmica de inibição em capilar foi considerado para definição da temperatura a situação mais crítica para precipitação de sulfato de cálcio, ou seja, a temperatura máxima de operação da membrana (45 °C); e para a pressão, considerou-se a mesma aplicada na alimentação da unidade removedora de sulfato (aproximadamente 18 bar).

A figura 29 apresenta um esquema simplificado do funcionamento do ensaio de eficiência dinâmica de inibição em capilar.

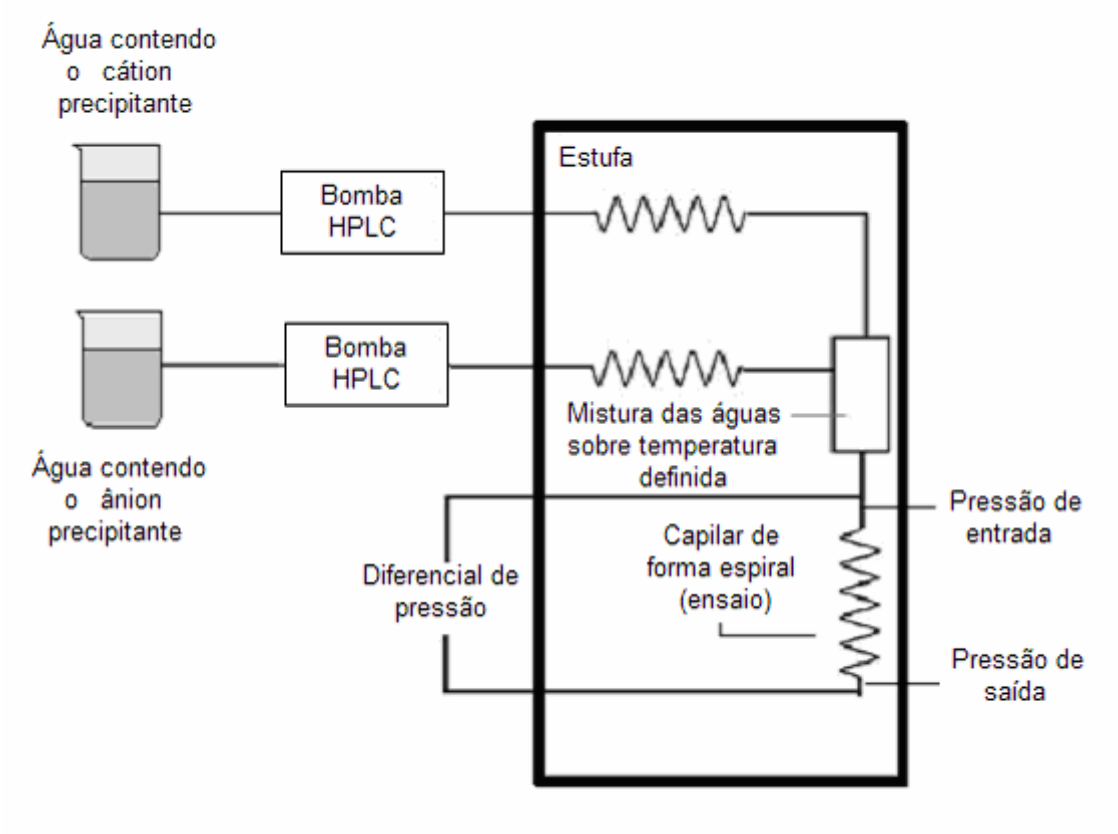



Figura 29: Esquema do teste de eficiência dinâmica de inibição em capilar (Dyer, 2002).

Conforme o esquema da figura 29, as águas (uma contendo cálcio e outra contendo sulfato) são bombeadas, separadamente, por meio de bombas de alta pressão (figura 30) para o interior de dois capilares (cada água direcionada a um capilar) localizados dentro da estufa para que sejam submetidas à temperatura dos ensaios. Os inibidores de incrustação são adicionados na água contendo sulfato. A figura 31 apresenta o sistema de capilares que compõem o equipamento responsável pelo teste de eficiência dinâmica de inibição.

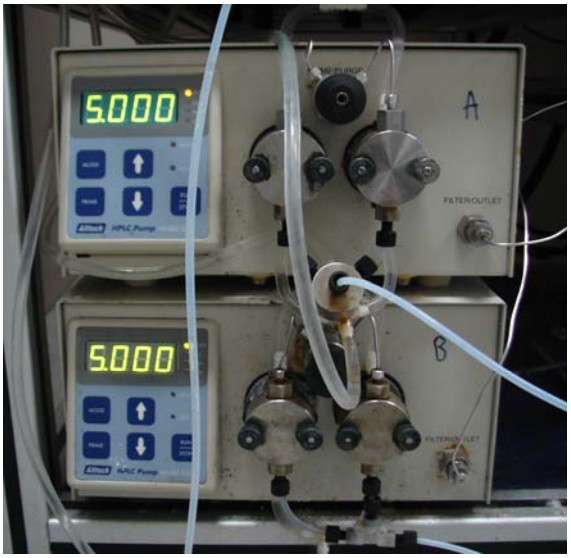



Figura 30: Bombas HPLC, utilizadas para bombear as águas ao sistema de capilar.

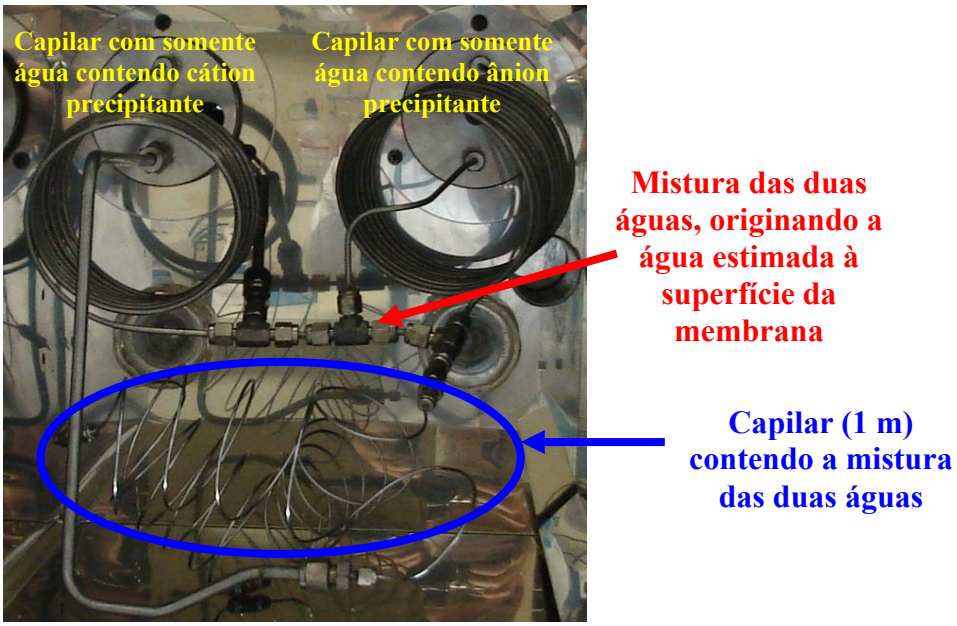



Figura 31: Sistema de capilares necessário para avaliação da eficiência dinâmica de inibição.

Após atingirem a temperatura desejada (45 °C), as águas são misturadas, numa mesma proporção (uma vez que as bombas são programadas sobre a mesma vazão – 5 mL/min), e então, direcionada para um capilar único em forma de espiral com 1 m de comprimento e 0,3 mm de diâmetro interno, onde ocorre o ensaio em questão.

Durante todo o ensaio a pressão de entrada e de saída da mistura das águas são aferidas, obtendo-se um diferencial de pressão. O diferencial de pressão aumenta à medida que os precipitados se formam no interior do capilar, impedindo a passagem da água.

Ensaio em branco foi realizado (em triplicata) primeiramente e em seguida com as cinco classes químicas de inibidor de incrustação separadamente, numa concentração de 5 mg/L de produto, para que pudesse ser verificado a saturação desse sistema nas condições do processo de remoção de sulfato. Os ensaios utilizando as classes químicas de inibidores de incrustação foram realizados somente uma vez, pois nos ensaios em branco foi observado repetibilidade dos resultados.

#### 4.5.2.2 Eficiência estática de inibição

O objetivo deste ensaio é determinar a eficiência de inibição de produtos quanto à precipitação de sais de sulfato (Jordam, 1996), neste caso de $CaSO_4$.

Para efeito de comparação da eficiência em relação à inibição de incrustações de sulfato, entre as diferentes classes de inibidores, foi necessário normalizar as concentrações das mesmas. Tal normalização é possível se a concentração for considerada em função do teor de matéria ativa. Inicialmente, são preparadas as "soluções estoque", a partir de diluição (massa:massa) de cada classe química de inibidor de incrustação em água, levando em consideração os diferentes teores de matéria ativa. A tabela 7 apresenta as respectivas massas de cada inibidor, necessária para normalização das concentrações. Desta forma para o ensaio de eficiência estática de inibição foi padronizado a adição de 1 mL da "solução estoque" em volume final de 100 mL de ensaio, minimizando a incerteza de retirada de alíquota diferenciada para cada inibidor.

Tabela 7: Preparo das “soluções estoque” para ensaio de eficiência estática de inibição.

| Classes de inibidores | Massa de produto [g] | | | | Massa final [g] |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 mg/L MA | 2,5 mg/L MA | 5 mg/L MA | 10 mg/L MA | |
| Inulina metoxicarboxilada | 0,0286 | 0,0714 | 0,1429 | 0,2857 | 50,0000 |
| Ácido aminotrialquilfosfônico | 0,0313 | 0,0781 | 0,1563 | 0,3125 | 50,0000 |
| Pentafosfonatos | 0,0106 | 0,0266 | 0,0532 | 0,1064 | 50,0000 |
| Poliacrilatos | 0,0200 | 0,0500 | 0,1000 | 0,2000 | 50,0000 |
| Polisulfonato | 0,0100 | 0,0250 | 0,0500 | 0,1000 | 50,0000 |

MA: matéria ativa.

Nos ensaios de eficiência estática realizados neste estudo foram consideradas diferentes concentrações em relação ao produto (5 mg/L) e ao teor de matéria ativa (1, 2,5, 5 e 10 mg/L), específico para cada produto. Todos os ensaios realizados foram executados na temperatura de 45 °C (temperatura máxima de operação da membrana). Comparando a temperatura do ensaio com a temperatura de operação da URS (25 °C), acredita-se que como a precipitação de sulfato de cálcio é favorecida com o aumento da temperatura, os inibidores de incrustação serão mais eficientes a 25 °C do que a 45 °C, uma vez que a precipitação ocorrerá em menor concentração (Alves, 2006).

As águas utilizadas para os ensaios de eficiência estática foram as mesmas dos ensaios de eficiência dinâmica. A figura 32 apresenta um esquema simplificado de como o teste de eficiência estática foi realizado em laboratório.

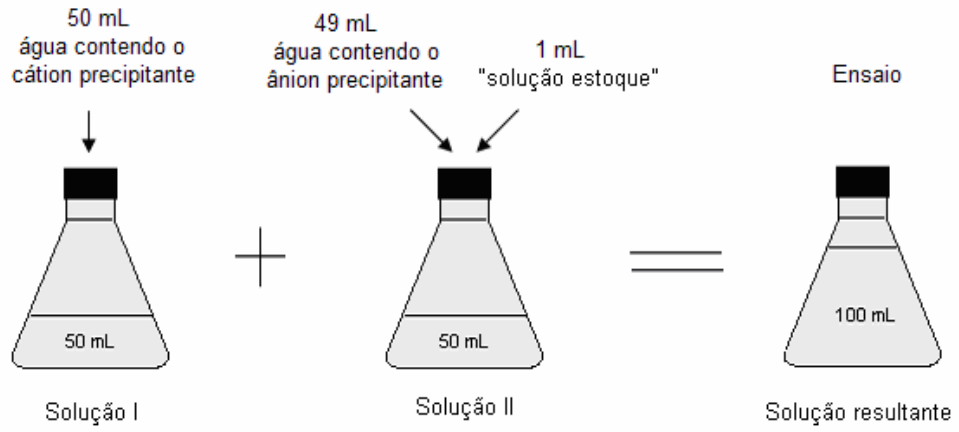



Figura 32: Esquema de realização dos ensaios de eficiência estática de inibição.

Conforme apresentado na figura 32, os ensaios foram realizados inicialmente colocando-se 50 mL da solução contendo o cátion precipitante (cálcio), em um *erlenmeyer* (solução I) que foi submetida a temperatura pré-definida em estufa. Em paralelo, na mesma temperatura, 49 mL da solução com o ânion precipitante (sulfato) foi colocada em um outro *erlenmeyer* adicionalmente a 1 mL da "solução estoque" (solução II). Para realização dos ensaios em branco, 1 mL de "solução estoque", presente na solução II, foi substituído por 1 mL de água destilada.

A partir do momento em que as duas soluções (I e II) estiverem sobre a temperatura pré-definida para o ensaio, mistura-se todo o volume da solução II em I, estabelecendo o início do ensaio (solução resultante). A solução resultante é homogeneizada e permanece sobre a mesma temperatura (45 °C) durante todo o tempo previsto para o ensaio (24 horas).

Alíquotas são retiradas após 1 hora e ao final do ensaio (24 horas). Os tempos para avaliação da eficiência estática de inibição foram definidos considerando-se dois fatores: tempo definido na curva de cinética de precipitação indicando o momento em que considerável quantidade de sulfato de cálcio já havia se formado (aproximadamente1 hora); e um tempo excedente, simulando uma parada na unidade (cerca de 24 horas).

Para retirada das alíquotas, o *erlenmeyer* contendo a solução resultante do ensaio é retirado da estufa e com uma seringa descartável (sem agulha) retira-se uma alíquota de aproximadamente 2 mL da amostra, no seio da solução resultante, sem homogeneização, evitando-se assim a coleta de possíveis precipitados sobrenadantes. Com auxílio de um filtro de 0,45 μm (neste caso foi utilizado também a mesma unidade filtrante do ensaio de cinética de precipitação), previamente rinçado com solução de inibidor de incrustação 1 mg/L, realiza-se a filtração da amostra coletada em um frasco coletor de capacidade 10 mL. Atingida a temperatura ambiente, uma alíquota desta amostra, coletada e filtrada, é diluída em água destilada acidificada. Considerando o fator de diluição apropriado, defini-se a concentração do cátion precipitante (cálcio) em solução através da técnica analítica ICP-OES.

Os ensaios de eficiência estática de inibição foram realizados em triplicatas, assim também como os ensaios em branco (EB), com a finalidade de se obter dados representativos dos ensaios.

Para o cálculo da eficiência de inibição de sais de sulfato (equação 8), para cada classe química estudada, são consideradas as concentrações de cálcio nas amostras original (água contendo cálcio e água contendo sulfato), ensaio em branco e ensaio em questão.

$$\mathbf{\% E (t) = (C_{ens} - C_{br}) * 100 / (C_{orig} - C_{br})} \qquad \text{Equação 8}$$

onde t é o tempo de ensaio [horas]; $C_{ens}$ é a concentração de cálcio em solução após o ensaio em questão [mg/L]; $C_{br}$ é a concentração de cálcio em solução no ensaio em branco [mg/L]; $C_{orig}$ é a concentração de cálcio [mg/L] no início do ensaio (resultante média da concentração de cálcio presente na água contendo cálcio e na água contendo sulfato).

A partir das eficiências de inibição encontradas para as cinco classes químicas estudadas, pode-se realizar uma comparação de quais serão as classes químicas mais eficientes, em relação à inibição de sulfato de cálcio, atuantes em unidade removedora de sulfato.

## 4.6 Caracterização da membrana e resíduo formado no módulo da unidade removedora de sulfato

A caracterização da membrana constituinte da unidade removedora de sulfato foi realizada de duas maneiras: antes de ser usada na URS (membrana nova); e após ter sido usada na URS, ou seja, o módulo de permeação foi eliminado da URS, desmontado e uma de suas membranas (parte mais crítica, onde havia maior quantidade de precipitado) removida para análise. Este módulo foi descartado do processo da URS por apresentar baixa permeabilidade e grande quantidade de precipitado em seu interior. A queda da permeabilidade (neste caso, provocada por precipitação) reduz a eficiência do processo de dessulfatação da água do mar.

### 4.6.1 Caracterização da membrana nova

A membrana nova (antes do uso em URS) foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV), com auxílio do metalizador JEOL JEE-4X, Edwards S-150 (Au/Pd).

### 4.6.2 Caracterização da membrana usada e descartada da unidade removedora de sulfato

O módulo de permeação que foi descartado da URS, possui o *design* apresentado na figura 33.

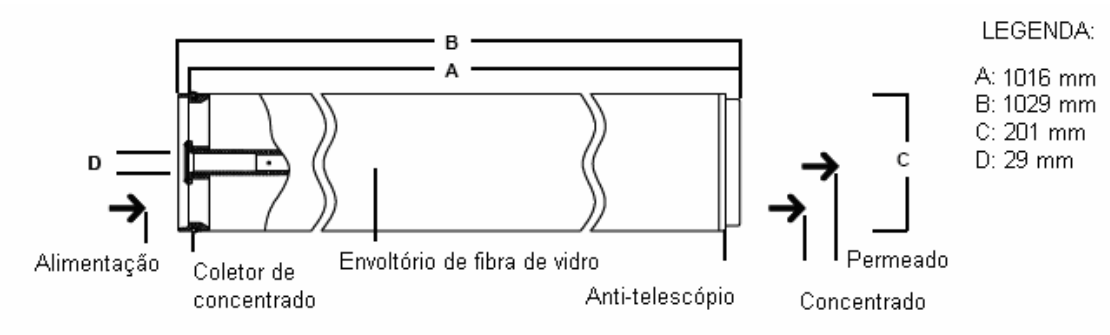



Figura 33: Desenho do módulo de permeação.
(www.dow.com/PublishedLiterature/dh_006c/0901b8038006c7fa.pdf, acesso em Dezembro de 2006).

O módulo de permeação descartado foi cortado com auxílio de serra elétrica (mostrado na figura 34) para retirada das suas extremidades.

Figura 34: Abertura do módulo de permeação para coleta da membrana com precipitados.

Em seguida, cortes perpendiculares aos anteriores foram feitos com a finalidade de remover as membranas presentes no módulo de permeação (figura 35).

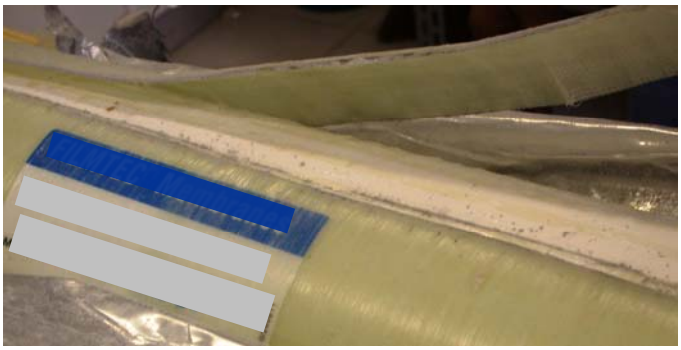


Figura 35: Cortes horizontais realizados na extensão do módulo.

A membrana contendo precipitados foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV), assim como na membrana nova.

#### 4.6.2.1 Caracterização do precipitado do módulo de permeação descartado

A coleta dos precipitados foi realizada em diferentes localidades do módulo descartado da URS, para verificar a representatividade do precipitado distribuído pelo módulo de permeação. Os envelopes foram enumerados de 1 a 30 (como apresentado na figura 36) e a coleta foi realizada em três locais distintos: dois pontos extremos (envelopes de n° 10 e 30) e um intermediário (envelope n° 20).

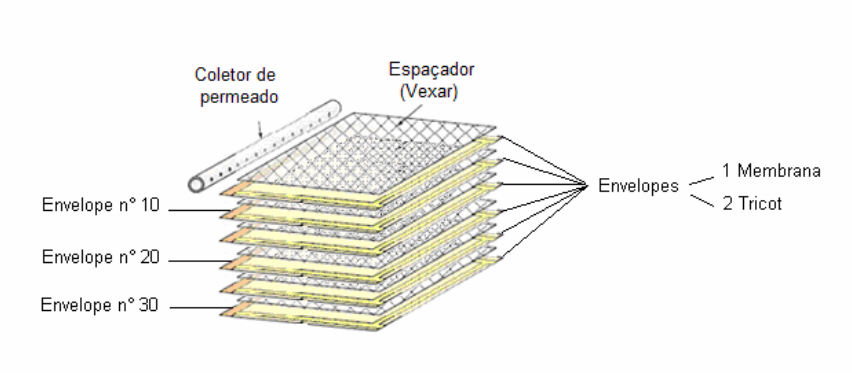



Figura 36: Localidades da coleta do precipitado formado no módulo de permeação da unidade removedora de sulfato.

O precipitado encontrado no módulo que foi descartado da URS, além de ter sido caracterizado por MEV, como realizado para a membrana, foi submetido às técnicas de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX). No preparo da amostra para a técnica de MEV, o precipitado foi macerado e posteriormente recoberto por uma camada de carbono, inviabilizando uma conclusão sobre a presença de substâncias a base de carbonatos. A este fato se justifica a utilização das técnicas de DRX e FRX como forma de complementarem as informações para identificação de carbonatos, entre outros compostos contendo carbono, caso existam.

Para técnica de FRX foi utilizado espectrômetro de raio-X da marca Philips e modelo PW 1480 e para DRX o difratômetro de raio-X também da Phillips modelo PW-1730/10.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 5.1 Composição química das águas das correntes amostradas na unidade removedora de sulfato

As amostras de água representativas das correntes da URS (alimentação, permeado e concentrado) foram coletadas de uma unidade em operação e caracterizadas quanto à composição química (tabela 8).

Tabela 8: Caracterização das águas coletadas nas correntes de uma unidade removedora de sulfato em operação em campo brasileiro.

| Águas | Alimentação | Permeado | Concentrado |
|---|---|---|---|
| Constituintes | [mg/L] | [mg/L] | [mg/L] |
| sódio | 11000 | 11000 | 13357 |
| potássio | 420 | 395 | 637 |
| magnésio | 1300 | 670 | 4328 |
| cálcio | 420 | 255 | 1133 |
| bário | 0,20 | 0,20 | < 0,1 |
| estrôncio | 8,60 | 4,90 | 22 |
| ferro total | 0,15 | 0,15 | < 0,1 |
| cloreto | 20000 | 20500 | 26719 |
| brometo | 62 | 64 | 84 |
| sulfato | 2750 | 106 | 11309 |
| bicarbonato | 155 | 42 | 195 |
| acetato | 1,65 | 6,65 | 2,30 |
| formiato | 2,70 | 2,40 | < 0,1 |
| pH (25°C) | 8,00 | 8,00 | 8,03 |
| alcalinidade total * | 160 | 51 | 197 |
| salinidade (NaCl) | 33001 | 33826 | 44089 |
| balanço iônico (%) | 0,6 | 2,2 | -0,9 |

Origem: Amostras coletadas em uma URS em operação.

* O valor de alcalinidade total foi calculada pelo somatório dos íons bicarbonato, acetato e formiato.

O balanço iônico para as três correntes amostradas foi considerado bom, uma vez que estes se apresentaram próximos de zero, significando que as determinações das concentrações podem ser confiáveis. O balanço iônico de uma solução é a diferença entre o somatório dos ânions e o somatório dos cátions presentes.

Comparando-se a composição química encontrada para a água da corrente de permeado e alimentação, pode ser verificado que ocorre uma redução significante dos íons divalentes no permeado, ou seja, retenção dos íons sulfato, magnésio e cálcio por ação das membranas gerando um permeado com concentrações de íons divalentes reduzida quando comparados à alimentação do processo. Esta retenção recebe o nome de índice de retenção ($R_0$) quando expressa em termos percentuais e varia de íon para íon, dependendo do tipo de membrana e processo. Este parâmetro que relaciona os íons presente no permeado em relação à alimentação pode ser calculado através da equação 9 (Bader, 2006).

$$\mathbf{R_0 = [1- (C_{ip} / C_{if})]* \ 100} \qquad \text{Equação 9}$$

onde $C_{ip}$ é a concentração iônica no permeado e $C_{if}$ é a concentração iônica na corrente de alimentação da URS.

A figura 37 apresenta os índices de retenção para cada íon presente na água do mar, comparando-se a composição química entre a água da corrente de permeado com a de alimentação.

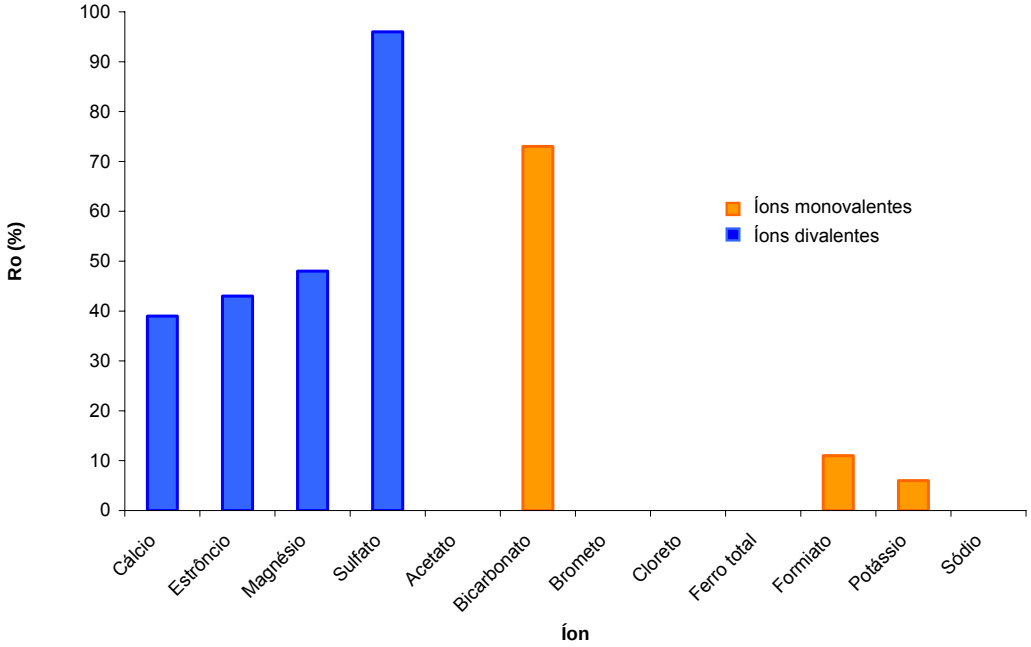



Figura 37: Índices de retenção dos íons, monovalentes e divalentes, presentes na água do mar, considerando as correntes de permeado e alimentação da URS.

Os íons sulfato presentes na corrente de alimentação da URS em questão foram retidos em aproximadamente 96 % quando comparados ao permeado, enquanto que para os íons magnésio, estrôncio e cálcio os índices de retenção foram de 48 %, 43 % e 39 %, respectivamente.

As concentrações de bário encontradas, tanto no permeado como na alimentação, foram consideradas muito baixas em comparação com as concentrações dos demais íons divalentes presentes. Por este motivo, por mais que o processo de dessulfatação por nanofiltração não fosse eficiente a ponto de retê-los, isso não seria um fato problemático.

Quanto à retenção dos íons monovalentes ocorreu o esperado, ou seja, estes foram permeados através das membranas da URS, não havendo praticamente nenhuma retenção. O índice de retenção dos íons cloreto, por exemplo, foi nulo uma vez que a membrana possui a propriedade de permeá-los. A rocha reservatório contém argila, dispersa em seus poros, na qual se encontra em equilíbrio com a água de formação.

Qualquer mudança da força iônica neste sistema induzirá no rearranjo das partículas de argila, provocando um desequilíbrio. A água do mar possui alta salinidade e quando esta salinidade for maior que a da água presente na formação, no momento da produção poderá ocorrer um desequilíbrio na estrutura das argilas, liberando fragmentos. Esses fragmentos poderão ser arrastados pela água de injeção, provocando um tamponamento nas regiões de maior permeabilidade e diminuindo, desta forma, a heterogeneidade do reservatório. Quando a salinidade da água do mar for menor que a da água de formação, ocorrerá o processo de inchamento da estrutura argilosa, causando redução da permeabilidade e aumentando a heterogeneidade da rocha, dificultado desta forma a recuperação de óleo (Bertero, 1986). Por esta razão que se torna importante a preservação dos íons cloreto da água do mar quando esta for dessulfatada evitando assim, além da formação de incrustações de sulfato no processo de produção de petróleo, o inchamento das argilas existentes na formação (http://www.dow.com/liquidseps/prod/sr90_400.htm, acesso em 2006).

O índice de retenção encontrado para o íon bicarbonato foi considerado alto, mas isto pode ser justificado pelo fato da corrente de alimentação apresentar 155,55 mg/L de bicarbonato e no permeado 42,40 mg/L. Os íons bicarbonato presentes na alimentação provavelmente foram dissociados em íons carbonato que, por serem divalentes, foram então retidos pela membrana da URS. O fenômeno de dissociação de íons bicarbonato a carbonato é muito comum em processos onde há variação de pressão, como é o caso da dessulfatação da água do mar por URS.

Quanto à retenção dos íons formiato, esta pode ser considerada baixa, pois as concentrações de alimentação e permeado são praticamente iguais (2,7 e 2,4 mg/L respectivamente).

Com relação à concentração dos íons presentes na água da corrente do concentrado em relação à da alimentação, os íons divalentes tiveram sua concentração aumentada consideravelmente, conforme pode ser observado na tabela 9.

Tabela 9: Percentuais de aumento dos íons presentes na água do mar (comparação entre as correntes de concentrado e alimentação da URS).

| Constituintes [mg/L] | % Aumento |
|---|---|
| sódio ($Na^+$) | 17,65 |
| potássio ($K^+$) | 34,10 |
| magnésio ($Mg^{2+}$) | 69,96 |
| cálcio ($Ca^{2+}$) | 62,95 |
| bário ($Ba^{2+}$) | - |
| estrôncio($Sr^{2+}$) | 60,68 |
| ferro total | - |
| cloreto ($Cl^-$) | 25,15 |
| brometo($Br^-$) | 25,53 |
| sulfato($SO_4^{2-}$) | 75,68 |
| bicarbonato ($HCO_3^-$) | 20,31 |
| acetato ($CH_3COO^-$) | 28,26 |
| formiato ($HCOO^-$) | - |

O aumento da concentração dos íons divalentes no concentrado, quando comparados à alimentação, ocorreu por estes serem retidos pela membrana da URS. Os íons monovalentes também sofreram aumento, porém não tão alto quanto os dos íons divalentes. Este fato pode ser justificado, por exemplo, pelo impedimento da passagem dos íons monovalente causado pela grande concentração dos íons divalentes retidos na superfície da membrana. Os íons bário, ferro e formiato não obtiveram aumento em suas concentrações no concentrado, uma vez que mantiveram suas concentrações na alimentação e permeado, ou seja, não houve retenção.

## 5.2 Composição química da águas estimada para a superfície da membrana da unidade removedora de sulfato

A tabela 10 apresenta a composição química da corrente localizada na superfície da membrana, que foi estimada considerando a equação 4 ($J_v.\delta/D_i = \ln (C_{im}-C_{ip})/(C_{if}-C_{ip})$), mencionada anteriormente na revisão bibliográfica.

Tabela 10: Composição química da água estimada para a superfície das membranas constituintes da unidade removedora de sulfato.

| Água estimada para a superfície da membrana | |
|---|---|
| Constituintes | [mg/L] |
| sódio ($Na^+$) | 11000 |
| potássio ($K^+$) | 486 |
| magnésio ($Mg^{2+}$) | 23261 |
| cálcio ($Ca^{2+}$) | 4266 |
| bário ($Ba^{2+}$) | 0,2 |
| estrôncio ($Sr^{2+}$) | 95,2 |
| ferro total | 0,15 |
| cloreto ($Cl^-$) | 18766 |
| brometo ($Br^-$) | 58,8 |
| sulfato ($SO_4^{2-}$) | 28474 |
| bicarbonato ($HCO_3^-$) | 1000 |
| acetato ($CH_3COO^-$) | < 0,10 |
| formiato ($HCOO^-$) | 4,11 |
| pH (25°C) | N.D. |
| alcalinidade total * | 1004 |
| salinidade (NaCl) | 30965 |
| balanço iônico (%) | -39,4 |

* O valor da alcalinidade total foi calculada pelo somatório dos íons bicarbonato, acetato e formiato.

O balaço iônico encontrado para a composição química da água estimada à superfície da membrana foi considerado muito baixo (-39,4 %), representando um desequilíbrio entre os ânions e cátions presentes nesta água. Isso pode ser justificado pela concentração principalmente dos íons divalentes na superfície da membrana.

A composição química da água estimada para a superfície da membrana foi definida apresentando seus íons muito mais concentrados que os íons presentes na corrente do concentrado da URS (corrente esta que é considerada a mais crítica, quanto à formação de sulfato de cálcio, das correntes constituintes da URS).

A figura 38 apresenta os percentuais de aumento correlacionando a composição da água da corrente do concentrado e da água estimada para a superfície da membrana, para os íons divalentes.

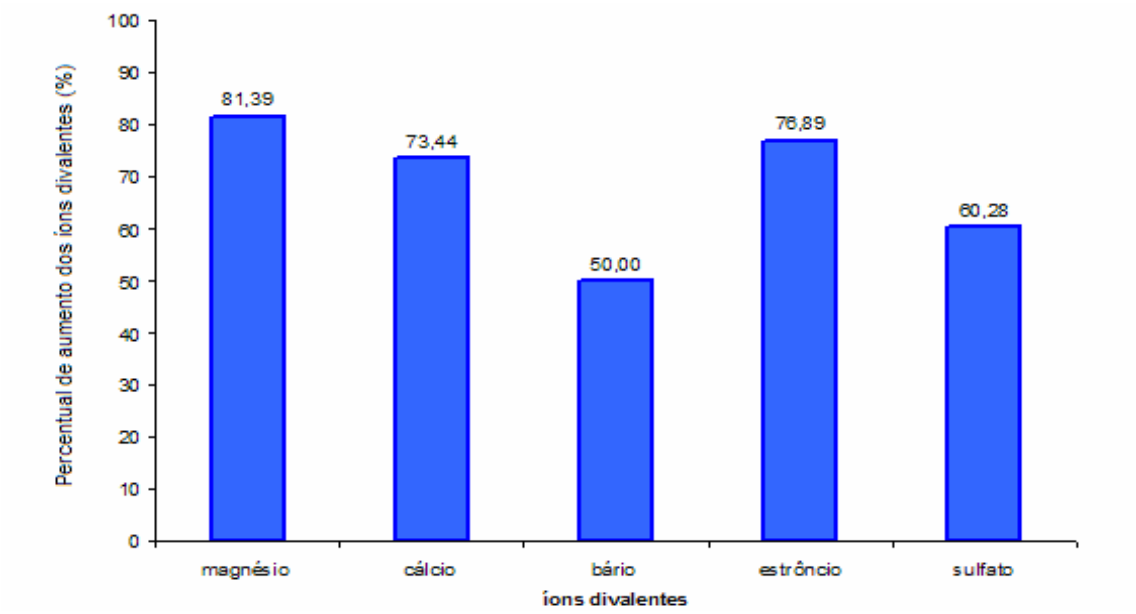



Figura 38: Percentual de aumento dos íons divalentes presentes na água da corrente do concentrado da URS e na estimada à superfície da membrana.

Os íons cálcio e sulfato, presentes na água localizada na superfície da membrana, apresentaram suas concentrações aumentadas em até 73 % e 60 %, respectivamente, quando comparados a corrente do concentrado. Este fato torna mais fácil a formação de sulfato de cálcio na superfície da membrana.

## 5.3 Potencial de precipitação previsto para as águas das correntes da unidade removedora de sulfato

O potencial de precipitação das águas das correntes de alimentação, permeado, concentrado e de superfície da membrana da URS (simulando as condições de processo e máximas de operação das membranas) foi previsto considerando que em cada uma destas etapas o processo tenha condições termodinâmicas específicas. A partir da composição química de cada corrente e das condições de temperatura e pressão na qual estas se encontram, foi possível a determinação do índice de saturação e da massa de precipitado.

Nas simulações realizadas não foram considerados os íons bicarbonato, na composição química das correntes avaliadas, uma vez que o objetivo destas era avaliar a formação de precipitados de sulfato.

A figura 39 apresenta os resultados das simulações realizadas, específica para cada etapa do processo de dessulfatação da água do mar.

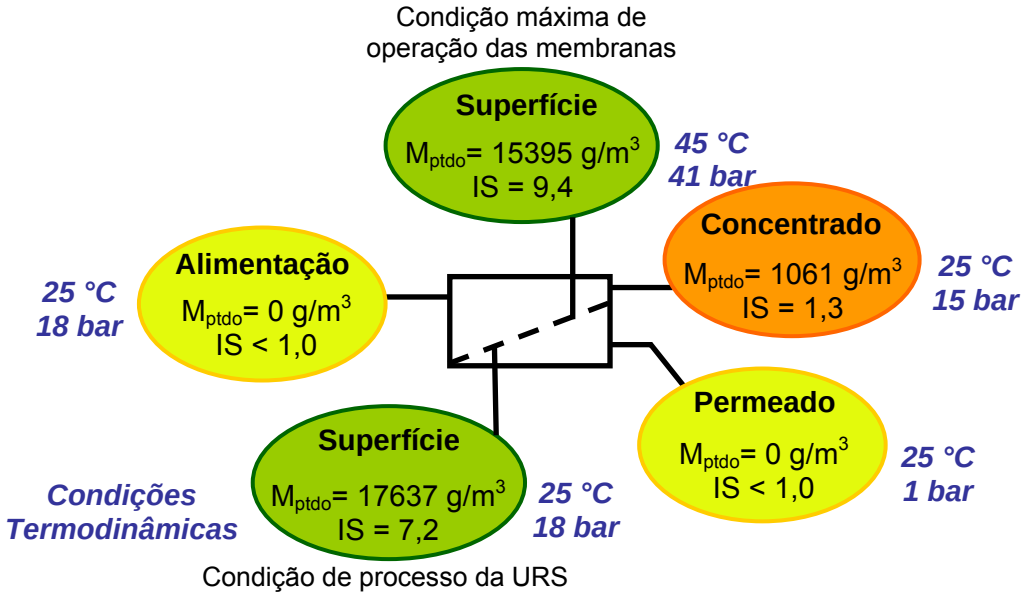



Figura 39: Potencial de precipitação de sulfato de cálcio para cada corrente do processo de dessulfatação da água do mar.

Nas simulações realizadas, com as águas das correntes de alimentação e permeado, não foi previsto precipitação, uma vez que o sistema se mostrou subsaturado (IS < 1,0), não sendo esperado massa de precipitado formado.

Para a água da corrente de concentrado, foi previsto formação de aproximadamente 1000 g de precipitado de sulfato de cálcio por $m^3$ do fluido em questão. Este fluido se mostrou supersaturado (IS > 1,0) nas condições definidas, sendo considerado crítico ao processo de dessulfatação da água do mar. Este fato é preocupante quanto a integridade das membranas da URS e a eficiência do processo em si.

Uma situação bem mais crítica que a da água da corrente de concentrado foi a da superfície das membranas da URS. Tanto nas condições de processo quanto nas condições máximas de operação das membranas, houve previsão de precipitação de sulfato de cálcio, sendo os índices de saturação bem mais elevados quando comparados (IS = 7,2 para o processo e IS = 9,4 para as condições máximas de operação das membranas) com o encontrado para a corrente do concentrado (IS = 1,3). A massa prevista para a superfície da membrana foi de aproximadamente 16000 g de sulfato de cálcio por $m^3$ do fluido. Essa previsão de precipitação na superfície das membranas é justificada pelo fenômeno de polarização da concentração onde os íons são pré-concentrados, aumentado o risco de formação de precipitados.

Por esse motivo, é muito importante a utilização de produtos que inibam a formação de precipitados, como sulfato de cálcio, no interior dos módulos de permeação, fazendo com que a eficiência do processo de dessulfatação da água do mar não seja prejudicada pela formação desses precipitados.

## 5.4 Cinética de precipitação da água estimada para a superfície da membrana

A cinética de precipitação foi realizada com o intuito de se verificar em quanto tempo ocorreria a precipitação de sulfato de cálcio em um sistema de remoção de sulfato, sem que houvesse aplicação de inibidores de incrustação.

A figura 40 apresenta duas curvas, uma definindo a concentração de íons cálcio remanescentes em solução e a outra precipitação de sulfato de cálcio (calculado a partir da concentração de cálcio determinado em solução), ambas em função do tempo.

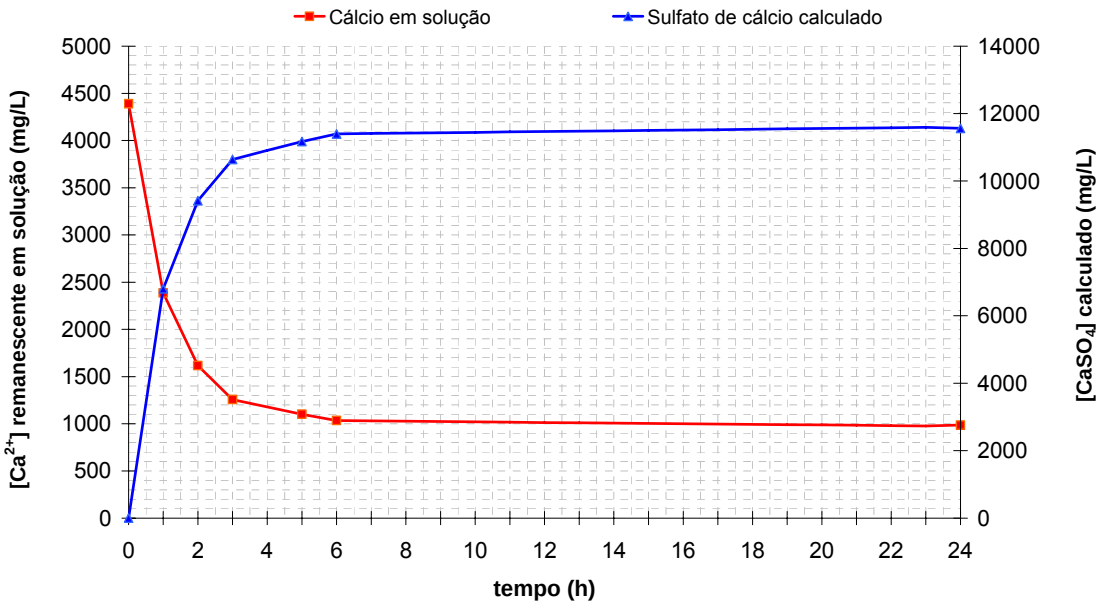



Figura 40: Cinética de precipitação da água estimada para a superfície da membrana para sulfato de cálcio, a 45 °C por até 24 horas (n = 3).

Tanto a curva da concentração de cálcio remanescente em solução como a de precipitação de sulfato de cálcio formado no meio, apresentaram comportamento exponencial, sendo a primeira decrescente e a segunda crescente, em função do tempo. Após aproximadamente 3 horas de ensaio quase todo sulfato de cálcio já havia sido formado, momento este que o inibidor de incrustação deve se mostrar eficiente, ou seja, não permitindo a precipitação de sulfato de cálcio.

## 5.5 Compatibilidade entre as classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas e a água estimada para a superfície da membrana

A compatibilidade química foi um parâmetro avaliado neste estudo pelo fato das classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas poder reagir com o meio onde serão empregadas (água do mar com alta concentração de cálcio – cerca de 4000 mg/L).

No caso de incompatibilidade dos inibidores a base de fosfonato, por exemplo, com a água do mar rica em cálcio, poderá haver a formação de fosfonato de cálcio. Com isso, a função do inibidor (que era de inibir a formação de sulfato de cálcio nesse sistema de nanofiltração) será prejudicada. A este fato pode estar associada a queda da permeabilidade das membranas da URS e, conseqüentemente, redução da eficiência da unidade removedora de sulfato. O mesmo pode acontecer com as demais classes químicas de inibidores de incrustação.

Neste ensaio, considera-se uma classe química de inibidor de incrustação compatível ao meio de aplicado quando ao misturar inibidor e água em estudo não ocorrer precipitação ou turvação visível.

A tabela 11 define em diferentes tempos de reação (1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas) os resultados do ensaio de compatibilidade realizado, a 25 °C e a 45 °C, para as cinco classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas neste estudo sobre diferentes concentrações (50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L de produto).

Tabela 11: Compatibilidade entre as classes químicas dos inibidores de incrustação e o meio empregado (~ 4300 mg/L de cálcio), a 25 e 45 °C, por no máximo 24 horas de ensaio.

| **Inulina metoxicarboxilada** | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tempo [h] | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 12 | | 24 | |
| Temperatura [°C] | 25 | 45 | 25 | 45 | 25 | 45 | 25 | 45 | 25 | 45 | 25 | 45 | 25 | 45 | 25 | 45 |
| 50 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 100 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 200 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 500 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 1000 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| **Ácido aminotrialquilfosfônico** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 100 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 200 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 500 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 1000 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| **Pentafosfonato** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 100 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 200 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 500 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 1000 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| **Poliacrilato** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 100 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 200 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 500 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 1000 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| **Polivinilsulfonato** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 100 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 200 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 500 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 1000 mg/L | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |

C: compatível.

Nos ensaios realizados para verificação da compatibilidade química não houve em nenhuma das condições avaliadas, aparecimento de turvação ou precipitado. Este fato infere que qualquer uma dessas classes químicas analisadas pode ser empregada no sistema de remoção de sulfato, sem maiores problemas de incompatibilidade.

É válido ressaltar que a compatibilidade química avaliada neste estudo somente correlacionou as classes dos inibidores com o meio de aplicação (água do mar estimada à superfície da membrana – rica em íons cálcio). Porém, não se sabe se esses inibidores manteriam o mesmo comportamento quando avaliados em função de outros produtos ou materiais envolvidos no processo de dessulfatação da água do mar, como por exemplo, biocidas.

## 5.6 Eficiência dinâmica de inibição das classes químicas de inibidores de incrustação avaliados

O ensaio em capilar foi realizado com a finalidade de se verificar o comportamento das diferentes classes químicas de inibidores, uma vez considerado os parâmetros do processo de dessulfatação, ou seja, concentração recomendada de produto a ser aplicação na URS (5 mg/L de produto), pressão (18 bar) e temperatura (45 °C).

Primeiramente, foram realizados os ensaios em branco (em triplicata) para avaliação da eficiência dinâmica de inibição, conforme figura 41.

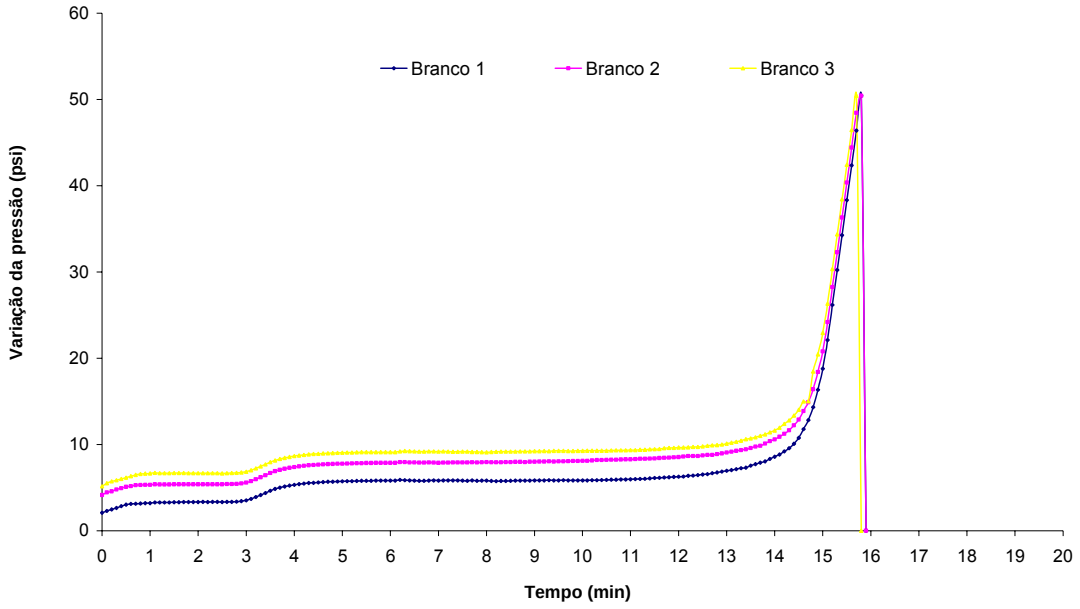



Figura 41: Ensaios em branco, realizados para avaliação da eficiência dinâmica de inibição em capilar, sobre 18 bar e 45 °C (n = 3).

Quando não há presença do inibidor de incrustação, os precipitados de sulfato de cálcio se formam no interior do capilar ocasionando um aumento considerável da variação da pressão (máximos de 50 psi) em aproximadamente 16 minutos.

Analisando estatisticamente os resultados referentes aos ensaios em branco realizados, pôde-se inferir que os três ensaios foram considerados praticamente similares, obtendo um tempo médio de 15,87 ± 0,05 minutos.

Pelo baixo desvio obtido nos ensaios em branco, os testes com atuação das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação foram realizados apenas uma vez para cada classe avaliada.

A figura 42 apresenta os resultados dos ensaios de eficiência dinâmica de inibição para as diferentes classes de inibidores assim como para a média dos três ensaios em branco (curva em vermelho da figura 42).

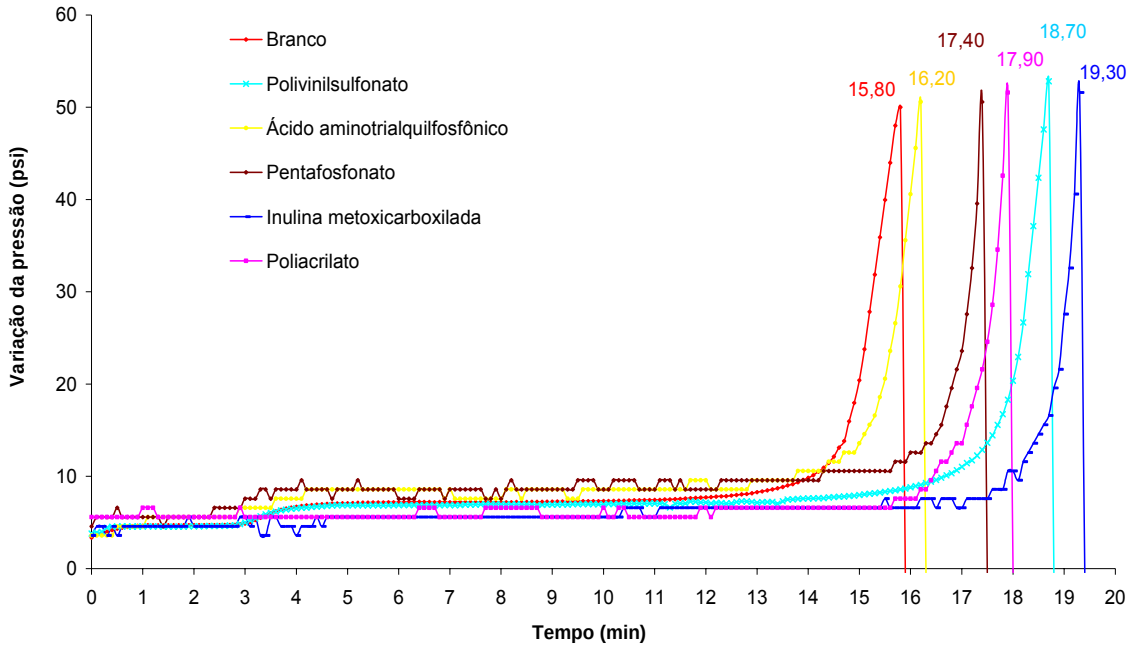



Figura 42: Eficiência de inibição em capilar das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, aplicados a 18 bar, com 5 mg/L de produto e a 45 °C (n = 1).

Através da análise dos dados obtidos nas curvas da figura 42, pode-se observar que ocorreu uma proximidade dos tempos, sendo assim, a realização de ensaios estáticos (eficiência estática de inibição) se torna necessária.

Nos ensaios envolvendo as cinco classes químicas de inibidores de incrustação, os tempos de máxima variação da pressão foram um pouco maiores quando comparados aos ensaios em branco, significando um pequeno retardamento no tempo para formação dos cristais de sulfato de cálcio no capilar. Essa diferença no tempo justifica a atuação dos inibidores de incrustação, que neste caso em especial foram aplicados a uma concentração de 5 mg/L de produto.

Os inibidores compostos por inulina metoxicarboxilada, polivinilsulfonato e poliacrilato foram os que apresentaram maior tempo para precipitação, porém, ainda muito próximos dos demais (pentafosfonato e ácido aminotrialquilfosfônico).

## 5.7 Eficiência estática de inibição das classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas

Para realização dos ensaios de eficiência estática, em laboratório, não foi considerado a pressão aplicada no processo de dessulfatação, apenas a temperatura (a mais crítica em termos de formação de sulfato de cálcio - 45 °C) e o tempo de reação (1 e 24 horas).

No sistema de nanofiltração da URS a água do mar permanece no módulo de permeação cerca de 3 segundos (tempo de residência estimado uma vez considerada a diferença entre a vazão de entrada e de saída de um módulo de permeação, operando sobre cerca de 30 $m^3/d$ e volume interno aproximadamente 1 L). Nos ensaios experimentais o tempo mínimo considerado foi de 1 hora. Sendo assim, é válido considerar que em tempos menores a eficiência de inibição dos produtos avaliados provavelmente tenderá a ser maior que em tempos maiores (como 1 ou 24 horas).

### 5.7.1 Eficiência estática de inibição com 5 mg/L de produto, a 45 °C

No primeiro ensaio foi verificada a eficiência de inibição das classes químicas dos inibidores de incrustação na concentração recomendada para aplicação nas URS, ou seja, 5 mg/L de produto (desconsiderando que cada produto possui diferente percentual de matéria ativa), sobre a temperatura considerada mais crítica à precipitação de sulfato (45 °C). É válido mencionar que nas URS a aplicação dos produtos responsáveis pela inibição de incrustações no interior dos módulos de permeação é realizada continuamente.

A figura 43 define, nestas condições, a eficiência de inibição das cinco classes químicas de inibidores avaliadas, em função de produto aplicado.

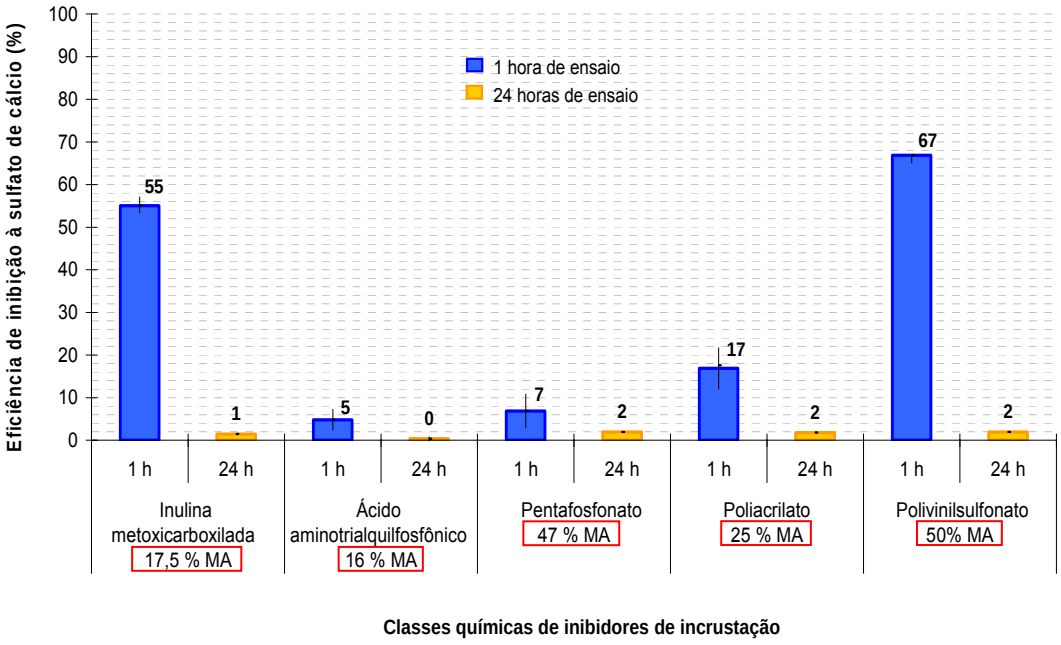



Figura 43: Eficiência de inibição das cinco classes químicas de inibidores de incrustação, 5 mg/L de produto a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3).

Com a utilização de 5 mg/L de produto a 45 °C, as classes química avaliadas se mostraram mais eficientes no menor tempo (1 hora de ensaio), atingindo no máximo 67 % (polivinilsulfonato). A inulina metoxicarboxilada, apesar de possuir somente 17 % de matéria ativa apresentou-se 55 % eficiente. O pentafosfonato, poliacrilato e ácido aminotrialquilfosfônico apresentaram eficiências de inibição inferiores a 20 %. No caso do ácido aminotrialquilfosfônico e poliacrilato este fato pode ser justificado pelo baixo percentual de matéria ativa presente nestes produtos.

Valores baixos de eficiência estática de inibição foram observados com 24 horas de ensaio. A formação de cristais de sulfato de cálcio, nas condições avaliadas neste estudo (crítica à precipitação deste sal), ocorre muito rapidamente (tanto a etapa de nucleação como a de crescimento dos cristais). Com isso, para que os inibidores sejam considerados eficientes, estes devem agir possivelmente antes do crescimento dos cristais, ou seja, na etapa de nucleação. Este fato pode ser justificado pela aplicação contínua desses produtos na URS. Nos ensaios de eficiência estática de inibição o

inibidor foi aplicado somente uma vez (no início do teste), com isso, em 24 horas possivelmente o produto não agiria mais eficientemente, conforme confirmado pelos resultados obtidos (figura 43).

Os precipitados formados nos frascos onde foram realizados os ensaios de eficiência estática com água estimada à superfície da membrana contendo 5 mg/L de produto, a 45 °C (figura 44), foram caracterizados por MEV-EDS (microscopia eletrônica por varredura em paralelo a técnica de espectroscopia por dispersão de energia), FRX e DRX, para confirmação da composição química destes e para verificação da interferência dos inibidores com o meio empregado podendo haver outro tipo de precipitação que não a de sulfato (fosfonato, por exemplo). O mesmo procedimento também foi realizado para o ensaio sem inibidor de incrustação (EB).

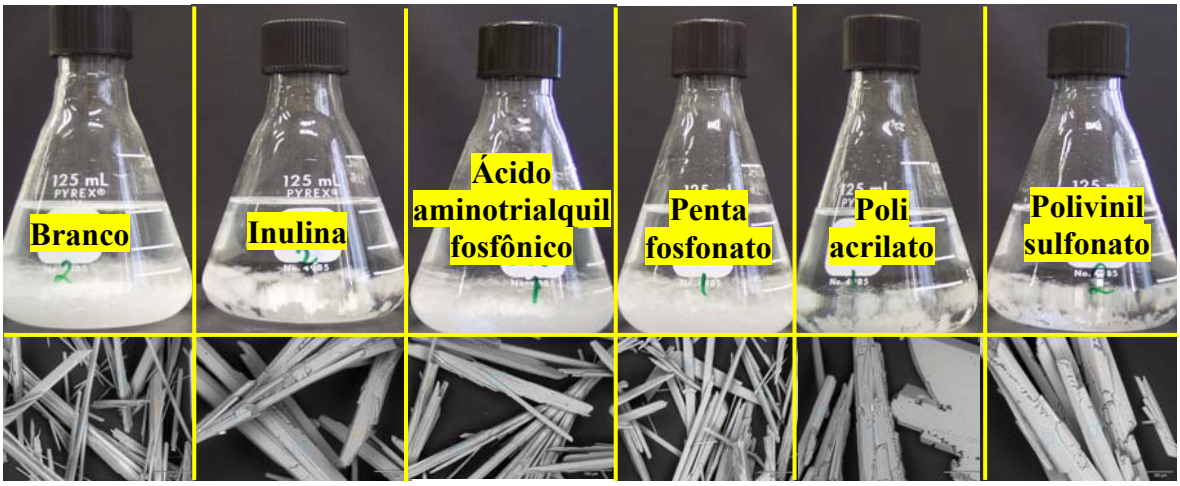



Figura 44: Aspecto visual e microscópico dos precipitados formados nos ensaios de eficiência estática de inibição, com 5 mg/L de produto, a 45 °C.

A tabela 12 apresenta a composição química dos precipitados formados nos ensaios de eficiência estática de inibição, realizados por 24 horas a 45 °C e com 5 mg/L de produto, definida pelas técnicas de MEV-EDS, FRX e DRX.

Tabela 12: Caracterização dos precipitados formados nos ensaios de eficiência estática de inibição, com 5 mg/L de produto a 45 °C, após 24 horas de ensaio.

| Precipitado formado nos ensaios de EEI * | MEV-EDS | DRX | FRX |
|---|---|---|---|
| Branco | Amostra rica em cálcio (57 %) e enxofre (40 %) | S – 54 %<br>Ca – 39 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Inulina metoxicarboxilada | Amostra rica em cálcio (54 %) e enxofre (45 %) | S – 25 %<br>Ca – 19 %<br>Cl – 5,1 %<br>Mg – 0,5 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Ácido aminotrialquilfosfônico | Amostra rica em cálcio (53 %) e enxofre (44 %) | S – 36 %<br>Ca – 11 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Pentafosfonato | Amostra rica em cálcio (55 %) e enxofre (45 %) | S – 51 %<br>Ca – 44 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Poliacrilato | Amostra rica em cálcio (54 %) e enxofre (46 %) | S – 27 %<br>Ca – 21 %<br>Cl – 1,8 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Polivinilsulfonato | Amostra rica em cálcio (54 %) e enxofre (45 %) | S – 60 %<br>Ca – 43 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |

* EEI: eficiência estática de inibição.

Com base nos dados da tabela 12, é possível afirmar que, em todos os ensaios realizados, o precipitado formado foi sulfato de cálcio, não havendo interação indesejada entre as diferentes classes químicas de inibidores de incrustação e a água estimada à superfície da membrana.

Como o objetivo deste estudo é avaliar as diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, os ensaios foram realizados em função da matéria ativa e não do produto. Com isso, a eficiência de inibição das cinco classes foi avaliada, além de 5 mg/L de matéria ativa, em concentrações inferiores (1 e 2,5 mg/L de matéria ativa) e superior (10 mg/L de matéria ativa).

### 5.7.2 Eficiência de inibição com 1 mg/L de matéria ativa, a 45 °C

A figura 45 apresenta os resultados de eficiência de inibição à precipitação de sulfato de cálcio quando aplicado 1 mg/L de matéria ativa a 45 °C.

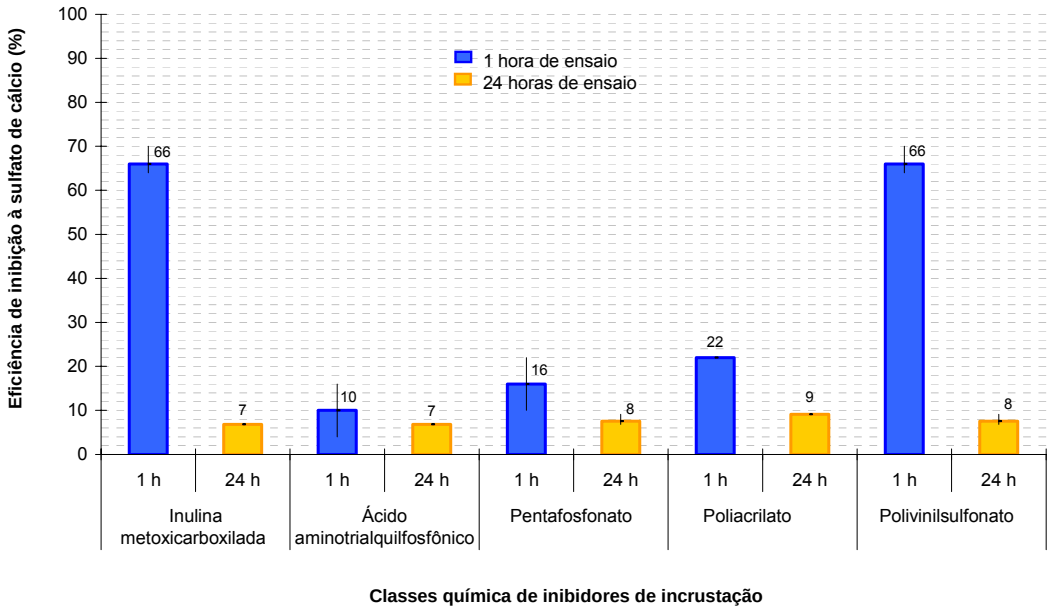



Figura 45: Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 1 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3).

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios com 1 mg/L de matéria ativa, o inibidores a base de polivinilsulfonato e inulina metoxicarboxilada foram os mais eficientes, evitando em 66 % a formação de sulfato de cálcio em 1 hora de ensaio, a 45 °C. As demais classes químicas avaliadas obtiveram no máximo 22 % de eficiência (considerando o desvio padrão, pode-se dizer que as classes pentafosfonato e poliacrilato apresentaram eficiências semelhantes) nas mesmas condições. A ordem decrescente de eficiência, com 1 hora de ensaios, foi a seguinte: polivinilsulfonato e

inulina metoxicarboxilada > poliacrilato e pentafosfonato > ácido aminotrialquilfosfônico. Após 24 horas de ensaio, também foi observada queda da eficiência de inibição para todas as classes avaliadas, quando comparados com o ensaio de 1 hora.

### 5.7.3 Eficiência de inibição com 2,5 mg/L de matéria ativa, a 45 °C

Ensaios semelhantes foram realizados com 2,5 mg/L de matéria ativa sobre a mesma temperatura, como pode ser observado na figura 46.

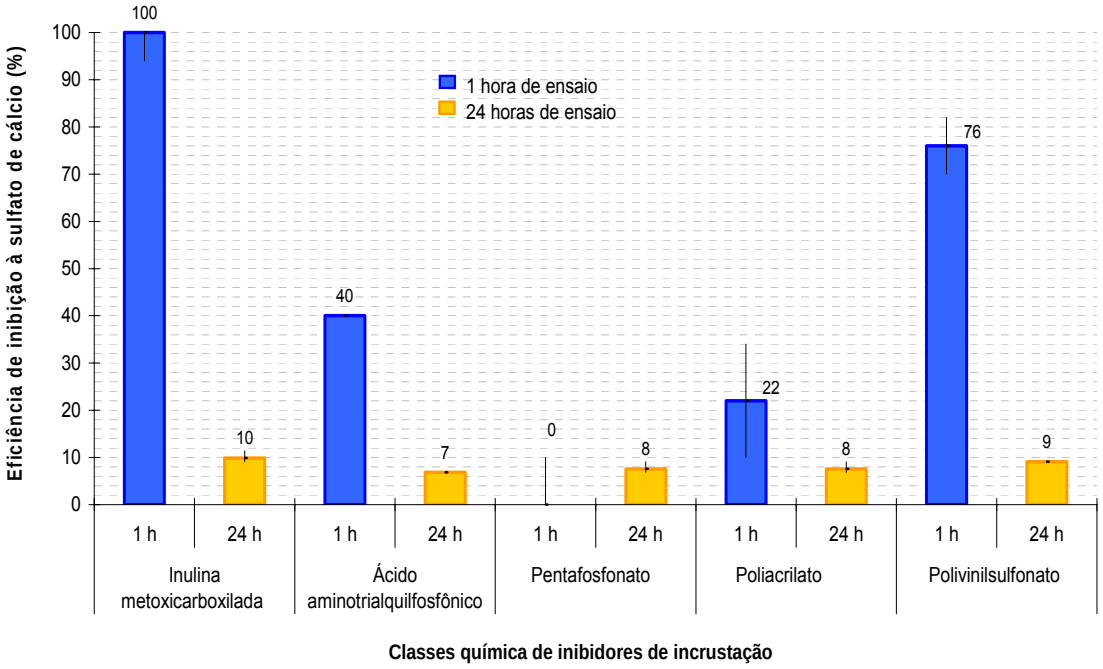



Figura 46: Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 2,5 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3).

Nestes ensaios, a eficiência do produto a base de inulina, após 1 hora de reação, alcançou 100 % de eficiência e o polivinilsulfato aproximadamente 80 %. O produto a base de ácido aminotrialquilfosfônico, teve sua eficiência de inibição aumentada em quatro vezes, quando comparada ao ensaio com 1 mg/L de matéria ativa (por uma hora de ensaio). Já o pentafosfonato apresentou comportamento inverso, ou

seja, sua eficiência foi muito reduzida. Com isso, a ordem decrescente de eficiência das classes químicas estudadas, com 1 hora de ensaio, passou a ser a seguinte: inulina metoxicarboxilada > polivinilsulfonato > ácido aminotrialquilfosfônico > poliacrilato > pentafosfonato. As eficiências para 24 horas de ensaio repetiram-se com valores baixos.

### 5.7.4 Eficiência de inibição com 5 mg/L de matéria ativa, a 45 °C

A figura 47 apresenta os resultados de eficiência de inibição à precipitação de sulfato de cálcio quando aplicado 5 mg/L de matéria ativa a 45 °C.

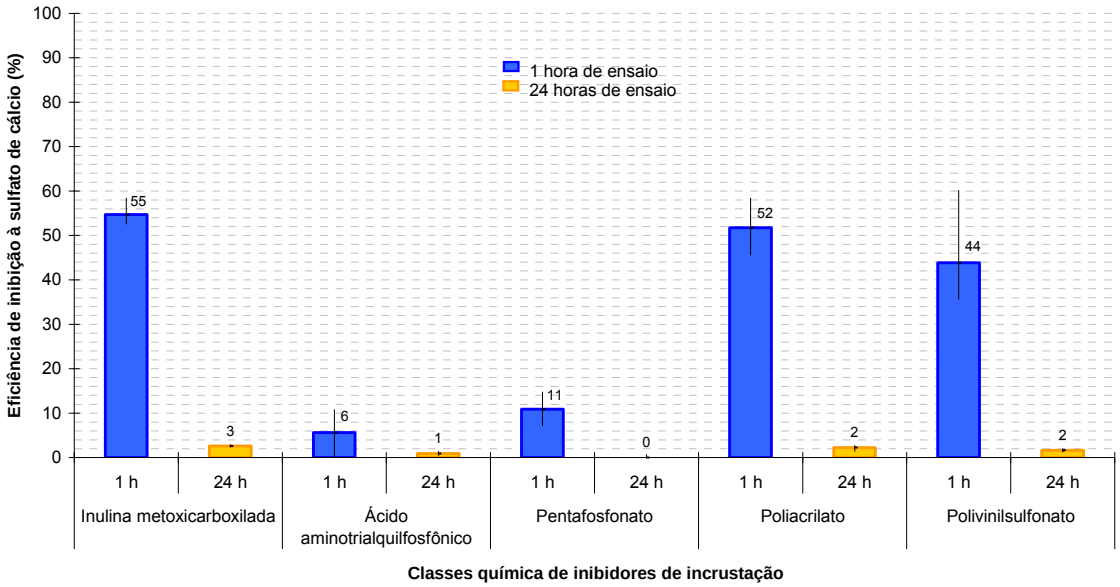



Figura 47: Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 5 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3).

Considerando o desvio padrão dos experimentos, a eficiência de inibição, para 1 hora de ensaio, à formação de sulfato de cálcio dos inibidores contendo poliacrilato, polivinilsulfonato e inulina metoxicarboxilada foi semelhante (no máximo 60 %) para os ensaios com 5 mg/L de matéria ativa. Os demais mantiveram suas respectivas eficiências baixas. Os ensaios com 24 horas tiveram sua eficiência à formação de sulfato de cálcio ainda mais reduzida, atingindo valores menores 3 %.

### 5.7.5 Eficiência de inibição com 10 mg/L de matéria ativa, a 45 °C

Novamente a concentração de matéria ativa foi dobrada, de 5 mg/L para 10 mg/L. Esta condição é considerada uma condição excessiva, ou seja, muito além do que realmente é recomendado para aplicação nas unidades removedoras de sulfato que estão em operação nas plataformas *off-shore*. A figura 48 mostra tais resultados de eficiência de inibição para sulfato de cálcio das classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas neste estudo.

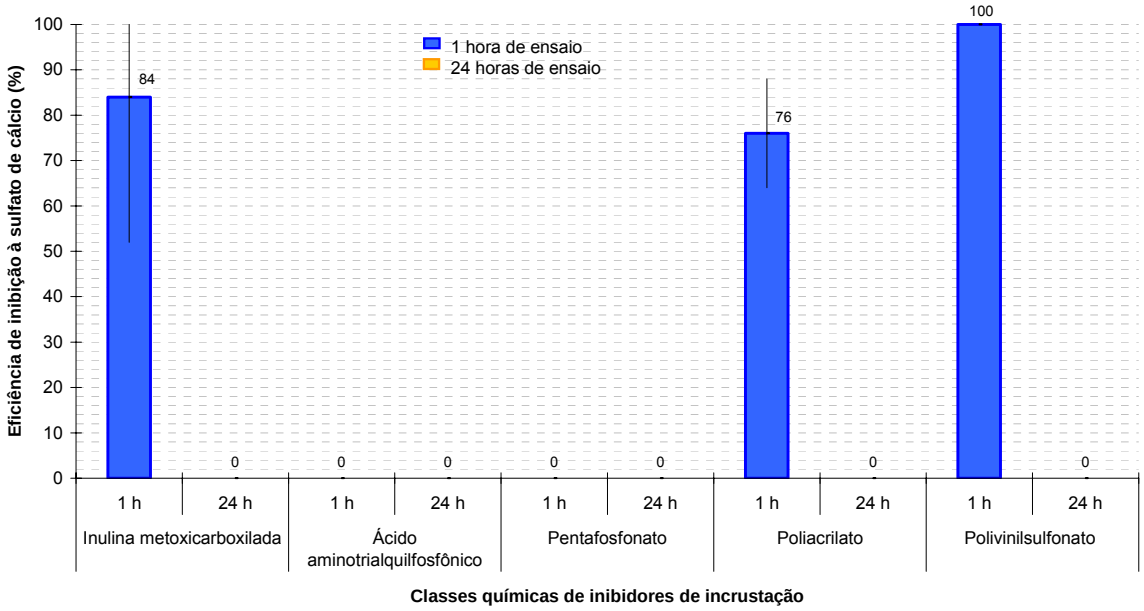



Figura 48: Eficiência de inibição das diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 10 mg/L de matéria ativa a 45 °C, para 1 e 24 horas de ensaio (n = 3).

A eficiência de inibição, com 1 hora e a 45 °C, das classes químicas inulina metoxicarboxilada e polivinilsulfonato apresentaram eficiência estática de inibição próxima de 100 % (considerando o desvio padrão definido para os ensaios realizados), e poliacrilato que alcançou valor máximo de 85 %. As duas outras classes avaliadas (ácido aminotrialquilfosfônico e pentafosfonato) à medida que a concentração de matéria ativa foi dobrando, a eficiência na inibição de sulfato de cálcio foi reduzindo (com exceção dos ensaios com 2,5 mg/L de matéria ativa), atingindo por fim (com 10 mg/L de matéria ativa) valores de 0 %. Isto pode ser justificado pela possibilidade de

alguma interação entre o inibidor e o meio de aplicação, como por exemplo, reação entre o cálcio e fosfonato. Para os ensaios realizados num tempo maior (com 24 horas) todas as classes químicas avaliadas não apresentaram eficiência quanto à inibição de sulfato de cálcio.

De maneira geral, comparando as cinco classes de inibidor de incrustação, em paralelo às concentrações (em relação à matéria ativa) avaliadas, em 1 hora de ensaio, pode-se chegar aos resultados apresentados na figura 49.

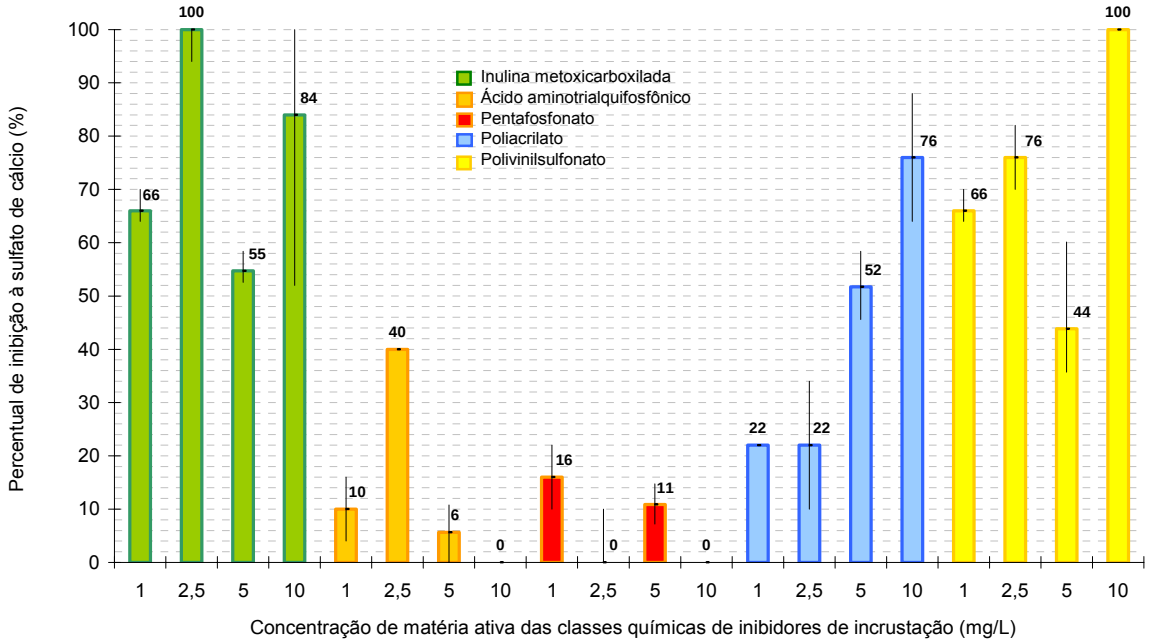



Figura 49: Comportamento das cinco classes químicas de inibidores de incrustação, avaliadas com 1 hora de ensaio e sobre diferentes concentrações de matéria ativa (n = 3).

O comportamento dos inibidores a base de inulina metoxicarboxilada e polivinilsulfonato foram considerados os mais eficientes na inibição de sulfato de cálcio, nas condições específicas de URS consideradas neste estudo. Com o aumento da concentração de matéria ativa, a eficiência também tendeu aumentar, com exceção dos ensaios com 5 mg/L de matéria ativa. Essas classes foram consideradas eficientes na aplicação em URS, uma vez que com apenas 2,5 mg/L de matéria ativa, atingiram valores de eficiência de aproximadamente 100 % para a inulina e cerca de 80 % para o polivinilsulfonato.

O poliacrilato foi a única das classes avaliadas que manteve seu comportamento crescente em função do aumento de matéria ativa, se mostrando eficientes (aproximadamente 60 %) somente a partir de 5 mg/L de matéria ativa.

Os inibidores a base de pentafosfonato e ácido aminotrialquilfosfônico apresentaram baixa eficiência para serem aplicados no processo de remoção de sulfato da água do mar por URS, atingindo valores de eficiência de até 40 % (com aplicação de 2,5 mg/L de matéria ativa) para o ácido amonotrialquilfosfônico e cerca de 20 % para o pentafosfonato (quando aplicado 1 mg/L de matéria ativa).

## 5.8 Caracterização da membrana antes do uso em unidade removedora de sulfato (membrana nova)

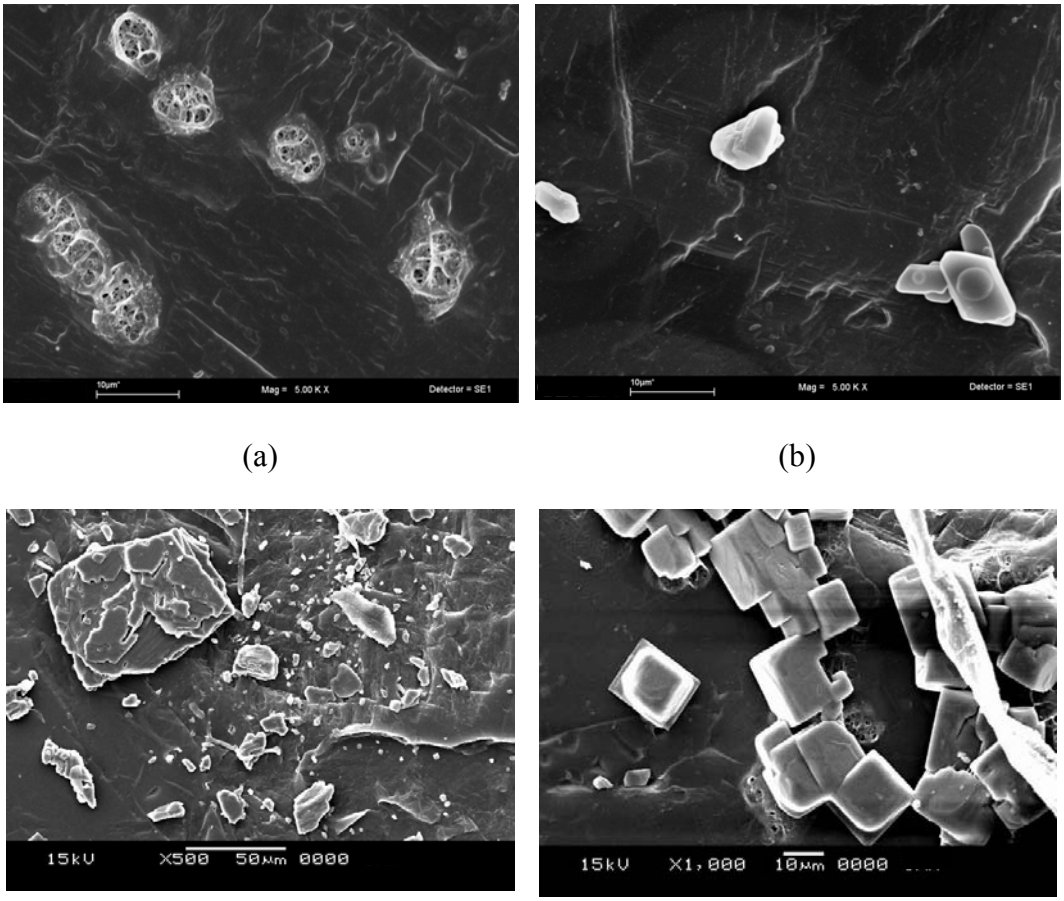
A membrana utilizada na fabricação do módulo de permeação, constituintes da URS, foi caracterização pela técnica de MEV assim como pode ser observada na micrografia da figura 50.

Figura 50: Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana (parte integrante do módulo de permeação da URS).

A partir desta micrografia, da superfície da membrana da URS, é possível visualizar o aspecto liso, isento de defeitos e de poros utilizando aumento de 10.000 vezes pela técnica de microscopia eletrônica por varredura. O tamanho dos poros na superfície desta membrana (neste caso, poros nanométricos) não pôde ser visualizado, por esta técnica, devido ao limite de resolução do microscópio utilizado.

## 5.9 Caracterização da membrana coletada de um módulo de permeação usado e descartado de uma unidade removedora de sulfato

A figura 51 apresenta micrografias da superfície da membrana de um módulo de permeação (excluído do processo da URS), realizadas pela técnica de microscopia eletrônica por varredura.




(a) (b)

(c) (d)

Figura 51: Micrografia de microscopia eletrônica por varredura da superfície da membrana incrustada. (a): regiões com ausência da camada seletiva da membrana (camada de poliamida constituinte da membrana), (b): aspecto irregular da pele e (c) e (d): precipitados cristalinos de sulfato de cálcio.

A partir da análise da superfície da membrana, pôde-se verificar a degradação de sua camada seletiva assim como presença de precipitados formados em sua superfície. A degradação da membrana foi muito intensa em algumas regiões, podendo ser observado ausência da membrana com aparecimento do suporte da membrana.

### 5.9.1 Caracterização dos precipitados coletados no módulo de permeação descartado da unidade removedora de sulfato

Após abertura do módulo de permeação, o precipitado encontrado foi coletado em diferentes localidades (envelopes n° 10, 20 e 30) para ser caracterizado quanto à composição química.

Com a técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi possível realizar a análise visual destes cristais e, em paralelo, com auxílio da técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) quantificar os elementos presentes. A figura 52 apresenta a micrografia dos cristais do precipitado coletado no envelope n° 10.

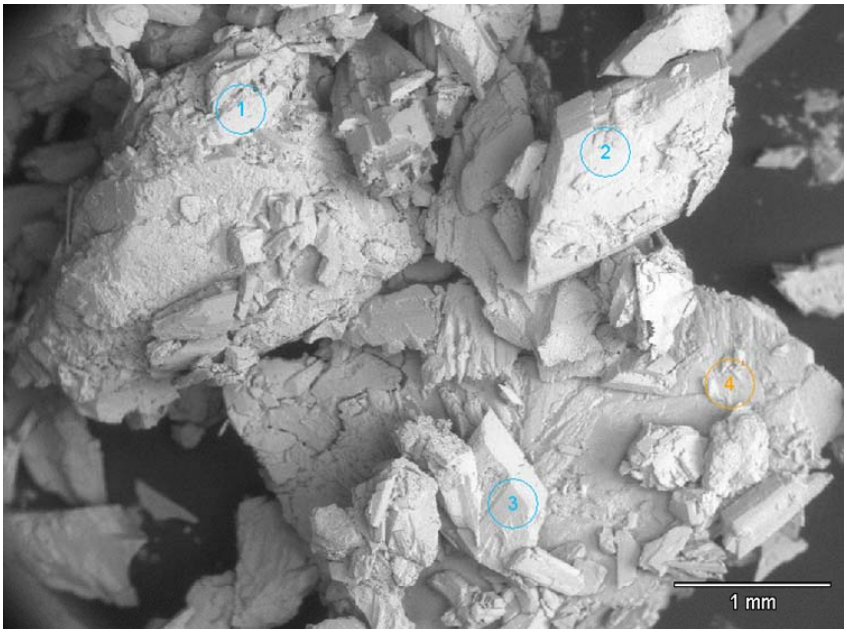



Figura 52: Microscopia de precipitado coletado do envelope n° 10 do módulo de permeação, com aumento de 27 vezes.

Os cristais foram caracterizados de maneira pontal (quatro pontos de análise, descriminados na microscopia) objetivando a representatividade da amostra total. Para cada ponto analisado foi gerado um gráfico pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia, quantificando os elementos encontrados assim como mostrado na figura 53.

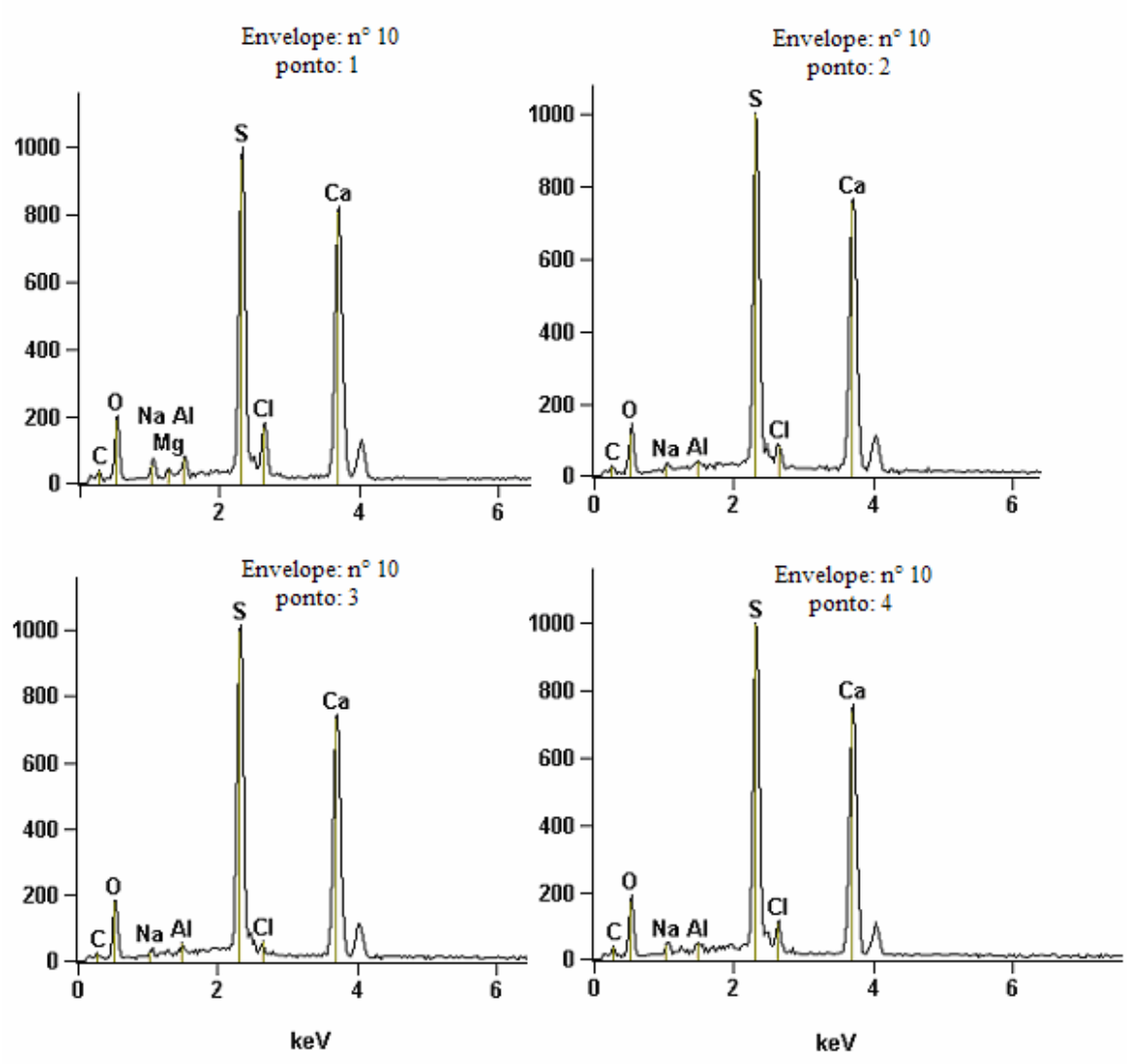



Figura 53: Análise por espectroscopia por dispersão de energia do precipitado coletado no envelope n° 10 do módulo de permeação da unidade removedora de sulfato.

A partir dos espectros obtidos, é possível definir os elementos presentes no precipitado de maneira quantitativa, conforme mencionados na tabela 13.

Tabela 13: Caracterização do precipitado do envelope n° 10 do módulo de permeação.

| Pontos de análise | Na [%] | Mg [%] | Al [%] | S [%] | Cl [%] | Ca [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Envelope n° 10_ponto 1 | 3,36 | 0,46 | 0,93 | 36,55 | 8,16 | 50,54 |
| Envelope n° 10_ponto 2 | 1,72 | 0,00 | 0,70 | 40,29 | 4,95 | 52,35 |
| Envelope n° 10_ponto 3 | 1,34 | 0,00 | 0,71 | 43,83 | 2,44 | 51,67 |
| Envelope n° 10_ponto 4 | 2,00 | 0,00 | 0,76 | 41,05 | 5,41 | 50,77 |
| **Envelope n° 10 (média)** | **2,11** | **0,12** | **0,78** | **40,43** | **5,24** | **51,33** |

Através dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia foi possível definir que os principais elementos presentes no precipitado coletado no envelope n° 10 do módulo de permeação foram cálcio (cerca de 50 %) e enxofre (aproximadamente 40 %), podendo este ser caracterizado como precipitado de sulfato de cálcio. Esta afirmativa somente poderá ser confirmada mediante os resultados das técnicas adicionais de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX), conforme foi feito.

Procedimento semelhante foi realizado também para as amostras coletadas nos demais envelopes (n° 20 e 30) deste mesmo módulo de permeação.

A figura 54 apresenta a microscopia do precipitado coletado no envelope n° 20 (coleta intermediária).

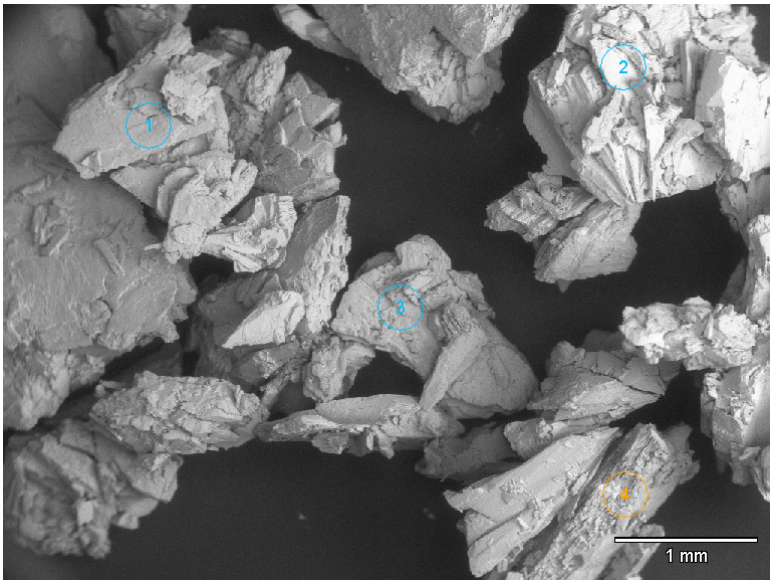



Figura 54: Microscopia de precipitado coletado do envelope n° 20 do módulo de permeação, com aumento de 27 vezes.

Nesta microscopia os precipitados coletados no envelope n° 20 apresentaram cristais mais bem definidos que os do envelope n° 10 (figura 38), sendo seus resultados por espectroscopia por dispersão de energia descritos na tabela 14.

Tabela 14: Caracterização do precipitado do envelope n° 20 do módulo de permeação.

| Pontos de análise | Na [%] | Mg [%] | Al [%] | S [%] | Cl [%] | Ca [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Envelope n° 20_ponto 1 | 2,40 | 0,00 | 0,39 | 41,72 | 4,95 | 50,54 |
| Envelope n° 20_ponto 2 | 2,24 | 0,00 | 0,81 | 39,96 | 5,46 | 51,53 |
| Envelope n° 20_ponto 3 | 2,57 | 0,69 | 1,96 | 39,43 | 4,64 | 50,71 |
| Envelope n° 20_ponto 4 | 2,39 | 0,42 | 5,42 | 37,03 | 5,92 | 48,83 |
| **Envelope n° 20 (média)** | **2,40** | **0,28** | **2,15** | **39,54** | **5,24** | **50,40** |

Os resultados referentes ao precipitado coletado no envelope n° 20 foram semelhantes ao coletado no n° 10, ou seja, possuindo aproximadamente 40 % de enxofre e 50 % de cálcio.

As análises de microscopia eletrônica por varredura com auxílio de espectroscopia por dispersão de energia foram realizadas para os precipitados coletados no envelope n° 30 (figura 55).

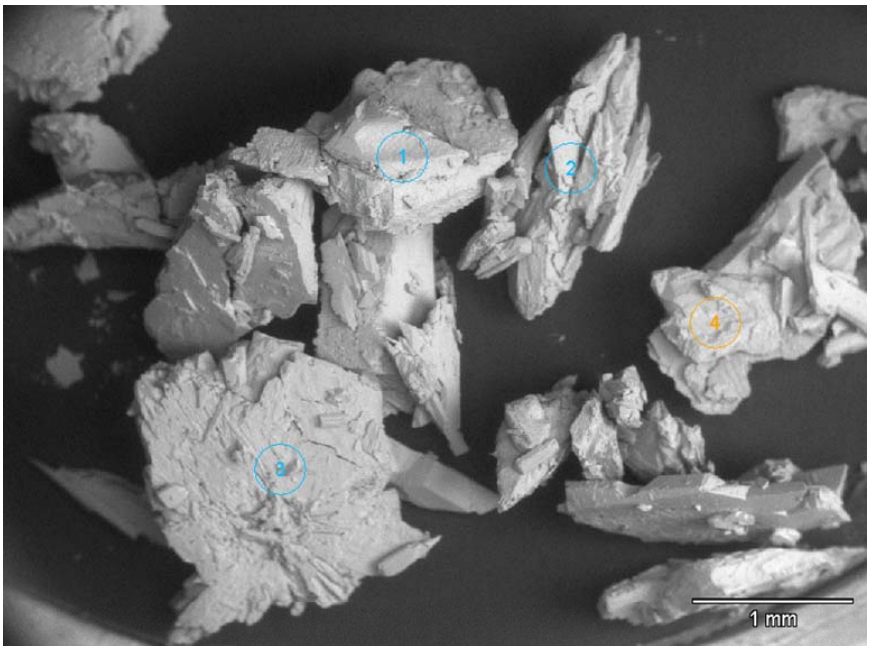



Figura 55: Microscopia de precipitado coletado do envelope n° 30 do módulo de permeação, com aumento de 27 vezes.

A definição destes cristais formados foi ainda melhor quando comparados com os demais, numa mesma ordem de aumento (27 vezes). A tabela 15 mostra os principais elementos encontrados neste precipitado juntamente com suas concentrações.

Tabela 15: Caracterização do precipitado do envelope n° 30 do módulo de permeação.

| Pontos de análise | Na [%] | Mg [%] | Al [%] | S [%] | Cl [%] | Ca [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Envelope n° 30_ponto 1 | 1,76 | 0,00 | 0,94 | 42,19 | 3,01 | 52,11 |
| Envelope n° 30_ponto 2 | 2,33 | 0,00 | 2,41 | 39,32 | 5,49 | 50,44 |
| Envelope n° 30_ponto 3 | 2,09 | 0,23 | 3,16 | 39,33 | 5,33 | 49,86 |
| Envelope n° 30_ponto 4 | 2,32 | 0,00 | 1,33 | 41,96 | 3,90 | 50,49 |
| **Envelope n° 30 (média)** | **2,13** | **0,06** | **1,96** | **40,70** | **4,43** | **50,73** |

Os resultados foram novamente bastante semelhantes em termos de cálcio e enxofre. A tabela 16 apresenta os principais resultados das três técnicas utilizadas para caracterização dos precipitados coletados nas diferentes localidades do módulo de permeação.

Tabela 16: Caracterização dos precipitados coletados no módulo de permeação, retirado de uma URS.

| Locais de coleta | MEV-EDS | DRX | FRX |
|---|---|---|---|
| Envelope n° 10 | Amostra rica em cálcio (51 %) e enxofre (40 %) | Ca – 10 %<br>S – 35 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Envelope n° 20 | Amostra rica em cálcio (50 %) e enxofre (39 %) | Ca – 11 %<br>S – 36 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |
| Envelope n° 30 | Amostra rica em cálcio (51 %) e enxofre (41 %) | Ca – 15 %<br>S – 51 % | Material com gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) |

Com base nestes resultados, pode-se afirmar que os precipitados coletados no módulo de permeação comprovaram o previsto pelo simulador Multiscale, onde a precipitação de sulfato de cálcio ocorreu nos casos de pré-concentração dos íons na superfície da membrana.

# 6 CONCLUSÕES

A caracterização das correntes da unidade removedora de sulfato analisadas atestaram a eficiência do processo de dessulfatação, com teores de cloreto e sódio com pouca alteração e redução na concentração de sulfato de 2700 mg/L para 106 mg/L, comparando as correntes de alimentação com a de permeado.

A estimativa para a composição da água do mar localizada na superfície da membrana (região de polarização) da URS revelou que há pré-concentração da ordem de cerca de 10 vezes para cálcio e sulfato, quando comparado à corrente de alimentação. A alta concentração de cálcio e sulfato desta água sinaliza um potencial de precipitação mais severo para a superfície quando comparado à expectativa da composição do concentrado.

Segundo o modelo termodinâmico Multiscale (Kaasa, 1998), não foi prevista precipitação para corrente de alimentação e nem de permeado, conforme esperado. Por outro lado, o sistema se mostrou supersaturado para sulfato de cálcio para a corrente do concentrado e, principalmente, para a composição da água na superfície da região de polarização.

O estudo realizado para definição da cinética de precipitação, com o fluido estimado para a região de polarização, mostrou um aumento exponencial para a formação de sulfato de cálcio nas primeiras três horas de ensaio, observando-se a precipitação de aproximadamente 93 %, neste período de tempo. Em tempos maiores de residência na planta (como eventual parada de operação) a formação de sulfato de cálcio poderá ocorrer, inviabilizando o processo de remoção de sulfato.

A caracterização do precipitado amostrado em um módulo de permeação que foi substituído na planta de dessulfatação, em função da queda de permeabilidade e conseqüente redução na eficiência do processo, resultou predominantemente em sulfato de cálcio, confirmando a previsão realizada pelo modelo termodinâmico Multiscale.

A precipitação dinâmica em capilar permitiu simular a pressão e temperatura do sistema e mostrou que as diferentes classes químicas de inibidores de incrustação, na concentração de 5 mg/L de produto, foram semelhante. Os resultados obtidos no ensaio

de eficiência dinâmica de inibição foram muito próximos, não podendo ser definida uma seqüência de eficiência entre as classes avaliadas.

As classes químicas de inibidores de incrustação avaliadas neste estudo se mostraram eficientes quanto à inibição de sulfato de cálcio com 1 hora de reação. Em laboratório, os ensaios buscando simular as condições de campo apresentam limitações tais como: amostragem em curto intervalo de tempo; efeito de turbulência; entre outros. Ainda assim, com a expectativa do tempo de residência do fluido na unidade ser de poucos segundos, acredita-se que os inibidores possam atuar de forma eficiente na URS.

Os inibidores de incrustação a base de ácido aminotrialquilfosfônico e pentafosfonato apresentaram eficiência de inibição reduzida com o aumento de matéria ativa. Nestes casos, a matéria ativa (fosfonato) poderá estar reagindo com o cálcio da água localizada na superfície da membrana. Para inulina metoxicarboxilada, polivinilsulfonato e poliacrilato as eficiências estáticas atingiram valores máximos. Com isso, a ordem decrescente de eficiência estática de inibição a sulfato de cálcio destas classes químicas, para 1 hora de ensaio, foi: inulina metoxicarboxilada > polivinilsulfonato > poliacrilato > ácido aminotrialquilfosfônico > pentafosfonato.

A aplicação de inibidor de incrustação para prevenir a formação de sulfato de cálcio na membrana é fundamental para garantir a eficiência do processo, deve ser de forma contínua e monitorada adequadamente, de forma a garantir a concentração recomendada através da injeção na corrente de alimentação.

É fundamental que para a avaliação de produtos como inibidores de incrustação, atuantes em sistemas de nanofiltração (URS), seja considerado a composição química da região de polarização e não somente a da corrente de concentrado, pois esta está mais próxima da realidade do que ocorre na superfície da membrana, ou seja, uma situação mais crítica que a da corrente do concentrado.

# 7 RECOMENDAÇÕES

Novos estudos são recomendados, como forma de continuidade a este atual, relacionando a atuação destas mesmas classes químicas de inibidores em função da composição das membranas da URS, compostas por poliéster (camada suporte), polisulfona (camada intermediária) e poliamida (camada superficial).

# 9 REFERÊNCIA


- ALVES, T. L.. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 210 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível na internet via endereço eletrônico: http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/. Acesso em Janeiro 2007.

- AUSTIN, A.E.; MILLER, J.F.; VAUGHAN, D.A.; et al. **Chemical additives for calcium sulphate scale control**. Desalination, v.16, n. 3, p. 345-357, Junho de 1975.

- BADER, M.S.H.. **Nanofiltration for oil-fields water injection operations: analysis of concentration polarization**. Desalination, v. 201, n. 1-3, p. 106-113, Novembro de 2006.

- BERTERO, L.; CHICRICI, G. L.. **Chemical equilibrium models: their use in simulating the injection of incompatible waters**. Society of Petroleum Engineers, n. PE 14126, 1986.

- BEZERRA, M.C.M.; ROSÁRIO, F.F.; KHALIL, C.N.; *et al*. **Prevention and control of sulphate scaling in the namorado field, campos basin, Brazil**. Corrosion 96, n° 96189. 1996.

- BOAK, L.S.; GRAHAM, G.M.; SORBIE, K.S.. **The influence of divalent cations on the performance of $BaSO_4$ scale inhibitor species**. Society of Petroleum Engineers, n. PE 50771, Fevereiro de 1999.

- CORRÊA, O. L. S.. **Petróleo – Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 90 p.

- DAHER, J. S.. **Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica**. 2003. 211 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatórios e de Exploração de Petróleo), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, Rio de Janeiro. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.lenep.uenf.br/~biblioteca/tese/tese/mestrado/Tese%20-%20José%20Sérgio%20Daher.pdf. Acesso em Novembro de 2005.

- DAVIS, R. A.; MCELHINEY, J. E. **The advancement of sulfate removal from seawater in off-shore waterflood operations**. 2002. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_01fb/09002f13801fbb4c.pdf ?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/016-00045.pdf&fromPage=GetDoc. Acesso em Outubro de 2005.

- DAVIS, R.; LONMAX, I.; PLUMMER, M. **Membranes solve north sea waterflood sulfate problems**. Oil and Gas Journal, vol. 94, n. 48, p. 59-64, Novembro de 1996.

- DYER, S.J.; GRAHAM, G.M.. **The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 35, n. 1, p. 95 – 107, 2002.

- GOMES, A. C. A.. **Efeitos do fluxo bifásico e da compressibilidade no declínio da injetividade nos poços injetores de água**. 2003. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatórios e de Exploração de Petróleo), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, Rio de Janeiro. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.lenep.uenf.br/~biblioteca/tese/tese/mestrado/Tese%20-%20Antônio%20César%20de%20ª.%20Gomes.pdf. Acesso em Outubro de 2005.

- GRAHAM, G.M.; BOAK, L.S.; HOBDEN, C.M.. **Examination of the effect of generically different scale inhibitor species (PPCA and DETPMP) on the adherence and growth of barium sulphate scale on metal surfaces**. Society of Petroleum Engineers, n. 68298, Janeiro de 2001.

- GRAHAM, G.M.; DYER, S.J.; SORBIC, K.S.; *et al*. **Scale Inhibitor Selection for Continuous and Downhole Squeeze Application in HP/HT Conditions**. Society of Petroleum Engineers, n. 49197, Setembro de 1998.

- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R.; **Processos de Separação por Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química – COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.180 p.

- HEATHERLY, M.W.; HOWELL, M.E.; MCELHINEY, J.E.. **Sulfate removal technology for seawater waterflood injection**. 26° Off-shore Technology Conference (OTC), n. 7593. Maio de 1994.

- http://www.chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/SODIUM%20HEXAMETAPHOSPHATE.htm. Acesso em Março de 2007.

- http://www.pet.hw.ac.uk/research/fast1/research/cheminhi.htm. Acesso em Junho de 2007.

- JORDAN, M. M.; K. SORBIC, S.; GRAHAM, G. M.; *et al*. **Selection and Application Methods for Adsorption and Precipitation Scale Inhibitors for Squeeze Treatments in North Sea Oilfields**. Society of Petroleum Engineers, n. 31125, Fevereiro de 1996.

- JORDAN, M.M.; COLLINS, I.R.; GYANI, A.; *et al*. **Coreflood studies to examine potential application of nevel scale inhibitor products to minimize intervention during field life cycle**. Society of Petroleum Engineers, n. 74666, Janeiro de 2002.

- KAASA, B.. **Multiscale 6.1** ©. Users Manual, 1998. Distribuído por Petrotech® Knowledge.

- LEE, S.; KIM, J.; LEE, C.. **Analysis of $CaSO_4$ scale formation mechanism in various nanofiltration modules**. Journal of Membrane Science, v.163, n. 1, p. 63–74, Outubro de 1999.

- LIDE, D. R.. **CRC handbook of chemistry and physics editorial advisory board**. Outubro de 2003.

- MCELHINEY, J.E.; SYDANSK, R.D.; LINTELMANN, K.A.; *et al*. **Determination of in-situ precipitation of barium sulphate during coreflooding**. Society of Petroleum Engineers, n. PE 68309, Janeiro de 2001.

- MOTA, R.O.; BEZERRA, M. C. M.; ROSÁRIO, F. F.; *el al*. **Forecasts and alternative analysis of sulphate removal or chemical treatments for barium and strontium scale deposition – off-shore Brazil**, Society of Petroleum Engineers, n. 87464, Maio de 2004.

- MUNRO, A. M.; MCMONAGLE, T.; SKINNER, A.; *et al*. **Seawater membrane filtration used to control scale in Syd Arne reservoir: Option to chemical injection**. 2001. Disponível na i*nternet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_016d/09002f138016da05.pdf , cessado em Outubro de 2005.

- PLUMMER, M. A.. **Patente PI 8708948 A: Processo para tratar água não tratada contendo íons precursores de precipitados divalentes ou polivalentes e íons de estabilização de argila monovalente**. Publicada em 13/02/1990, prioridade unionista 03/02/1987 US 07/010.518 Marathon Oil Company.

- ROCHA, A. A. **Prevenção de incrustações inorgânicas na exploração petrolífera *off-shore*: Aspectos analíticos e aplicações do inibidor PPCA**. 2002. 135 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Analítica), Centro Técnico Científico da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/db2www/PRG_0651.D2W/SHOW?Mat=&Sys=&Nr=&Fun=&CdLinPrg=pt&Cont=3663:pt. Acesso em Outubro de 2005.

- ROSA, K. R. A.. **Estudo de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação**, 2007, 89 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro. Exemplar disponível na Biblioteca Central do Valonguinho (BCV), Universidade Federal Fluminense.

- ROSÁRIO, F. R.. **Modelagem geoquímica do sistema carbonático aplicada ao descarte subterrâneo de água produzida em campos de petróleo no mar**, 1999, 220 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Geoquímica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro. Exemplar disponível na biblioteca de Pós-Graduação em Geoquímica (BGQ), Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

- SINCLAIR, R.; WESTON, R. **Application of sulphate removal technology in heron cluster field**. Novembro de 1996. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.natcogroup.com/PDFContent/Consulting-Research/TechnicalPapers/Application%20of%20Sulphate%20Removal%20Technology%20in%20Heron%20Cluster%20Field.pdf. Acesso em Setembro de 2005.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Application Information – Filmtec membranes: Seawater sulfate removal with Filmtec SR90 nanofiltration membranes**. Disponível na i*nternet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0017/09002f1380017a8f.pdf. Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Dow liquid separations – Filmtec reverse osmosis membranes: Technical manual**. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0642/09002f138064284b.pdf . Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Dow water solutions – Filmtec SR90-400**. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/liquidseps/prod/sr90_400.htm. Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Food & dairy product information – Filmtec membranes background: Information on membrane filtration using spiral elements**. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0524/09002f13805249ee.pdf . Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Osmose reversa – Guia do usuário com foco em soluções: dedicação ao desenvolvimento e fornecimento dos mais efetivos produtos químicos, serviços e tecnologia para sistemas de membranas**. Disponível na *internet*, após contato com a empresa, via endereço eletrônico: http://www.avistatech.com/index_us.htm. Acesso em Março de 2007.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Product information. Filmtec membranes: Filmtec SR90-400i nanofiltration element specifications**. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: www.dow.com/PublishedLiterature/dh_006c/0901b8038006c7fa.pdf. Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Tech Manual Excerpt – Filmtec membranes basics of RO and NF: Membrane description**. Disponível na i*nternet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0384/09002f13803841ae.pdf , Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Tech manual excerpt – Filmtec membranes basics of RO and NF: desalination technologies and filtration processes**. Disponível na i*nternet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0384/09002f13803841aa.pdf . Acesso em Dezembro de 2006.

- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Tech manual excerpt – Filmtec membranes: Scale control**. Disponível na i*nternet* via endereço eletrônico: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_005b/09002f138005bec9.pdf . Acesso em Dezembro de 2006.

- THOMAS, J. E.. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 272 p.

- TOMSON, M. B.; FU, G.; WATSON, M. A.; *et al*. **Mechanism of mineral scale inhibition**. Society of Petroleum Engineers, n. PE 74656, Janeiro de 2002.

- VAN DE LISDONK, C.A.C.; RIETMAN, B.M.; STERK, G.R.; *et al*. **The influence of the polarization on the risk of scaling in spiral wound membrane systems**. Apresentado no American Water Work Association (AWWA), Membrane Techniology Conference, San Antonio, 2001 Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://www.kiwa.nl/uploadedFiles/Kiwa_website/03_Water/060_Publicaties/0604_Overige_publicaties/The%20influence%20of%20concentration%20polarization%20on%20the%20risk%20of%20scaling%20in%20spiral%20wound%20membrane%20systems(1).pdf. Acesso em Dezembro de 2006.

- VAN DER LEEDEN, M.C.; VAN ROSMALEN, G.M.. **Inhibition of barium sulfate deposition by polycarboxylates of various molecular structures**. Society of Petroleum Engineers, n. PE 17914, Fevereiro de 1982.

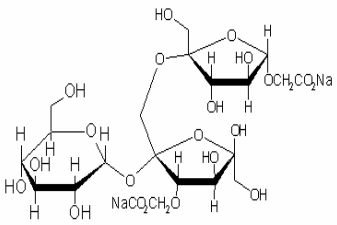
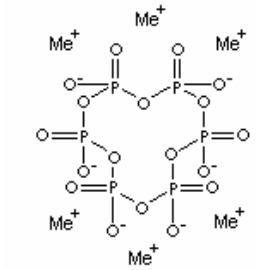
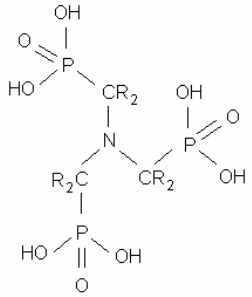
- VIANA, H. L.. **Método para dimensionamento da quantidade ótima de sondas de produção em campo de petróleo: um estudo de caso**. 2003. 159 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível na *internet* via endereço eletrônico: http://teses.eps.ufsc.br/defesa/ pdf/10309.pdf. Acesso em Setembro de 2005.

- VU, V.K.; HURTEVENT, C; DAVIS, R.A.. **Eliminating the need for scale inhibition treatments for elf exploration Angola's Girassol field**. Society of Petroleum Engineers, n. 60220, Janeiro de 2000.

# 9 ANEXO

Tabela I: Classes químicas de inibidores de incrustação e especificações.

| Classe química * | Estrutura | Sigla | Nome científico |
|---|---|---|---|
| Pentafosfonato | | DETPMP | Dietilenotriaminapenta (metileno-ácido fosfônico) |
| Hexafosfonato | | TETHMP | Trietilenotetramina hexa (metileno-ácido fosfônico) |
| Fosfino policarboxílico | | PPCA | Ácido fosfino policarboxílico |
| Polivinil sulfonato | | PVS | Sulfonato de polivinila |
| Copolímero poliacrílico sulfonato | | VSCo | Copolímero de ácido poliacrílico sulfonatado |
| Poliacrilato | | PAA | Ácido poliacrílico |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Inulina metoxicarboxilada |  | IMC | Inulina carboximetil de sódio |
| Metahexafosfato |  | MHP | Metahexafosfato |
| Ácido aminotrialquilfosfônico |  | NTP | Ácido fosfônico tri (alquileno) nitrilotris |

Fonte: http://www.chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/SODIUM%20HEXAMETAPHOSPHATE.htm, acesso em Março de 2007; http://www.pet.hw.ac.uk/research/fast1/research/cheminhi.htm, acesso em Junho de 2007; Rosa, 2007.

* Terminologia segundo área de incrustação na produção petrolífera.