



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

AVALIAÇÃO DE ADITIVOS INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO GERADA A PARTIR DA PRECIPITAÇÃO DE CaCO_3

Jansen M. Lopes¹, Claudia R. E. Mansur¹, Guilherme B. M. Neves² & Elizabete F. Lucas¹

¹ Instituto de Macromoléculas/Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, C. P.: 68525, 21945-970, e-mail: celias@ima.ufrj.br; elucas@ima.ufrj.br

² COMAB Especialidades Químicas Ltda.
Rua São José, 40, 6º andar, Centro, Rio de Janeiro, RJ
e-mail: técnico@comabrio.com

Resumo – Incrustação é um depósito de materiais inorgânicos precipitados da água sobre superfícies. Muitas águas salinas provenientes de campos de petróleo contêm uma grande quantidade de sais de cálcio. Quando o cálcio é depositado como CaCO_3 ou CaSO_4 , ocorre uma queda na produção e um aumento dos custos. Por este motivo, a utilização de inibidores eficientes de incrustação são necessários para a produção de petróleo. Neste trabalho, foram avaliados diferentes tipos de inibidores de incrustação de CaCO_3 , ou simplesmente, anti-incrustantes, por meio de uma técnica adaptada a partir da literatura. O objetivo principal deste estudo é a verificação da validade do procedimento utilizado na avaliação dos anti-incrustantes, bem como a avaliação de sua eficiência. Os resultados mostraram que o método tem boa reprodutibilidade, sendo possível utilizá-lo em análises de rotina para a avaliação da eficiência de anti-incrustantes. Além disso, dentre os anti-incrustantes testados por meio desta técnica, os que obtiveram melhor desempenho foram compostos a base de fosfonado.

Palavras-Chave: anti-incrustantes, CaCO_3 , titulação complexométrica.

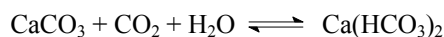
Abstract – Scale is a deposit of inorganic material precipitated from water on surfaces. Many saline waters from petroleum fields contain a huge amount of calcium salts. Whenever calcium is deposited as CaCO_3 or CaSO_4 , production is lowered and costs are augmented. This is why use of efficient scale inhibitors is required for petroleum production. With the aid of a literature-adapted technique, this work evaluates different kinds of CaCO_3 scale inhibitors, or more simply, anti-scale agents. The main goal of the present work is to evaluate the validity of the procedure used to evaluate anti-scale agents as well as to evaluate their efficiency. Data indicate that the reproducibility of the technique is good, it being useful for routine evaluation of anti-scale agents. Besides, among the anti-scale agents tested using this technique, phosphonate compounds showed the best performance results.

Keywords: scale inhibitors, CaCO_3 , complexometric titration

1. Introdução

Durante o processo de produção de petróleo existe a necessidade de se promover a separação entre óleo e água. Esta água proveniente da separação segue por todo um processo para ser descartada ou utilizada para re-injeção. Neste processo ocorrem mudanças no escoamento e na temperatura desta água e estas mudanças podem provocar a precipitação de sólidos, principalmente sulfatos e carbonatos de metais alcalinos terrosos. Esta precipitação pode ocorrer nos locais mais problemáticos e, conseqüentemente, pode bloquear tanto os poros da rocha reservatório como equipamentos.

Dióxido de carbono aumenta a solubilidade do carbonato de cálcio devido à formação de um bicarbonato mais solúvel:



Como esta reação é reversível, qualquer mudança adversa nas condições do processo que favoreça a liberação do dióxido de carbono irá deslocar o equilíbrio para a esquerda ocasionando a precipitação do carbonato de cálcio. A maioria dos compostos tem sua solubilidade determinada pela temperatura e na maioria dos casos esta solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. A reação acima mostra que para o carbonato de cálcio esta relação é inversa, assumindo que nenhuma pressão externa seja aplicada para manter o dióxido de carbono em solução. Assim um cuidadoso balanço deve ser freqüentemente mantido.

Em muitas circunstâncias, inibidores de incrustação podem ser utilizados para se controlar a precipitação de carbonato de cálcio, reduzindo as dificuldades de produção de petróleo. Anti-incrustantes estão comercialmente disponíveis e são amplamente utilizados em sistemas de produção de óleo e gás. Este trabalho foi realizado com o objetivo determinar a validade de um método para avaliação da eficiência de anti-incrustante adaptado da literatura (Kinghorn, 1983).

2. Experimental

2.1. Materiais

Foram testados cinco produtos que podem ser utilizados como anti-incrustantes, sendo que dois deles já são utilizados pela indústria de petróleo. Estes produtos possuem em sua composição as seguintes matérias ativas: composto fosfonado, poliácrlato de baixo peso molecular, poliamina quaternária, polímero a base de acrilato e glicol e policarboxilato.

2.2. Preparação das salmouras sintéticas

Foram preparadas duas salmouras distintas, a salmoura contendo os íons cálcio e a salmoura contendo um sal de bicarbonato, ambas dissolvendo-se os sais em água destilada e deionizada de forma a se atingir as concentrações estabelecidas.

- Salmoura contendo cálcio: 12,15 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 3,68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 33,0 g/L NaCl.
- Salmoura contendo bicarbonato: 7,36 g/L NaHCO_3 ; 33,0 g/L NaCl

Após a dissolução dos sais podem permanecer pequenas partículas insolúveis, por isso as salmouras foram filtradas utilizando uma membrana de 0,45 μm .

2.3. Preparação das amostras para os testes de precipitação de CaCO_3

Foi realizado um borbulhamento de CO_2 nas duas salmouras separadamente, a vazão em torno de 300 mL/min. Segundo a literatura (NACE, 2001) a saturação da salmoura deve ser alcançada com uma vazão de 250 mL/min para 1 litro de salmoura. Em nosso caso, a saturação de 400 mL da salmoura foi alcançada borbulhando-se CO_2 por 15 minutos.

Após este procedimento, 25 mL de cada salmoura foram misturados em um frasco apropriado para o teste, o qual já continha uma solução concentrada de anti-incrustante. Esta concentração foi calculada de modo que, após a adição das salmouras, a concentração final de anti-incrustante fosse de 10 mg/L.

Os frascos já contendo as soluções a serem testadas foram colocados em um banho termostatizado a 70 °C por 24 horas. Terminado o período de aquecimento das amostras, as mesmas foram deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente. Após este repouso foram feitas titulações para se determinar a concentração de Ca^{++} .

Todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.4. Titulação das amostras

Foi retirada uma alíquota de 1 mL da amostra, adicionando-se 15 mL de água destilada e deionizada e 0,5 mL de uma solução-tampão de pH 10. Em seguida, a solução foi titulada utilizando-se uma solução 0,01 M de EDTA e como indicador NET (Negro de Eriocromo T). Trietanolamina foi adicionada nas soluções a serem tituladas para evitar possíveis interferências de Fe^{++} contaminantes. Todas as titulações foram realizadas em duplicata.

2.5. Determinação da eficiência dos inibidores

Com os resultados obtidos na titulação das amostras foi determinado o valor da porcentagem de inibição de cada anti-incrustante. Estes cálculos podem ser realizados da seguinte forma:

$$\% \text{ Inibição} = (V_a - V_c / V_b - V_c) \times 100$$

onde: V_a = Volume de EDTA utilizado na amostra contendo anti-incrustante após a precipitação
 V_b = Metade do volume de EDTA utilizado na salmoura contendo cálcio antes da precipitação
 V_c = Volume de EDTA utilizado na amostra em branco (sem anti-incrustante) após a precipitação

3. Resultados e discussão

Os resultados obtidos a partir das titulações são mostrados na Tabela 1. Foram analisadas duas amostras, com a finalidade de confrontar os resultados obtidos. Para cada amostra analisada foram realizadas titulações em duplicata de modo que a diferença de volume entre estas não fosse maior do que 0,2 mL. Os resultados mostrados na Tabela foram obtidos a partir da média dos volumes finais de cada titulação.

Tabela 1. Resultados obtidos nas titulações das amostras

Anti-incrustante	Volume de EDTA (mL)	
	1ª. Amostra	2ª. Amostra
Branco antes da precipitação	5,6	5,4
Branco após a precipitação	3,8	3,5
Composto fosfonado	5,3	4,5
Poliacrilato	4,3	4,2
Poliamina quaternária	3,8	3,4
Polímero acrilato e glicol	4,3	4,1
Policarboxilato	4,3	4,1

As titulações realizadas utilizando-se o EDTA tiveram a finalidade de dosar Ca^{++} livre em solução, portanto um maior volume de EDTA gasto na titulação significa uma maior quantidade de Ca^{++} na salmoura. Isto pode ser observado a partir dos valores de volume de EDTA obtidos da salmoura antes e depois da precipitação do $CaCO_3$. A ação do anti-incrustante é justamente não deixar que esta precipitação ocorra provocando um aumento de íons Ca^{++} livres em solução e, conseqüentemente, aumentando o volume de EDTA gasto. Baseando-se nessa explicação o composto fosfonado foi o que apresentou melhor eficiência na inibição da precipitação de $CaCO_3$. Isto pode ser confirmado por meio dos cálculos da porcentagem de inibição obtida para cada anti-incrustante mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem de inibição para cada anti-incrustante

Anti-incrustante	1ª. Amostra	2ª. Amostra
Composto fosfonado	83,3	52,6
Poliacrilato	27,8	36,8
Poliamina quaternária	0	0
Polímero acrilato e glicol	27,8	31,6
Policarboxilato	27,8	31,6

4. Conclusões

O procedimento utilizado para avaliar a eficiência dos anti-incrustantes se mostrou capaz de fornecer resultados de modo a se comparar a eficiência entre inibidores, mas não ficou evidenciada sua capacidade de determinar a eficiência de um anti-incrustante isoladamente, tendo em vista a obtenção de resultados diferentes na 1ª. e 2ª. amostras, mostradas na Tabela 2. Este resultado já era esperado, tendo em vista uma grande variedade de parâmetros envolvidos no procedimento. Por este motivo, os valores de porcentagem de inibição são válidos apenas para efeitos de comparação entre uma mesma amostra, o que garante que durante todo o período em que o experimento foi realizado as substâncias em análise foram mantidas sob as mesmas condições.

5. Agradecimentos

CAPES, CNPq e ANP/FINEP/CTPETRO.

6. Referências

KINGHORN, R. R. F., An introduction of the physics and chemistry of petroleum, John Wiley & Sons, New York, 1983.

NACE standard TM0374-2001, Laboratory screening tests to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution (for oil and gas production systems), *NACE International the Corrosion Society*, 2001.