

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Maria Gabrielle Rocha da Silva
Brenda Maria B. da Silva
Ídia Cecília R. Macêdo
Paloma Vitória S. Belo
Jose Jefferson da S. Nascimento

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Resumo

A indústria do Petróleo requer inovações e novos métodos que facilitem os processos de exploração e produção tanto offshore quanto onshore. Com isso, as aplicações e desenvolvimentos utilizando tecnologias como membranas poliméricas permitem que a indústria possa se expandir ainda mais com a aplicação desses processos em áreas como a filtração de águas produzidas e separações do tipo óleoágua. Este material busca o desenvolvimento dos principais conceitos acerca das morfologias, classificações e aplicações desse material no E&P (Exploração e Produção). A fim de que com a aplicação de membranas poliméricas de Nanofiltração, permita-se uma análise crítica dos potenciais métodos de separação, purificação e fracionamento dentro da indústria; de forma que o processo de Nanofiltração mostra-se economicamente viável e potencialmente escalável. O presente trabalho possui como proposta a revisão bibliográfica acerca da temática da aplicação de membranas poliméricas pelo método de nanofiltração na indústria petrolífera. Tendo como objetivo principal a proposta de análise da sua aplicação e potencial expansão na área. Explanando não apenas os aspectos técnicos sobre o tema, que são bastante abordados na literatura, como também os aspectos que influenciam a morfologia e aplicação desse processo.

Palavras-chave: Membranas poliméricas. Petróleo. Nanofiltração

Abstract

The Petroleum industry requires innovations and new methods that facilitate exploration and production both offshore and onshore. With this, applications and developments using technologies such as polymeric membranes allow the industry to expand further with the application of these processes in areas such as the filtration of produced water and oil-water separations. This material seeks to develop the main concepts about morphologies, classifications and applications of this material in E&P (Exploration and Production). so that with the application of polymeric nanofiltration membranes, allow a critical analysis of the potentials separation, purification and fractionation methods within industry; so that the process of Nanofiltration proves to be economically viable and potentially scalable. The present work has as a proposal to review the literature on the subject of the application of polymeric membranes by Nanofiltration method in the oil industry. With the main objective of the analysis proposal of its application and potential expansion in the area. Explaining not only the technical aspects about the theme, which are widely discussed in the literature, as well as the aspects that influence the morphology and application of that process.

Keywords: polymeric membranes. Petroleum. Nanofiltration

Introdução

A aplicação da tecnologia de membranas tem sido utilizada de maneira crescente como método de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, incluindo a indústria petrolífera. Dependendo da aplicação, as membranas podem apresentar diferenças consideráveis em teores funcionais e morfológicos. Para um melhor domínio acerca dos fenômenos implicados nos problemas de separação, o conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte são de extrema importância.

O processo de separação por membranas vem utilizando membranas poliméricas na técnica de separação de massa e vem sendo aplicado em vários processos tecnológicos. Estes processos se sobressaem em relação aos convencionais, graças ao baixo consumo de energia, a redução do número de etapas no processamento, além de uma maior eficiência na separação e alta qualidade do produto.

A pesquisa por novos processos de tratamento de AP é de extrema importância levando em consideração que a produção de petróleo teve uma maior expansão ao longo dos anos. Nessas circunstâncias, o tratamento da água produzida, através dos processos de separação por membranas (PSM) representa um gargalo tecnológico importante e bastante atrativo a ser utilizado, se apresentando como um potencial solução para o problema.

A nanofiltração (NF) apresenta-se como uma tecnologia promissora que desenvolve versatilidade para separar a fração de sais multivalentes em soluções aquosas, além de diversas vantagens como a facilidade de operação e confiabilidade. A aplicação da NF em estações de efluentes vem tomando cada vez mais espaço perante os processos convencionais, graças à aspectos que lhe asseguram competitividade como: grande capacidade seletiva, padronização do tratamento, flexibilidade no câmbio de membranas - segundo características do efluente- e por fim, os parâmetros obtidos de interesse.

O trabalho proposto tem como objetivo geral, avaliar a possibilidade da aplicação do processo de separação por membranas (PSM), através do estudo de sua morfologia, utilizando como base os processos de nanofiltração para tratamento de efluentes de águas produzidas adquirido no decorrer do processo de extração de petróleo e gás, possibilitando assim a sua aplicação na indústria.

Metodologia

A metodologia do referido trabalho é baseada na pesquisa em livros, artigos e TCCs (Trabalho de Conclusão de Curso) sobre o presente tema. O trabalho exposto é do tipo revisão bibliográfica e visa uma análise completa sobre a utilização de membranas na indústria do petróleo e suas principais aplicações práticas no processo.

Morfologia das Membranas

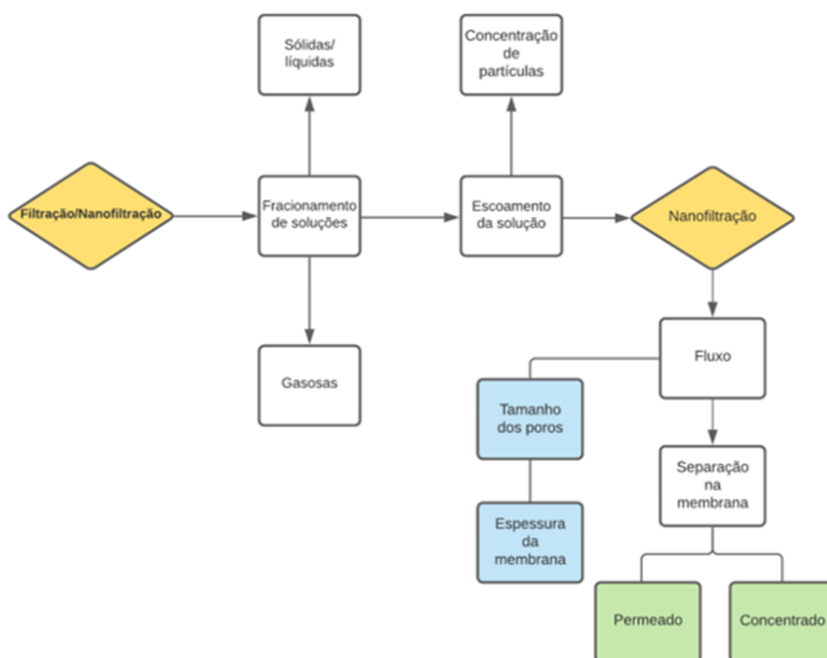
Membranas são consideradas películas poliméricas ou inorgânicas que atuam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e limitando, total ou parcialmente, o transporte de uma ou diversas espécies químicas (solutos) que estejam presentes na solução.

As membranas poliméricas são classificadas como membranas de 1ª geração, e são formadas a partir de polímeros naturais. As membranas de 2ª geração, são preparadas de polímeros sintéticos (naturais modificados). Atualmente as membranas mais utilizadas mundialmente são as chamadas membranas de segunda geração, pois estas podem ser produzidas por uma infinidade de materiais poliméricos. Geralmente, são resistentes à ação de ácidos e bases fortes (pH que pode variar entre 2 a 12), podem suportar temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100 °C.

O processo de filtração por membranas ocorre primeiramente através do fracionamento de soluções que buscam a separação de partículas sólidas em suspensão de corrente líquida ou gasosa. O escoamento da solução e a concentração de partículas ultrapassadas vai depender do tipo de filtração da membrana. Membranas de nanofiltração permitem uma menor capacidade de passagem de partículas, pois possuem poros pequenos, levando apenas o fluxo de partículas de menor espessura, levando ao processo conhecido como permeado. Já a corrente que não atravessa a membrana que

arrasta os materiais que não permeiam, irão para o concentrado. O processo de filtração e nanofiltração pode ser visto no fluxograma 1.

Fluxograma 1: processo de filtração e nanofiltração.



Fonte: autor.

Além disso, dois parâmetros são geralmente utilizados para caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros pertinentes a suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura constituem parâmetros morfológicos relevantes. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar a mesma morfologia ao longo de sua espessura. Caso ambas as regiões sejam constituídas por apenas um material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Quando materiais diferentes são empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão determinar a utilização de uma membrana porosa ou densa.

Resultados e Discussão

Utilização das Membranas Poliméricas para Nanofiltração

De acordo com Leidens (2013), os processos de separação por membranas utilizam membranas para separar, concentrar e/ou purificar misturas e soluções, envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes.

A separação na nanofiltração envolve diferentes fenômenos, nesse processo a rejeição é baseada no tamanho, carga da partícula e carga da membrana. O principal fator levado em consideração é a aplicação de pressão hidráulica para acelerar o seu processo de transporte. No entanto, o tipo da membrana controlará quais componentes irão atravessar e quais ficarão retidos, dado que eles serão separados de acordo com os seus respectivos pesos moleculares ou diâmetro de sua partícula.

Nanofiltração

A nanofiltração é um processo de separação por membranas que se situa entre a osmose inversa e ultrafiltração, onde seu principal parâmetro é a diferença de pressão. Esse processo possui diversas vantagens como a facilidade de operação e confiabilidade; não existindo a necessidade de requerer aditivos e construção modular, o que o torna de fácil construção em larga escala.

Os sistemas de nanofiltração, de forma geral, necessitam de pressões de operação da ordem de 5 a 25 bar, valores inferiores que os utilizados durante a osmose inversa para operar. Por esta razão, os processos utilizados na nanofiltração são economicamente viáveis em relação a outros processos, como a osmose inversa.

Com princípio semelhante aos demais processos com membranas, a nanofiltração trabalha com a solução a ser tratada circulando sob pressão em contato com sua membrana microporosa, permitindo uma separação efetiva dos materiais objetivos por possuir um poder de remoção considerável. Essa capacidade de separação consegue atingir compostos como Cálcio e Magnésio; entretanto não possui tanta eficiência na remoção de cloro.

Membranas Poliméricas

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: polímeros e os inorgânicos. Neste material detalharemos a aplicação em materiais poliméricos.

Os materiais poliméricos, que possuem natureza orgânica, agregam grande valor à indústria por possuírem um menor custo de aquisição e manutenção, com relação aos materiais inorgânicos. Em contrapartida, elas apresentam uma menor vida útil e uma maior dificuldade de limpeza comparado aos outros tipos de membranas (Souto et al., s.d.)

Aplicação das Membranas Poliméricas para Nanofiltração

A nanofiltração (NF) é o processo de separação por membranas, cuja técnica é eficaz na separação de soluções heterogêneas e solutos que se encontram dissolvidos na água. A membrana age como uma barreira seletiva, isto é, concede apenas a passagem de determinados componentes, enquanto impossibilita a passagem de outros.

Atualmente, a nanofiltração vem sendo utilizada para tratamento de águas ou para processos que utilizam água em escala industrial. Algumas outras aplicações são:

- Recuperação de lactose e açúcares;
- Concentração de Soro do Leite com redução parcial do teor de sais;
- Dessalinização de Tintas (Indústria Têxtil);
- Reciclagem de Soluções de limpezas Cáusticas e Ácidas (CIP);
- Abrandamento de Água;

- Concentração e dessalinização de Antibióticos.

Aplicação na Indústria de Petróleo

Com as atividades de produção de petróleo e gás na indústria de petróleo, existe também uma grande produção de água, que vem das formações subterrâneas das bacias. Essa água, também chamada de água produzida (AP), pode ser descartada ou reutilizada na injeção dos poços; dependendo das instalações na qual ela será produzida, onshore ou offshore, aferindo-se a possibilidade de análise de qual o melhor destino para empregar esse produto tratado.

A reinjeção da água é a melhor opção diante das questões ambientais. Para isso acontecer, a água tratada deve apresentar algumas características para evitar o tamponamento das rochas do reservatório, antes de ser reinjetada no poço onde podemos utilizar o processo de separação de membranas para o tratamento da água produzida.

Tratamento da Água Produzida por Separação de Membrana

Segundo Araújo et al. (2021), os processos de membrana com maior aplicação no tratamento de água potável são osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF), como pode ser vista na tabela 1:

Tabela 1 – Características do processo de separação por membranas.

Processo de Separação por Membrana	Dimensões dos Poros	(ΔP) Força Motriz
Microfiltração (MF)	0,1 a 1,0 μm	0,5-2 atm
Ultrafiltração (UF)	0,001 a 0,1 μm	1-7 atm
Nanofiltração (NF)	5 a 10 Å	5-25 atm
Osmose Inversa (OI)	Membrana densa	15-80 atm

Fonte: Adaptado de Halbert et al., (2006)

Na tabela conseguimos ver as características da porosidade e da força motriz que é necessária para cada processo de separação de membrana. Servindo como referência para possíveis tomadas de decisão que poderão afetar diretamente o processo em que será aplicado a separação por membrana.

Deve-se levar como fator preponderante a norma nº 393/2007 da CONAMA que discute os principais parâmetros com relação aos limites de contaminantes e o correto descarte destes materiais. A norma se estabelece com relação aos parâmetros da água objetivo considerando a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas - estabelecido pelo artigo 5º da norma 393 que informa a quantidade

de 39 mg/L até 42 mg/L de óleo e graxas, por exemplo. Em situações na qual seja excedido o limite estabelecido pela norma, deverá ser iniciado um contato imediato com o órgão ambiental.

Remoção de Óleo da Água Produzida Por Separação de Membrana

O tratamento da AP por meio dos processos de separação por membranas (PSM) se constitui em uma tecnologia muito atrativa a ser utilizada, se apresentando como uma eficiente solução para o problema de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros. Nessas circunstâncias, o óleo emulsionado pode ser retido pela membrana por exclusão de tamanho, aumentando sua concentração na corrente de alimentação e facilitando a coalescência de gotas de óleo de dimensões microns e submicrons em gotas maiores, com a finalidade de que essas possam ser separadas por gravidade facilmente. Os processos de separação por membranas (PSM) têm se mostrado aptos a tratar efluentes que apresentam elevados teores de óleo em emulsão e de partículas com tamanhos médios e pequenos, competindo, assim, com tecnologias de tratamento mais complexas, como a flotação. Além dos elevados volumes gerados, a AP possui uma composição muito diversificada, no qual o teor de óleos e graxas (TOG) é um parâmetro que necessita de atenção especial.

Conclusões

Pode-se concluir no estudo do referido trabalho de revisão bibliográfica a importância da aplicação de membranas poliméricas dentro da indústria de petróleo, que vem se ampliando cada vez mais, graças às suas características particulares com relação a custos, aplicação e desenvolvimento. As membranas têm um papel essencial no tratamento da água produzida e na separação de óleo e água. O tratamento da água produzida é de grande importância por questões ambientais que precisam ser respeitadas, além de questões relacionadas aos custos operacionais que necessitam obrigatoriamente serem os mais enxutos possíveis na indústria. O processo de separação por membranas com o uso da técnica de nanofiltração (NF) tem se mostrado com grande potencial nessa área, por ser mais eficiente e vantajoso, dentre todos os processos estudados. A Nanofiltração (NF) é a mais utilizada por apresentar vantagens como a facilidade de operação e manuseio; confiabilidade, por não precisar requerer aditivos ou construção modular; além de diminuição de custos na sua aquisição, o que torna sua aplicação em larga escala viável economicamente.

Referências Bibliográficas

Amini, S, Mowla, D, Golkar, M, & Esmailzadeh, F. (2012). Mathematical modelling of a hydrocyclone for the downhole oil-water separation (DOWS). Elsevier B.V.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876212001785>

Araujo, G, Rosa, T. S., & Oliveira, T. (2021). Dessalinização de Água Salobra por Osmose Reversa: Uma Revisão

de Literatura. Journal of Exact Sciences, Vol.31(1), 7. <https://doi.org/->

Baker, R. W. (2012). Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons.

Benito, J. (2004, January 1). Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. BOLETIN DE

LAS SOCIEDADE ESPAÑOLA DE ARTICULO CERÁMICA Y VIDRIO.

<https://digital.csic.es/handle/10261/4409>

Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2007). RESOLUÇÃO CONAMA 393/2007. CONAMA. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>

Judd, S, Qiblawey, H, Al-Marri, M., Clarkin, C., Watson, S., Ahmed, A., & et al. (2014, September 25). The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. Separation and Purification

Technology. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586614004602>

Leidens, N. (2013). Concentração das proteínas do soro de leite de ovelha por ultrafiltração e determinação das propriedades funcionais dos concentrados proteicos [TCC, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul].

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/96420/000913918.pdf?sequence=1>

Mi, Y., Zhou, W., Li, Q., Gong, F., Zhang, R., Ma, G., & Su, Z. (2015, January 1). Preparation of water-in-oil emulsions

using a hydrophobic polymer membrane with 3D bicontinuous skeleton structure. Journal of Membrane Science. <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/6048613>

Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., & et al. (2015, January 1). Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. -

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916414005773>

Motta, A. R. P., Borges, C. P., Kiperstok, A., Esquerre, K. P., Araujo, P. M., & Branco, L. P. N. (2013, January 1).

Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. Eng. Sanit. Ambient.

<https://www.scielo.br/j/esa/a/cnjv6TKG4mpRxqV8J6qtTLb/abstract/?lang=pt>

Onojake, .C., & Abanum, U.I. (2012, January 1). Evaluation and management of produced water from selected oil fields in Niger Delta. Archives of Applied Science Research.

<https://www.scholarsresearchlibrary.com/articles/evaluation-and-management-of-produced-water-from-selected-oilfields-in-niger-delta-nigeria.pdf>

Poletto, P., Duarte, J., Lunkes, M. S., Santos, V., & Zeni, M. (2012, January 1). Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes. Polímeros. <https://www.scielo.br/j/po/a/bXQmWyjT6fyyTppZJ3sxxhd/?lang=pt>

Robinson, D. (2013, January 1). Treatment and discharge of produced waters offshore. -

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0015188213701290>

Shaban, M., AbdAllah, H., Said, L., Hamdy, H. S., & Abdel Khalek, A. (2015, January 1). Titanium dioxide nanotubes embedded mixed matrix PES membranes characterization and membrane performance. Chemical Engineering

Research and Design. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876214004857>