



Tratamento de água para injeção em reservatório de petróleo: avaliação das tecnologias utilizadas

Iana Beatriz da Silva

Luiza Cardoso Cintra

Projeto de Final de Curso

Orientadora

Prof. Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Novembro de 2013

TRATAMENTO DE ÁGUA PARA INJEÇÃO EM RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO: AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS UTILIZADAS

Iana Beatriz da Silva

Luiza Cardoso Cintra

Projeto final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

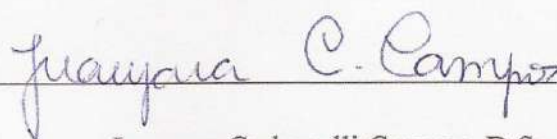
Aprovado por:



Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

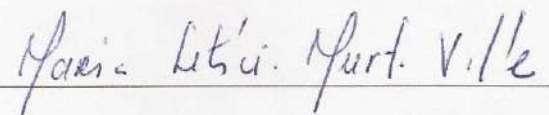


Estevão Freire, D.Sc.



Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Orientado por:



Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2013

Silva, Iana Beatriz da.

Cintra, Luiza Cardoso.

Tratamento de água para injeção em reservatório de petróleo: avaliação das tecnologias utilizadas / Iana Beatriz da Silva & Luiza Cardoso Cintra. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

x, 88 p.; il.

Projeto Final de Curso - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadora: Maria Letícia Murta Valle.

1. Água de injeção. 2. Tratamento 3. Unidade removedora de sulfato. 4. Projeto final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria Letícia Murta Valle. I. Título

Aos nossos mestres, pais e companheiros de turma,
pelo tempo que permanecemos juntos e o carinho
que ficará para sempre em nossas lembranças.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro plano a Deus, pois sem Ele não chegamos a lugar algum; em segundo, a todos que de certa forma colaboraram de modo construtivo, para esse dia glorioso, que, certamente, garantirá o sucesso das formandas.

Resumo do Projeto final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

TRATAMENTO DE ÁGUA PARA INJEÇÃO EM RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO: AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS UTILIZADAS

Iana Beatriz Da Silva

Luiza Cardoso Cintra

Novembro, 2013

Orientadora: Prof. Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Durante o tempo de operação de um reservatório de petróleo, a pressão tende a cair e se faz necessário aplicar métodos de recuperação secundária na forma de injeção de fluidos para manter a produção. Nas plataformas marítimas o único recurso disponível e viável é a água do mar, mas o uso dessa água requer um tratamento rigoroso para evitar incrustações, corrosão e contaminação por sulfeto de hidrogênio. Isso acontece em função da mistura entre a água de injeção (água do mar), rica em sulfato e a água de formação, rica em bário, cálcio e estrôncio, ocasionando precipitação de sais de sulfato. Para contornar esses problemas diversas empresas investiram em pesquisas e foi desenvolvida a tecnologia de redução de sulfato da água do mar, pelo uso de membranas de nanofiltração. Este trabalho avaliou duas tecnologias de tratamento de água do mar para injeção em reservatório de petróleo, a partir de resultados de análises de qualidade da água injetada. Para isso, foi realizado um estudo comparativo entre duas plataformas, a plataforma A (PA), sem unidade de remoção do sulfato e desaeradora com *stripping* de gás natural e a plataforma B (PB), com unidade de remoção e desaeradora a vácuo. Para esta avaliação, foram utilizados os resultados das análises da qualidade da água injetada nos poços, por um período de 30 dias. Após a análise dos dados das duas plataformas e avaliação das tecnologias utilizadas, foi possível concluir que a plataforma PB possui um controle mais rigoroso nos parâmetros operacionais e uma melhor qualidade da água de injeção. Além da unidade de remoção de sulfato, o tipo de desaeradora também exerce um papel importante no bom desempenho do sistema de tratamento. Desta maneira, é justificável um maior investimento inicial em uma unidade de tratamento que utiliza uma desaeradora a vácuo acoplada a um sistema de nanofiltração, já que, a longo prazo, a capacidade de produção do poço é, diretamente, afetada pela qualidade da água de injeção.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
II- OBJETIVO	5
III- SISTEMA DE TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR NAS PLATAFORMAS ESTUDADAS.....	5
III.1- PLATAFORMA PA	7
III.2- PLATAFORMA PB	8
IV- FATORES QUE AFETAM A QUALIDADE DA ÁGUA DE INJEÇÃO.....	12
IV.1- ACIDIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIO PELA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO	13
IV.2 - CORROSÃO	15
V- PROCESSOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA DE INJEÇÃO	16
V.1- PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO	16
V.1.1- HISTÓRICO DA NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR	22
V.1.2 – FATORES QUE AFETAM O FUNCIONAMENTO DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO	25
V.2 - MÉTODOS DE CONTROLE E GERENCIAMENTO DE INCRUSTAÇÃO .	28
V.3 - REMOÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO	31
V.3.1 – REMOÇÃO DO OXIGÊNIO POR DESAERADORA POR STRIPPING DE GÁS NATURAL EM CONTRA CORRENTE	32
V.3.2 - DESAERAÇÃO POR TORRE A VÁCUO	33
V.4 - REAGENTES QUÍMICOS USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA DO MAR.....	35
VI- METODOLOGIA	37
VII- RESULTADOS DAS ANÁLISES DA PLATAFORMA PA	41
VII.1- SULFETO, FERRO E pH.....	41
VII.2- OXIGÊNIO DISSOLVIDO	41
VII.3- SULFITO	43
VII.4- CONTAGEM DE PARTICULADOS	45
VIII- RESULTADOS DAS ANÁLISES DA PLATAFORMA PB	48
VIII.1- SULFETO, FERRO, pH e OXIGÊNIO	48
VIII.2- SULFITO	48

VIII.3- CONTAGEM DE PARTICULADOS	49
VIII.4- SDI (ÍNDICE DE DENSIDADE DE SEDIMENTOS)	52
VIII.5- TEOR RESIDUAL DE CLORO	52
VIII.6- SULFATO	55
VIII.7 - UNIDADE REMOVEDORA DE SULFATO (URS)	55
IX – COMPARAÇÃO ENTRE AS PLATAFORMAS PA E PB	63
X- CONCLUSÃO	66
XI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
XII- ANEXO 1 – RESULTADOS DA PLATAFORMA PA	72
XIII- ANEXO 2 – RESULTADOS DA PLATAFORMA PB	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Processo de tratamento da água do mar da plataforma PA.	7
Figura 2: Processo de tratamento da água do mar da plataforma PB.	9
Figura 3: Membranas de nanofiltração da URS.	9
Figura 4: Arranjo das membranas em estágios.	11
Figura 5: Modelo do biofilme para o fenômeno da acidificação.	14
Figura 6: Efeito da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura sobre a taxa de corrosão do aço carbono.	16
Figura 7: Faixas de aplicação dos processos de separação por membranas.	17
Figura 8: Arranjo das camadas das membranas.	21
Figura 9: Estrutura dos cartuchos das membranas.	21
Figura 10: Arranjo desenvolvido pela Total.	24
Figura 11: Esquema da planta de tratamento da água de injeção da Girassol 2.	25
Figura 12: Substâncias que causam danos às membranas.	26
Figura 13: Estrutura química da membrana de poliamida aromática.	27
Figura 14: Mecanismo proposto para cloração em poliamidas.	27
Figura 15: Ilustração do arranjo interno da torre desaeradora por stripping de gás natural em contracorrente.	32
Figura 16: Esquema de uma torre de desaeração a vácuo.	35
Figura 17: Ação do íon hipoclorito na destruição por oxidação da membrana.	36
Figura 18: Estrutura química do DBNPA.	37
Figura 19: Estrutura química do THPS.	37
Figura 20: Diagrama de Blocos Simplificado da unidade de tratamento de água do mar para injeção no poço de petróleo da plataforma PA.	38
Figura 21: Diagrama de Blocos Simplificado da unidade de tratamento de água do mar para injeção no poço de petróleo da plataforma PB.	38
Figura 22 – Concentração de sulfito na água de injeção, na plataforma PA em janeiro de 2012.	44
Figura 23 – Contagem de particulados de 5 a 10 μm na água de injeção, da plataforma PA em janeiro de 2012.	46
Figura 24 – Contagem de particulados de 10 a 400 μm na água de injeção, da plataforma PA em janeiro de 2012.	47
Figura 25 – Concentração de sulfito na água de injeção, na plataforma PB em janeiro de 2012.	50
Figura 26 – Contagem de particulados de 5 a 10 μm na água de injeção, da plataforma PB em janeiro de 2012.	51
Figura 27 – SDI na água de injeção, da plataforma PB em janeiro de 2012.	53
Figura 28 – Concentração residual de cloro na água de injeção, da plataforma PB em janeiro de 2012.	54
Figura 29 – Concentração de sulfato na água de injeção, na plataforma PB em janeiro de 2012.	56
Figura 30 – Concentração de sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem A da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.	57

Figura 31 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem B da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.	58
Figura 32 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem C da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.	59
Figura 33 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem D da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.	60
Figura 34 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem E da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.	61
Figura 35 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem F da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição típica da água do mar	6
Tabela 2: Solubilidade dos tipos de incrustações mais comuns a 25°C	12
Tabela 3: Plantas dessulfatadoras operando, em fase de projeto ou em fabricação, no mundo	23
Tabela 4: Tecnologias disponíveis para o monitoramento da formação de incrustação para aplicação em instalações de plataforma	29
Tabela 5: Tecnologias disponíveis para o controle e gerenciamento de incrustação	30
Tabela 6: Análises realizadas nas unidades de tratamento de água para injeção em poços de petróleo nas plataformas PA e PB	40
Tabela 7: Concentração de sulfeto, ferro e pH na água de injeção, na Plataforma PA em janeiro de 2012	41
Tabela 8: Concentração de oxigênio dissolvido na água de injeção, na plataforma PA em janeiro de 2012	42
Tabela 9 - Concentração de sulfeto, ferro e pH na água de injeção, na Plataforma PB em janeiro de 2012	48

I – INTRODUÇÃO

A existência de hidrocarbonetos em um reservatório de petróleo não é condição única e suficiente para a produção de óleo e/ou gás. O reservatório deve dispor de certa quantidade de energia para que ocorra produção de fluidos. Para conseguir vencer toda a resistência oferecida pelos canais porosos, com suas tortuosidades e estrangulamentos, e se deslocar para os poços de produção, é necessário que estes fluidos contidos na rocha estejam pressurizados.

A energia de que dispõe o reservatório, denominada de energia natural ou primária, é o resultado de todas as situações e circunstâncias pelas quais a jazida passou até se formar completamente. O que fornece a energia necessária para a produção de óleo e/ou gás de um reservatório são: o nível de pressão, a quantidade de óleo e/ou gás já produzidos, as características das rochas e de seus fluidos e a presença ou não de um aquífero associado. De um modo geral, a produção ocorre devido a dois efeitos principais, decorrentes da atuação da pressão: a expansão dos fluidos devido à decompressão e o deslocamento de um fluido por outro fluido.

Durante o tempo de operação de um poço de petróleo, a pressão tende a cair e, em algum momento, a pressão subterrânea é insuficiente para forçar o óleo até a superfície. Caso a produção natural do reservatório diminua, métodos de recuperação secundária são aplicados, como, por exemplo, o fornecimento de energia externa ao reservatório na forma de injeção de fluidos para aumentar sua pressão. Recuperação secundária é uma suplementação de energia que é obtida por meio da injeção de água ou gás em poços, aumentando ou mantendo a pressão no reservatório (SANTANA, 2008).

Atualmente, existe um grande investimento em pesquisa e desenvolvimento na área de tratamento de água do mar para injeção em reservatórios de petróleo para otimizar, cada vez mais, a produção e minimizar danos a formação e tubulações. Em geral, o uso da água do mar nas plataformas marítimas para a injeção é o único recurso disponível, viável, para manter a pressão do reservatório e, com isso, aumentar o fator de recuperação de petróleo (FR).

A injeção de água é um método de recuperação secundária, muito utilizado nos campos de produção de petróleo para aumentar o fator de recuperação do fluido daquele reservatório (BEDRIKOVETSKY et. al, 2005). Nas unidades de produção marítimas, a água a ser injetada, na maioria das vezes, é a própria água do mar (BOIM, 2003).

A injeção contínua de um fluido desde o início da vida produtiva do reservatório (não é necessário esperar a queda da pressão e a diminuição da produção de óleo para se começar a adição de água), na mesma vazão da produção de óleo, gás e água, permite evitar a formação de capa de gás o que consumiria a energia natural do reservatório. Esta intervenção deve ser realizada antes que o reservatório entre em declínio acentuado e tem o objetivo de aumentar inicialmente a produção de óleo e manter ou aumentar a pressão. Nestas condições, as curvas de produção de óleo e gás caem na proporção em que cresce a fração de água produzida.

O Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) realizou um estudo aprofundado sobre o campo de petróleo de Marlim e analisou a viabilidade técnica, econômica e o ganho real no aumento da recuperação de petróleo devido à injeção de água. Foram analisados os dados da produção desde 1990 e feita uma projeção até 2020, onde foi possível constatar que, depois de anos de operação do campo, o FR usando injeção de água foi cerca de 30% superior caso não fosse usada a injeção (PETROBRAS, 2012).

Entretanto, quando é injetada água do mar, pode ocorrer a proliferação de bactérias redutoras de sulfato no reservatório, causando sua acidificação (*souring*). Essas bactérias são responsáveis por consumir o sulfato e, como produto dessa reação, liberam S^{-2} no sistema. Este S^{-2} , reage com o H^{+} livre na água, e forma H_2S que, quando em alta quantidade no fluido, reduz o seu valor no mercado. Como consequência, ocorre aumento da concentração de ácido sulfídrico (H_2S) no óleo e no gás produzido além de causar problemas de corrosão na coluna de produção, nas tubulações e nos equipamentos, ocasionando tamponamento da formação e possível perda de produção.

Os riscos de acidificação por bactérias são comprovados. Eles foram ignorados por anos no Mar do Norte, com consequências graves. Atualmente, várias plataformas têm que conviver com a produção de óleo contaminado com ácido sulfídrico que degrada rapidamente os equipamentos, pela aceleração das taxas de corrosão, e tornam obrigatório o uso de processos especiais de dessulfurização nas refinarias, para a remoção do ácido sulfídrico (SELAND, 1992).

Entretanto, a interação entre a água de injeção e o reservatório receptor pode ocasionar dano à formação e comprometer as cotas de injeção previstas para o campo. Vários podem ser os mecanismos causadores destes danos e é fundamental a caracterização completa da água a ser injetada no reservatório. Na elaboração de um projeto de injeção de água são, ainda, necessárias informações referentes à

caracterização da água da formação e a previsão do comportamento do reservatório (as propriedades da rocha, e dos fluidos nela contido, a maneira como esses fluidos interagem dentro da rocha e as leis da física que regem o movimento dos fluidos no seu interior).

No caso de injeção de água com objetivo de recuperação secundária, o estudo de reservatório define, também, uma cota de injeção correspondente ao incremento do fator de recuperação previsto, com o objetivo de maximizar a produção de hidrocarbonetos com o menor custo possível. No início da produção do poço de petróleo, a água produzida, tende a ser a que está presente no reservatório em forma de aquífero (água de formação). Com o passar do tempo, é necessário injetar a água do mar e esta começa a fazer parte da composição da água produzida. O momento em que começa a ser produzida a água injetada junto com a água conata é chamado de *breakthrough* e, a partir daí, os problemas de incrustação começam a ficar relevantes, a depender da percentagem da água do mar injetada na água produzida.

Em função da diferença de composição entre a água do mar e a água conata são produzidas alterações físico químicas (pH, temperatura, pressão etc), ocasionando a formação de incrustação no reservatório, nos poços produtores e nos equipamentos de superfície. A incrustação geralmente é composta por sais pouco solúveis em água como: sulfato de bário, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio etc. Segundo Henrichsen (ROSÁRIO, 2002), incrustação é definida como: “depósito mineral duro que precipita de uma solução salina”.

A precipitação dos sais pouco solúveis em água gerando a incrustação ocorre quando os mesmos atingem seus limites de solubilidade, em função das alterações físico-químicas no sistema e do grau de incompatibilidade dos elementos químicos presentes na água injetada e na água conata (DAHER, 2003).

As incrustações podem gerar muitos prejuízos em um sistema de produção de petróleo, uma vez que reduzem o diâmetro das tubulações, tornando a produção economicamente inviável ou podendo interromper completamente o escoamento.

A força termodinâmica para a formação de uma nova fase é a supersaturação da solução (MELDRUM, 2008). Este parâmetro é a causa primária da formação da incrustação, onde o produto de solubilidade é excedido, ocorrendo precipitação e deposição. Como causas secundárias estão as alterações na pressão, temperatura, pH, taxa de fluxo, geometria da superfície, presença de aditivos etc. Estes fatores afetam a

solubilidade de um composto, o que pode alterar o fenômeno de incrustação (PEREIRA, 2009).

Para mensurar o potencial de incrustação no reservatório e identificar se o mesmo apresenta viabilidade econômica é estimado o grau de supersaturação que pode ser quantificado pelo índice de saturação (I.S.), ou seja, a razão entre o produto das atividades dos íons formadores da partícula e o produto de solubilidade da mesma. No caso de soluções ideais, I.S. deve ser maior do que 1 para que a precipitação aconteça. Sendo este valor igual a 1, a solução é dita saturada e para I.S. menor do que 1 não há formação de cristais (TANTAYAKOM, 2005).

O I.S. é expresso como: $I.S. = a_A \cdot a_C / K_{ps}(AC)$, onde, a_A é a atividade do ânion A, a_C é a atividade do cátion C e $K_{ps}(AC)$ é a constante do produto de solubilidade do composto AC. A atividade das espécies é definida como o produto da concentração dos íons de valência e o coeficiente de atividade dos íons de valência.

Para cada condição de temperatura, pressão e percentual de mistura da água da formação com a água de injeção, como podem existir sistemas aquosos saturados, a massa precipitada pode ser inferior à massa máxima a precipitar. A quantidade de massa precipitada depende do seu grau de saturação (I.S.) e da perturbação a qual o sistema é submetido (variações no nível de turbulência, de pressão, velocidade de fluxo, presença de agentes nucleantes etc).

O máximo valor de I.S. previsto para uma determinada mistura de água com a água da formação define a condição mais crítica para precipitação, que, como mencionado, nem sempre corresponde à maior massa a precipitar. Esse valor de I.S. indica se há viabilidade técnica e econômica para o reservatório operar apenas com injeção de anti-incrustante ou se esta somente será possível com a instalação de uma unidade de remoção de sulfato (BEZERRA, 2004).

Em decorrência das novas descobertas de reservatórios com maior potencial de incrustação, em 1987 a Marathon Oil Company iniciou a aplicação de nanofiltração para aumentar a retirada de sulfato da água a ser injetada nos reservatórios. A Marathon produziu membranas de nanofiltração em sociedade com a DOW Filmtec e a primeira unidade a apresentar, em seu sistema, uma unidade de remoção de sulfato foi a plataforma Brae A, situada no Mar do Norte. Em 1990 Agip U.K. adotou, também, a nova tecnologia no campo Tiffany, já que ambas unidades apresentavam um I.S. elevado o que justificava a implantação de uma Unidade de Remoção de Sulfato (URS) (DOW, 2008). No Brasil, a primeira plataforma a entrar em operação com o sistema de

tratamento de água com nanofiltração foi a plataforma Petrobras-50, no ano de 2006 (PETROBRAS, 2012).

O presente trabalho aborda nos próximos capítulos as etapas e as vantagens do processo de tratamento da água do mar em plataformas *offshore*, bem como, a importância da nanofiltração, o histórico do seu uso, os reagentes químicos e os problemas que a utilização da água do mar pode causar aos equipamentos, tubulações e reservatório de petróleo.

II- OBJETIVO

O objetivo do projeto é avaliar tecnologias utilizadas no tratamento de água do mar para injeção em reservatórios de petróleo, utilizando dados de medida da qualidade da água. Para tanto, foram selecionadas duas plataformas de petróleo: a PA, sem unidade de remoção do sulfato e a PB, com unidade de remoção, ambas localizadas na bacia de Campos. Para esta avaliação, foram utilizados os resultados das análises da qualidade da água injetada nos poços, por um período de 30 dias.

III- SISTEMA DE TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR NAS PLATAFOMAS ESTUDADAS

Atualmente, existe um grande investimento em pesquisa e desenvolvimento na área de tratamento de água do mar para injeção em poços de petróleo para otimizar cada vez mais a produção e minimizar danos a formação e tubulações.

A preocupação se inicia a partir do momento que água do mar (água de injeção), rica em íons sulfato, entra em contato com a água de formação (rica em metais alcalinos terrosos), presente originalmente no reservatório. Estes fatores resultam na formação de incrustações ($BaSO_4$, $SrSO_4$ e $CaSO_4$), sendo o sulfato de bário a incrustação mais preocupante em função de ser a menos solúvel. A Tabela 1 mostra os principais componentes presentes na água do mar e suas respectivas concentrações.

Tabela 1: Composição típica da água do mar

Composto	Água do mar(mg/L)	Água de formação (mg/L)
Cl ⁻	19355	13000
Na ⁺	10760	8500
SO ₄ ⁼	2712	-
Mg ⁺²	1294	50
Ca ⁺²	413	250
K ⁺	387	5300
HCO ₃ ⁻	142	1200
Br ⁻	67	-
Sr ⁺²	8	50
BO ₄ ⁻	4	-
F ⁻	1,3	-
O ₂ (dissolvido)	8,0	-

Fonte: ROCHA, 2001.

Além das incrustações oriundas da mistura das águas de formação e injeção, existem também aquelas que são formadas pela variação das condições termodinâmicas durante o processo, tal como, a redução da pressão ao longo da produção. As águas de formação apresentam o íon bicarbonato em sua composição e a alteração da pressão e da temperatura provoca deslocamento do seu equilíbrio, podendo favorecer a formação de carbonato de cálcio.

Outra solução para reduzir as incrustações de sulfato, além de uma unidade removedora de sulfato, é a aplicação de produtos químicos, dentre eles, os inibidores de incrustação utilizados, também, na redução das incrustações de carbonato de cálcio.

Os inibidores podem atuar na prevenção da formação de incrustação a partir da interação entre o inibidor e o cátion na solução, formando um complexo, impedindo que o mesmo reaja com sulfato ou carbonato ainda na fase de nucleação. Além disto, podem agir modificando a superfície dos cristais já formados, dificultando a agregação de outros cristais e impedindo o seu crescimento.

Os trabalhos de remoção mecânica de incrustação do poço são extremamente caros e exigem a parada da produção, resultando em elevados custos. Porém, o uso de produtos químicos inibidores de incrustação remediaram apenas temporariamente o problema.

A água do mar para ser injetada necessita passar por vários processos de tratamento até ser considerada uma água com características ideais para injeção. Esta qualidade da água é mensurada por meio de análises feitas diariamente ou semanalmente. Os parâmetros de maior impacto na qualidade da água são: o teor de oxigênio dissolvido na água, a contagem de partículas, de bactérias e de sólidos suspensos e o teor de sulfetos solúveis (SANTANA, 2008).

Os processos de tratamento de água do mar para injeção adotados nas duas plataformas selecionadas diferem não apenas pela unidade de remoção de sulfato como também pelo tipo de desaeradora. A plataforma PA possui desaeradora por *stripping* de gás natural em contra-corrente e a plataforma PB tem uma torre desaeradora a vácuo, os detalhes desses equipamentos serão apresentados posteriormente.

III.1- PLATAFORMA PA

Na Figura 1 pode ser visto o processo de tratamento da plataforma PA.

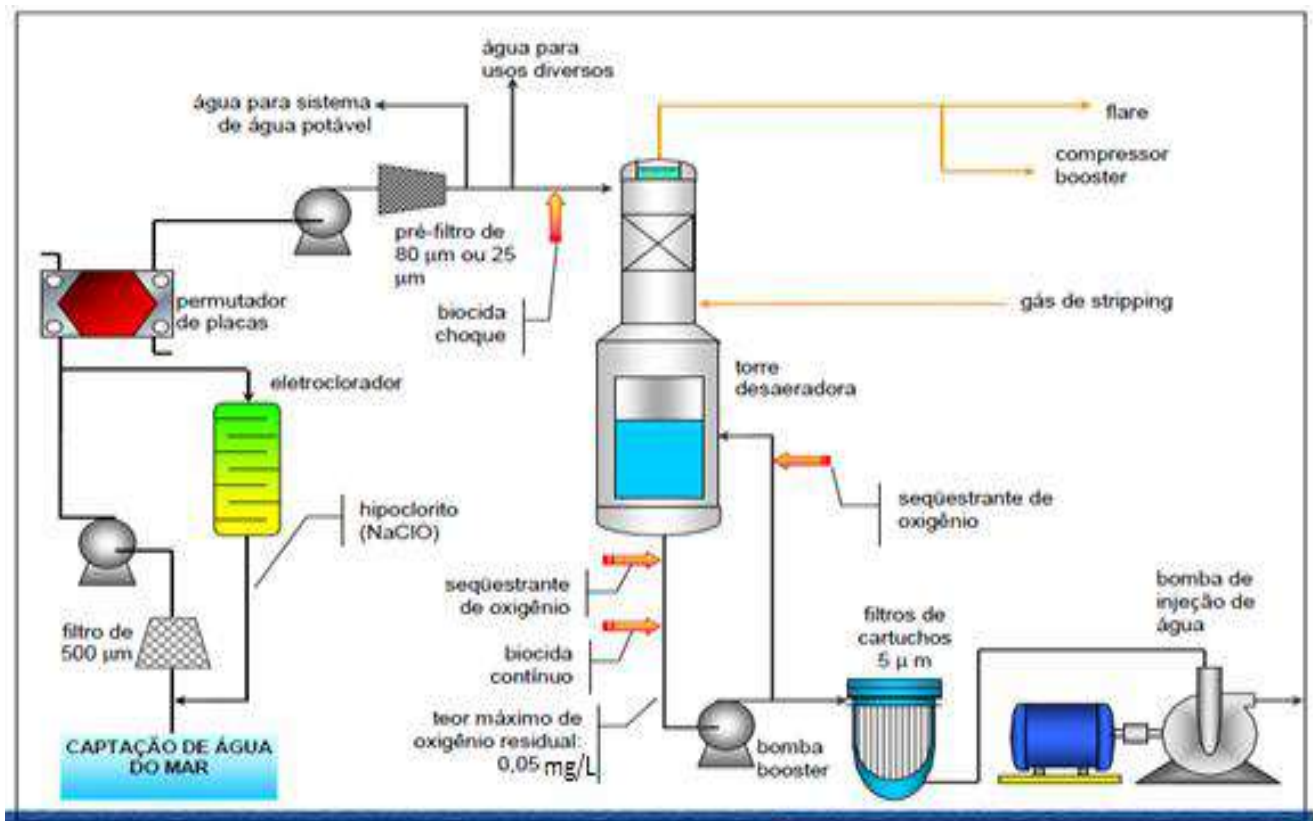


Figura 1: Processo de tratamento da água do mar da plataforma PA.

Fonte: PETROBRAS, 2012

A primeira etapa do tratamento é a captação da água do mar. Ainda nesta etapa é usual adicionar hipoclorito de sódio para destruir e impedir o crescimento de

microorganismos que podem contaminar e bloquear o poço de injeção. A água passa por um filtro de 500 µm para reter animais marinhos e poluição.

A água do mar é direcionada para um trocador de calor, onde a quantidade de O₂ dissolvido na água é reduzido devido ao aumento de temperatura. Logo após, por meio de uma bomba, a água é enviada para um pré-filtro, que tem como objetivo reter partículas maiores que 80 micras, removendo fragmentos da água do mar e produtos de decomposição microbial. Em seguida, uma parte da água filtrada é usada para abastecer o sistema de água potável da plataforma e a outra é enviada para a desaeradora, onde o oxigênio é retirado por extração com gás combustível de baixa pressão.

Na entrada da torre desaeradora é realizado injeção de biocida de choque para controlar o crescimento de bactérias anaeróbias. A retirada de oxigênio é realizada para evitar o desenvolvimento de microorganismos aeróbios dentro do reservatório e diminuir a natural corrosividade da água do mar. A água filtrada entra no topo da desaeradora e passa em contracorrente com o gás. O gás liberado pela desaeradora é enviado para o sistema de tratamento de gás da plataforma. A desaeradora faz uma remoção física do oxigênio, diminuindo o teor de O₂ de 8 para 0.5 mg/L. Para atingir o valor estipulado no padrão de qualidade da água, 0,05 mg/L, se faz preciso adicionar sequestrante de oxigênio.

A adição contínua de biocida é para evitar que as bactérias anaeróbias formem biofilme nas linhas. A pressão de trabalho da torre desaeradora é de 0,6 Kgf/cm², pressão essa insuficiente para manter o fluxo de água para os demais equipamentos do sistema. Assim, é necessário o uso de uma bomba *booster* para enviar a água para os filtros cartuchos para capturar quaisquer partículas remanescentes (responsável pela qualidade final da água de injeção em termos de partículas em suspensão); como também para alcançar o atender ao npsh (net positive suction head) requerido pelas bombas principais de injeção.

III.2- PLATAFORMA PB

O sistema de tratamento da água do mar da plataforma PB pode ser visualizado na Figura 2.

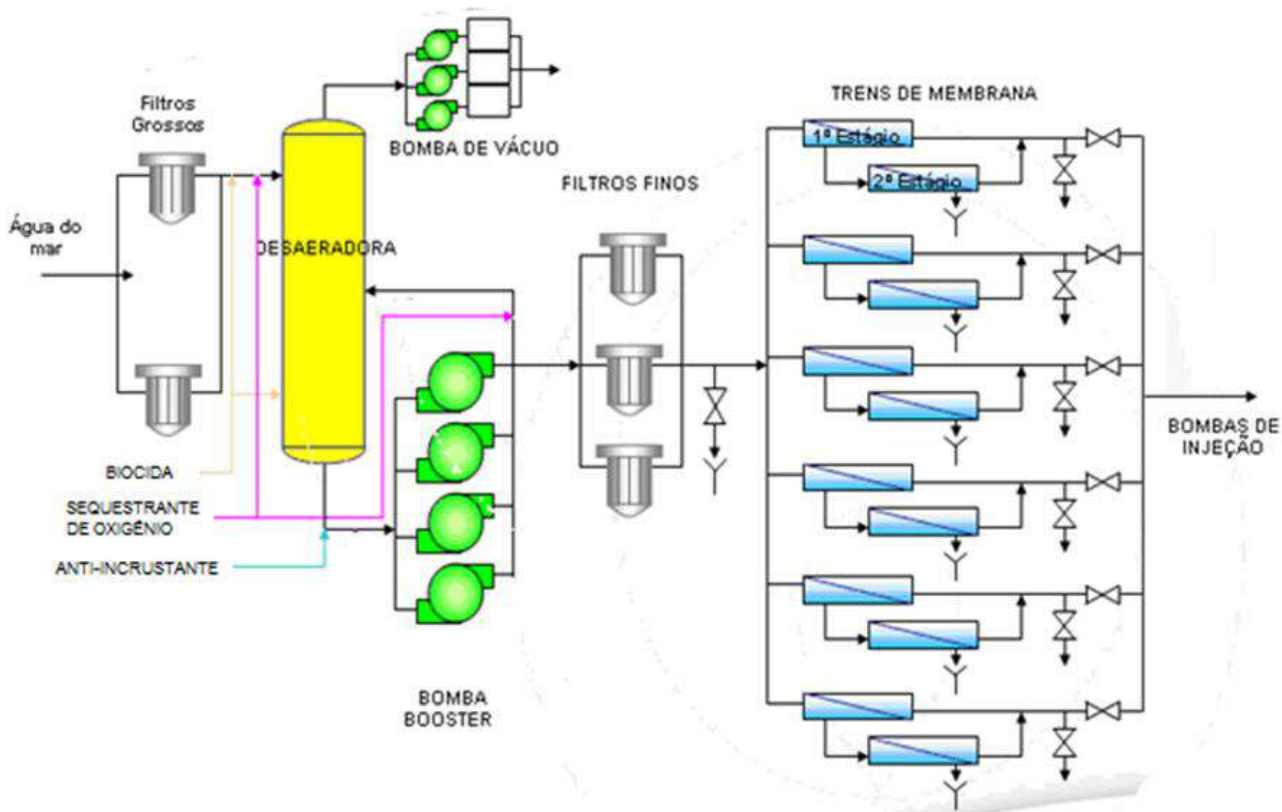


Figura 2: Processo de tratamento da água do mar da plataforma PB.

Fonte: PETROBRAS, 2012

O processo de tratamento da plataforma PB é similar ao da PA mas, possui um componente a mais, a unidade de remoção de sulfato com membranas de nanofiltração, que pode ser vista na Figura 3.



Figura 3: Membranas de nanofiltração da URS.

Fonte: PETROBRAS, 2012

As membranas de nanofiltração utilizadas no sistema de remoção de sulfato têm por característica remover da água do mar os íons sulfato deixando passar por seus poros os íons cloretos que são importantes para garantir a salinidade da água que será injetada.

Nas unidades que contêm a unidade de remoção de sulfato é indicado que a captação seja realizada a uma profundidade média de 100 m abaixo do nível da superfície e isto proporciona uma qualidade de água melhor, com menor possibilidade de vida marinha e sólidos dispersos (AKER KVAERNER,2007).

Além da qualidade da água, a tomada de água em profundidades maiores resulta numa temperatura mais baixa de alimentação, ficando o crescimento microbial nas membranas minimizado.

Como na etapa de captação é realizado dosagem de hipoclorito de sódio e a membrana possui incompatibilidade com cloro (oxida a superfície da membrana impedindo que a mesma rejeite os íons sulfato), o mesmo deve ser removido. Isso é conseguido pelo próprio sequestrante de oxigênio (bissulfato de sódio) e pela desaeradora que também elimina o cloro (tanto o oxigênio quanto o cloro, possuem baixa pressão de vapor).

Por uma questão de preservação das membranas há um analisador de cloro *on line*, verificando e atestando se realmente não há presença de cloro livre na água que irá passar pelas membranas. Em caso de presença de cloro o analisador aciona a parada do sistema de remoção de sulfato (AKERKVAERNER,2007).

Outra peculiaridade da plataforma PB é o fato de que a desaeradora funciona com sistema a vácuo para remoção do oxigênio.

Para aumentar a eficiência da retirada de sulfato, as membranas são colocadas em vasos, em geral, cada um possui seis membranas, como pode ser visto na Figura 3 (PETROBRAS, 2012). Estes vasos são dispostos no que é chamado de “trem” de membranas, onde cada trem possui dois estágios, o primeiro estágio possui 38 vasos e o segundo estágio tem 18 vasos, totalizando 336 membranas.

Ao passar pelo segundo estágio, a água entra com uma concentração alta de sulfato em uma vazão reduzida de água, o que a torna auto-incrustante, por isso é necessário a injeção do anti-incrustante antes do sistema de remoção de sulfato.

Como pode ser visto na Figura 4 (PETROBRAS, 2012), do total de água do mar que entra no primeiro estágio, 50% do fluxo se torna produto (água sem sulfato) e 50% é convertido em rejeito que, é direcionado para o segundo estágio e a metade deste

fluxo vira produto dessulfatado. Ao final do processo, o fluxo de rejeito concentrado de sulfato é igual a 25 % do fluxo de alimentação do trem e a vazão de produto dessulfatado é igual a 75 %, que equivale a 50 % do que sai do primeiro estágio com 25% que sai do segundo estágio.

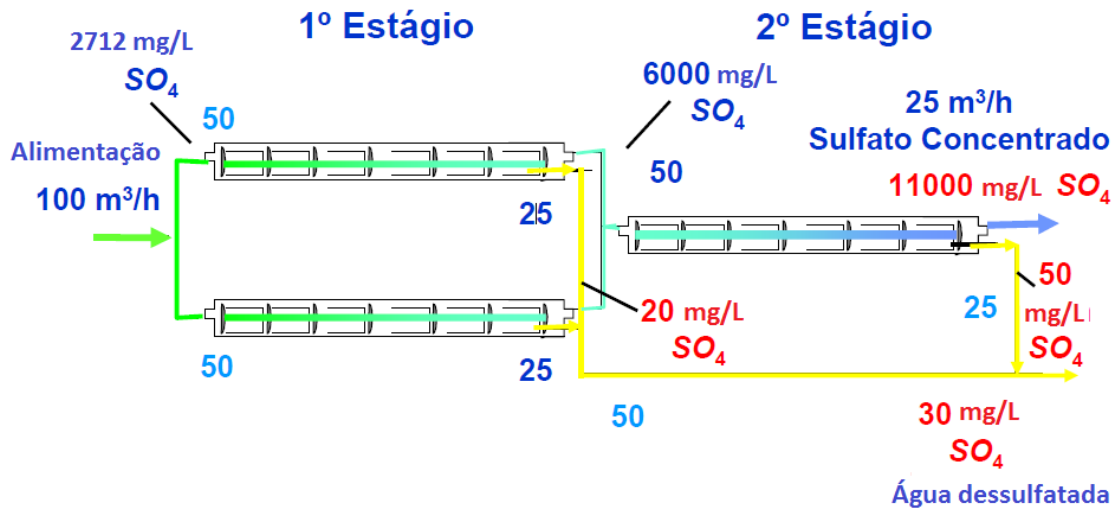


Figura 4: Arranjo das membranas em estágios.

Fonte: PETROBRAS, 2012

A água caracterizada como permeado é aquela cuja concentração de sulfato encontra-se abaixo de 100 mg/L e a água caracterizada como rejeito é a que sai do primeiro estágio com uma concentração média de 6000 mg/L de sulfato e do segundo com cerca de 11000 mg/L (AKER KVAERNER, 2007).

A concentração de sulfato no produto dessulfatado que sai do primeiro estágio é igual a 20 mg/L e a concentração que sai do segundo estágio é igual a 50 mg/L. A concentração no produto final pode ser obtida pelo balanço de massas dos fluxos do primeiro e do segundo estágio, como segue na equação (1).

$$C_F = \frac{C_1 \times F_1 + C_2 \times F_2}{F_1 + F_2} = \frac{20 \times 50 + 50 \times 25}{50 + 25} = 30 \text{ mg/L}; \quad (1)$$

Onde:

C_F : Concentração de sulfato na saída da dessulfatadora, em mg/L

C_1 : Concentração de sulfato na saída do primeiro estágio, em mg/L

C_2 : Concentração de sulfato na saída do segundo estágio, em mg/L

F_1 : Fração de fluxo de água dessulfatada que sai do primeiro estágio, em %

F₂: Fração de fluxo de água dessulfatada que sai do segundo estágio, em %

IV- FATORES QUE AFETAM A QUALIDADE DA ÁGUA DE INJEÇÃO

O tratamento da água para ser injetada em reservatório de petróleo deve solucionar problemas relacionados a partículas em suspensão, incrustação, corrosão etc. Os riscos causados pela deposição de incrustações têm sido estudados extensivamente, sendo que as incrustações mais comuns são o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e sulfato de estrôncio (MERDHAH, 2009). Os valores de solubilidade desses compostos encontram-se na Tabela 2 (DE SOUZA, 2010).

Tabela 2: Solubilidade dos tipos de incrustações mais comuns a 25°C

Tipo de incrustação	Solubilidade (mg/100g de água)
BaSO ₄	0,31
CaCO ₃	0,66
SrSO ₄	13,5
CaSO ₄	205

Fonte: DE SOUZA, 2010.

Os sais de bário e estrôncio presentes na água de formação são extremamente insolúveis, precipitam, entopem os poros, causando danos à formação. Os problemas e dificuldades operacionais gerados levam a um custo adicional de capital e custos de operação substanciais. Os depósitos de incrustação de sulfato são duros, aderentes, quase insolúveis nos ácidos minerais ou em outros solventes comuns, e são difíceis de remover mecanicamente.

Outro agravante é a coprecipitação com os sais de bário de elementos radioativos, basicamente o rádio (Ra²⁺) 226 e 228. Rádio e bário são elementos quimicamente similares, com isso, o rádio dissolvido na água tende a coprecipitar com o sulfato de bário (ZIELINSKI, 2001).

Esses precipitados, quando arrastados pela água produzida, se depositam nas tubulações de produção, ocasionando restrições no poço. Por estarem com radioatividade presente, essas tubulações precisam de uma disposição especial e representam um grande problema para a operadora petrolífera (HEATHERLY, 1994).

Apesar da disponibilidade de inibidores de incrustação, a prevenção ou remediação das incrustações de sulfato com tais produtos químicos se mostra difícil, de alto custo e de ação limitada na proteção dos reservatórios. A melhor maneira de evitar esse tipo de incrustação é impedir que a mesma se forme. Tendo em vista que a prevenção é muito mais econômica do que lidar com os danos gerados pelo depósito de sal, como por exemplo, o fechamento de um reservatório (BADER, 2007).

IV.1- ACIDIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIO PELA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO

A acidificação de reservatório (*souring*) é gerada pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS), que metabolizam os ânions sulfato (SO_4^{-2}) presentes na água do mar e geram como produto os íons sulfeto (S^{-2}), que em contato com a água formam o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (CAVALLARO ET AL, 2005). Esse gás é bastante solúvel no óleo, no gás, bem como, na água produzida. A reação de equilíbrio (1) é mostrada a seguir:



A BRS faz parte de um grupo específico de bactérias anaeróbicas que possuem a capacidade de ter atividade em ambiente com a presença de oxigênio. Diferentemente da maioria das bactérias anaeróbicas que só iniciam a sua atividade quando o oxigênio dissolvido no meio aquoso é depletado completamente pelas bactérias aeróbicas. Essa característica permite que a BRS reduza o sulfato (SO_4^{-2}) a sulfeto (S^{-2}) em ambiente aerado pela injeção de água do mar.

Os nutrientes essenciais para sua atividade incluem, além do sulfato presente na água do mar, de matéria orgânica, principalmente de ácidos graxos como os ácidos voláteis (fórmico, acético, propiônico e butírico), ácido láctico, fenóis, benzoatos, fósforo, nitrogênio e traços de outros elementos (KHATIB ET AL, 1997). Uma concentração de sais elevada, maior que 10% de *Total Dissolved Solids (TDS)*, funciona como um importante fator de inibição da atividade da BRS em ambiente composto de água do mar e água da formação (MAXWELL ET AL, 2005).

A acidificação do reservatório aumenta, bruscamente, as taxas de corrosão dos equipamentos de superfície, bem como das colunas e linhas de produção. O sulfeto de

hidrogênio é um gás tóxico e letal, mesmo em pequenas concentrações. Os poços que têm a produção contaminada perdem valor comercial porque se torna necessário o uso de processos especiais de remoção desse contaminante.

Atualmente, o modelo do biofilme é o mais utilizado para explicar o fenômeno da acidificação. Esse modelo é baseado no fato de que a maior parte do sulfeto é gerado perto da zona de injeção, devido à formação de uma região com temperaturas mais baixas, como resultado da troca térmica entre a água injetada (fria) com a água da formação (quente) (MAXWELL ET AL, 2005).

A Figura 5 mostra a região do biofilme onde as menores temperaturas permitem a atividade das bactérias redutoras de sulfato termófilas. Estas bactérias podem ser encontradas no próprio reservatório, porém, as mesmas só possuem atividade bioquímica significativa em condições de temperaturas mais baixas do que as normalmente encontradas nos reservatórios.

A transposição dos nutrientes da água do mar para a água da formação é essencial para a atividade das bactérias redutoras de sulfato. Os modelos de fluxo atuais indicam que a água do mar e a da formação não se misturam significativamente e que, a água do mar transpassa a água da formação. Dessa forma, as únicas interfaces de contato entre a água do mar e a água da formação são através das fraturas que permitem uma certa mistura. O modo de transferência de nutrientes da água do mar injetada para a água da formação, onde se encontram as bactérias redutoras de sulfato, é predominantemente, regido pela difusão e não pela mistura física.

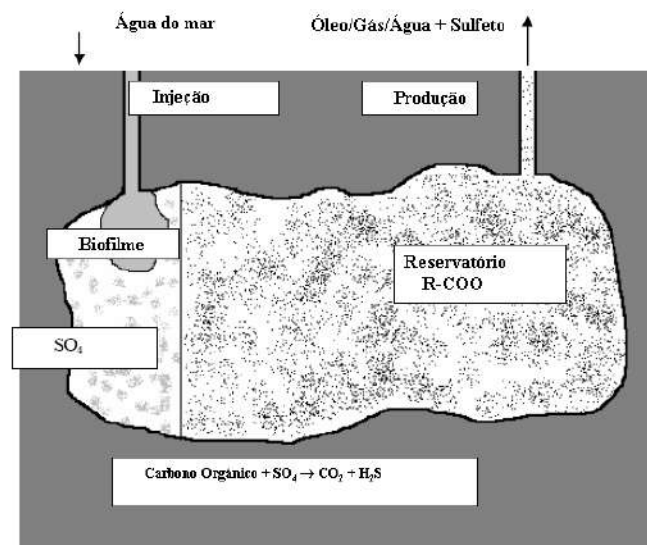


Figura 5: Modelo do biofilme para o fenômeno da acidificação.

Fonte: MAXWELL ET AL, 2005

IV.2 - CORROSÃO

Os sistemas que utilizam o aço carbono como material de construção podem se constituir em fonte de geração de sólidos em suspensão na água a ser injetada e, conseqüentemente, de deterioração de sua qualidade.

A falta de um programa rígido de controle e de monitoração dos parâmetros relacionados à corrosão pode acarretar:

- a) redução da vida útil das instalações;
- b) aumento dos custos com manutenção e substituição de instalações;
- c) danos ao meio ambiente;
- d) perdas de injetividade;
- e) acidificação (*souring*) de reservatórios.

Para se injetar uma água com qualidade adequada é fundamental controlar os parâmetros ligados à corrosão, tais como: taxa de corrosão, taxa de pites, ferro, oxigênio dissolvido, pH, sulfeto solúvel, dióxido de carbono dissolvido e bactérias.

A taxa de produção de ferro é uma alternativa de controle que se baseia na determinação do teor de ferro total e na vazão de água. Como seus resultados são expressos em quilogramas de ferro/dia, podem ser úteis para estimar a quantidade de produtos de corrosão que está sendo injetada na formação. Nesse caso, deve-se utilizar o teor de ferro insolúvel ao invés do ferro total.

Outro fator que aumenta significativamente a corrosividade da água de injeção é a presença de oxigênio, portanto é o parâmetro mais crítico relacionado à corrosão. A Figura 6 permite visualizar a interferência da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura nas taxas de corrosão do aço carbono. A redução da concentração de oxigênio dissolvido na água de injeção é imprescindível para viabilizar a produção mantendo as taxas de corrosão em patamares aceitáveis, aumentar a vida útil dos equipamentos e evitar que produtos de corrosão tamponem o reservatório.

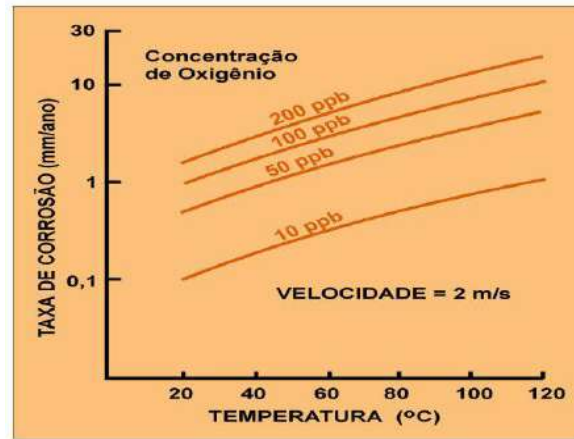


Figura 6: Efeito da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura sobre a taxa de corrosão do aço carbono.

Fonte: PETROBRAS, 2012

A presença de microrganismos, em especial de bactérias na água de injeção, pode levar a aceleração da taxa de corrosão pelos seguintes mecanismos:

- a) produção de metabólitos ácidos;
- b) produção de metabólitos que são capazes de diminuir ou contra-atar nas características protetoras do filme inorgânico;
- c) aumento do potencial redox pela atividade metabólica;
- d) alteração dos gradientes de oxigênio, criando aeração diferencial;
- e) ataque seletivo da bactéria em áreas soldadas do metal;
- f) facilitação da iniciação do *pitting* (corrosão localizada) em função dos efeitos da adesão microbiana;
- g) consumo microbiano de inibidores de corrosão;
- h) degradação microbiana de revestimentos protetores;
- i) dissolução de filmes protetores sobre a superfície metálica.

V- PROCESSOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA DE INJEÇÃO

V.1- PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006).

Os principais processos de separação por membranas compreendem microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), diálise, eletrodiálise, pervaporação e separação de gases. Na Figura 7 (HABERT, 1997) são apresentadas as faixas de atuação desses processos, bem como sua comparação com alguns processos clássicos de separação.

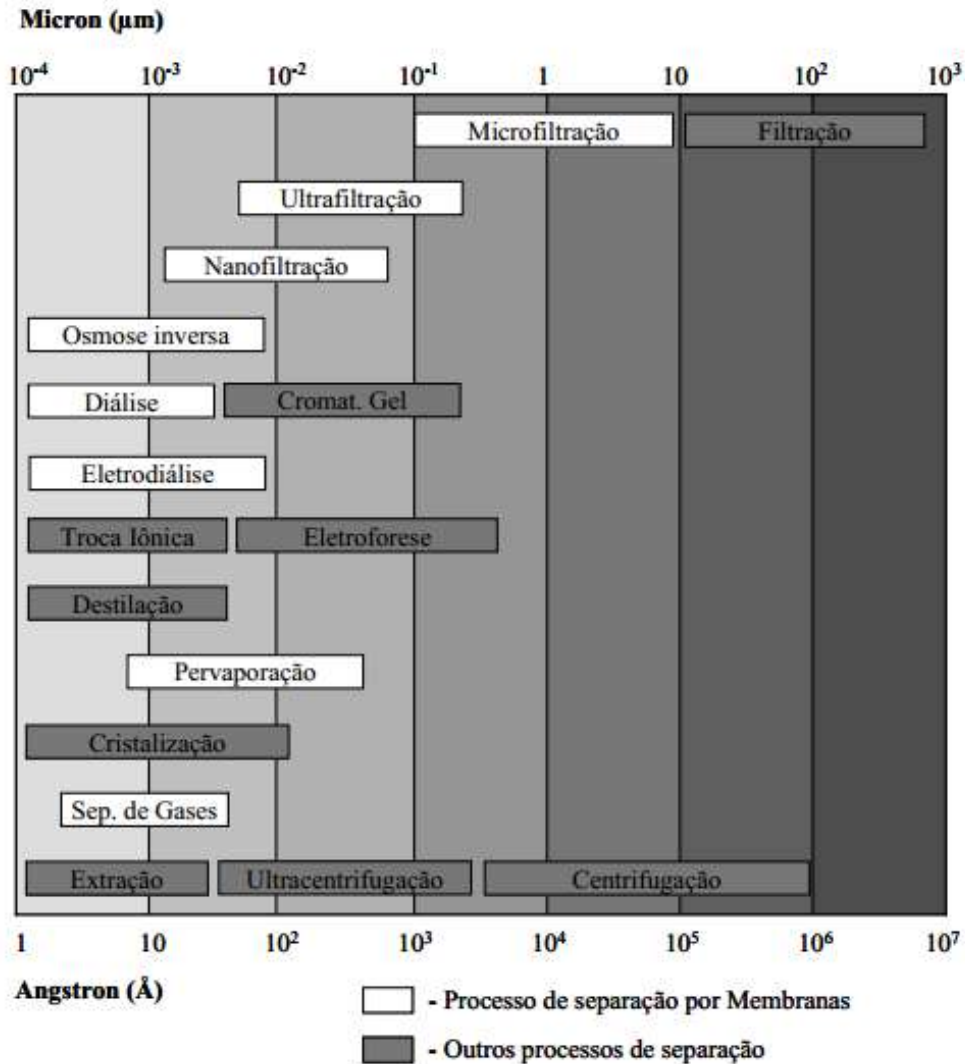


Figura 7: Faixas de aplicação dos processos de separação por membranas.

Fonte: HABERT, 1997

As principais desvantagens destes processos são relacionadas à redução do fluxo de permeado que as membranas podem sofrer com o tempo (devido a incrustações) e as limitações de temperatura e resistência química que reduzem sua vida útil (HABERT, 2005). Esses processos são geralmente diferenciados pela força motriz utilizada no transporte dos componentes através da membrana.

Os processos de separação por membranas, que utilizam gradiente de pressão como força motriz, têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa.

A nanofiltração (NF) é um nome de utilização mais recente e define um processo com membranas situando-se entre o limite superior da osmose inversa e o limite inferior da ultrafiltração (HABERT, 2006). Embora nenhuma grande diferença exista entre os processos, na prática a morfologia das membranas, os materiais retidos e as condições de operação são em geral bastante diferentes (CARVALHO, 2005).

A osmose é um fenômeno que ocorre quando duas soluções com concentrações diferentes são separadas por uma membrana que é permeável ao solvente e, praticamente, impermeável ao soluto. O solvente permeia a membrana no sentido do meio mais diluído (hipotônico) para o meio mais concentrado (hipertônico) até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido (igualdade do potencial químico do solvente em cada fase).

Osmose inversa é o processo onde o fenômeno da osmose é invertido pela aplicação de pressão superior à pressão osmótica da solução concentrada em contato com uma membrana semipermeável. Neste caso, para se restabelecer o equilíbrio, o solvente é transportado no sentido da solução mais concentrada para a menos concentrada. Inverte-se assim o sentido do escoamento do solvente que ocorreria na osmose.

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo de solvente é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão. Entretanto, no caso de soluções contendo íons dissolvidos, a força motriz real para o fluxo de água através da membrana de OI depende da diferença da pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída (AMJAD, 1992).

Como processo alternativo a OI no tratamento de água tem-se o processo de nanofiltração (NF), que opera em pressões mais brandas. Os custos operacionais para a OI são, geralmente, mais elevados devido à necessidade de altas pressões de operação (baixa permeabilidade), bem como requer maiores investimentos. A tecnologia de NF para dessulfatação da água do mar com o objetivo de utilização desta como fluido de

injeção representa um importante avanço na área de produção de petróleo (ALVES, 2006).

Enquanto as membranas de osmose inversa retiram todos os íons presentes na água, as membranas de NF são seletivas a íons divalentes e apresentam poros que permitem a passagem de íons menores como os cloretos de sódio e potássio. Assim, é possível manter a salinidade da água de injeção e desta forma as “argilas de formação” permanecem estáveis e a porosidade da formação é mantida, além de evitar a precipitação de sulfato nas tubulações (ALVES, 2006). O mercado de NF está em constante crescimento, devido ao desenvolvimento de novas membranas com alta permeabilidade e rejeição a solutos (LU, 2007).

Para íons multivalentes, as membranas de NF mostram uma rejeição comparável com as de OI, acima de 99%, mas diferem principalmente para os íons monovalentes como o Na^+ e o Cl^- (MULDER, 2005).

A nanofiltração é um método físico-químico de separação cuja força motriz é o gradiente de pressão, que não é baseado unicamente no impedimento histórico à passagem dos íons, mas, depende das cargas dos íons presentes. A superfície das membranas é carregada negativamente, quando um íon carregado com dupla carga negativa, como o sulfato SO_4^{-2} , se aproxima dos poros, o mesmo é repellido.

A primeira geração de membranas não tinha esta seletividade, quanto à retenção dos íons bivalentes e a passagem dos íons monovalentes, tão acentuada como a segunda geração. Graças à utilização de novos materiais, como as polissulfonas, foi possível este grau de seletividade.

Os quatro fatores que mais influenciam na seletividade, ou seja, no conjunto de íons que são repellidos, são (VU ET AL, 2000):

- a) o tamanho do poro da membrana;
- b) a característica química da superfície da membrana;
- c) a espessura de camada da membrana;
- d) a camada de suporte da membrana.

O acetato de celulose e outros ésteres celulósicos eram os materiais mais utilizados em membranas de NF, no início dos anos 1970, mas sua reduzida estabilidade química e física limitava severamente a aplicação industrial. A partir de 1975, o desenvolvimento das membranas se concentrou em outros materiais e em outros processos de fabricação, resultando na segunda geração de membranas de NF, baseada em membranas compostas não celulósicas.

No ano de 1980, o aumento na estabilidade, seletividade e fluxo das membranas de NF refletiram no crescimento do número de aplicações. Nesta época, o termo nanofiltração foi introduzido pela Filmtec para membranas com seletividade a solutos não carregados com diâmetros de aproximadamente 10 Å ou 1 nm (LINDER, 2005).

Os procedimentos utilizados na preparação das membranas resultam da incorporação de grupos iônicos fixos na matriz polimérica. Entretanto, solutos neutros como a lactose e sacarose não são afetados pela presença destes grupos e a rejeição da membrana aumenta proporcionalmente ao tamanho do soluto (BRUGGEN, 1999).

O transporte de solutos iônicos por membranas de NF carregadas, além do tamanho molecular, depende de efeitos de exclusão de cargas, denominada como exclusão de Donnan, ocasionada pelos grupos iônicos fixos na matriz polimérica da membrana (BAKER, 2004).

As membranas neutras rejeitam os sais em proporção ao tamanho molecular (raio iônico), ou seja: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$. As membranas aniônicas têm grupos positivos anexados à cadeia polimérica, estas cargas positivas repelem os cátions, particularmente os divalentes, como o Ca^{2+} , enquanto atraem ânions, principalmente os divalentes, como o SO_4^{2-} . A ordem da rejeição de sais resultante é: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$. As membranas de nanofiltração catiônicas têm grupos negativos anexados à cadeia polimérica, estas cargas negativas repelem os ânions e atraem os cátions, ficando a rejeição de sais na seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$ (BAKER, 2004).

Para maximizar a área filtrante, as membranas de nanofiltração são fabricadas com camadas sobrepostas e enroladas sobre um eixo com canais laterais, que permite o fluxo do produto dessulfatado para o seu interior e a condução deste fluxo para a saída da unidade dessulfatadora, como pode ser visualizado na Figura 8 (VU ET AL, 2000).

A Figura 9 (VU ET AL, 2000) apresenta como os materiais e as camadas estão arrumados:

- a) espaçador de fluxo concentrado;
- b) camada fina de poliamida – 0,2 µm;
- c) camada de polissulfona – 40 µm;
- d) camada de poliéster;
- e) espaçador de fluxo dessulfatado.

O acréscimo de uma camada de polissulfona abaixo da camada de poliamida possibilita um maior grau de seletividade das membranas na retenção dos íons sulfato

SO_4^{2-} e na passagem livre dos íons cloreto Cl^- (DAVIS, 2002). As membranas de poliamida não têm resistência química a agentes oxidantes como o cloro livre (Cl_2) dissolvido na água, ao anion hipoclorito (OCl^-) e aos metais cobalto (Co), cobre (Cu), níquel (Ni) e ferro (Fe). Atualmente, o foco da pesquisa é substituir os grupos aromáticos por grupos aceptores de elétrons, tais como, NO_2 ou SO_3H visando diminuir a densidade eletrônica do anel e, com isso, evitar a degradação química das membranas.

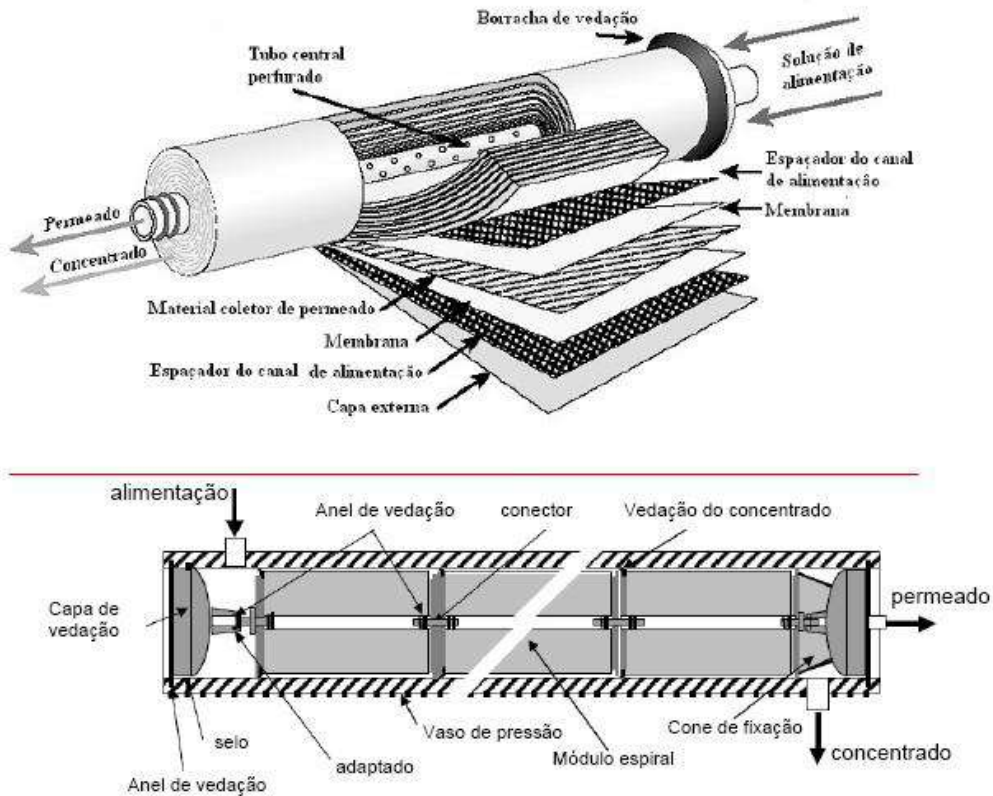


Figura 8: Arranjo das camadas das membranas.

Fonte: VU ET AL, 2000

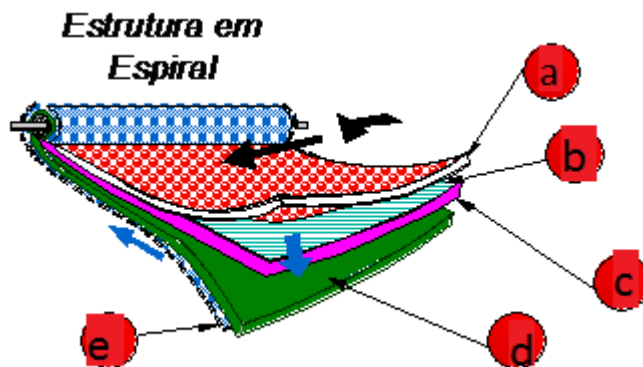


Figura 9: Estrutura dos cartuchos das membranas.

Fonte: VU ET AL, 2000

V.1.1- HISTÓRICO DA NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR

A membrana de nanofiltração é constituída por poros de 10 Å (Angstrom) e uma camada de carga negativa que ajuda a repelir os íons sulfato e permite a passagem de íons cloreto (1.8 Å) (ROY, 2006).

A primeira membrana desenvolvida para ser usada no processo de dessulfatação foi a série FILMTEC NF 40, porém buscando aprimoramento e aumentar a eficiência do processo a Dow Filmtec desenvolveu a série FILMTEC SR90, utilizada até hoje nos processos de dessulfatação da água do mar para injeção (DOW, 2008). A Tabela 3 permite visualizar todas as unidades dessulfatadoras, no mundo, em operação ou previstas.

Com o estudo do reservatório de South Brae, a petrolífera Marathon concluiu que necessitava da injeção de água do mar para manter a pressão e ampliar o FR. Tinha sido descoberto que o reservatório de South Brae continha entre 800 e 2500 mg/L de bário na água da formação, e o potencial de precipitação severa de incrustação foi previsto, caso fosse injetada a água do mar contendo, aproximadamente, 2700 mg/L de sulfato. Este fato levou a Marathon a desenvolver a tecnologia da nanofiltração para a remoção do sulfato da água do mar.

Através de uma parceria entre a Marathon Oil Company e a Filmtec Corporation, uma subsidiária da Dow Chemical Company, foram fabricadas membranas de nanofiltração a partir de uma adaptação de membranas para a osmose inversa. Enquanto a osmose inversa tem por objetivo remover todos os íons, a nanofiltração remove apenas os íons sulfato, interferindo pouco na salinidade da água de injeção.

Tabela 3: Plantas dessulfatadoras operando, em fase de projeto ou em fabricação, no mundo

Nº	Projeto	Vazão (bpd)	Início de Operação	Localização	Operadora
1	FPSO Janice	70.000	1999	Mar do Norte	Kerr McGee
2	ETAP (Easter Trough Área Project)	20.300	1998	Aberdeen, Escócia	BP Amoco
3	South Arne Platform	135.000	2002	Mar do Norte	Amerada Hess
4	Marathon's Ewing Bank	25.000	1994	Golfo do México	Marathon
5	Tiffany Platform	100.000	1994	Mar do Norte	Agip
6	Brae Alpha Platform	120.000	1988	Mar do Norte	Marathon
7	FPSO Girassol 1	400.000	2002	Angola	Total Fina Elf
8	FPSO Girassol 2	390.000	2002	Angola	Total Fina Elf
9	FPSO Ceiba	135.000	2002	Guiné Equatorial	Amerada Hess
10	Kizomba A	350.000	2004	Angola	Exxon Mobil
11	Kizomba B	350.000	2006	Mar do Norte	Exxon Mobil
12	Heidrun	200.000	2003	Mar do Norte	Statoil
13	Buzzard	250.000	2006	Mar do Norte	Nexen
14	Greater Plutônio	415.000	2007	Angola	BP Amoco
15	Petrobras-50	180.000	2006	Brasil	Petrobras
16	Petrobras-51	180.000	2009	Brasil	Petrobras
17	Petrobras-52	180.000	2008	Brasil	Petrobras
18	Petrobras-53	150.000	2008	Brasil	Petrobras
19	Petrobras-54	150.000	2008	Brasil	Petrobras
20	Petrobras-55	90.000	Previsto 2014	Brasil	Petrobras
21	Petrobras-56	120.000	2010	Brasil	Petrobras
22	FPSO Brasil	90.000	2007	Brasil	Petrobras

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA.

A membrana de nanofiltração FILMTEC™ NF40 foi desenvolvida, exclusivamente, para a plataforma Brae Alfa, tendo a capacidade da remoção de sulfato da água do mar de um teor de 2700 mg/L para uma faixa entre 100 e 150 mg/L, para uma vazão de 120.000 barris por dia. Baseados na experiência adquirida em Brae Alfa,

uma segunda geração de membranas foi desenvolvida, a FILMTEC™ SR90, especificamente aplicável à nanofiltração, sendo utilizada até o final dessa pesquisa. As membranas FILMTEC™ SR90 permitem uma dessulfatação a níveis de 20 mg/L de SO_4^{2-} , além de menores perdas de carga através das membranas.

Pertencente à operadora Total Elf Fina, o FPSO (*Floating production, storage and offloading* - unidade que produz, armazena e transfere óleo) Girassol 1 foi um grande avanço no processo de nanofiltração. Para o seu projeto, o arranjo entre os módulos foi estudado e, um novo arranjo otimizado foi proposto e aplicado, sendo adotado universalmente.

A Figura 10 (DAVIS, 1996) mostra o arranjo desenvolvido pela Total. O primeiro estágio contém 40 cartuchos distribuídos em 6 linhas de fluxo e o segundo possui 20 em 3 linhas, bem similar ao da plataforma PB.

Foi a primeira vez, que a operadora usuária e não o fabricante das membranas ditou aspectos de projeto mais adequados que interferem diretamente na eficiência do mesmo. Girassol 1 foi o primeiro projeto no mundo que realmente forneceu uma água do mar com baixo teor de sulfato (20 mg/L), para a injeção.

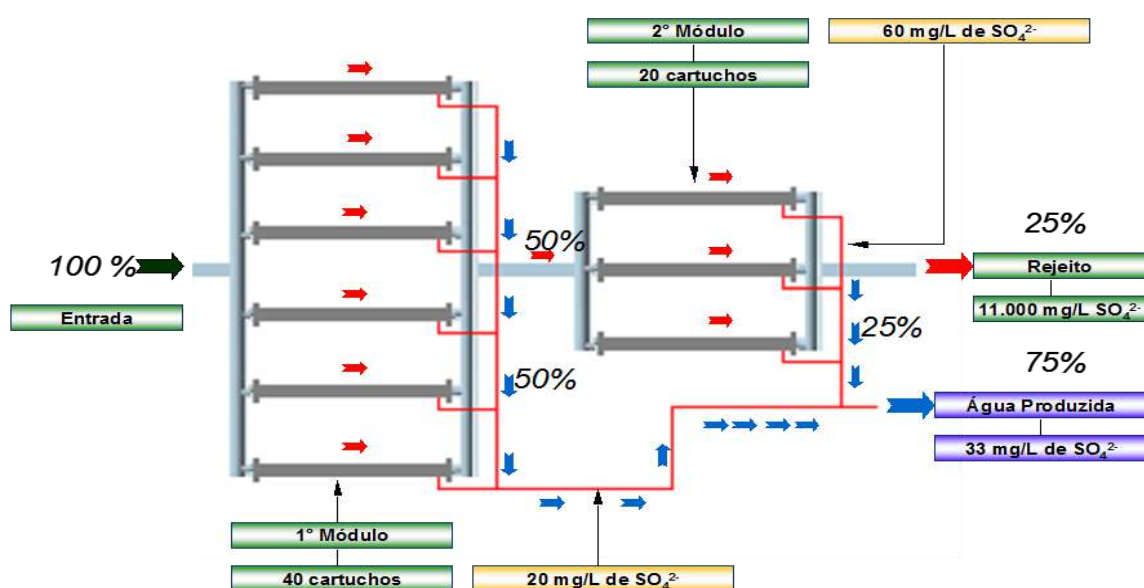


Figura 10: Arranjo desenvolvido pela Total.

Fonte: DAVIS, 1996

No projeto da Girassol 2 ficou definido pela operadora Total que esse e os próximos projetos utilizariam uma filtração anterior às membranas com especificação de ultrafiltração e grau de retenção de partículas de 0,01 μm . Essa especificação restrita

foi feita com o objetivo de aumentar a vida útil das membranas, bem como garantir o bom funcionamento das mesmas.

Na Figura 11 (HEATHERLY, 1994) é possível visualizar o esquema de projeto do posicionamento dos equipamentos na planta de tratamento da água do mar para a injeção. Antes da ultrafiltração de 0,01 μm foi instalado um pré-filtro de 100 μm .

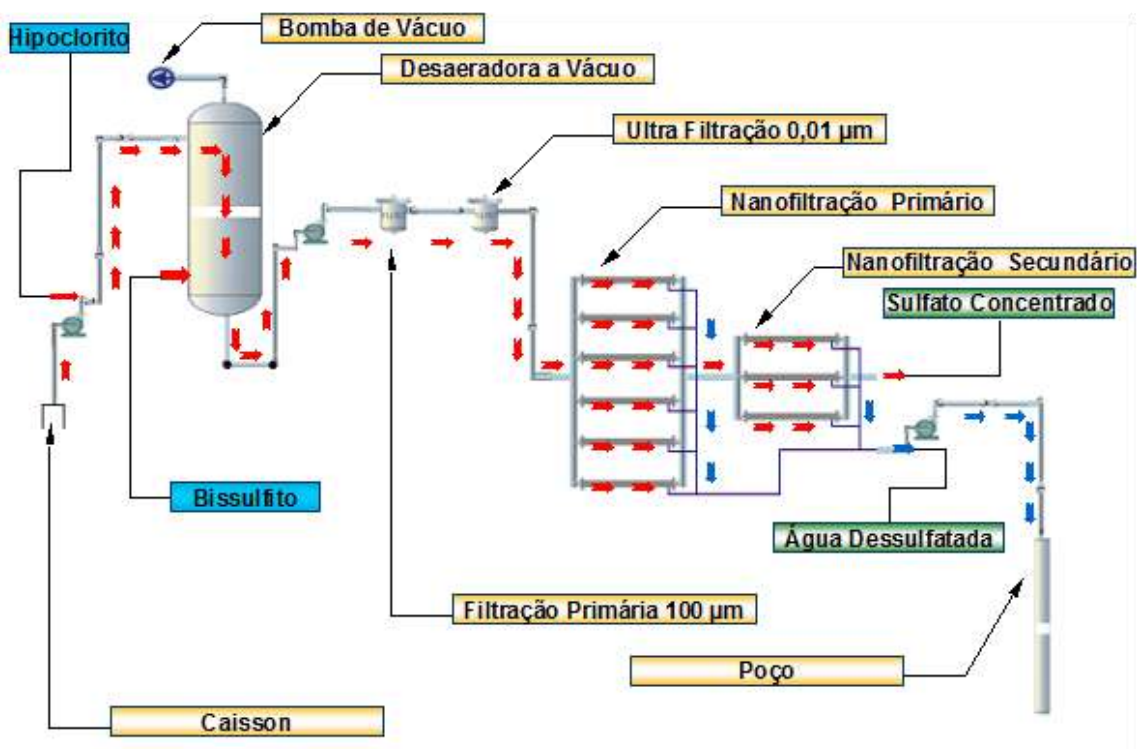


Figura 11: Esquema da planta de tratamento da água de injeção da Girassol 2.

Fonte: HEATHERLY, 1994

Os sólidos particulados são os agentes que ocasionam um grande dano às membranas, nesse grupo se encaixam os produtos de corrosão das tubulações e equipamentos anteriores às membranas, os corpos celulares de bactérias e algas proliferados no percurso até as membranas bem como o material particulado captado da água do mar (HEATHERLY, 1994).

V.1.2 – FATORES QUE AFETAM O FUNCIONAMENTO DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

Em geral, as membranas de nanofiltração são compostas de materiais com uma sensibilidade química e mecânica a agentes de dano que devem ser evitados. A prevenção do contato destes com as membranas é fundamental para aumentar a sua vida útil e possibilitar uma boa qualidade da água a ser injetada.

Como pode ser visto na Figura 12, dois grupos de substâncias contidas na água de alimentação podem afetar a membrana: substâncias que podem causar danos químicos e degradar a membrana e substâncias que podem precipitar ou depositar na superfície da membrana.

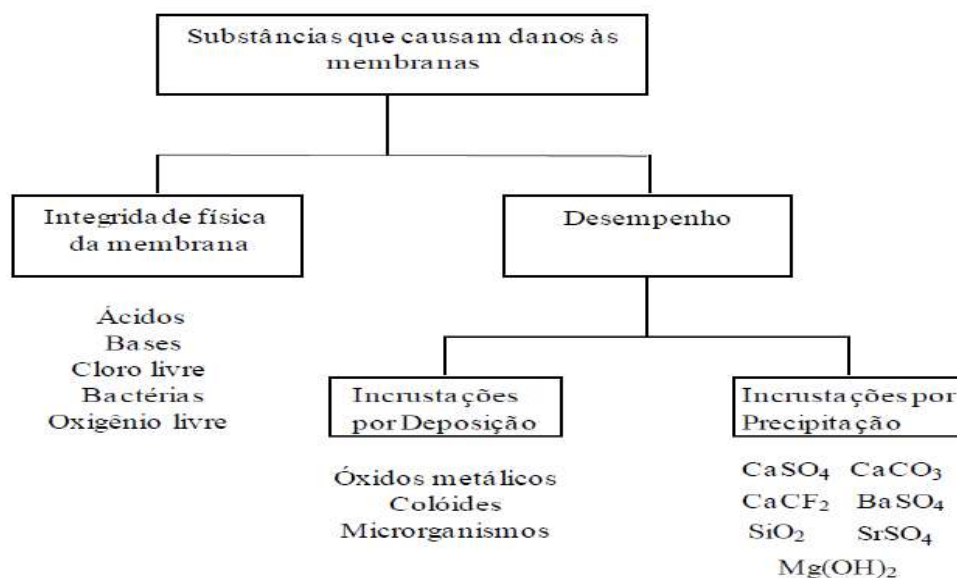


Figura 12: Substâncias que causam danos às membranas.

Fonte: PETROBRAS, 2012

Essas membranas expostas à água clorada são suscetíveis a reações químicas que degradam as suas estruturas. De fato, muitos polímeros podem degradar, em contato com o cloro livre, influenciando adversamente suas propriedades e, portanto seu desempenho. Membranas de acetato de celulose são mais resistentes ao contato com agentes oxidantes que as membranas de poliamida (PA).

Entretanto, as membranas compostas de poliamidas aromáticas, ver Figura 13 (JAYARANI, 2000), são as mais utilizadas em função de suas propriedades de transporte superiores as demais membranas. Essas membranas quando expostas de 500 até 2000 mg/L.h perdem seu desempenho, a rejeição de sais diminui e o fluxo aumenta (ADAMS, 1990).

A Figura 14 (SOICE, 2003) detalha os dois processos que ocorrem em poliamidas sob exposição ao cloro: cloração reversível do grupo N-H e cloração irreversível do anel aromático. Alguns autores acreditam que esses dois processos precedem a quebra da cadeia polimérica e a formação de ligações cruzadas intramoleculares (SOICE, 2003).

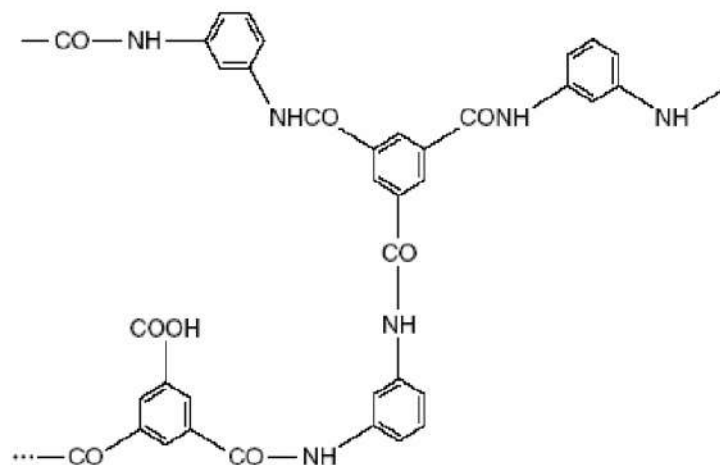


Figura 13: Estrutura química da membrana de poliamida aromática.

Fonte: JAYARANI, 2000

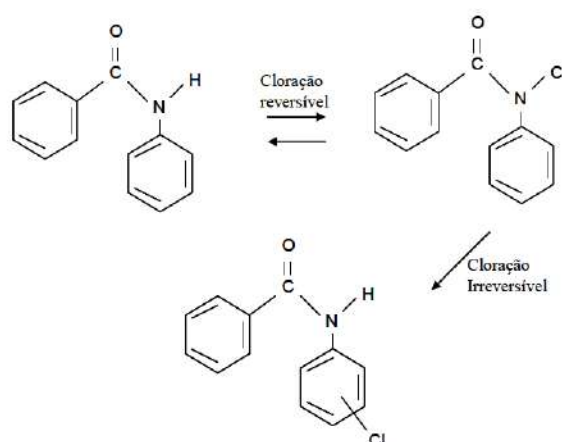


Figura 14: Mecanismo proposto para cloração em poliamidas.

Fonte: SOICE, 2003

O efeito do cloro nas poliamidas aromáticas é função da estrutura química dos compostos diamina-aromáticos usados na sua síntese. O cloro em solução aquosa reage rapidamente com nitrogênio da amida, resultando na formação de produtos N-cloro. Anéis aromáticos também são suscetíveis à substituição eletrofílica pelo cloro fazendo com que ocorra a cloração do anel. A substituição eletrofílica de um anel aromático ligado ao grupo N-H das amidas é mais vulnerável à reação com o cloro (SOICE, 2003).

Devido à necessidade de proteger a membrana de poliamida da degradação tem-se a completa remoção dos agentes oxidantes na etapa de pré-tratamento propiciando a formação de bioincrustações na superfície da membrana. A bioincrustação é, hoje, o maior problema operacional na utilização das membranas de PA podendo acarretar diversas consequências ao desempenho do processo (BYRNE, 2002).

A obstrução dos poros das membranas pela proliferação de bactérias é conhecida como *biofouling*. Essas bactérias se encontram em grande quantidade na água do mar captada e precisam de condições ideais para a sua atividade, incluindo a presença de nutrientes orgânicos e de oxigênio dissolvidos na água. Uma maneira de reduzir e até acabar com esse problema seria o desenvolvimento de membranas resistentes a oxidantes, de modo que a adição desses produtos fosse constante, impossibilitando, desta forma, o crescimento de microrganismos. Em vista disso, outros tipos de materiais e técnicas de preparo de membranas compostas têm sido alvo de muitos estudos.

As membranas necessitam de uma velocidade de fluxo constante através delas. Quando o fluxo é reduzido significativamente, um fenômeno conhecido como polarização da concentração ocorre na superfície filtrante, ou seja, há um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana, o que diminui a força motriz para a separação e reduz o fluxo do solvente. Isto ocasiona um aumento da concentração dos sais presentes, principalmente, cloreto de sódio e de cálcio, acima do limite de saturação, resultando em entupimento dos poros das membranas, por precipitação e deposição de sais. Quando o fluxo pelas membranas é aumentado estes sais precipitados são compactados e se tornam de difícil remoção, durante a limpeza das membranas (HABERT, 2005).

V.2 - MÉTODOS DE CONTROLE E GERENCIAMENTO DE INCRUSTAÇÃO

Diferentes tecnologias têm sido desenvolvidas para reduzir o risco de tamponamento do reservatório, para controlar a formação de precipitados incrustantes nas tubulações e equipamentos e para monitorar a performance dos tratamentos anti-incrustantes.

O fenômeno de inibição não implica, necessariamente, em reações químicas. Está diretamente ligado a processos físicos de complexação, envolvendo adsorção, nucleação e processos de crescimento de cristais. Os fundamentos dos mecanismos de inibição, particularmente com relação aos aspectos quantitativos, ainda não estão claramente elucidados, de modo que, os efeitos sobre a eficiência de inibição são amplamente imprevisíveis (KETRANE, 2009).

No contexto de inibição de incrustação inorgânica, os produtos químicos são geralmente aplicados diretamente dentro do reservatório, envolvendo o poço produtor e

posteriormente são produzidos, retornando com os fluidos presentes na rocha (óleo, gás e água), protegendo a saída do reservatório (BAZIN, 2004).

As Tabelas 4 e 5 mostram as tecnologias existentes, respectivamente, para o monitoramento e controle da formação de incrustações no reservatório e no poço. Os métodos são muitos e podem ser aplicados tanto antes do início da produção, em um processo de fraturamento hidráulico, bem como, durante a vida produtiva do poço em processos corretivos. Os processos de monitoramento são resultado de pesquisas realizadas em uma fase da indústria petrolífera em que não existiam unidades dessulfatadoras comercialmente viáveis para a aplicação *offshore*.

Tabela 4: Tecnologias disponíveis para o monitoramento da formação de incrustação para aplicação em instalações de plataforma

Tecnologia	Comentários
Análise de Soluções	Análise dos 10 íons principais como o Na, Mg, K, Ca, Sr, Ba, Fe, SO ₄ , HCO ₃ , Cl, ácidos orgânicos, somados às substâncias na fase gás CO ₂ , H ₂ S
Análises Residuais	Análise de inibidor de incrustação residual via <i>ICP</i> , via úmida e métodos de marcação
<i>TSMR</i>	Método de Ressonância por excitação de camada através de mudanças na frequência vibracional como resultado da deposição de scale na superfície cristalina
Sensores: pH, Cl Íons	Sensores disponíveis para a instalação no fundo do poço que podem detectar variações no pH, alteração na concentração de íons cloreto e todos os íons específicos que formam incrustação associada com o <i>breakthrough</i> da água de injeção podem ser monitoradas no programa de controle de incrustação
Pressão e Temperatura	Sensores que podem detectar variações na pressão e temperatura de fundo para fornecer uma indicação do <i>breakthrough</i> de água e da deposição de incrustação que causam restrições de fluxo
Monitoração de Sólidos Suspensos via <i>ESEM/EDX</i>	Avaliações sobre a quantidade, composição e textura dos sólidos precipitados fornecem uma estratégia efetiva no programa do controle de incrustação

Fonte: JORDAN, 2006.

A metodologia de remediação por *squeeze* químico, atualmente disponível, tem uma eficiência limitada e consiste na injeção de inibidor de incrustação no poço produtor. Após a injeção do inibidor, normalmente, o poço é fechado por um determinado tempo para que o mesmo se disperse e seja adsorvido na superfície da rocha reservatório.

Quando o poço retorna a produzir, a água que entra em contato com o inibidor adsorvido interfere no crescimento dos cristais, bem como, na aderência dos sais precipitados na rocha suporte. Pelo uso dos inibidores de incrustação, os precipitados são eliminados no fluxo de água produzida na forma de finos cristais em suspensão. Para funcionar adequadamente, a concentração de inibidor na formação ao redor do

poço deve ser mantida, durante o contato com a água produzida acima da concentração mínima de inibição (DAVIS, 2002).

Os custos de intervenção no poço e com a parada da produção para efetuar a operação de *squeeze* químico podem chegar a alguns milhões de dólares. Outros problemas relacionados aos inibidores são a incapacidade de adesão nas rochas a elevadas temperaturas e a dificuldade de execução da operação de *squeeze* a elevadas profundidades. O tratamento com inibidor de incrustação pode inserir um dano à formação e reduzir a produtividade do poço.

Tabela 5: Tecnologias disponíveis para o controle e gerenciamento de incrustação

Tecnologia	Comentários
Tratamento de <i>Squeeze</i> Convencional	Adsorção de inibidores de incrustação a base de polímero ou fosfonato na superfície cristal de precipitado formado, fazendo com que ele seja dissolvido na água salmoura
Precipitado com ação de <i>Squeeze</i>	Precipitação de complexos de Cálcio ou Cálcio-Magnésio com inibidor de incrustação baseado em polímero ou fosfonato que se dissolve na salmoura produzida
Extendedores de <i>Squeeze</i>	Solventes químicos mútuos usados para aumentar a adsorção química e a retenção; somente eficazes em vazões de intervenção de limpeza dos poços
Inibidores de Incrustação solúveis em Óleo (<i>OSI</i>)	Inibidor de incrustação com solvente mútuo que fornece a formulação aquosa com propriedades de dispersão em óleo, eliminando qualquer aumento na saturação nas proximidades do poço; somente eficazes em vazões de intervenção de limpeza dos poços
Inibidores de Incrustação diluídos em Gás <i>Lift</i>	Formulações de inibidores de incrustação aquosos ou solúveis em óleo que, desta forma, permanecem na fase líquida quando aplicados com gás <i>lift</i>
Removedores de Sulfato da Água	Nanofiltração da água do mar resultando na redução da concentração de sulfato entre 40 e 120 mg/L
Inibidores Sólidos -Inibidor de Incrustação Depositado no <i>Rat-hole</i> -Propante Impregnado de Inibidor de Incrustação -Deposição Controlada no Reservatório -Removedor de Micropartículas -Instalação Controlada da Completação com partículas de Soltura -Inibidores de Incrustação na Completação	Inibidor de Incrustação consumível dentro do <i>rat-hole</i> do poço de produção Propante de fraturamento impregnado com sal de cálcio-magnésio de inibidor de incrustação baseado em polímero ou fosfonato que é misturado ao propante de fraturamento ou <i>gravel pack</i> Micropartículas de inibidor de incrustação sólido que podem ser injetadas na matriz do reservatório Partículas muito resistentes contendo elevadas quantidades de inibidores de scale que podem ser usadas em <i>gravel packs</i> , <i>frac packs</i> e dispostas durante a completação do poço Inibidores de scale sólidos, que são posicionados atrás da <i>sliding sleeve</i> durante a completação. A <i>sleeve</i> é aberta quando a produção de água é detectada para liberar os agentes químicos
Injeção Química	Inibidores de scale oleosos em meio aquoso podem ser injetados no fluido produzido via o fluxo capilar injetados no packer mais baixo do poço
Inibidores de Incrustação Emulsionados	Inibidores de scale emulsionados interno a uma fase oleosa permite a disposição do agente depletável em meio aquoso que é retido via embibimento
Inibidores de Incrustação em Fluido de Fraturamento	Inibidores de incrustação base água formulados dentro do fluido de fraturamento, desta forma qualquer <i>leak off</i> de fluido irá carrear inibidor de scale na matriz da rocha onde ele é adsorvido
Inibidores de Incrustação adicionados com o Ácido	Inibidor de scale base água formulado com ácido de estimulação que quando o agente de dissolução permeia a matriz, a adsorção de inibidor de incrustação ocorre
Inibidores de Incrustação com Controlador de Hidrato	Formulações de inibidor de scale são requeridas que podem cooperar com aplicações em águas profundas onde o ingresso do gás produzido pode resultar na formação de hidrato dentro das linhas de injeção química
Inibidores de Incrustação Internos ao Fluido Hidráulico	Inibidores de incrustação aquosos para serem incluídos no fluido hidráulico, com isso a liberação do fluido hidráulico é controlada e pode introduzir inibidor no fluido produzido na cabeça ou no fundo do poço
Inibidores Multifuncionais	Inibidores de incrustação formulados com inibidores de cera, hidrato, asfalteno, corrosão para permitir o controle efetivo assegurando o fluxo
Inibidores de Incrustação Compatíveis com Metanol	Inibidor de incrustação miscível em metanol que não é afetado pelo ingresso de metanol pelas linhas de umbilical
Inibidores de Incrustação para <i>PWRI</i>	Inibidores de incrustação que funcionam a temperaturas baixas para controlar a incrustação de sulfato e com baixa adsorção no reservatório

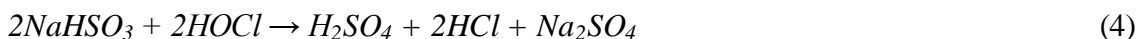
V.3 - REMOÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Os reagentes utilizados para a remoção química do oxigênio dissolvido são o bissulfito de sódio (NaHSO_3) ou o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Eles agem como agentes sequestrantes para o oxigênio dissolvido, como pode ser visualizado nas reações (2) e (3).



Esse tipo de tratamento é limitado, economicamente, pela concentração do oxigênio dissolvido e pelos volumes a serem tratados. A redução da concentração de oxigênio livre dissolvido fica limitada pela interação entre o bissulfito ou o metabissulfito com o cloro dissolvido, impedindo a remoção do oxigênio a níveis muito baixos. Isto ocorre devido à grande afinidade destes reagentes com as moléculas de cloro, o que minimiza a sua atuação sobre as moléculas de oxigênio.

O bissulfito de sódio também é comumente usado para a remoção de cloro (ver reação 4), uma vez que as membranas podem suportar um curto período de exposição ao cloro livre (hipoclorito). O hipoclorito é aplicado para a prevenção de contaminação biológica, mas, o mesmo deve ser retirado antes da etapa de nanofiltração para proteger as membranas de oxidação.



Todos os custos do tratamento químico para a remoção do oxigênio dissolvido são maiores do que os de outros métodos que envolvem grandes equipamentos. Por isso, a remoção química do oxigênio dissolvido é mais utilizada como um “polimento”, para baixar os níveis de oxigênio dissolvido a valores muito baixos na água, após o tratamento por *stripping* de gás natural ou por torre desaeradora a vácuo (PETROBRAS, 2012).

V.3.1 – REMOÇÃO DO OXIGÊNIO POR DESAERADORA POR STRIPPING DE GÁS NATURAL EM CONTRA CORRENTE

A Figura 15 permite visualizar os internos de uma torre desaeradora por stripping de gás natural em contra corrente. O fluxo de água saturada com oxigênio entra pela parte superior da torre, lateralmente, e desce em contra-corrente ao fluxo de gás natural que entra pela parte inferior da coluna, também lateralmente.

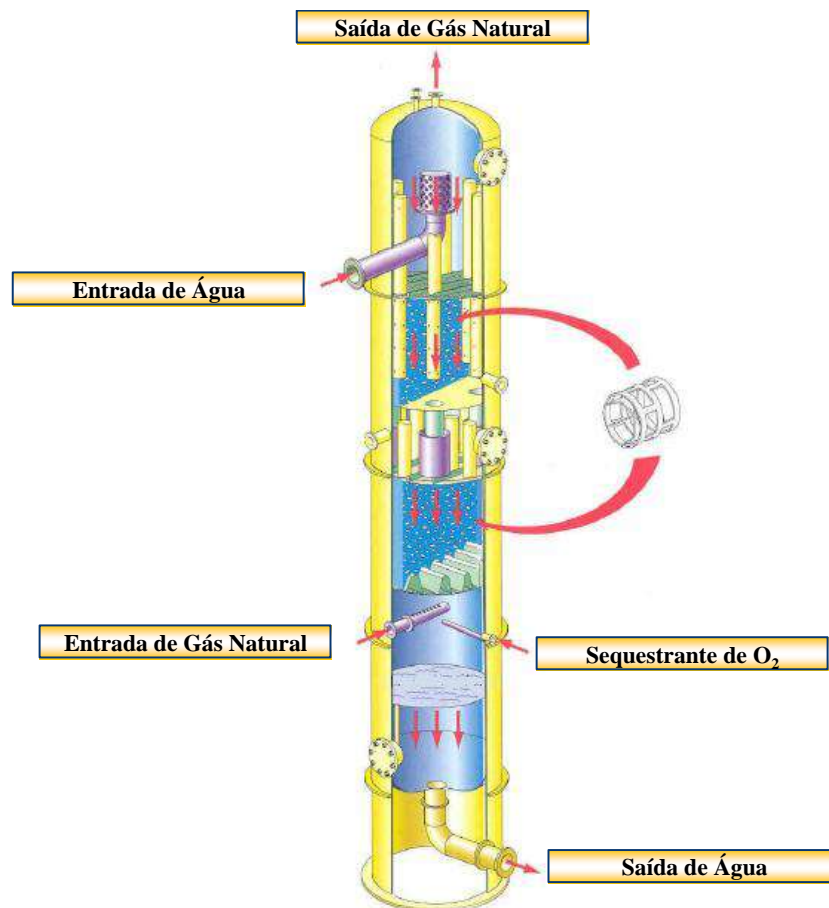


Figura 15: Ilustração do arranjo interno da torre desaeradora por stripping de gás natural em contracorrente.

Fonte: PETROBRAS, 2012

Após absorver grande parte do oxigênio dissolvido da água, o gás natural sai pelo topo da coluna e a água desaerada sai pela base da mesma, depois de receber uma dosagem de sequestrante de oxigênio. A concentração de oxigênio é reduzida a valores em torno de 0,05 mg/L. Essa torre possui recheios que permitem um melhor contato

entre o gás natural de *stripping* e a corrente de água, possibilitando maior transferência de massa entre as fases.

Todo funcionamento da torre de gás natural por *stripping* em contra-corrente é baseado nas leis de Henry e Dalton. A lei de Henry diz que a massa de um gás dissolvido (no caso o oxigênio) em um determinado volume de solvente (no caso a água) a uma temperatura constante é proporcional à pressão da fase gás (no caso o gás natural) com o qual este gás dissolvido (oxigênio) está em equilíbrio, ver equação (2).

$$m = k \times P; \quad (2)$$

onde:

m: massa do gás para um certo volume de solvente (água);

k: constante de equilíbrio de Henry;

P: pressão de equilíbrio.

A lei de Dalton é referida como a lei das pressões parciais e diz que a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais de cada gás constituinte, conforme equação (3).

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n; \quad (3)$$

onde:

P: pressão total;

P_n : pressão parcial do gás constituinte “n”.

A utilização destas duas leis permite o cálculo da concentração de cada componente, para cada fase. A constante k de equilíbrio deve ser calculada para cada concentração de oxigênio dissolvido pois estas duas variáveis são interdependentes.

Esse tipo de desaeradora tem a desvantagem de permitir o arraste de gotículas de óleo para o interior dos filtros e da torre desaeradora, caso ocorra algum descontrole no sistema de produção. Outro agravante é o elevado consumo de gás natural em torno de 1.000 m³ de gás para cada 1 m³ de água a ser tratada (PETROBRAS, 2012).

V.3.2 - DESAERAÇÃO POR TORRE A VÁCUO

A desaeradora a vácuo faz uso de três bombas de vácuo e três ejetores de ar atmosférico, designados para operar em conjunto com a coluna de desaeração e utilizados para permitir que o nível de desaeração mecânica estabelecido seja alcançado.

Possui dois estágios compostos por leitos acondicionados (1º e 2º estágios). A Figura 16 mostra o esquema de uma desaeradora a vácuo e seus componentes.

Dentro da torre de desaeração, a água do mar é distribuída uniformemente pelo primeiro estágio de leitos acondicionados, através de um tubo de distribuição. O oxigênio dissolvido possui uma pressão parcial de equilíbrio na fase gasosa que depende da concentração de gás dissolvido e da temperatura da água. Se a pressão total da fase gasosa acima do líquido é mantida em um valor baixo pelas bombas de vácuo, o oxigênio dissolvido irá passar progressivamente da fase líquida para a fase gasosa onde a sua concentração é menor. As bombas de vácuo arrastam o gás liberado da fase líquida, mantendo a pressão parcial do oxigênio na fase gasosa (PETROBRAS, 2012).

Para atingir uma concentração específica de oxigênio dissolvido com apenas um estágio na torre, todo o vaso deve operar em uma pressão baixa o suficiente para fornecer a concentração desejada e, como resultado, volumes muito altos de vapor d'água devem ser extraídos.

Economicamente, é mais viável projetar a desaeradora com dois ou mais estágios operando em pressões progressivamente mais baixas. O consumo de energia é menor, assim como, o custo dos equipamentos. 90% ou mais do oxigênio dissolvido é removido no primeiro estágio, onde a pressão de operação é mais alta. Assim, a quantidade total de vapor de água no processo é reduzida. As pressões progressivamente menores são mantidas pela adição de líquidos de vedação entre cada estágio do vaso de desaeração e pela instalação de ejetores que fornecem uma sucção extra nos estágios mais baixos da torre.

Atualmente, os sistemas de vácuo têm sido os preferidos nos projetos no mundo, com 75% das novas plantas sendo instaladas com esse tipo de desaeração (PETROBRAS, 2012). Como vantagens, os sistemas de produção e de injeção de água podem funcionar totalmente independentes e, com isso, uma parada do sistema de produção da plataforma que causaria interrupção no fluxo do gás combustível não interfere no tratamento da água de injeção já que, nesse caso, a desaeradora é a vácuo e não a gás.

As chapas de revestimento das torres de desaeração a vácuo são de grande espessura para se contrapor ao perigo de implosão gerado pelo vácuo. Assim, as torres possuem elevado peso e precisam de maior espaço para serem montadas nas plataformas. O maior problema associado à manutenção da operação das torres de vácuo está na prevenção de infiltrações de ar para dentro da torre, fato que aumentaria a

pressão interna reduzindo a eficiência. A formação de espuma no topo da torre desaeradora reduz a eficiência da remoção do oxigênio, portanto, em alguns projetos, há a necessidade da utilização de antiespumantes a base de silicone.

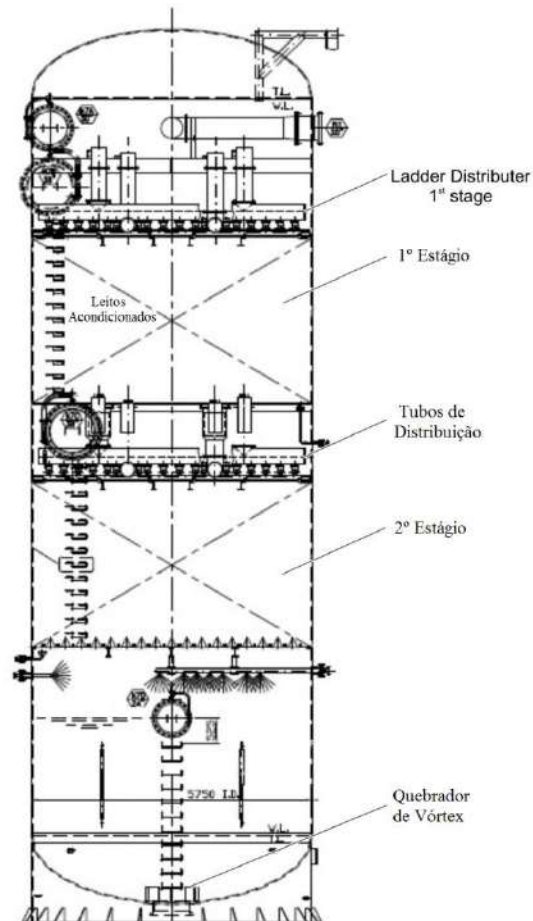


Figura 16: Esquema de uma torre de desaeração a vácuo.

Fonte: PETROBRAS, 2012

V.4 - REAGENTES QUÍMICOS USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA DO MAR

O entendimento da importância dos principais reagentes químicos utilizados em uma planta de tratamento da água do mar para a injeção é importante para o projeto da mesma, bem como para a especificação do fluxo de processo.

Normalmente, é utilizado o hipoclorito de sódio (NaOCl) para a destruição da atividade de bactérias e algas na água do mar captada. Para isto, o reagente é dosado na

linha de captação de água do mar. O hipoclorito age pela degradação da membrana celular por oxidação. A dissociação do hipoclorito na água gera oxigênio nascente [O], responsável por esta oxidação. Deve ser injetado em uma concentração de 2 mg/L para manter a concentração de hipoclorito residual em todo o sistema na faixa entre 0,5 e 1,0 mg/L. Na Figura 17 pode ser visualizada uma ilustração da ação do oxigênio nascente na membrana plasmática das bactérias.

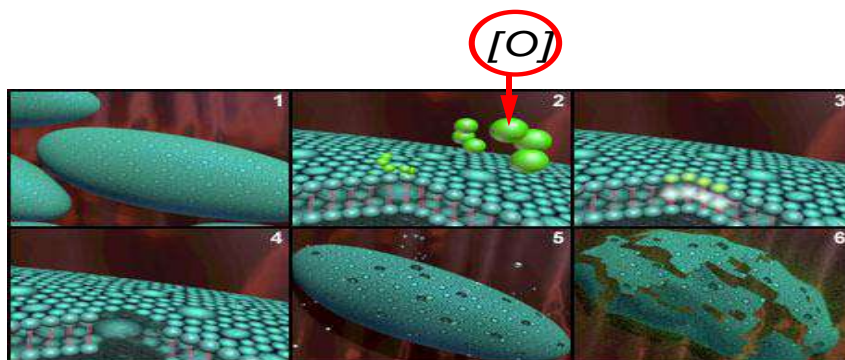


Figura 17: Ação do íon hipoclorito na destruição por oxidação da membrana.

Fonte: PETROBRAS, 2012

O bissulfito e metabissulfito funcionam como sequestrantes de cloro e de oxigênio, como já foi dito anteriormente. São utilizados na base das desaeradoras para a redução dos níveis de oxigênio dissolvido para o valor mínimo de 0,05 mg/L. O bissulfito e o metabissulfito reagem preferencialmente com o cloro o que impede a redução química da concentração de oxigênio a patamares muito baixos, quando na presença de cloro (HEATHERLY, 1994).

Os biocidas são utilizados para a destruição das bactérias e algas já existentes no sistema. Podem ser utilizados com dosagens de choque, intermitentemente ou continuamente em pontos de injeção anteriores a filtros, às torres desaeradoras bem como às membranas de nanofiltração. Também podem ser injetados depois das membranas para o controle bacteriológico do reservatório.

O biocida mais indicado pelo fabricante das membranas, para o controle do *biofouling* sobre as membranas é o *2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamida (DBNPA)*, conforme Figura 18. Estudos revelaram que, apesar deste biocida ter uma ação eficaz no controle bacteriológico sobre as membranas, o mesmo tem uma ação ineficaz no controle de proliferação de bactérias no reservatório (PETROBRAS, 2012).

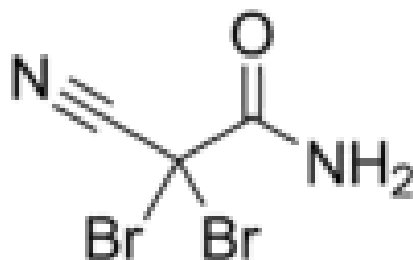


Figura 18: Estrutura química do DBNPA.

Fonte: PETROBRAS, 2012

Uma das opções é a injeção de DBNPA antes das membranas e a dosagem do THPS (*Tetrakis(hydroxymethyl) Phosphonium Sulfate*) depois das mesmas para o controle bacteriológico no reservatório. Esse bactericida atua promovendo um dano irreversível na célula alvo. Provoca a liberação dos ácidos nucleicos devido à perda da permeabilidade gerando a desintegração da membrana celular. A Figura 19 apresenta a estrutura química do THPS.

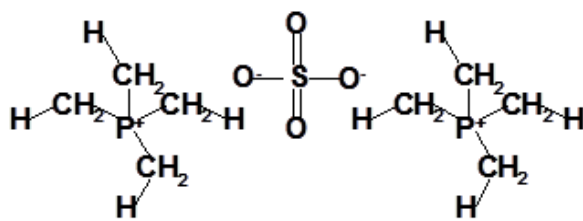


Figura 19: Estrutura química do THPS.

Fonte: PETROBRAS, 2012

VI- METODOLOGIA

Para garantir a qualidade da água injetada nos poços de petróleo, são realizadas várias análises na água tratada a fim de verificar os valores das variáveis mais importantes. Nas Plataformas A e B, ambas localizadas na bacia de Campos, análises são realizadas em vários pontos do tratamento.

As Figuras 20 e 21 ilustram os equipamentos existentes nas unidades de tratamento de água das plataformas. A Plataforma A difere da Plataforma B pelo tipo de desaeradora, a desaeradora da PA é de *stripping* de gás natural e a da PA é a vácuo, e também pela presença da unidade dessulfatadora.

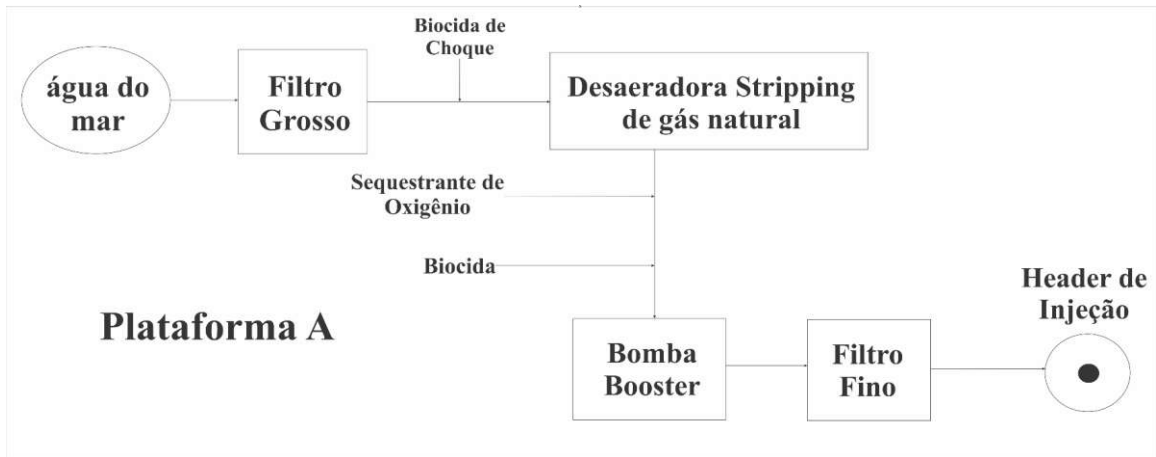


Figura 20: Diagrama de Blocos Simplificado da unidade de tratamento de água do mar para injeção no poço de petróleo da plataforma PA.

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA

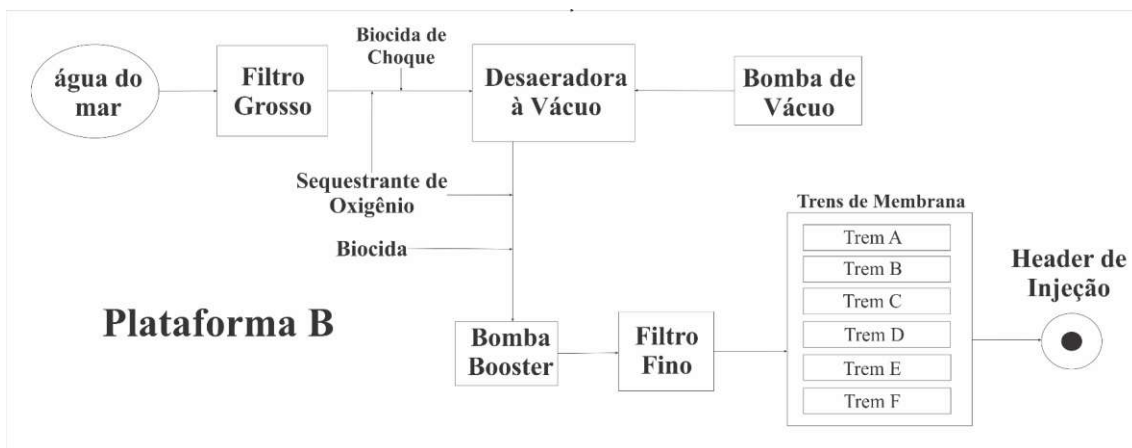


Figura 21: Diagrama de Blocos Simplificado da unidade de tratamento de água do mar para injeção no poço de petróleo da plataforma PB.

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA

A desaeradora da plataforma PA é do tipo *stripping* de gás natural, e a da plataforma PB é uma desaeradora à vácuo. O funcionamento de ambas é completamente diferente, como foi explicado anteriormente. O funcionamento da desaeradora a vácuo é baseado na passagem do oxigênio dissolvido para a fase gasosa pela diminuição da pressão.

A desaeradora por *stripping* de gás natural utiliza o gás combustível produzido na própria plataforma. O gás passa em contra-corrente pela água saturada de oxigênio e, afinidade química do gás natural com as moléculas de oxigênio permite a sua passagem para a fase gasosa. Por utilizar o gás produzido na própria, o seu funcionamento depende do desempenho do processo como um todo.

Na Plataforma PA, todas as análises da água são realizadas no header de injeção. São estas: teor de sulfeto, ph, teor de ferro, teor de sulfito, contagem de particulados (5-400 μm e 10-400 μm) e teor de oxigênio dissolvido. Na Plataforma PB, por existir uma unidade dessulfatadora, algumas análises adicionais são realizadas em outros pontos do sistema, a fim de garantir os parâmetros necessários para o seu funcionamento, além da constatação de sua eficiência. Na saída do filtro grosso é realizada a análise do teor residual de cloro, já que este é bastante nocivo ao material das membranas. Na saída do filtro fino é realizada a análise do SDI (Índice de Densidade de Sedimentos), que mostra o potencial da água de injeção em depositar sólidos e colóides ao passar pelas membranas. Na saída de cada um dos estágios (1º estágio, 2º estágio e estágio final), de cada um dos trens da dessulfatadora é realizada a análise do teor de sulfato, e, no header de injeção, são realizados: teor de sulfeto, teor de sulfito, teor de ferro, pH, teor de sulfato, teor de oxigênio dissolvido e contagem de particulados (5400 μm e 10-400 μm).

A Tabela 6 mostra todas as análises realizadas na unidade de tratamento de água para injeção em poços de petróleo, nas plataformas analisadas, bem como seus valores limites, técnicas utilizadas, métodos de referência e local de coleta.

Com a finalidade de comparar os métodos de tratamento da água do mar para a injeção nos poços de petróleo utilizados nas duas plataformas da Bacia de Campos, foram analisados resultados referentes às medições da qualidade de água de injeção em vários pontos do tratamento. Os dados analisados neste trabalho estão cedidos pela Petrobras em forma de boletins diários, os quais contém os resultados de todas as análises realizadas no dia.

Neste estudo comparativo foram utilizados os dados do mês de janeiro de 2012 de ambas as plataformas (PA e PB). As análises são realizadas com uma frequência específica para cada medição, sendo que, nem todas elas são feitas no mesmo dia. A periodicidade se mantém para algumas análises, enquanto outras são realizadas a qualquer momento, em caso de emergência, como será visto a seguir.

Utilizando os boletins diários obtidos, os dados de cada análise foram coletados e dispostos em tabelas, com os valores de todo o mês. Algumas destas análises, como teor de sulfito e contagem de particulados, são realizadas em duplicata, então, para uma melhor visualização dos resultados, foi feita uma média aritmética para obter cada

ponto. Uma parte dos resultados foi disposta em gráficos, para uma melhor visualização, como será visto mais à frente.

No capítulo seguinte serão apresentados e analisados os resultados de todas as análises (conforme Tabela 6) das plataformas durante o mês de referência, ou seja, janeiro de 2012. Os resultados são discutidos e avaliados, para cada uma das plataformas, separadamente e, posteriormente, comparados entre si.

Tabela 6: Análises realizadas nas unidades de tratamento de água para injeção em poços de petróleo nas plataformas PA e PB

Análise	Limite	Técnica	Método de Referência	Precisão do Método	Local de Coleta
Residual de Cloro (PB)	0,6 mg/L	Colorimetria	Kit Merck	10^{-2}	Saída do filtro grosso
SDI (Índice de Densidade de Sedimentos) (PB)	5/min	Filtração	ASTM D4189/95	10^{-2}	Saída do filtro fino
Sulfato (PB)	100 mg/L	Absorção molecular	Kit Hach	10^{-1}	Header de injeção e Saída dos estágios dos trens de membranas
Sulfeto (PA e PB)	2 mg/L	Volumetria	APHA PART 4500 D	10^{-1}	Header de injeção
Ferro (PA e PB)	-	Colorimetria	Kit Merck	10^{-2}	Header de injeção
pH (PA e PB)	-	Potenciometria	ASTM D1293	10^{-1}	Header de injeção
Oxigênio Dissolvido (PA e PB)	10 µg/L	Colorimetria	ASTM D5543	10^1	Header de injeção
Sulfito (PA e PB)	3,0 mg/L	Volumetria	APHA PART 4500 B	10^{-1}	Header de injeção
Contagem de Particulados (PA e PB)	20 n/ml	Óptica	Aparelho HIAC ROYCO; Amostrador ABS2; Contador 8000A	10^1	Header de injeção

Fonte: PETROBRAS, 2012.

VII- RESULTADOS DAS ANÁLISES DA PLATAFORMA PA

Como pôde ser visto na Figura 20, a PA não possui unidade dessulfatadora. Por este motivo, nesta plataforma não são realizadas todas as análises mostradas na Tabela 6, como na plataforma PB, como já foi dito anteriormente.

VII.1- SULFETO, FERRO E pH

A Tabela 7 mostra os resultados das análises de sulfeto, ferro e pH para a plataforma PA. Elas são realizadas uma vez por semana, em função da sua importância.

Tabela 7: Concentração de sulfeto, ferro e pH na água de injeção, na Plataforma PA em janeiro de 2012

Dia	Sulfeto (mg/L)	Ferro (mg/L)	pH
2	1,7	0,1	7,6
9	0,4	0,0	7,5
16	0,5	0,0	6,9
23	0,8	0,0	7,6
30	1,3	0,0	7,3

A concentração de sulfeto atingiu valores altos, mas dentro do limite, que é 2 mg/L, de acordo com a Tabela 6. Como esta plataforma não possui dessulfatadora, era esperado que seu valor variasse, pois não há nenhum procedimento para reduzir a sua concentração na água de injeção.

Os valores da concentração de ferro mantiveram-se baixos durante o mês de janeiro.

Os valores de pH tiveram uma variação de menos de 10% em torno de 7,0.

VII.2- OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A análise do oxigênio dissolvido foi realizada todos os dias, às vezes mais de uma vez ao dia. Em quase todos os dias o resultado para esta análise foi 0, à exceção dos dias que encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Concentração de oxigênio dissolvido na água de injeção, na plataforma PA
em janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Oxigênio Dissolvido ($\mu\text{g/L}$)
9		10
10	19:30	10
10	19:35	10
11	01:30	10
11	01:30	10
11	04:30	0
11	04:30	0
16	00:00	60
16	00:05	60
16	03:20	0
16	03:25	0
19	00:00	100
19	00:05	100
19	02:00	40
19	02:03	40
19	05:00	0
19	05:03	0

Estes resultados são de análises onde o oxigênio dissolvido teve um valor anormal, maior do que 0. Nestes casos, foi realizada uma intervenção para diminuir esta concentração, a adição de um sequestrante de oxigênio (bissulfito de sódio), e repetidas análises foram feitas até que o valor voltasse ao normal. Os valores do teor de oxigênio dissolvido observados nos dias 10, 16 e 19 de janeiro são muito maiores do que o máximo permitido, 10 $\mu\text{g/L}$, como mostra a Tabela 6.

Esta intervenção, pela adição de bissulfito de sódio, para diminuir rapidamente a concentração de oxigênio dissolvido se faz necessária, visto que, a presença do oxigênio aumenta, significativamente, a corrosividade da água de injeção, um fator importante para preservar a vida útil da unidade, como já foi dito anteriormente.

Este aumento súbito na concentração de oxigênio dissolvido pode ser devido a vários fatores. A água do mar está em constante mudança e as concentrações dos compostos presentes na mesma dependem muito das atividades marítimas nas proximidades e das correntes de água que chegam até a plataforma.

A concentração média de oxigênio na água do mar é 8,0 mg/L o que equivale a 8000 µg/L, como pode ser visto na Tabela 1, anteriormente citada. O valor máximo permitido para a água de injeção é 10 µg/L de acordo com a Tabela 6. A unidade desaeradora e o sequestrante de oxigênio adicionado à corrente que sai da desaeradora são os responsáveis por reduzir este valor, mas, como acontecem esses picos súbitos, é possível que um problema de operação esteja ocorrendo ou que tenha havido uma variação do comportamento da água do mar. A composição desta água depende de diversos fatores externos e, como não é feita uma análise da água logo após sua captação, não há como localizar a origem do problema, ou seja, operação da quantidade de sequestrante insuficiente ou alteração na sua composição.

VII.3- SULFITO

A Figura 22 mostra os valores apresentados para a concentração residual de sulfito na água de injeção. Esta medida é feita já no header de injeção, como mostra a Tabela 6 e corresponde à quantidade de sulfito que não reagiu com o oxigênio dissolvido, isto é, foi adicionada em excesso.

A concentração de sulfito é muito irregular, os valores oscilam numa faixa muito ampla, atingindo teores acima do máximo permitido, ou seja, 3 mg/L. Isto mostra que a plataforma precisou de intervenção pela adição de bissulfito várias vezes no mês e, pode-se observar que, nos dias seguintes aos picos de oxigênio dissolvido (dias 10, 16 e 19), conforme a Tabela 8, o valor de sulfito aumentou significativamente (dias 11, 17 e 20). A Tabela completa com os valores das análises de sulfito durante o mês de janeiro encontra-se no Anexo 1- Tabela A deste trabalho.

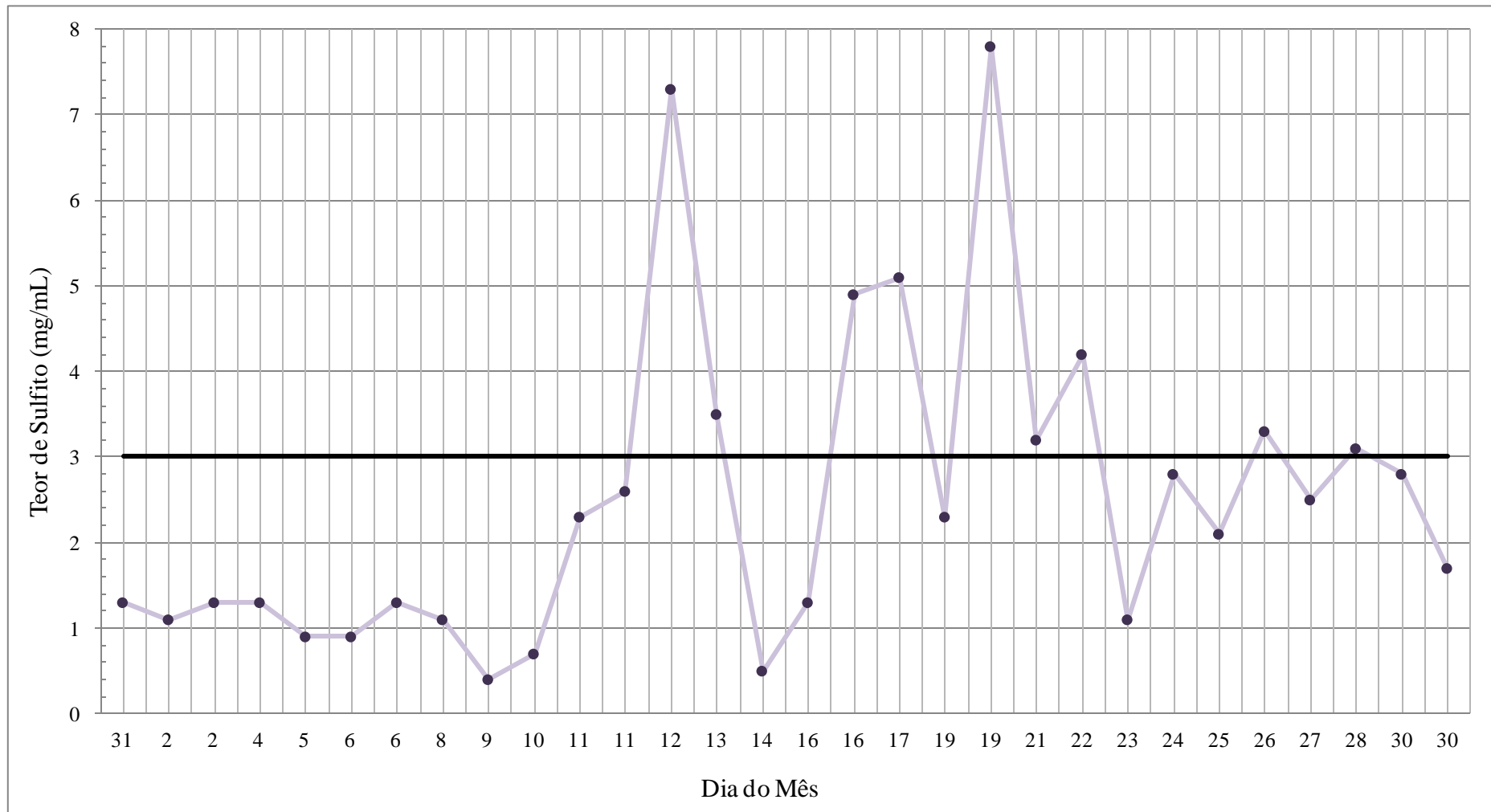


Figura 22 – Concentração de sulfito na água de injeção, na plataforma PA em janeiro de 2012.

VII.4- CONTAGEM DE PARTICULADOS

Os dados dos boletins diários apresentam os valores para as concentrações de particulados com tamanhos na faixa de 5-400 μm e 10-400 μm . Para obter uma melhor noção de partículas finas e partículas grossas, os dados da faixa de 10-400 μm foram subtraídos dos dados da faixa de 5-400 μm , ponto a ponto, para se obter as concentrações da faixa 5-10 μm , que serão analisadas neste trabalho.

Estas análises são feitas em triplicata então, para cada ponto, foi realizada uma média aritmética dos valores para construir o gráfico. As Tabelas completas com os valores das contagens de particulados estão no Anexo 1 – Tabela B e C.

As Figuras 23 e 24 apresentam os valores das concentrações de particulados na água de injeção da plataforma PA. A Figura 23 refere-se às partículas finas (tamanhos na faixa de 5-10 μm) e a 24 às partículas grossas (tamanhos na faixa de 10-400 μm).

A concentração de partículas finas, durante vários dias, esteve acima valor máximo (20 n/mL), oscilando entre 5 e 49 n/mL, devido a algum problema nos filtros ou outro fator externo. O problema nos filtros pode ser devido ao fato de os mesmos estarem perto de seu período de limpeza. No sistema existem três filtros, sempre dois operando e um em manutenção. Estes filtros têm tempo de uso e eficiências diferentes e, por isso, acarretam em variações no tamanho das partículas no filtrado. Talvez seja este o motivo do porquê, no mesmo mês, há períodos em que as concentrações de particulados estão dentro do limite desejável e outros em que estes valores excedem o valor máximo permitido.

Na Figura 22, observa-se que a concentração de sulfito atingiu os valores mais elevados entre os dias 11 e 23, no mesmo período em que a concentração de particulados finos esteve próximo a seus valores mínimos. Isto sugere que o sulfito possa estar atuando na quebra destas partículas.

A partir dos resultados apresentados observa-se um controle bastante irregular da qualidade da água de injeção da Plataforma PA. Em vários períodos, os parâmetros teor de sulfito, concentração de oxigênio dissolvido e contagem de particulados encontram-se acima dos limites de qualidade estabelecidos.

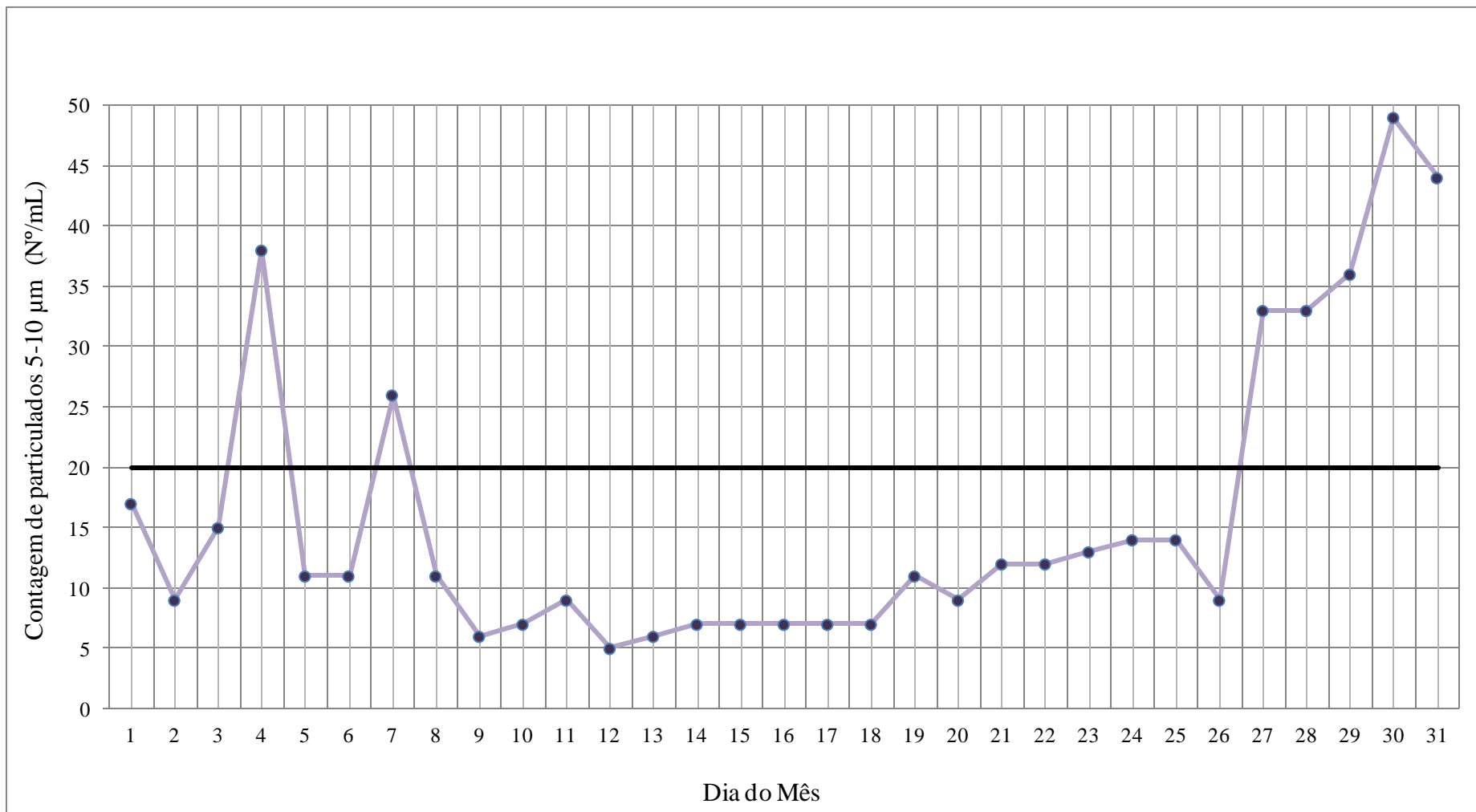


Figura 23 – Contagem de particulados de 5 a 10 µm na água de injeção, da plataforma PA em janeiro de 2012.

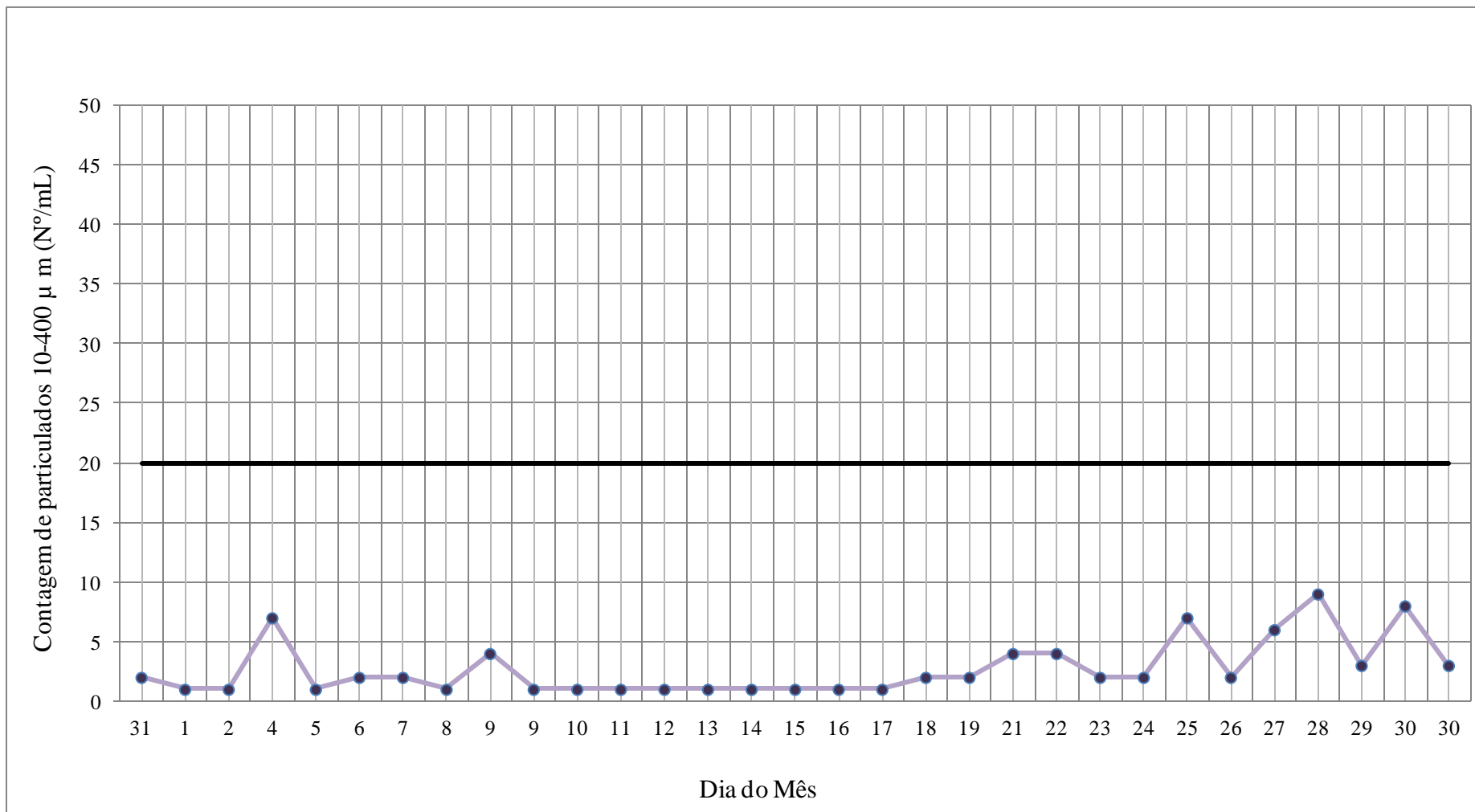


Figura 24 – Contagem de particulados de 10 a 400 µm na água de injeção, da plataforma PA em janeiro de 2012.

VIII- RESULTADOS DAS ANÁLISES DA PLATAFORMA PB

Como pode ser visto na Figura 21, a plataforma PB possui uma unidade de remoção de sulfato e são realizadas todas as análises indicadas na Tabela 6.

Assim como na PA, cada uma dessas análises possui uma periodicidade específica, algumas são realizadas todos os dias enquanto outras poucas vezes no mês.

VIII.1- SULFETO, FERRO, pH e OXIGÊNIO

A Tabela 9 mostra os resultados das análises de sulfeto, ferro e pH para a plataforma PB.

Tabela 9 - Concentração de sulfeto, ferro e pH na água de injeção, na Plataforma PB em janeiro de 2012

Dia	Sulfeto (mg/L)	Ferro (mg/L)	pH
4	0,4	-	6,7
7	0,4	0,10	6,2
11	0,2	0,02	7,6
14	0,2	0,01	7,7
18	0,2	0,01	7,5
21	0,2	0,02	7,6
25	0,1	0,10	7,4
28	0,2	0,10	7,2

Os valores das concentrações de sulfeto e ferro variaram pouco e ficaram bem abaixo do limite durante todo o mês de janeiro, de acordo com a Tabela 6.

Os valores de pH tiveram uma variação de menos de 10% em torno de 7,0.

A concentração de oxigênio dissolvido foi zero todos os dias do mês de janeiro.

VIII.2- SULFITO

A Figura 25 mostra os valores da concentração residual de sulfito na água de injeção da plataforma PB. Esta medida é feita já no header de injeção, como mostra a

Tabela 6 e corresponde à quantidade de sulfito que não reagiu com o oxigênio dissolvido ou foi adicionada em excesso.

A análise do teor de sulfito é feita em duplicata. Para construir o gráfico foi feita uma média aritmética dos valores consecutivos, em cada ponto. A Tabela completa com os valores das análises de sulfito encontra-se no Anexo 2 - Tabela A.

Os valores da concentração de sulfito na plataforma PB no mês de janeiro oscilam dentro de uma faixa bem abaixo do limite permitido (3 mg/L). Isto já era esperado, já que a concentração de oxigênio dissolvido foi zero durante todo o mês, não sendo necessária então uma intervenção adicional de adição de bissulfito.

VIII.3- CONTAGEM DE PARTICULADOS

Da mesma forma que na Plataforma PA, os dados dos boletins diários apresentam os valores para as concentrações de particulados com tamanhos na faixa de 5-400 μm e 10-400 μm . Para obter uma melhor noção de partículas finas e partículas grossas, os dados da faixa de 10-400 μm foram subtraídos dos dados da faixa de 5-400 μm , ponto a ponto, para se obter as concentrações da faixa 5-10 μm , que serão analisadas neste trabalho.

Estas análises são feitas em triplicata, então, para cada ponto, foi realizada uma média aritmética dos valores para construir o gráfico. As Tabelas completas com os valores das contagens de particulados estão no Anexo 2 – Tabela C.

A Figura 26 apresenta os valores da concentração de particulados finos (com tamanhos na faixa de 5-10 μm), na água de injeção da plataforma PB.

A concentração de partículas finas oscilou durante todo o mês muito abaixo do limite (20 n/mL), o que é um indicativo do bom funcionamento dos filtros e do projeto.

A concentração de partículas entre 10 e 400 μm apresentou valor zero na maioria dos dias, sendo um de vez em quando, mas não passou deste valor.

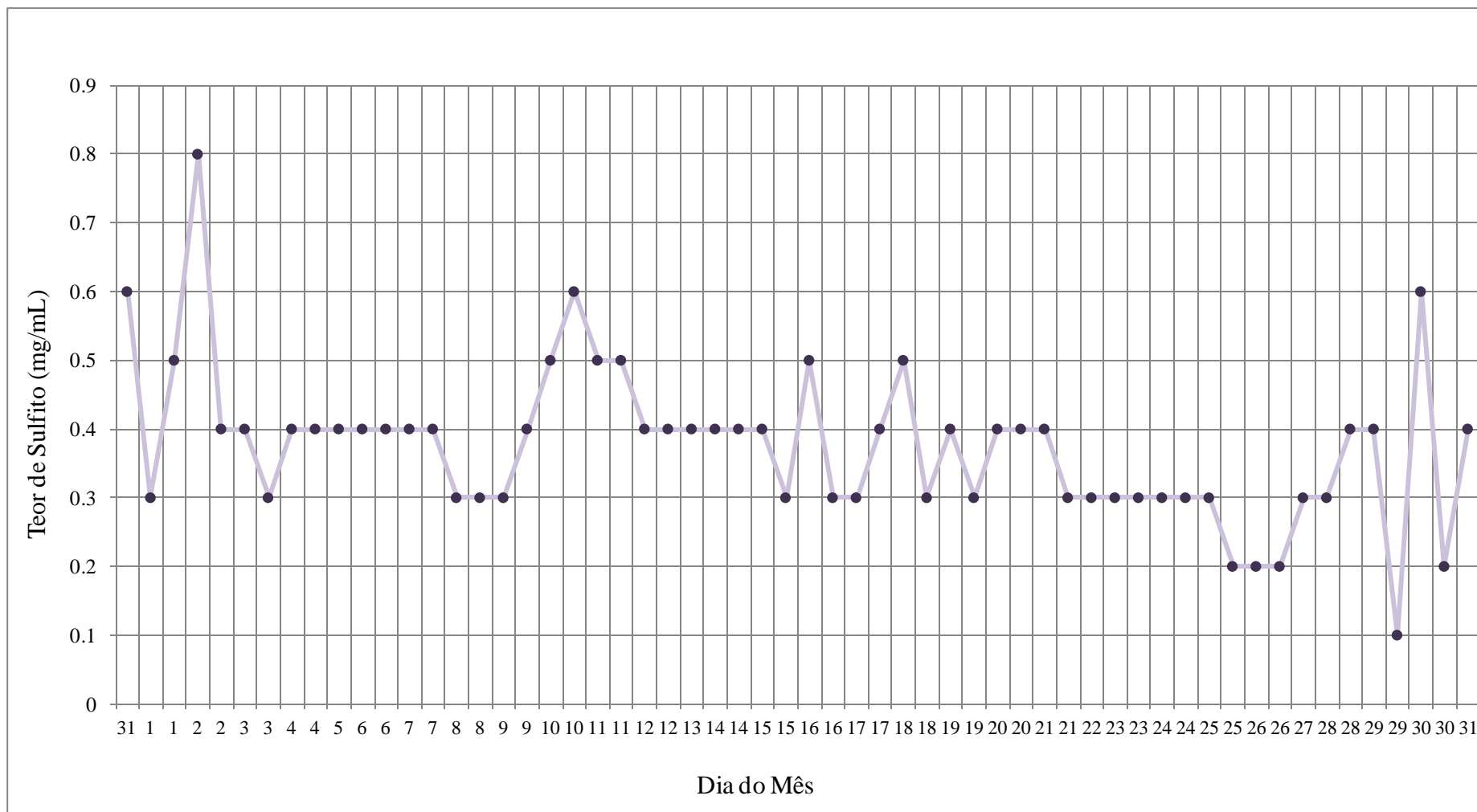


Figura 25 – Concentração de sulfito na água de injeção, na plataforma PB em janeiro de 2012.

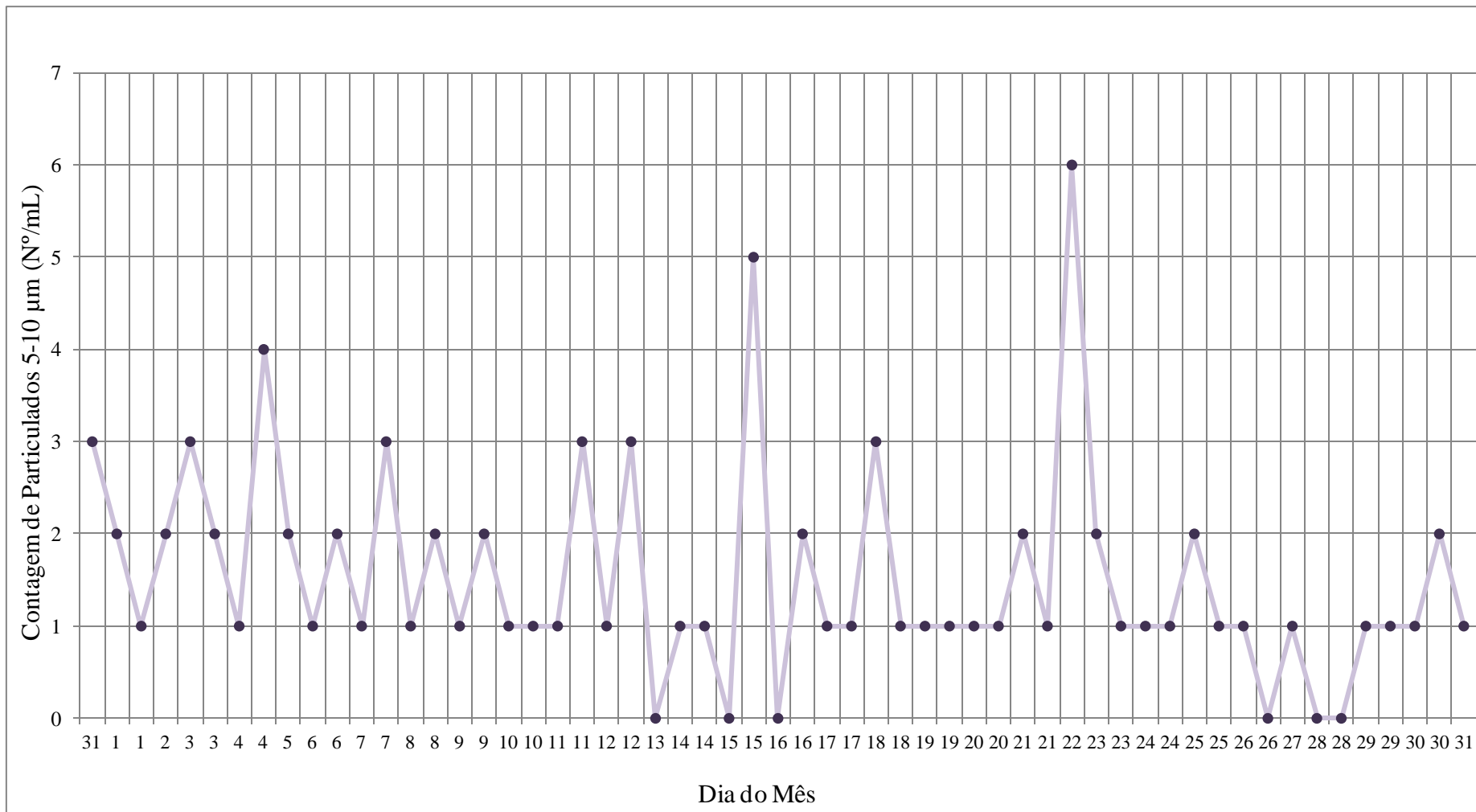


Figura 26 – Contagem de particulados de 5 a 10 µm na água de injeção, da plataforma PB em janeiro de 2012.

VIII.4- SDI (ÍNDICE DE DENSIDADE DE SEDIMENTOS)

Este índice é conhecido também como Índice de Encroscas (FI). Trata-se de um teste usado para se estimar o potencial da água afluyente depositar sólidos suspensos e colóides em uma membrana. Quanto menor o seu valor, menor o potencial para incrustação de uma membrana por sólidos em suspensão. O SDI consiste na determinação do tempo necessário para filtração de um determinado volume de amostra através de uma membrana de 0,45 µm. Após um intervalo de tempo estipulado mede-se novamente o tempo requerido para a coleta do mesmo volume de amostra. A diferença entre os tempos de filtração indica a presença de incrustações na membrana, geradas através da deposição de sedimentos na superfície da mesma (JUNIEL ET AL, 2003).

A Figura 27 mostra os valores apresentados pelo SDI na plataforma PB durante o período avaliado.

Os valores do SDI permaneceram dentro do limite (5/min) durante todo o mês, o que permite um bom funcionamento das membranas. Esta é uma análise que não é feita na plataforma PA, apenas na PB, pois é muito importante controlar o teor de partículas finas em função do prejuízo que estas poderiam causar à dessulfatadora.

A Tabela completa com os valores do SDI e das temperaturas em que o teste foi realizado, encontra-se no Anexo 2 – Tabela D.

VIII.5- TEOR RESIDUAL DE CLORO

O cloro está presente na água na forma de hipoclorito, o qual é adicionado à água antes da desaeradora, com a finalidade de destruir a atividade de bactérias e algas na água. Grande parte do cloro presente na água é removida na desaeradora, mas, mesmo um pequeno resíduo deste elemento pode causar grandes danos às membranas da dessulfatadora, pois eles são os maiores responsáveis pela sua oxidação. Esta é mais uma análise realizada apenas na PB, em função da presença da dessulfatadora.

A Figura 28 apresenta os valores da concentração residual de cloro na água de injeção para a plataforma PB.

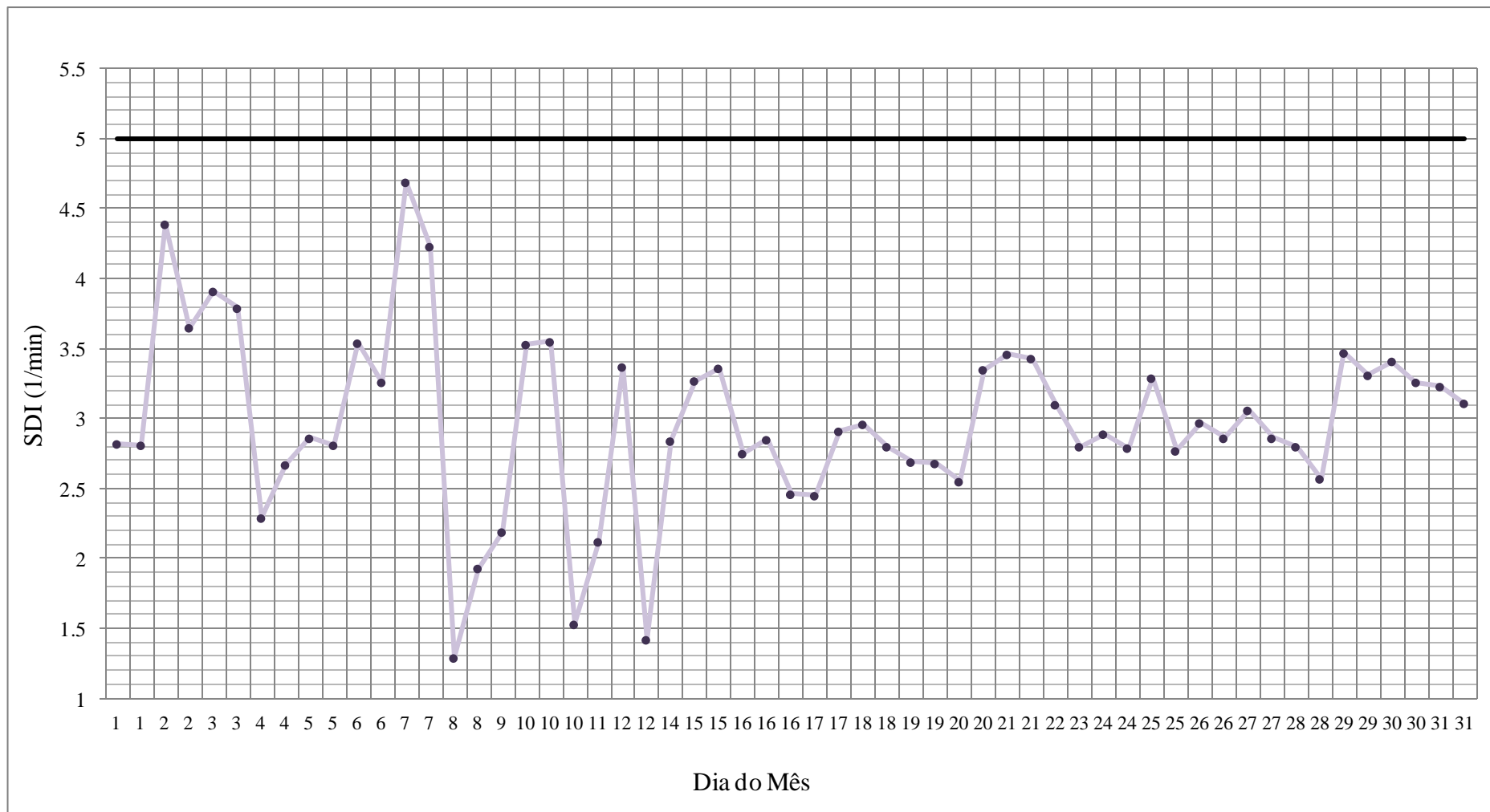


Figura 27 – SDI na água de injeção, da plataforma PB em janeiro de 2012.

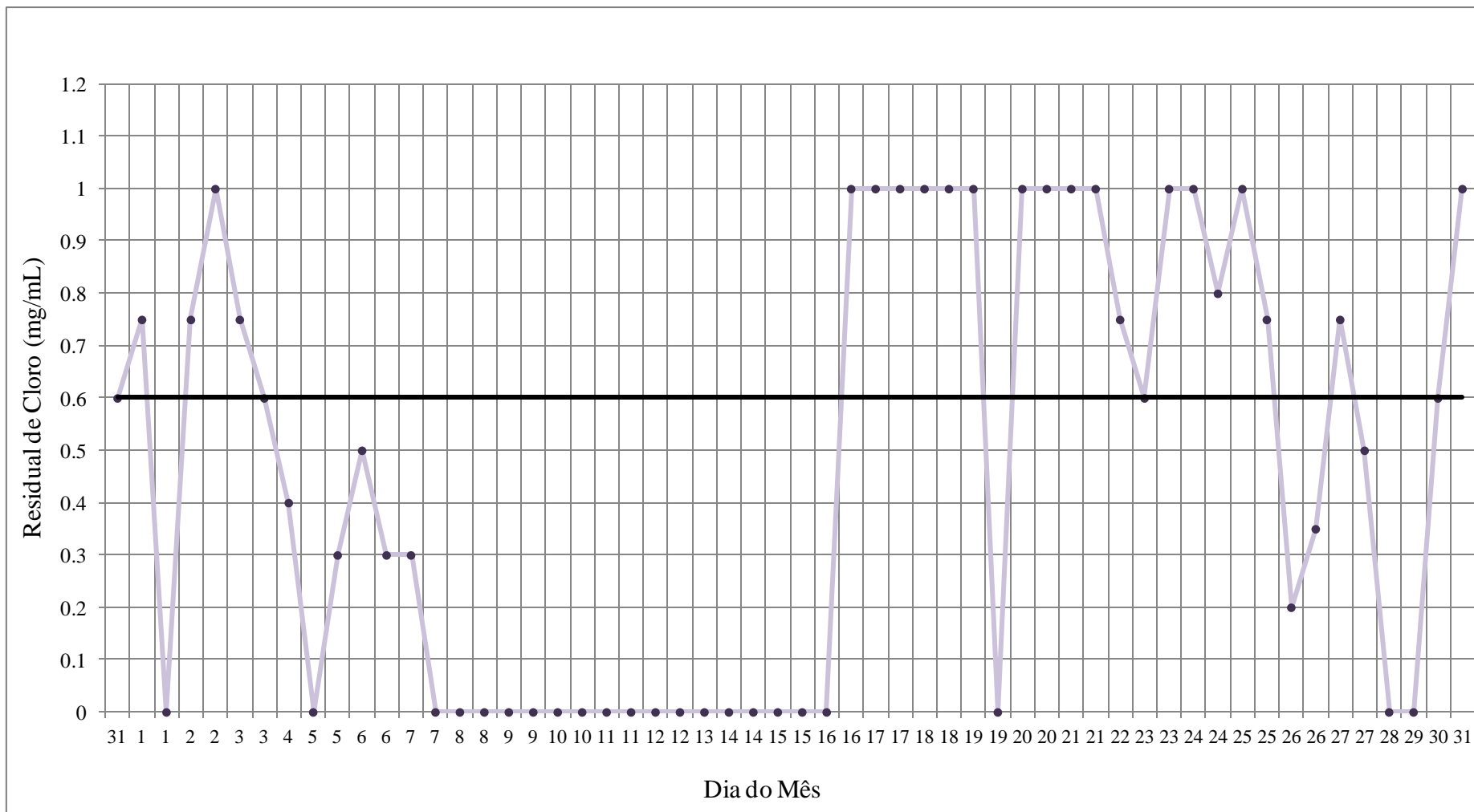


Figura 28 – Concentração residual de cloro na água de injeção, da plataforma PB em janeiro de 2012.

A concentração residual de cloro na água de injeção variou bastante durante todo o mês e esteve, por vários dias, acima do limite (0,6 mg/L). Como nenhuma análise é realizada na captação da água do mar, não se pode afirmar que este aumento seja devido a um excesso de hipoclorito adicionado no início do processo. Outros fatores, tais como, problema na desaeradora, que também sequestra cloro, e variação da composição da água, podem, também, alterar a concentração do cloro.

A Tabela completa com os valores da concentração residual de cloro durante todo o mês pode ser encontrada no Anexo 2 – Tabela E.

VIII.6- SULFATO

A Figura 29 mostra os valores da concentração de sulfato medida no header de injeção da plataforma PB. Esta medição é muito importante, pois o sulfato é o maior causador de incrustações na unidade. A concentração de sulfato oscilou bastante, mas dentro do limite, que é 100 mg/L. Este é um forte indicativo do bom funcionamento das dessulfatadoras.

A Tabela completa com os valores de teor de sulfato durante todo o mês é encontrada no Anexo 2 – Tabela B.

VIII.7 - UNIDADE REMOVEDORA DE SULFATO (URS)

Cada trem de membrana gerou três gráficos de resultados de teor de sulfato: um para a saída do primeiro estágio, um para a saída do segundo estágio e outro para o estágio final. Utilizando a equação (1), citada anteriormente, os valores teóricos para a concentração de sulfato no estágio final foram calculados em cada ponto. Estes são representados por uma linha pontilhada no gráfico de resultados do estágio final.

As Figuras 30 a 35 correspondem ao resultado do teor de sulfato de cada trem de membranas da plataforma PB.

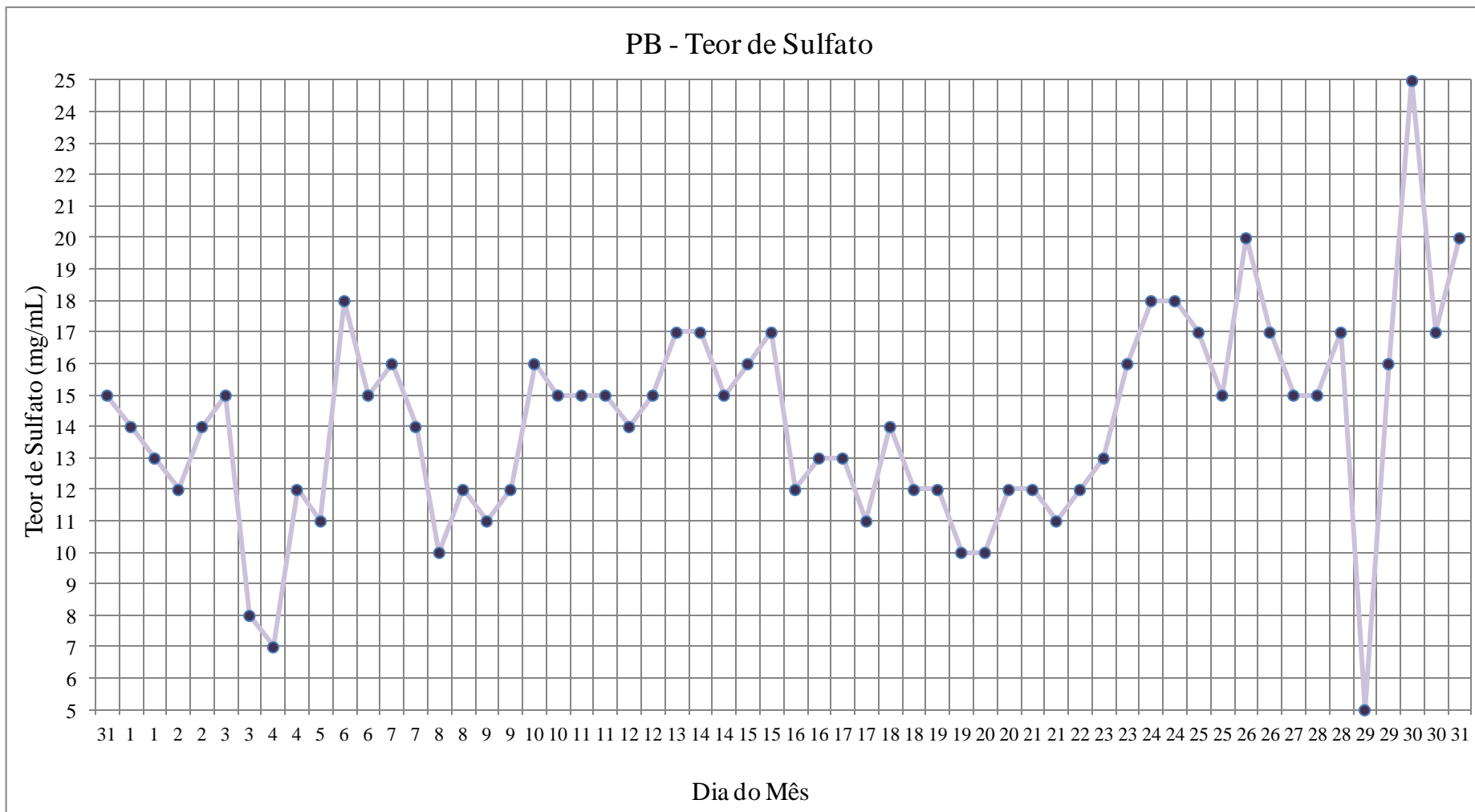


Figura 29 – Concentração de sulfato na água de injeção, na plataforma PB em janeiro de 2012.

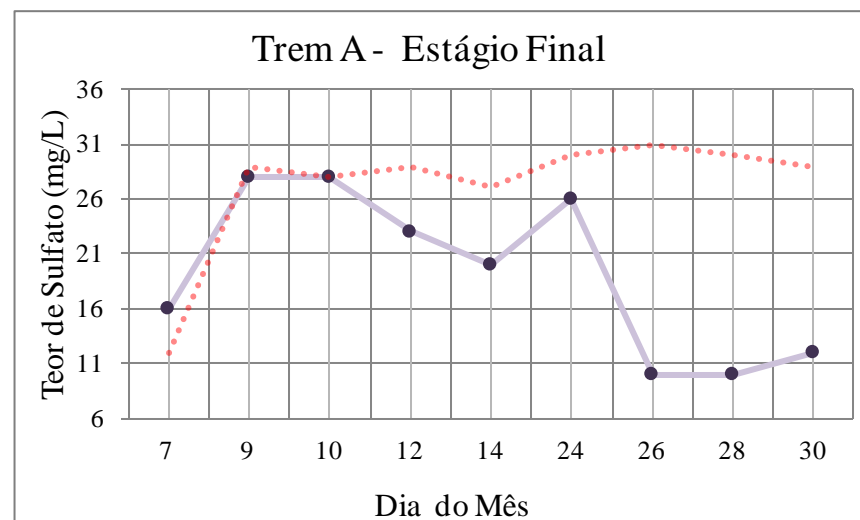
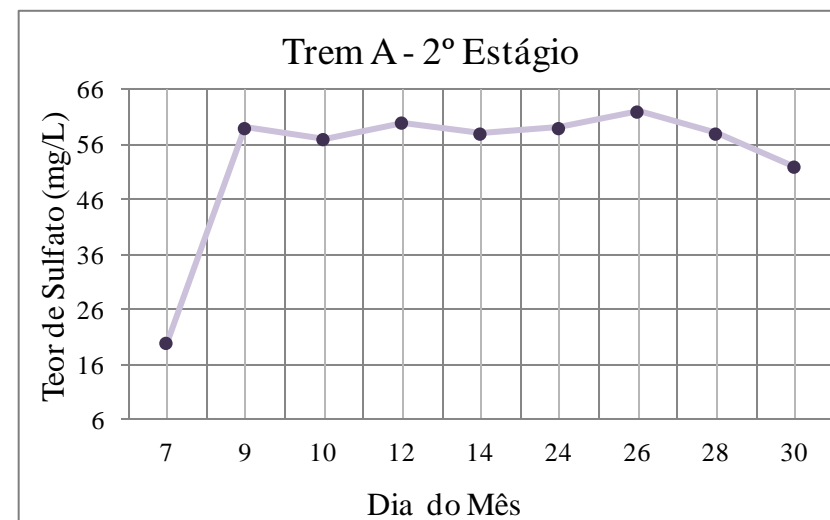
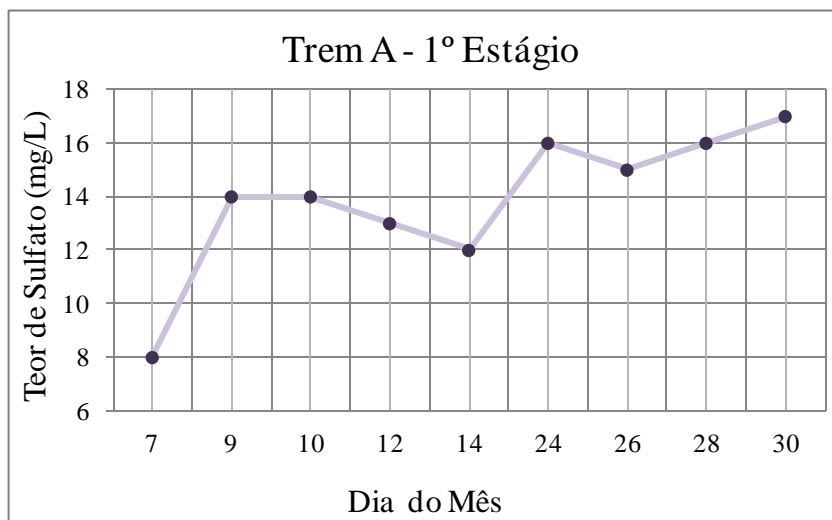


Figura 30 – Concentração de sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem A da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.

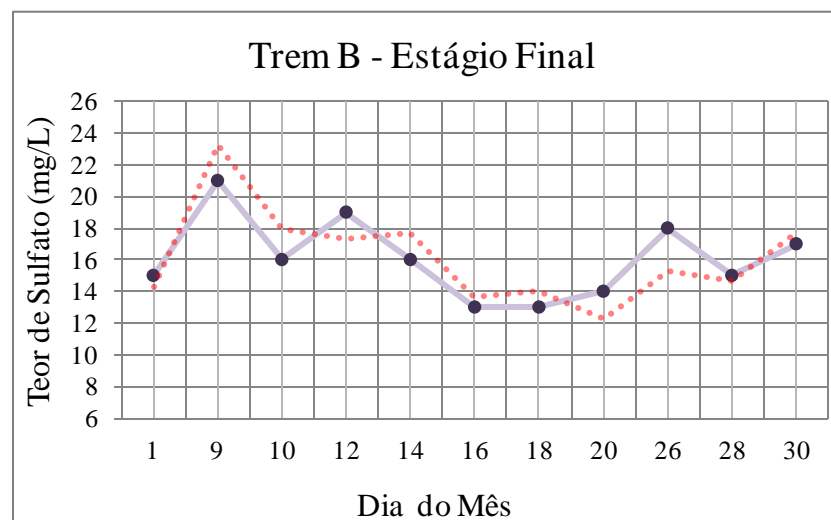
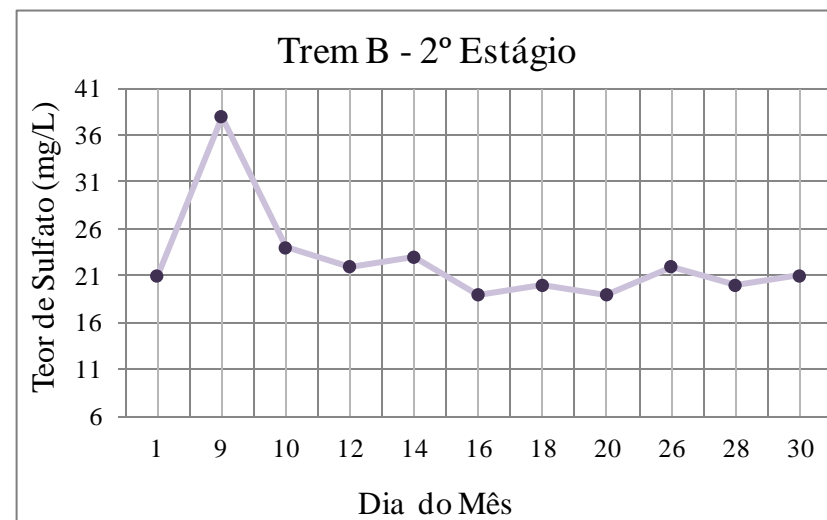
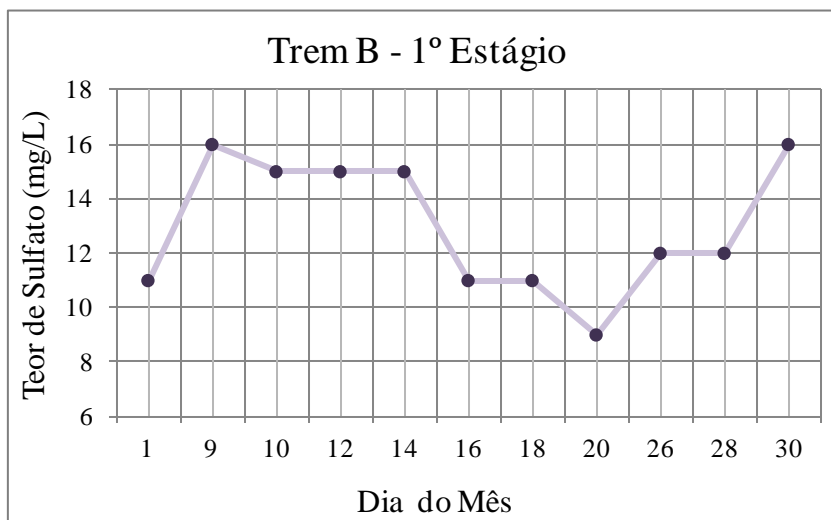


Figura 31 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem B da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.

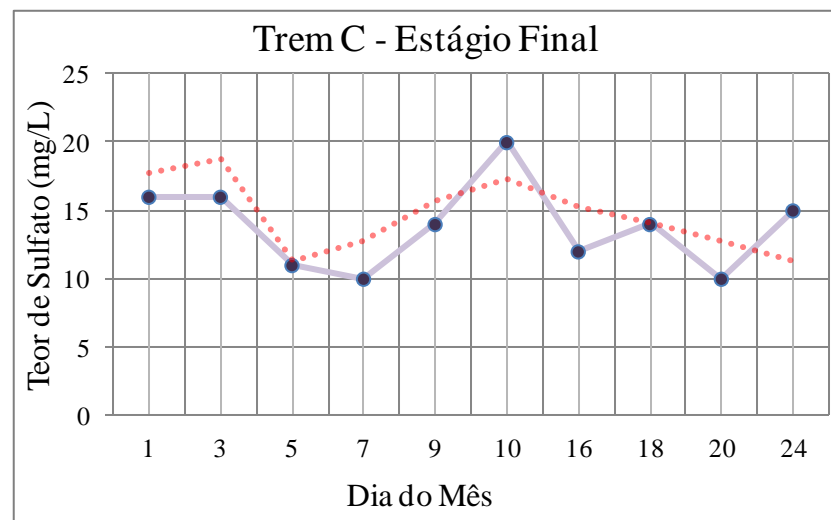
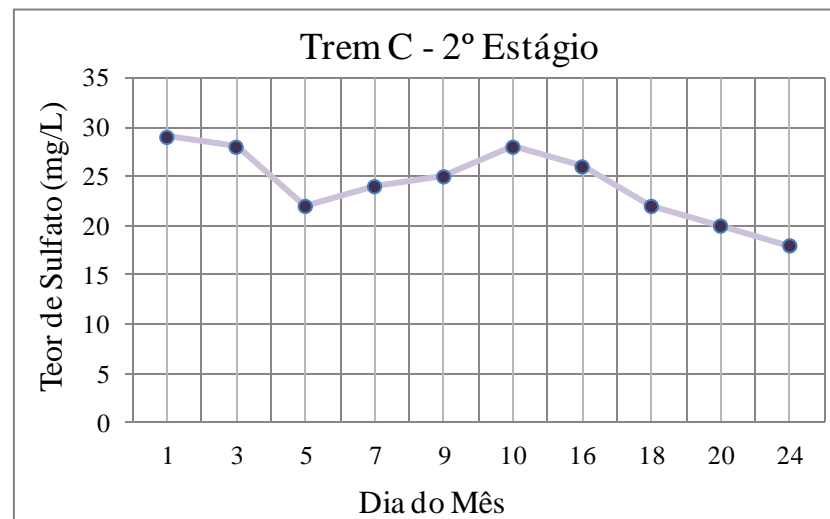
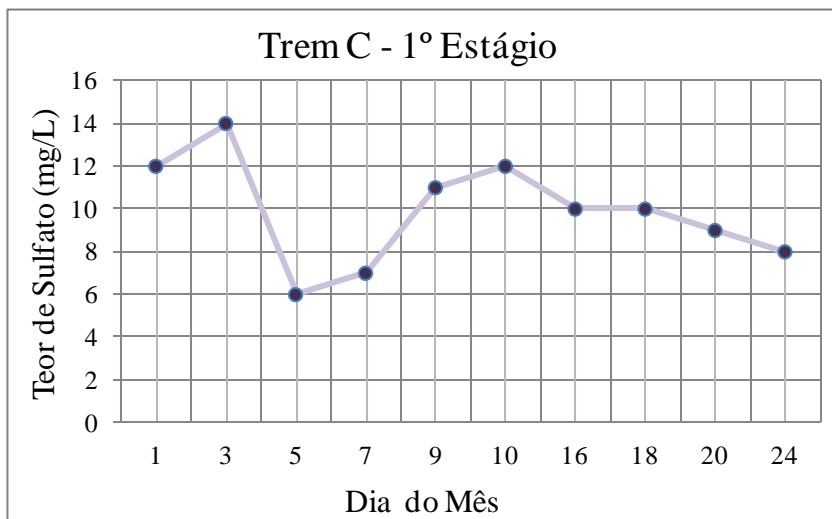


Figura 32 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem C da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.

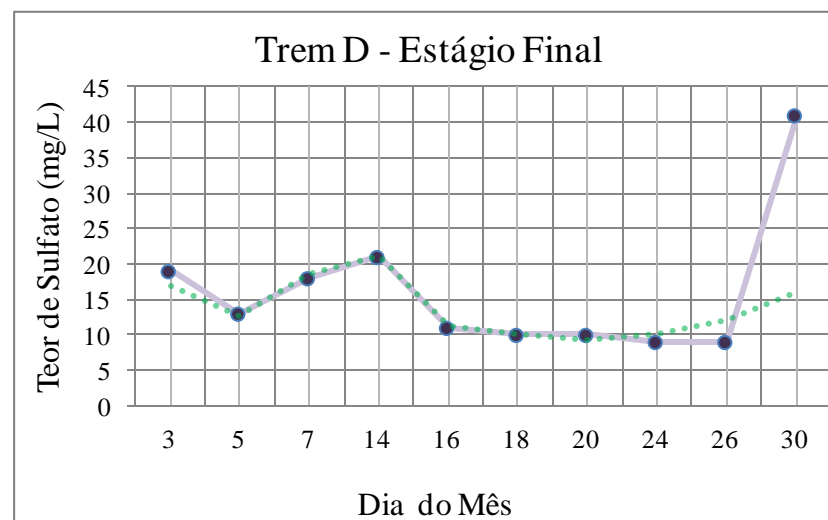
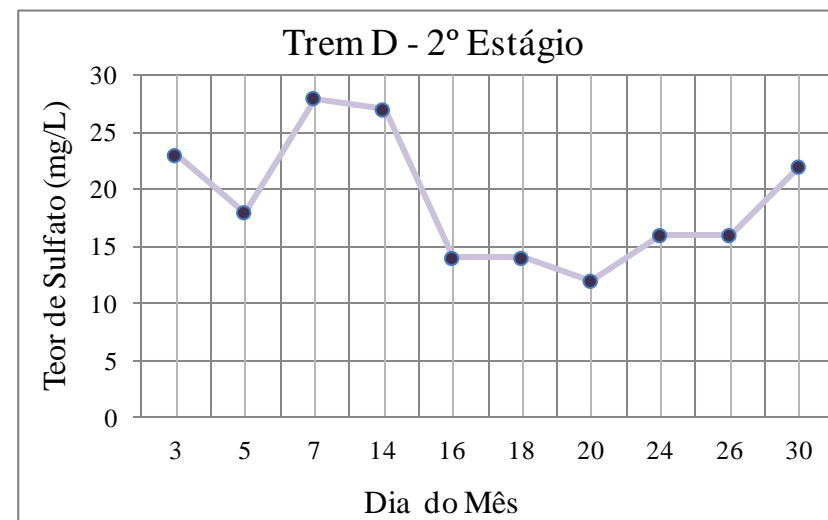
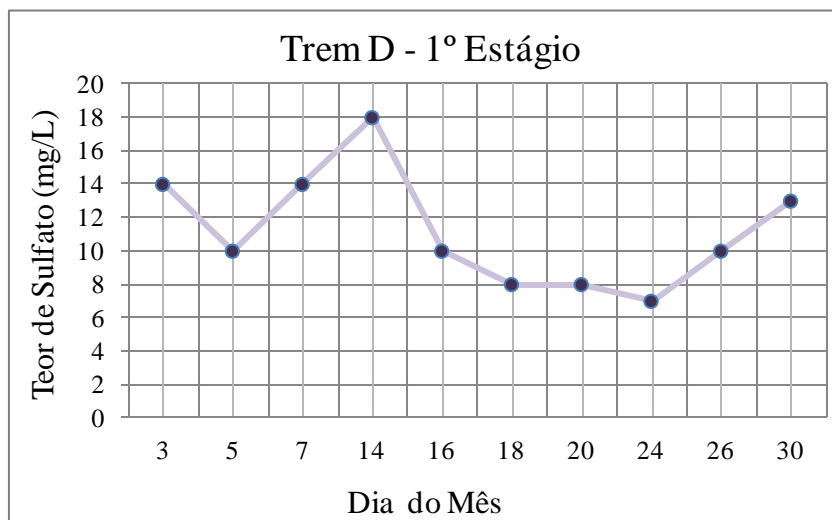


Figura 33 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem D da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.

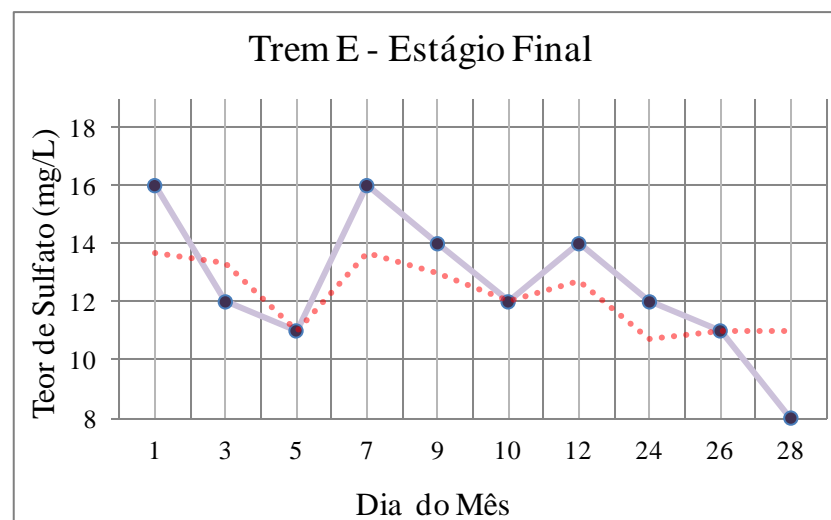
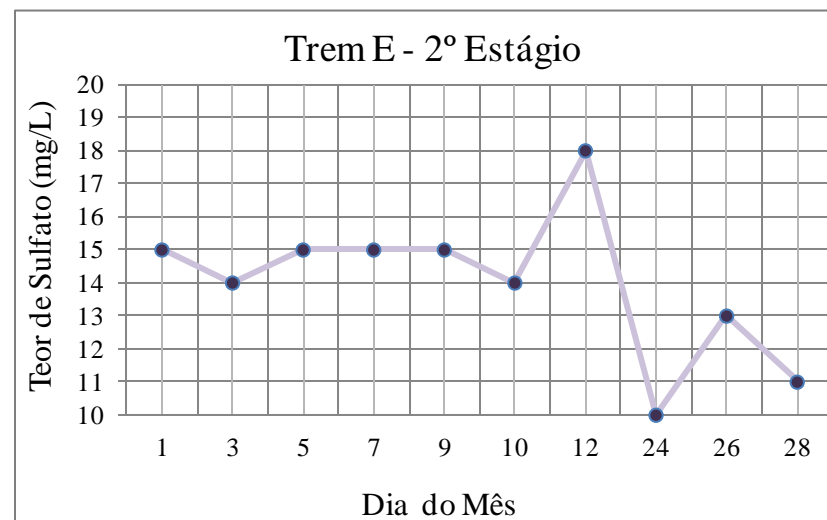
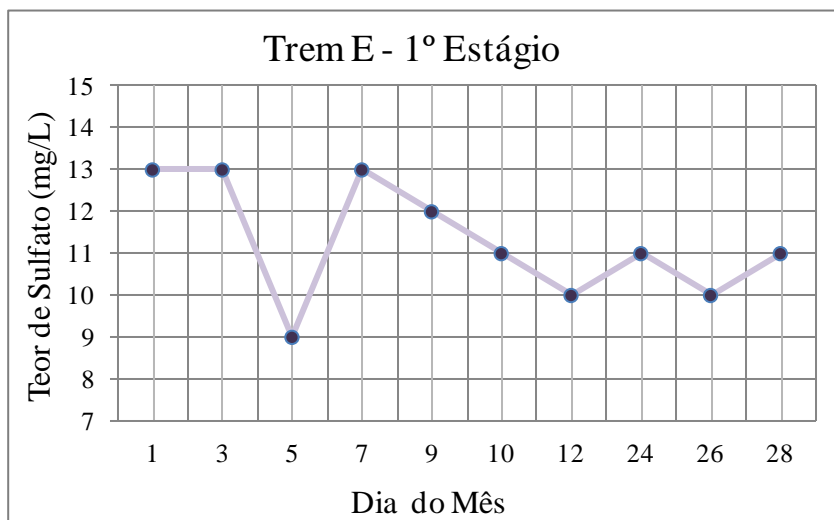


Figura 34 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem E da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.

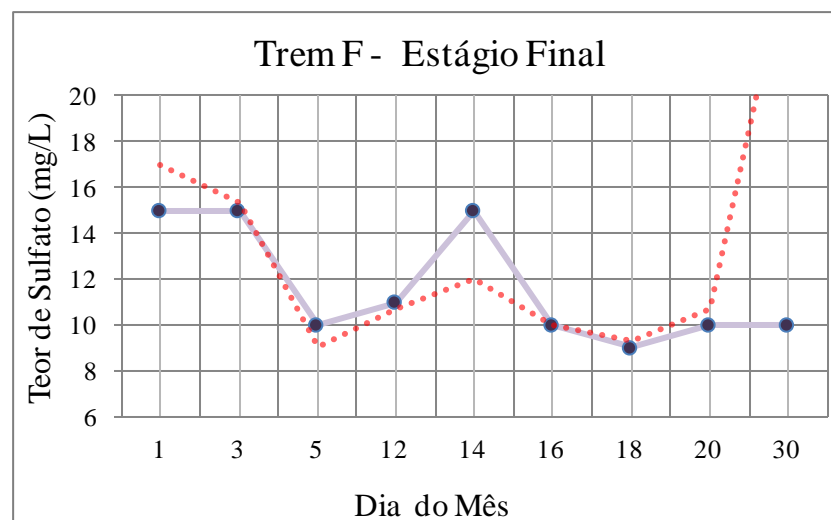
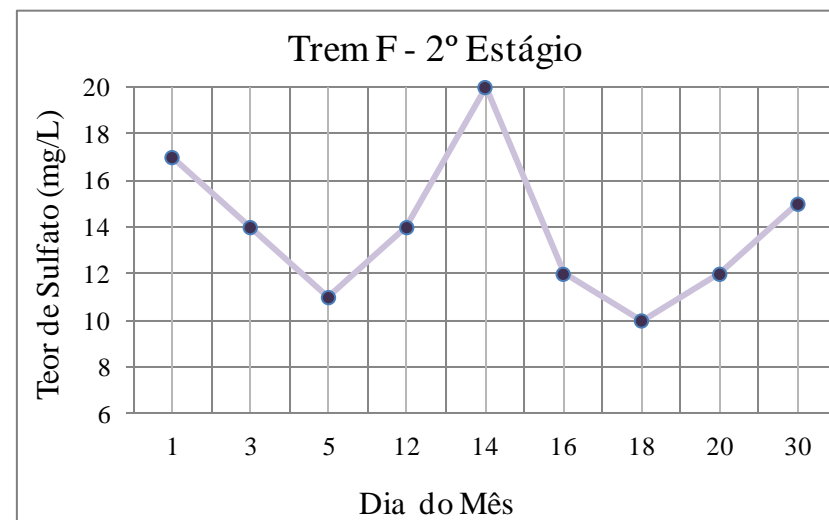
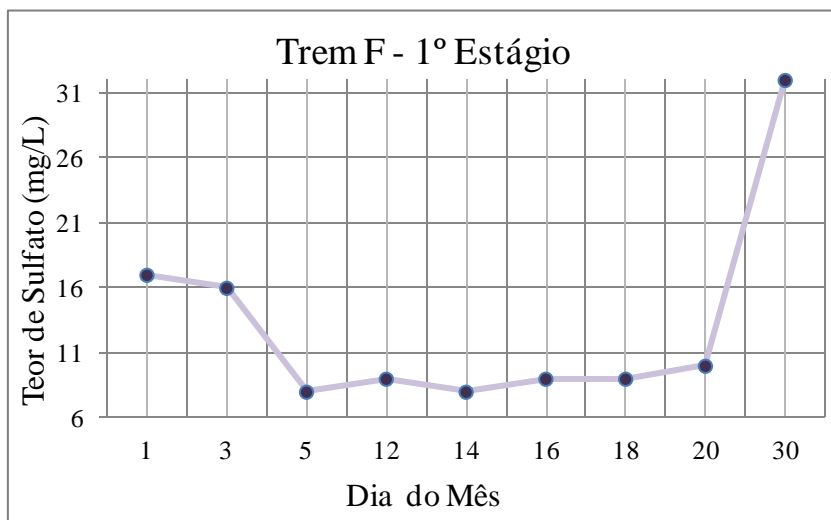


Figura 35 – Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem F da URS, da plataforma PB em janeiro de 2012.

Analisando as concentrações de sulfato obtidas em todos os trens, percebe-se que seus valores oscilaram bastante, mas dentro do limite (100 mg/L), conforme Tabela 6, o que comprova a eficiência da dessulfatadora.

A diferença entre os valores de um trem para o outro tem várias causas, como, por exemplo, o tempo que cada uma está operando, pois quando chega perto do período de limpeza as membranas têm a sua eficiência reduzida.

Os valores do estágio final são os mais importantes de serem analisados, pois indicam a concentração de sulfato na água que está se encaminhando para o header de injeção. Medidas dos estágios 1 e 2 são efetuadas para avaliar a eficiência de operação de cada trem e controlar o grau de saturação das membranas.

Observando as linhas pontilhadas nos gráficos dos estágios finais, verifica-se que, na prática, os valores diferem muitas vezes daqueles previstos na teoria. Em alguns casos, o valor teórico está bem distante do obtido nas análises, o que pode ser devido a um erro operacional na leitura do resultado, algum problema em uma das válvulas, ou até algum erro no controle das vazões.

Como, por exemplo, no estágio final do trem D, no dia 30. O valor da concentração de sulfato, previsto pela equação (1), é 16 mg/L, porém, o valor medido e informado no Boletim Diário de Resultado de Análise, foi 41 mg/L. Observa-se, igualmente, esta diferença no estágio final do trem F, também no dia 30. O valor teórico da concentração de sulfato seria 27 mg/L, mas o valor medido foi 10 mg/L.

Todos os valores medidos em cada trem durante o mês está em forma de Tabelas no Anexo.

IX – COMPARAÇÃO ENTRE AS PLATAFORMAS PA E PB

Como a PA não possui unidade dessulfatadora, nem todas as análises que são feitas na PB, são realizadas nesta plataforma. Portanto, inicialmente, a comparação entre os resultados das duas plataformas será feita baseando-se nas análises que as duas possuem em comum.

Os teores de sulfato e sulfeto são afetados pela presença da dessulfatadora. Observa-se que o valor da concentração de sulfeto da PA oscila muito mais e entre valores muito maiores do que os da PB. Isto acontece, pois as membranas da dessulfatadora também retém sulfeto, o que faz diferença no resultado final.

Dos valores do teor de sulfato obtidos na PB pode-se afirmar que a dessulfatadora cumpre com sucesso seu papel, mantendo a concentração de sulfato abaixo de 100 mg/L e a de sulfeto abaixo de 2 mg/L.

Na plataforma PA, a concentração de sulfito variou bastante, chegando a 7,8 mg/L. A necessidade da adição de sulfito é decorrente das variações bruscas das concentrações de oxigênio dissolvido. Diferentemente da plataforma PB, que não precisou de intervenção durante o mês, pois o teor de oxigênio dissolvido foi zero todos os dias.

Analisando-se os dados do teor de sulfito na plataforma PA, observa-se que o valor máximo atingido foi 7,8 mg/L (no dia 19). Neste mesmo dia, a concentração de oxigênio dissolvido também alcançou seu valor máximo, 100 µg/L. A reação (5), entre o bissulfito de sódio e o oxigênio é mostrada a seguir:



Portanto, para reagir os 100 µg/L de oxigênio, são necessários 0,65 mg/L de bissulfito. O excesso de 7,8 mg/L corresponde a doze vezes mais que o necessário. Este descontrole na quantidade de bissulfito adicionada gera custos desnecessários, que poderiam ser evitados com um controle mais efetivo.

A análise do teor de sulfito tem a duração de 10 minutos, e estes dados devem ser informados imediatamente aos operadores de produção. Porém, ao observar os horários das medições, percebe-se que, oito horas depois de o oxigênio dissolvido ter atingido o seu valor máximo, o bissulfito atinge o valor de 7,8 mg/L.

A vazão de água do sistema é 1667 m³/h (1667x10³ L/h), o que proporciona um tempo de residência muito baixo. O processo é contínuo e não há nenhum ponto de acúmulo, portanto, não há justificativa para a manutenção do teor de sulfito em um valor tão elevado, tantas horas depois do valor máximo de oxigênio dissolvido. Aparentemente, é necessário um controle maior nas vazões de bissulfito adicionadas e uma comunicação mais eficaz entre o setor de operação e o de análise da água de injeção.

A equação (3) é utilizada para calcular a vazão de bisulfito que é adicionada à corrente de água de injeção (PETROBRAS, 2012):

$$C_{NaHSO_3} = \frac{V_{NaHSO_3} \times 1000}{2500m^3 / h} \quad (3)$$

Onde:

C é a concentração de bissulfito desejada na água, em mg/L

V é a vazão da bomba de bissulfito, em L/h

1000 é um fator de conversão

2500 m³/h é o valor da vazão de entrada de água no sistema de tratamento

Continuando a análise dos valores da concentração de sulfito, e assumindo que um excesso de 0,5 mg/L de sulfito não reagido, seja o aceitável, todo o valor acima de 0,5 mg/L seria desnecessário. Considerando ainda que, cada um dos valores apresentados pela concentração de sulfito manteve-se por 24 horas (uma aproximação, pois é feita apenas uma análise por dia), pode-se calcular o quanto de bissulfito foi adicionado a mais no período avaliado.

Utilizando a equação (3) e os dados obtidos para a concentração de sulfito, foi possível estimar a quantidade total de bissulfito adicionado a mais no sistema, 3310 L. Como um refil de bissulfito de 5000 L equivale a R\$ 15.000,00, o gasto mensal desnecessário com este produto é cerca de R\$ 10.000,00. Embora este valor não seja significativo, frente aos custos da operação de uma plataforma, ele é desnecessário.

Na plataforma PA, o teor de oxigênio dissolvido alcançou valores muito acima do limite, três vezes no mês. Como dito anteriormente, isto pode ser decorrente de um descontrole da desaeradora. O desempenho da desaeradora por *stripping* depende do funcionamento da plataforma, já que a mesma utiliza o gás combustível produzido.

No caso da PB, em todos os dias a concentração de oxigênio dissolvido na água de injeção foi zero. Este resultado mostra que a desaeradora a vácuo é mais eficiente, se comparada à desaeradora por *stripping* de gás natural. Este fato é desejável, pois o oxigênio dissolvido aumenta, significativamente, a corrosividade da água de injeção e prejudica o funcionamento do processo, além de reduzir a vida útil da plataforma, conforme já foi mencionado.

A concentração de partículas finas na água de injeção da plataforma PA esteve muitos dias muito acima do valor limite, ao contrário da PB, em que os valores foram baixos durante todo o mês. Por existir uma unidade de remoção de sulfato nesta plataforma, o controle dos particulados parece ser mais rigoroso, visto que os mesmos podem causar entupimentos e, muitas vezes, os danos são irreversíveis às membranas. Além disto, uma água com maior teor de particulados fará com que as membranas da dessulfatadora saturem mais rápido, diminuindo seu tempo de operação entre uma limpeza e outra.

X- CONCLUSÃO

O sistema de tratamento de água de injeção utilizado na plataforma PA é muito mais simples do que o adotado pela PB, o que influencia diretamente na qualidade da água injetada. A qualidade da água de injeção da plataforma PB é melhor do que da PA. A plataforma PB apresentou um controle/acompanhamento mais rigoroso nos parâmetros da qualidade da água de injeção, se comparada à plataforma PA. A desaeração a vácuo tem bom desempenho na unidade de tratamento e é mais eficiente do que a desaeradora por *stripping* de gás natural.

A partir dos dados avaliados pode-se afirmar que o maior investimento inicial na desaeradora à vácuo e na nanofiltração são compensados pela melhor qualidade da água tratada e estabilidade do sistema. A probabilidade da plataforma PB apresentar problemas decorridos da água de injeção ou até mesmo tamponamento do reservatório é relativamente baixa, não correndo o risco de aumentar o tempo de parada de produção para intervenção em poços que foram obstruídos pela formação de incrustação.

Os altos valores encontrados nas análises de sulfeto da plataforma PA deveriam ser considerados pela operadora petrolífera, já que, neste caso, o risco de contaminação por ácido sulfídrico é elevado.

Considerando as questões analisadas durante o desenvolvimento deste estudo, algumas sugestões podem ser feitas para que a plataforma PA e projetos futuros melhorem as características da água injetada:

- a) Instalar a unidade de remoção de sulfato, caso seja viável, e acompanhar os parâmetros indicados neste trabalho, a fim de garantir a operação com menor tempo de manutenção.
- b) Dar preferência à torre de desaeração a vácuo que mostrou uma elevada eficiência na remoção de oxigênio, aliado ao fato de ser um equipamento independente da produção de óleo da plataforma, pois não sofre interferência das oscilações do processo.
- c) Acompanhar de modo mais rigoroso o resultado das análises de laboratório, tendo em vista que isso pode significar uma economia, como foi visto no caso do bissulfito da plataforma PA.
- d) Acrescentar um ou mais pontos de análise antes da dessulfatadora e/ou na entrada do processo. Uma verificação da água do mar que está entrando na unidade poderia evitar transtornos decorrentes do descontrole de alguns parâmetros, além de ser importante para avaliar o desempenho dos componentes do sistema.

XI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADAMS, W.R.. **The effects of chlorine dioxide on reverse osmosis membranes.** Desalination, 78, p. 439-453, 1990.
- [2] ASTM D4189-95. **Standard Test Method for Silt Density Index (SDI).** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, DOI: 10.1520/D4189-95.
- [3] ASTM D1293-12. **Standard Test Methods for pH of Water.** American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1293-12.
- [4] ASTM D5543-09. **Standard Test Methods for Low-Level Dissolved Oxygen in Water.** American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D5543-09.
- [5] AKER KVAERNER. Apostila treinamento, 2007. **Curso de treinamento para operadores.** MODEC. Macaé, 2007.
- [6] ALVES, T. L.. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação.** Tese de Doutorado. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- [7] AMJAD, Z.. **Reverse Osmosis – Membrane Technology, water chemistry and industrial applications.** Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.
- [8] BADER, M. S. H.. **Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operatios.** Journal of petroleum science and engineering, 55, p. 93-110, 2007.
- [9] BAKER, R. W.. **Membrane technology applications.** John Wiley & Sons Ltda, 2004.
- [10] BAZIN, B.; KOHLER, N.; ZAITOUN, A.; JOHNSON, T.; RAAIJMAKERS, H.. **A new class of green mineral scale inhibitors for squeeze treatments.** Symposium and Exhibition on Formation. 2004.
- [11] BEDRIKOVETSKY, P. G. et al. **Caracterização do dano de formação devido à incrustação de sulfato de bário para previsão da queda de produtividade do poço.** Revista Petro&química. Edição 270, Março, 2005.

- [12] BEZERRA, Maria C. M.; Rosário, Francisca F.; Rocha, Anderson A.; Sombra, Cristiano L.. **Assessment of Scaling Tendency of Campos Basin Fields Based on the Characterization of Formation Waters**. 2004. p. 7. Artigo – 6th Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, U. K..
- [13] BYRNE, W.. **Reversis osmosis – a practical guide for industrial users**. Tall Oaks Publishing Inc., 1995.
- [14] BOIM, J. M.. **Modelagem semi-analítica para incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos**. Tese de Mestrado. Lenep - Laboratório de Engenharia E Exploração de Petróleo. Universidade Estadual Do Norte Fluminense - UENF Macaé, 2003.
- [15] BRUGGEN, B. V., SCHAEF, J., WILMS, D., VANDESCASTEELE, C.. **Influence of molecular size, polarity and the charge on the rejection of organic molecules by nanofiltration**. Journal of membrane science, 156, pp. 29-41, 1999.
- [16] CARVALHO, R. B.. **Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrudadas simultaneamente**. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [17] CAVALLARO, A. N.; et all. **Oilfield reservoir souring during water flooding: a case study with low sulfate concentration in formation and injection waters**. 2005. p. 12. Artigo – 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, U.S.A..
- [18] DAHER, J. S. **Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica**. Tese de mestrado- lenep Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo; Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Macaé, Dez 2003.
- [19] DAVIS, R. A.; Lomax, I.; Plummer, M.. **Membranes Solve North Sea Water flood Sulfate Problems**. Oil and Gas Journal. 25 de novembro de 1996.
- [20] DAVIS, Roy A.; McElhiney, John E.. **The advancement of sulfate removal from seawater in offshore water flood operations**. 2002. 13 p.. Artigo – NACE International, Houston, Texas, U.S.A..

- [21] DE SOUZA, P. M.. **Influência de inibidores de hidratos de gás sobre incrustações inorgânicas em campos petrolíferos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.
- [22] DOW. **Sulfate Removal from Injected Water in Oilfield Operations.** Disponível em: < http://www.dow.com/liquidseps/prod/sp_oil.htm>. Acesso em: dezembro de 2012.
- [23] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R.. **Introdução aos processos de separação por membranas.** Curso ministrado na escola piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 1997.
- [24] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R., COSTA, A. C. M., OLIVEIRA, D. R., RAMOS, G. M., BERTOLDO, L. C.. **Fundamentos e operação dos processos de osmose inversa e nanofiltração.** Apostila do curso ministrado para Cenpes/Petrobras, 2005.
- [25] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R.. **Processos de separação por membranas.** Série escola piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Editora E-papers, 2006.
- [26] HEATHERLY, M. W.; Howell, M. E.; McElhiney, J. E.. **Sulfate Removal Technology for Seawater Waterflood Injection.** 1994. 17 p.. Artigo – 25th Annual OTC, Houston, Texas, U.S.A..
- [27] JAYARANI, M.,M., RAJMOHANAM, P. R., KULKARNI, S. S., KHARUL, U. K.. **Synthesis of model diamide, diester and esteramide adducts and studies on their chlorine tolerance.** Desalination, 130, p. 1-6, 2000.
- [28] JORDAN, M. M.; Collins, I. R.; Mackay, E. J.. **Low-sulfate seawater injection for barium sulfate scale control: a life-of-field solution to a complex challenge.** 2006. 23 p.. Artigo – 2006 SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, L. A., U.S.A..
- [29] JUNIEL, K. A; WESTON, R.. **Practical application of sulfate reduction membrane technology in oilfield operations, Jan 2003.** Disponível em: <<http://www.natcogroup.com>>. Acesso: setembro de 2013.

- [30] KETRANE, R.; SAIDANI, B.; GIL, O.; LELEYTER, L.; BARAUD, F.. **Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation on hard water: effect of temperature and concentration.** Desalination, 249, 1397-1404, 2009.
- [31] KHATIB, Z. I.; Salanitro, J. P.. **Reservoir souring: analysis of surveys and experience in sour waterfloods.** 1997. 11 p.. Artigo – 1997 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas.
- [32] LINDER, C., KEDEM, O.. **History of nanofiltration membranes 1960 to 1990.** Nanofiltration – principles and applications, Capítulo 2, 2005.
- [33] LU, Y., SUZUKI, T., ZHANG, W., MOORE, J. S., MARINAS, B. J.. **Nanofiltration membranes based on rigid star amphiphiles.** Chemical material, 19, p. 3194-3204, 2007.
- [34] MAXWELL, S.; Spark, I.. **Souring of reservoirs by bacterial activity during seawater waterflooding.** 2005. 9 p.. Artigo - SPE International Oilfield Chemistry, Houston, Texas, U.S.A..
- [35] MELDRUM, F.C.; COLFEN, H., **Controlling Mineral Morphologies and Structures in Biological and Synthetic Systems.** Chem. Rev. 108 (2008) 4332 – 4432.
- MERDHAH, A. B. B.; YASSIM, A. A. M.. **Scale formation due to water injection in Berea Sandstone Cores.** Journal of applied sciences 9 , 3298-3307, 2009.
- [36] PEREIRA, M. L. O., **Estudo da precipitação do sulfato de bário em níveis de concentração compatíveis com a formação de incrustação na produção de petróleo utilizando técnicas analíticas baseadas no espalhamento de luz.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- [37] PETROBRAS. Informação compartilhada, 2012.
- [38] ROCHA, A. A.; FRYDMAN, M.; FONTOURA, S. A. B.. **Modelagem para descarte e reinjeção de água em reservatório.** Relatório GTEP/PUC – Rio, 2001.
- [39] ROSÁRIO, F. F. **Gerenciamento de incrustações. Apresentação do CENPES em seminário de reservatório.** Novembro de 2002.

- [40] ROY, A. D.; SOUTHWELL, G.. **Operações práticas para assegurar a minimização dos custos no projeto e operação dos sistemas de remoção de sulfato.** Trabalho técnico apresentado numa conferência de óleo e gás pelo Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. Rio de Janeiro, 2006.
- [41] SANTANA, A. P. S. C.. **Recuperação Suplementar.** Apostila do curso de tecnologia de petróleo e gás da Universidade Tiradentes. 2008.
- [42] SELAND, A.; BILSTAD, T.; MEHAN, S.; BAKKE, R.. **Membrane Filtration of Seawater for Oil Reservoir Injection.** 1992. 14 p.. Artigo – 67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Washington, U. S. A..
- [43] SOICE, N. P., MILADONO, A. C., TAKIGWA, D. Y., NORMAN, A. D.. **Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: studies of molecular model compounds and select membranes.** Journal of Applied Polymer Science, 90, p. 1773-1184, 2003.
- [44] TANTAYAKOM, V.; SREETHAWONG, T.; FOGLER, H. S.; MORAES, F. F.; CHAVADEJ, S.. **Scale inhibition study by turbidity measurement.** Journal of Colloid and Interface Science, 284, 57-65, (2005).
- [45] UNIFAP. **Elementos da água do mar.** Disponível em: <<http://www2.unifap.br/alexandresantiago/files/2012/04/elementos-da-agua-do-mar.pdf>>. Acesso em agosto de 2013.
- [46] VU, Van Khoi; Hurtevent, Christian; Davis, Roy A.. **Eliminating the Need for Scale Inhibition Treatments for Elf Exploration Angola's Girassol Field.** 2000. 10 p.. Artigo – 2000 Second International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, U.K..
- [47] ZIELINSKI, R. A.; OTTON, J. K.; BUDAHN, J. R.. **Use of radium isotopes to determine the age and origin of radioactive barite at oil-field production sites.** Environmental pollution, 113, 299-309, 2001.

XII- ANEXO 1 – RESULTADOS DA PLATAFORMA PA

Tabela A: Concentração de sulfito na água de injeção, na plataforma PA em Janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Sulfito (mg/L)	Dia	Hora da Coleta	Sulfito (mg/L)
31	19:00	1,3	16	03:20	1,1
31	19:05	1,3	16	03:25	1,1
2	02:00	1,1	16	20:30	4,9
2	02:05	1,1	16	20:35	4,9
2	20:00	1,3	17	20:00	5,1
2	20:05	1,3	17	20:05	5,1
4	04:40	1,3	19	00:00	0
4	04:45	1,3	19	00:05	0
5	02:00	0,9	19	05:00	2,3
5	02:05	0,9	19	05:03	2,3
6	02:00	0,9	19	20:45	7,8
6	02:05	0,9	19	20:50	7,8
6	21:30	1,3	21	00:30	3,2
6	21:35	1,3	21	00:35	3,2
8	00:50	1,1	22	20:30	4,2
8	00:55	1,1	22	20:35	4,2
9	02:40	0,4	23	01:00	1,1
9	02:45	0,4	23	01:05	1,1
9	20:20	0,7	24	05:00	2,8
9	20:25	0,7	24	05:10	2,8
10	19:30	2,3	24	19:30	2,4
10	19:35	2,3	24	19:35	2,4
11	01:30	2,3	25	19:30	2,1
11	01:30	2,3	25	19:35	2,1
11	04:30	1,3	26	23:00	3,3
11	04:30	1,3	26	23:05	3,3
11	19:20	2,6	27	21:00	2,5
11	19:25	2,6	27	21:05	2,5
12	21:20	7,3	28	19:30	3,1
12	21:25	7,5	28	19:35	3,1
13	18:30	3,5	30	04:30	2,8
13	18:35	3,5	30	04:35	2,8
14	19:50	0,5	30	21:00	1,7
14	19:55	0,5	30	21:05	1,7
16	00:00	1,3			
16	00:05	1,3			

Tabela B: Contagem de Particulados de 5-400 µm, na plataforma PA em janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 5-400 (No./mL)	Dia	Hora da Coleta	Contagem A Acumulada 5-400 (No./mL)
31	19:00	19	16	20:30	9
31	19:05	21	16	20:35	9
31	19:10	17	16	20:40	7
2	02:00	12	17	20:00	9
2	02:05	10	17	20:05	8
2	02:10	9	17	20:10	6
2	20:00	12	19	00:00	14
2	20:05	16	19	00:05	13
2	20:10	19	19	00:10	11
4	04:10	44	19	20:45	11
4	04:40	46	19	20:50	12
4	04:45	46	19	20:55	11
5	02:00	14	21	00:30	14
5	02:05	11	21	00:35	16
5	02:10	11	21	00:40	19
6	02:00	14	22	20:30	12
6	02:05	13	22	20:35	16
6	02:10	13	22	20:40	19
6	21:30	25	23	01:00	15
6	21:35	28	23	01:05	15
6	21:40	32	23	01:10	14
8	00:50	14	24	05:00	16
8	00:55	12	24	05:10	9
8	01:00	9	24	05:10	11
9	02:40	10	24	19:30	16
9	02:45	10	24	19:35	15
9	02:50	9	24	19:40	16
9	20:20	8	25	19:30	19
9	20:25	8	25	19:35	17
9	20:30	7	25	19:40	26
10	19:30	12	26	23:00	13
10	19:35	7	26	23:05	10
10	19:40	10	26	23:10	9
11	19:20	6	27	21:00	41
11	19:25	6	27	21:05	40
11	19:30	7	27	21:10	35
12	21:20	8	28	13:00	55
12	21:25	7	28	13:05	41
12	21:30	6	28	13:10	30
13	18:30	7	28	19:30	39
13	18:35	8	28	19:35	40
13	18:40	9	28	19:40	39
14	19:50	6	30	04:30	53
14	19:55	7	30	04:35	57
14	20:00	10	30	04:40	61
16	00:00	9	30	21:00	45
16	00:05	8	30	21:05	47
16	00:10	8	30	21:10	48

Tabela C: Contagem de Particulados de 10-400 µm na Plataforma PA

Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 10-400 (No./mL)	Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 10-400 (No./mL)
31	19:00	2	16	20:30	1
31	19:05	2	16	20:35	1
31	19:10	2	16	20:40	1
2	02:00	1	17	20:00	2
2	02:05	0	17	20:05	1
2	02:10	1	17	20:10	1
2	20:00	1	19	00:00	2
2	20:05	2	19	00:05	2
2	20:10	1	19	00:10	1
4	04:10	6	19	20:45	2
4	04:40	8	19	20:50	2
4	04:45	8	19	20:55	2
5	02:00	2	21	00:30	2
5	02:05	1	21	00:35	3
5	02:10	1	21	00:40	6
6	02:00	2	22	20:30	2
6	02:05	2	22	20:35	4
6	02:10	2	22	20:40	5
6	21:30	2	23	01:00	3
6	21:35	2	23	01:05	2
6	21:40	2	23	01:10	2
8	00:50	2	24	05:00	5
8	00:55	2	24	05:10	1
8	01:00	1	24	05:10	3
9	02:40	1	24	19:30	2
9	02:45	1	24	19:35	2
9	02:50	9	24	19:40	3
9	20:20	1	25	19:30	5
9	20:25	1	25	19:35	6
9	20:30	1	25	19:40	10
10	19:30	2	26	23:00	3
10	19:35	1	26	23:05	2
10	19:40	1	26	23:10	2
11	19:20	1	27	21:00	6
11	19:25	1	27	21:05	6
11	19:30	1	27	21:10	5
12	21:20	1	28	13:00	15
12	21:25	1	28	13:05	6
12	21:30	1	28	13:10	5
13	18:30	1	28	19:30	3
13	18:35	1	28	19:35	3
13	18:40	2	28	19:40	3
14	19:50	1	30	04:30	6
14	19:55	1	30	04:35	8
14	20:00	2	30	04:40	10
16	00:00	1	30	21:00	2
16	00:05	1	30	21:05	3
16	00:10	1	30	21:10	4

XIII- ANEXO 2 – RESULTADOS DA PLATAFORMA PB

Tabela A: Concentração de sulfito na água de injeção, na plataforma PB em Janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Sulfito (mg/L)	Dia	Hora da Coleta	Sulfito (mg/L)
31	20:00	0,6	16	08:00	0,5
31	20:05	0,6	16	08:05	0,5
1	08:00	0,3	16	20:00	0,3
1	08:05	0,3	16	20:05	0,3
1	20:00	0,5	17	08:00	0,3
1	20:05	0,5	17	08:05	0,3
2	08:00	0,8	17	20:00	0,4
2	08:05	0,8	17	20:05	0,4
2	20:00	0,4	18	08:00	0,5
2	20:05	0,4	18	08:05	0,5
3	08:00	0,4	18	20:00	0,3
3	08:05	0,4	18	20:05	0,3
3	20:00	0,3	19	08:00	0,4
3	20:05	0,3	19	08:05	0,4
4	08:00	0,4	19	20:00	0,3
4	08:05	0,4	19	20:05	0,3
4	20:00	0,4	20	08:00	0,4
4	20:05	0,4	20	08:05	0,4
5	20:00	0,4	20	20:00	0,4
5	20:05	0,4	20	20:05	0,4
6	08:00	0,4	21	08:00	0,4
6	08:05	0,4	21	08:05	0,4
6	20:00	0,3	21	20:00	0,3
6	20:05	0,4	21	20:05	0,3
7	08:00	0,4	22	08:00	0,3
7	08:05	0,4	22	08:05	0,3
7	20:00	0,4	23	08:00	0,3
7	20:05	0,4	23	08:05	0,3
8	08:00	0,3	23	20:00	0,3
8	08:05	0,3	23	20:05	0,3
8	20:00	0,3	24	08:00	0,3
8	20:05	0,2	24	08:05	0,3
9	08:00	0,3	24	20:00	0,3
9	08:05	0,3	24	20:05	0,3
9	20:00	0,4	25	08:00	0,3
9	20:05	0,4	25	08:05	0,3
10	08:00	0,5	25	20:00	0,2
10	08:05	0,5	25	20:05	0,2
10	20:00	0,6	26	08:00	0,2
10	20:05	0,6	26	08:05	0,2
11	08:00	0,5	26	20:00	0,2
11	08:05	0,5	26	20:05	0,2
11	20:00	0,5	27	08:00	0,3
11	20:05	0,5	27	08:05	0,3
12	08:00	0,4	28	08:00	0,3
12	08:05	0,4	28	08:05	0,3
12	20:00	0,4	28	20:00	0,3
12	20:05	0,4	28	20:05	0,4
13	08:00	0,4	29	08:00	0,4
13	08:05	0,4	29	08:05	0,4
14	08:00	0,4	29	20:00	0,1
14	08:05	0,4	29	20:05	0,1
14	20:00	0,4	30	08:00	0,6
14	20:05	0,4	30	08:05	0,6
15	08:00	0,4	30	20:00	0,2
15	08:05	0,4	30	20:05	0,2
15	20:00	0,3	31	08:00	0,4

Tabela B: Concentração de sulfato na água de injeção, na plataforma PB em Janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
31	20:00	15
1	08:00	14
1	20:00	13
2	08:00	12
2	20:00	14
3	08:00	15
3	20:00	8
4	08:00	7
4	20:00	12
5	20:00	11
6	08:00	18
6	20:00	15
7	08:00	16
7	20:00	14
8	08:00	10
8	20:00	12
9	08:00	11
9	20:00	12
10	08:00	16
10	20:00	15
11	08:00	15
11	20:00	15
12	08:00	14
12	20:00	15
13	08:00	17
14	08:00	17
14	20:00	15
15	08:00	16
15	20:00	17
16	08:00	12
16	20:00	13
17	08:00	13
17	20:00	11
18	08:00	14
18	20:00	12
19	08:00	12
19	20:00	10
20	08:00	10
20	20:00	12
21	08:00	12
21	20:00	11
22	08:00	12
23	08:00	13
23	20:00	16
24	08:00	18
24	20:00	18
25	08:00	17
25	20:00	15
26	08:00	20
26	20:00	17
27	08:00	15
28	08:00	15
28	20:00	17
29	08:00	5
29	20:00	16
30	08:00	25
30	20:00	17
31	08:00	20

Tabela C: Contagem de Particulados de 5-400 µm na Plataforma PB em janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 5-400 (No./mL)	Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 5-400 (No./mL)
31	20:00	3	16	08:00	0
31	20:05	3	16	08:05	0
31	20:10	2	16	08:10	0
1	08:00	2	16	20:00	2
1	08:05	2	16	20:05	2
1	08:10	2	16	20:10	2
1	20:00	1	17	08:00	2
1	20:05	1	17	08:05	1
1	20:10	1	17	08:10	1
2	08:00	3	17	20:00	1
2	08:05	1	17	20:05	1
2	08:10	1	17	20:10	0
2	20:00	2	18	08:00	4
2	20:05	1	18	08:05	3
2	20:10	1	18	08:10	2
3	08:00	5	18	20:00	1
3	08:05	1	18	20:05	1
3	08:10	2	18	20:10	0
3	20:00	3	19	08:00	1
3	20:05	1	19	08:05	1
3	20:10	1	19	08:10	1
4	08:00	1	19	20:00	1
4	08:05	0	19	20:05	0
4	08:10	0	19	20:10	0
4	20:00	3	20	08:00	0
4	20:05	5	20	08:05	2
4	20:10	3	20	08:10	2
5	20:00	2	20	20:00	2
5	20:05	2	20	20:05	1
5	20:10	2	20	20:10	0
6	08:00	0	21	08:00	4
6	08:05	1	21	08:05	2
6	08:10	0	21	08:10	1
6	20:00	2	21	20:00	0
6	20:05	3	21	20:05	2
6	20:10	1	21	20:10	2
7	08:00	1	22	08:00	8
7	08:05	0	22	08:05	6
7	08:10	3	22	08:10	3
7	20:00	1	23	08:00	5
7	20:05	2	23	08:05	1
7	20:10	5	23	08:10	1
8	08:00	1	23	20:00	1
8	08:05	0	23	20:05	1
8	08:10	1	23	20:10	1
8	20:00	3	24	08:00	0
8	20:05	2	24	08:05	0
8	20:10	2	24	08:10	1
9	08:00	1	24	20:00	1
9	08:05	2	24	20:05	0
9	08:10	0	24	20:10	0
9	20:00	2	25	08:00	0
9	20:05	2	25	08:05	1
9	20:10	3	25	08:10	3
10	08:00	1	25	20:00	0
10	08:05	1	25	20:05	0
10	08:10	2	25	20:10	1
10	20:00	3	26	08:00	0
10	20:05	0	26	08:05	0
10	20:10	0	26	08:10	2
Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 5-400 (No./mL)	Dia	Hora da Coleta	Contagem Acumulada 5-400 (No./mL)

Continuação da Tabela C: Contagem de Particulados de 5-400 µm na Plataforma PB em janeiro de 2012

11	08:00	2	26	20:00	0
11	08:05	1	26	20:05	0
11	08:10	0	26	20:10	0
11	20:00	4	27	08:00	1
11	20:05	3	27	08:05	0
11	20:10	2	27	08:10	0
12	08:00	1	28	08:00	0
12	08:05	0	28	08:05	0
12	08:10	0	28	08:10	0
12	20:00	3	28	20:00	0
12	20:05	2	28	20:05	0
12	20:10	3	28	20:10	0
13	08:00	0	29	08:00	1
13	08:05	0	29	08:05	0
13	08:10	0	29	08:10	0
14	08:00	1	29	20:00	1
14	08:05	0	29	20:05	1
14	08:10	0	29	20:10	0
14	20:00	4	30	08:00	1
14	20:05	3	30	08:05	2
14	20:10	4	30	08:10	3
15	08:00	0	30	20:00	1
15	08:05	0	30	20:05	1
15	08:10	0	30	20:10	2
15	20:00	5	31	08:00	1
15	20:05	3	31	08:05	1
15	20:10	7	31	08:10	2

Tabela D: Valores do SDI e seus respectivos parâmetros na plataforma PB em janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	SDI (l/min)	Temperatura do SDI (°C)
1	03:40	2,82	26,3
1	15:00	2,81	25,3
2	00:00	4,39	26,1
2	15:00	3,65	25,3
3	00:00	3,91	25
3	15:00	3,79	25,3
4	03:00	2,29	24,6
4	15:00	2,67	25,3
5	03:00	2,86	23,5
5	15:00	2,81	23
6	03:00	3,54	26,3
6	15:00	3,26	25,3
7	03:00	4,69	25,1
7	15:00	4,23	24,7
8	03:00	1,29	26,2
8	15:00	1,93	24,7
9	15:00	2,19	24,7
10	03:00	3,53	25,8
10	12:40	3,55	26
10	20:40	1,53	27,2
11	08:40	2,12	26,9
12	03:00	3,37	26,4
12	09:40	1,42	26,7
14	09:40	2,84	27,9
15	03:00	3,27	27,3
15	09:30	3,36	27,8
16	00:30	2,75	27,8
16	06:30	2,85	28
16	23:30	2,46	27,9
17	15:00	2,45	26,8
17	20:40	2,91	28
18	15:00	2,96	26,5
18	20:40	2,8	27,8
19	15:00	2,69	26,5
19	19:40	2,68	27,3
20	06:30	2,55	27,7
20	19:20	3,35	28
21	08:50	3,46	28,2
21	19:40	3,43	28,1
22	07:30	3,1	28
23	15:00	2,8	28
24	03:00	2,89	27,6
24	15:00	2,79	27,7
25	03:00	3,29	26,8
25	15:00	2,77	27,6
26	03:00	2,97	28
26	15:00	2,86	27
27	03:00	3,06	27,6
27	15:00	2,86	27,8
28	03:00	2,8	26,5
28	15:00	2,57	26,5
29	03:00	3,47	28
29	15:00	3,31	26,7
30	03:00	3,41	28
30	15:00	3,26	26,8
31	03:00	3,23	26,5
31	07:30	3,11	28,2

Tabela E: Concentração Residual de Cloro na água de injeção na plataforma PB no mês de janeiro de 2012

Dia	Hora da Coleta	Residual de Cloro (mg/L)
31	20:20	0,6
1	08:20	0,75
1	20:20	0
2	08:20	0,75
2	20:20	1
3	08:20	0,75
3	20:20	0,6
4	20:20	0,4
5	08:20	0
5	20:20	0,3
6	08:20	0,5
6	20:20	0,3
7	08:20	0,3
7	20:20	0
8	08:20	0
8	20:20	0
9	08:20	0
9	20:20	0
10	08:20	0
10	20:20	0
11	08:20	0
11	20:20	0
12	08:20	0
12	20:20	0
13	08:20	0
14	08:20	0
14	20:20	0
15	08:20	0
15	20:20	0
16	08:20	0
16	20:20	1
17	08:20	1
17	20:20	1
18	08:20	1
18	20:20	1
19	08:20	1
19	20:20	0
20	08:20	1
20	20:20	1
21	08:20	1
21	20:20	1
22	08:20	0,75
23	08:20	0,6
23	20:20	1
24	08:20	1
24	20:20	0,8
25	08:20	1
25	20:20	0,75
26	08:20	0,2
26	20:20	0,35
27	08:20	0,75
27	20:20	0,5
28	08:20	0
29	20:20	0
30	20:20	0,6
31	08:20	1

Tabela F: Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem A da Unidade de Remoção de Sulfato, da plataforma PB em janeiro de 2012

1º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
7	01:00	8
9	00:00	14
10	18:40	14
12	21:00	13
14	21:00	12
24	20:00	16
26	23:00	15
28	22:00	16
30	23:00	17

2º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
7	01:00	20
9	00:00	59
10	18:40	57
12	21:00	60
14	21:00	58
24	20:00	59
26	23:00	62
28	22:00	58
30	23:00	52

Estágio Final		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
7	01:00	16
9	00:00	28
10	18:40	28
12	21:00	23
14	21:00	20
24	20:00	26
26	23:00	10
28	22:00	10
30	23:00	12

Tabela G: Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem B da Unidade de Remoção de Sulfato, da plataforma PB em janeiro de 2012

1º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	11
9	00:00	16
10	18:40	15
12	21:00	15
14	21:00	15
16	19:40	11
18	19:40	11
20	19:40	9
26	23:00	12
28	22:00	12
30	23:00	16

2º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	21
9	00:00	38
10	18:40	24
12	21:00	22
14	21:00	23
16	19:40	19
18	19:40	20
20	19:40	19
26	23:00	22
28	22:00	20
30	23:00	21

Estágio Final		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	15
9	00:00	21
10	18:40	16
12	21:00	19
14	21:00	16
16	19:40	13
18	19:40	13
20	19:40	14
26	23:00	18
28	22:00	15
30	23:00	17

Tabela H: Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem C da Unidade de Remoção de Sulfato, da plataforma PB em janeiro de 2012

1º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	12
3	01:00	14
5	00:00	6
7	01:00	7
9	00:00	11
10	18:40	12
16	19:40	10
18	19:40	10
20	19:40	9
24	20:00	8

2º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	29
3	01:00	28
5	00:00	22
7	01:00	24
9	00:00	25
10	18:40	28
16	19:40	26
18	19:40	22
20	19:40	20
24	20:00	18

Estágio Final		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	16
3	01:00	16
5	00:00	11
7	01:00	10
9	00:00	14
10	18:40	20
16	19:40	12
18	19:40	14
20	19:40	10
24	20:00	15

Tabela I: Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem D da Unidade de Remoção de Sulfato, da plataforma PB em janeiro de 2012

1º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
3	01:00	14
5	00:00	10
7	01:00	14
14	21:00	18
16	19:40	10
18	19:40	8
20	19:40	8
24	20:00	7
26	23:00	10
30	23:00	13

2º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
3	01:00	23
5	00:00	18
7	01:00	28
14	21:00	27
16	19:40	14
18	19:40	14
20	19:40	12
24	20:00	16
26	23:00	16
30	23:00	22

Estágio Final		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
3	01:00	19
5	00:00	13
7	01:00	18
14	21:00	21
16	19:40	11
18	19:40	10
20	19:40	10
24	20:00	9
26	23:00	9
30	23:00	41

Tabela J: Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem E da Unidade de Remoção de Sulfato, da plataforma PB em janeiro de 2012

1º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	13
3	01:00	13
5	00:00	9
7	01:00	13
9	00:00	12
10	18:40	11
12	21:00	10
24	20:00	11
26	23:00	10
28	22:00	11

2º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	15
3	01:00	14
5	00:00	15
7	01:00	15
9	00:00	15
10	18:40	14
12	21:00	18
24	20:00	10
26	23:00	13
28	22:00	11

Estágio Final		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	16
3	01:00	12
5	00:00	11
7	01:00	16
9	00:00	14
10	18:40	12
12	21:00	14
24	20:00	12
26	23:00	11
28	22:00	8

Tabela K: Concentração sulfato na água de injeção, na saída dos estágios do Trem F da Unidade de Remoção de Sulfato, da plataforma PB em janeiro de 2012

1º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	17
3	01:00	16
5	00:00	8
12	21:00	9
14	21:00	8
16	19:40	9
18	19:40	9
20	19:40	10
30	23:00	32

2º Est. Permeado		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	17
3	01:00	14
5	00:00	11
12	21:00	14
14	21:00	20
16	19:40	12
18	19:40	10
20	19:40	12
30	23:00	15

Estágio Final		
Dia	Hora da Coleta	Sulfato (mg/L)
1	03:00	15
3	01:00	15
5	00:00	10
12	21:00	11
14	21:00	15
16	19:40	10
18	19:40	9
20	19:40	10
30	23:00	10