

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE FLOCULANTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA PROVENIENTE DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Anny M. T. Marques, Allan S. Santos, Larissa V. S. Cardoso, Luiz Carlos M. Palermo, Claudia R. E. Mansur

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

AVALIAÇÃO DE FLOCULANTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA PROVENIENTE DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

Polymer flooding is an advanced oil recovery (EOR) technique that consists of injecting water with polymers to increase oil recovery efficiency. However, EOR techniques generate large amounts of produced water made up of brine, additives and emulsified oil. This produced water needs to be treated to be disposed of properly in the environment and flocculants are the chemicals used for this type of treatment. Commercial flocculants are generally used for treatment of secondary recovery water, but are not efficient in removing oil from water produced from EOR containing injection polymers. The objective of this work is to compare the oil removal efficiency of a commercial cationic flocculant with two other flocculants little explored in the petroleum industry, such as polyethyleneimine and Chitosan, in water produced containing an anionic injection polymer (Xanthan Gum). For this, flocculation processes were performed followed by dissolved air flotation in the presence of flocculants. Xanthan Gum was sheared and used at a concentration of 100 ppm to simulate the conditions of the injection polymer after passage through the reservoir. The average oil concentration used was 100 ppm. The results showed removal efficiencies of up to 96% for polyethyleneimine at 75 ppm and up to 93% for chitosan at 50 ppm. On the other hand, commercial flocculant showed removal efficiency of up to 29% at 150 ppm concentration, evidencing its low efficiency for systems containing anionic injection biopolymers.

Introdução

Polymer flooding é uma técnica de recuperação avançada de petróleo (EOR) que consiste na injeção de água com polímeros para aumentar a eficiência de recuperação do petróleo (WEI e colab., 2014). Entretanto, técnicas de EOR geram grandes quantidades de água produzida composta de salmoura, aditivos e óleo emulsionado. Essa água produzida precisa ser tratada para ser disposta adequadamente no meio ambiente e os floculantes são os químicos utilizados para esse tipo de tratamento.

Os floculantes comerciais são geralmente utilizados para tratamento de água produzida proveniente de recuperação secundária, porém não são eficientes na remoção de óleo da água produzida proveniente de EOR contendo polímeros de injeção. No entanto, existem alguns polímeros catiônicos com capacidade floculante pouco explorados na indústria do petróleo, como a polietilenoimina, apresentada para fins de tratamento de água oleosa no trabalho de SANTOS e colaboradores (2018), e a quitosana. A polietilenoimina pode apresentar estrutura linear ou ramificada e a quantidade de cargas positivas em sua estrutura depende do pH do meio, bem como da quitosana. Se o pH estiver abaixo do seu ponto isoelétrico, os grupos amina presentes em suas estruturas são gradualmente protonados com a diminuição do pH (LINDQUIST e STRATTON, 1976) (WINNIK e colab., 1998). Já a quitosana é o segundo biopolímero natural mais abundante no mundo, ficando atrás apenas da celulose (RENAULT e colab., 2009). A afinidade da quitosana por compostos aniônicos e suas características estruturais permitem que a mesma atue como coagulante e também como floculante, já que ela apresenta uma alta densidade de carga catiônica, longas cadeias poliméricas e consegue unir agregados através de atração eletrostática e adsorção (ZENG e colab., 2008). Por isso, ela vem sendo aplicada para tratamento de suspensões minerais, como de bentonita e kaolinita, tratamento de suspensões orgânicas e de soluções orgânicas (GUIBAL e colab., 2006).

O objetivo desse trabalho é comparar a eficiência, de remoção de óleo da água produzida proveniente de processo de EOR, de um floculante catiônico comercial com outros dois floculantes poucos explorados na indústria do petróleo, como a quitosana e a polietilenoimina. Para tanto, foi utilizada nesse estudo uma água produzida contendo um polímero de injeção aniônico (Goma Xantana).

Metodologia

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: água deionizada; goma xantana, proveniente da “Beleza da Terra”; cloreto de sódio, padrão analítico, proveniente da VETEC; cloreto de potássio, padrão analítico, proveniente da VETEC; cloreto de magnésio hexahidratado, padrão analítico, proveniente da VETEC; cloreto de cálcio dihidratado, padrão analítico, proveniente da VETEC e tolueno, padrão analítico, proveniente da VETEC, subsequentemente destilado e seco com sílica. O petróleo utilizado para o preparo das emulsões sintéticas óleo/água produzida foi doado pelo Cenpes/Petrobras, com °API 16. Polietilenoimina ramificada, $M_n \sim 60.000$, 50% em peso em água, proveniente da Sigma Aldrich; Quitosana, proveniente da Sigma Aldrich, com grau de desacetilação entre 75% e 85%, e um polímero catiônico floculante comercial.

Os equipamentos utilizados para realização dos testes e análises foram: Balança digital BEL 5202, Cronômetro digital Cronobio, placas de agitação e aquecimento IKA, Espectrofotômetro de ultravioleta-visível Cary50-VARIAN (equipado com cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm), Jartest modelo 303 M da Milan, homogeneizador ultra turrax modelo T-50 basic da IKA e um vaso de pressão em aço inox.

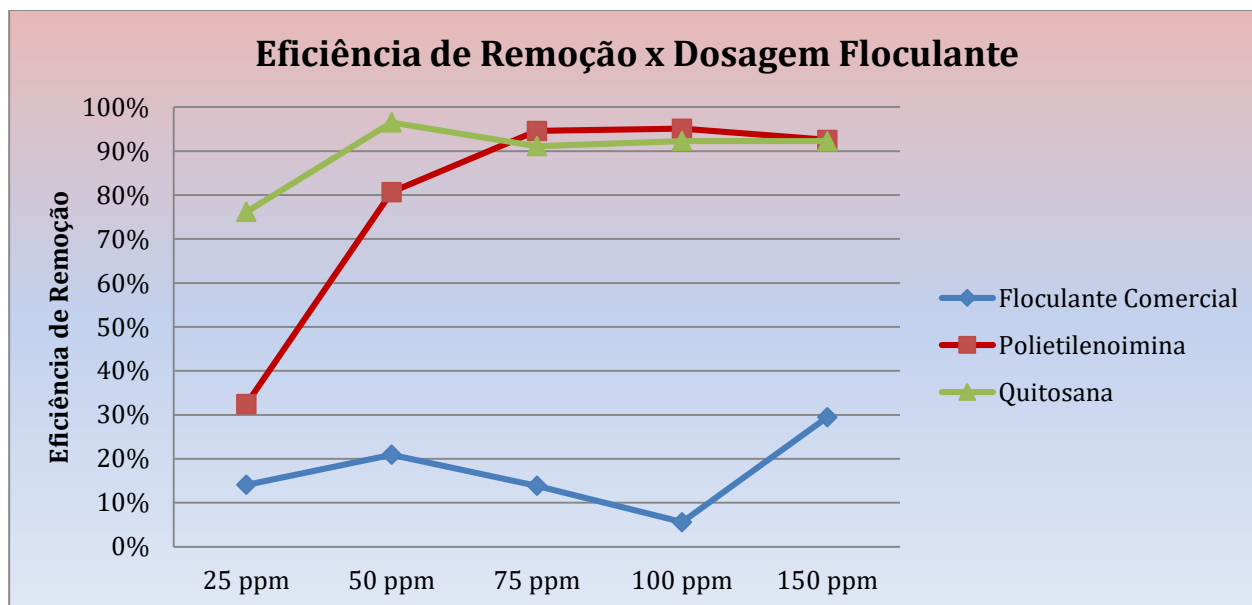
A goma xantana, utilizada como polímero aniônico de injeção, foi preparada na concentração de 2000 ppm, em uma água salina contendo 33.000 ppm de sais, entre eles: cloretos de sódio, magnésio, potássio e cálcio. Após o preparo do fluido de injeção contendo goma xantana, o mesmo foi cisalhado em um ultra turrax na velocidade de 10.000 rpm, durante 15 minutos.

A água produzida sintética contendo óleo emulsionado também foi preparada com auxílio do equipamento ultraturrax, em uma velocidade de cisalhamento de 6000 rpm, durante a adição de um mililitro de óleo, e posteriormente em uma velocidade de 10000 rpm durante dois minutos. Para cada teste no Jartest, foram necessários 2,5 litros de água oleosa. O jartest modelo 303 M da Milan é um equipamento que possui 6 jarras de um litro, onde são conduzidos os testes de floculação seguidos por ar dissolvido. Ao todo, 400 mL de óleo e 400 mL de fluido polimérico de injeção foram adicionados em cada jarra, sendo agitados em seguida a 200 rpm por um minuto para homogeneização do meio. Posteriormente, o floculante a ser testado foi adicionado em 5 jarras, variando a concentração em 25, 50, 75, 100 e 150 ppm. Na primeira jarra não foi adicionado floculante, pois ela serviu como o branco da análise.

O jartest é conduzido então por 2 minutos em uma velocidade de agitação de 200 rpm, seguido por uma fase de agitação de 10 rpm, durante 10 minutos. Após esse tempo, 200 mL de água com ar dissolvido foram despressurizados a partir de um vaso de pressão em cada jarra, de forma a fazer com que os flocos formados ascendam até a superfície. Após um tempo de repouso de 10 minutos, uma alíquota de cada jarra foi retirada, e sua fase orgânica foi extraída com tolueno. A leitura da fase orgânica foi feita no espectrofotômetro de ultravioleta visível, no comprimento de onda de 400 nanômetros. A partir de uma curva de calibração construída previamente, que correlaciona a absorvância com a concentração de óleo, foi possível determinar a concentração de óleo residual, pós-tratamento da água oleosa, com cada um dos três floculantes testados.

Resultados e Discussão

Os resultados dos testes de floculação do flocculante comercial, da quitosana e da polietilenoimina pode ser visto no gráfico da Figura 1



Como pode ser observado, o flocculante catiônico comercial apresentou resultados abaixo do satisfatório, no tratamento de água produzida contendo goma xantana como polímero aniônico de injeção. Esse flocculante comercial é bastante utilizado nas plataformas brasileiras para tratamento de água produzida que não contém polímero de injeção na sua composição. Porém, para água produzida fruto de recuperação avançada de petróleo, a sua maior eficiência de remoção foi de 29%, na dosagem de 150ppm de flocculante. Levando em consideração que a água produzida preparada nos testes deste trabalho apresentava concentração por volta de 100 ppm de óleo, 29% de eficiência de remoção não satisfaz a resolução nº 393 de 8 de agosto de 2007 do CONAMA, que limita a concentração de óleo até 29 ppm (média mensal) para fins de disposição final no meio ambiente (CONAMA, 2007).

Já a polietilenoimina e a quitosana apresentaram resultados muito mais satisfatórios, com altas eficiências de remoção de óleo da água produzida sintética contendo polímero de injeção. A polietilenoimina, a partir da dosagem de 50 ppm, atingiu eficiências de remoção acima de 81%, chegando a 96% de eficiência de remoção nas dosagens de 75ppm e 100 ppm de flocculante. Já a quitosana, para todas as concentrações estudadas nesse trabalho, apresentou eficiência de remoção maior ou igual a 76%, chegando a um pico de eficiência de remoção de 93% na dosagem de 50 ppm de flocculante. Tanto a polietilenoimina como a quitosana se mostraram eficientes no tratamento de água oleosa proveniente de recuperação avançada de petróleo contendo o polímero aniônico de injeção goma xantana na sua composição. Exceto pela dosagem de 25 ppm da polietilenoimina, todas as outras dosagens da polietilenoimina e da quitosana atenderiam a resolução 393 do CONAMA.

Conclusões

Os flocculantes catiônicos polietilenoimina e quitosana se mostraram eficientes no tratamento de água produzida proveniente de recuperação avançada de petróleo, contendo um polímero de injeção aniônico (goma xantana) em sua composição. Por outro lado, o polímero catiônico comercial

convencional apresentou baixas eficiências de remoção no tratamento da mesma água produzida, não atendendo a resolução nº 393 do CONAMA. Como a recuperação avançada de petróleo está se iniciando no Brasil, é interessante que novos floculantes sejam desenvolvidos, de modo que o tratamento seja eficiente e o meio ambiente seja preservado. Esse trabalho mostra que tanto que a polietilenomina como a quitosana são floculantes promissores e merecem serem testados e empregados nas mais diversas condições e composições de água produzida.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Este trabalho também foi apoiado em parte pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e pela Fundação de Pesquisa Carlos Chagas Filho do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

Agradecimentos também à Empresa Shell pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

Referências Bibliográficas

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO CONAMA nº 393, 09 de agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>.

GUIBAL, Eric e colab. **A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants**. Separation Science and Technology, v. 41, n. 11, p. 2487–2514, 2006.

LINDQUIST, G. Michael e STRATTON, Robert A. **The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine**. Journal of Colloid And Interface Science, v. 55, n. 1, p. 45–59, 1976.

RENAULT, F. e colab. **Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach**. European Polymer Journal, v. 45, n. 5, p. 1337–1348, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>>.

SANTOS, Allan S. e colab. **Evaluation of the efficiency of polyethylenimine as flocculants in the removal of oil present in produced water**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 558, n. September, p. 200–210, 2018.

WEI, Bing e ROMERO-ZERÓN, Laura e RODRIGUE, Denis. **Oil displacement mechanisms of viscoelastic polymers in enhanced oil recovery (EOR): a review**. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, v. 4, n. 2, p. 113–121, 2014.

WINNIK, Mitchell A. e colab. **Synthesis and characterization of pyrene-labeled poly(ethylenimine)**. Macromolecules, v. 31, n. 20, p. 6855–6864, 1998.

ZENG, Defang e WU, Juanjuan e KENNEDY, John F. **Application of a chitosan flocculant to water treatment**. Carbohydrate Polymers, v. 71, n. 1, p. 135–139, 2008.