



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

### EFEITOS SINÉRGICOS DE FLOCULANTES E DESEMULSIFICANTES SOBRE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EMPREGADOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Luciana S. Spinelli<sup>1</sup>, Elizabete F. Lucas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Macromoléculas(IMA/UFRJ), Cidade Universitária, Centro de Tecnologia,  
Bloco J, C. P. 68.525, 21.945-070, Rio de Janeiro, RJ, Brasil - [spinelli@ima.ufrj.br](mailto:spinelli@ima.ufrj.br),  
[elucas@ima.ufrj.br](mailto:elucas@ima.ufrj.br)

**Resumo** – O uso de aditivos químicos para combater problemas operacionais durante a produção de óleo e gás, principalmente em áreas offshore, é frequentemente necessário e importante. Esses aditivos químicos, constituídos principalmente de polímeros, representam um custo significativo para as indústrias de petróleo. Muitas vezes, esses aditivos se encontram nas diversas etapas de produção de petróleo e suas misturas podem gerar problemas de compatibilidade química. O objetivo principal desse trabalho é avaliar a eficiência de inibidor de incrustação quando colocado em presença de alguns produtos químicos de base polimérica empregados na produção de petróleo, bem como controlar a precipitação de sais que dificulta sua produção. A partir de um método, adaptado da literatura, foi possível avaliar a eficiência de um poliacrilato (base polimérica do inibidor) em presença de copolímero em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno (base polimérica de um desemulsificante) e poliacrilamida (base polimérica de um floculante). Os resultados mostraram que esses dois produtos isoladamente ou em conjunto influenciam negativamente sobre a eficiência desse inibidor, o que corrobora com resultados de pesquisas anteriores.

Palavras-Chave: polímeros; petróleo; sinergia, aditivos

**Abstract** – The use of chemical additives to counterbalance operation problems during oil and gas production, is frequently necessary and relevant, mainly in offshore areas. Such chemical additives, chiefly polymers, represent a significant cost to the petroleum industry. Many times, such additives may be found in the various steps of petroleum production and the admixing of it may cause chemical compatibility problems. The main objective of this work is to evaluate the efficiency of a scale inhibitor in the presence of a few polymer-based chemical products employed in petroleum production on as well as control the salt precipitation that hinders petroleum production. From a literature-adapted method used to assess the scale inhibitor efficiency, it was possible to evaluate the efficiency of a polyacrylate (inhibitor polymeric base) in the presence of an ethylene oxide and propylene oxide block copolymer (anti-foaming agent polymeric base) and polyacrylamide (floculant polymeric base). Data show that these two products either isolated or combined negatively influence the inhibitor efficiency, this being in agreement with previous research results.

Keywords: polymers, petroleum, synergy, additives

## 1. Introdução

A indústria do petróleo compreende um vasto número de operações, como exploração, produção, transporte e tratamento do óleo. Em cada etapa dessa complexa indústria são utilizados aditivos químicos, principalmente, de base polimérica. Alguns destes aditivos são usados para corrigir problemas operacionais e outros são usados para ajudar na operação propriamente dita.

A Tabela 1 resume problemas comuns em operações de produção *offshore* e os tipos de aditivos químicos correspondentes em termos de sua natureza química, além de informações a respeito das solubilidades em água e em óleo (Davies et al 1997; Grace 1992).

Tabela 1. Aditivos químicos

Problemas	Tipo	Formulação química	Solubilidade	Dosagem do aditivo
Deposição inorgânica	Inibidores de incrustação	Fosfonatos, ésteres fosfatos, poliacrílicos	Altamente solúvel em água	3-10 ppm
Corrosão	Inibidores de corrosão	Amida, amina ou sal de amina, amina quarternária e amina heterocíclica	Solúvel em óleo e solúvel em água	10-20 ppm para poço de óleo, 5-15 ppm para poço de injeção
Emulsão água/óleo (A/O)	Desestabilizadores de emulsão (Desemulsificantes)	Resinas fenol-formaldeído-etoxilado, ésteres poliglicólicos, alquil-aril-sulfonatos	Solúvel em óleo	1-200 ppm
Emulsão óleo/água (O/A)	Floculantes	Poliâminas e poliâminas quarternárias de amônia	Altamente solúvel em água	10-100 ppm

Estes aditivos não são injetados sozinhos dentro de um determinado processo e como resultado seus fluidos contêm um complexo coquetel de aditivos, que podem interagir uns com os outros, causando efeitos sinérgicos positivos ou negativos.

A partir deste fato, os profissionais que trabalham na indústria de petróleo questionam-se a respeito de problemas operacionais como, por exemplo, formação de depósitos, que podem ocorrer como consequência da incompatibilidade entre os aditivos.

Segundo alguns pesquisadores (Hudgins et al 1994; Yang et al 1996; Davies et al 1997; Stewart et al 1996), efeitos sinérgicos positivos e negativos têm sido encontrados a partir da interação de alguns aditivos químicos usados na indústria de petróleo, tais como desemulsificantes, floculantes, antiespumantes, inibidores de incrustação e inibidores de corrosão. Além disso, em estudos prévios já foi observada, por meio de testes físico-químicos, certa incompatibilidade entre desemulsificantes, floculantes e inibidores de incrustação (Spinelli et al 2002).

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de inibidor de incrustação quando colocado em presença de alguns produtos químicos de base polimérica empregados na produção de petróleo, bem como controlar a precipitação de sais que dificulta sua produção.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais

Foi estudada a compatibilidade entre três produtos químicos: desemulsificante, floculante e inibidor de incrustação. Os componentes ativos desses aditivos foram respectivamente: copolímero em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, poliacrilamida e poliacrilato de sódio.

### 2.2. Avaliação da eficiência de inibidor de incrustação

Esse teste foi usado para promover uma medida da capacidade do inibidor de incrustação na prevenção da precipitação de sólidos aderentes às superfícies, principalmente de salmoura com grandes quantidades de sais de cálcio. Para isso, foi utilizado um método adaptado da literatura (Nace et al).

#### 2.2.1. Preparação das salmouras sintéticas

Foram preparadas duas salmouras sintéticas, uma contendo íons cálcio e outra contendo o íon bicarbonato, dissolvendo-se os sais em água destilada e deionizada de forma a se atingir as concentrações estabelecidas. A salmoura contendo cálcio foi preparada com as seguintes concentrações: 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; e a salmoura contendo bicarbonato: 7,36 g/L  $\text{NaHCO}_3$ ; 33,0 g/L NaCl.

Após a dissolução dos sais, as salmouras foram filtradas utilizando uma membrana de 0,45µm, para remoção de pequenas partículas insolúveis.

### 2.2.2. Preparação das amostras para os testes de precipitação de CaCO<sub>3</sub>

Ambas as salmouras foram saturadas por meio de um borbulhamento com CO<sub>2</sub> a uma vazão próxima a 300 mL/min. A saturação de 400 mL da salmoura foi alcançada borbulhando-se CO<sub>2</sub> 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 inibidor de incrustação, no volume necessário para que a concentração final de inibidor fosse de 10 mg/L.

Os frascos já contendo as soluções a serem testadas foram colocados em banho termostatizado a 70 °C por 24 horas. Terminado esse período, as mesmas foram retiradas do aquecimento e deixadas resfriar até atingirem a temperatura ambiente. E em seguida foram realizadas titulações com o propósito de determinar a concentração de Ca<sup>++</sup> presente na amostra.

### 2.2.3. Titulação das amostras

Foi retirada uma alíquota de 1 mL da amostra, e a esta foi adicionada 15 mL de água destilada e deionizada e 0,5 mL de uma solução-tampão de pH 10. A titulação desta amostra foi realizada utilizando-se uma solução 0,01 M de EDTA e NET (Negro de Eriocromo T) como indicador. Trietanolamina foi utilizada nas soluções a serem tituladas para evitar possíveis interferências de Fe<sup>++</sup> contaminantes. Todas as titulações foram realizadas em duplicata.

### 2.2.4. Determinação da eficiência do inibidor de incrustação

Com os resultados obtidos na titulação das amostras foi determinado o valor da porcentagem de inibição de cada inibidor de incrustação. Estes cálculos podem ser realizados segundo a Equação 1:

$$\% \text{ Inibição} = \frac{V_a - V_c}{V_b - V_c} \times 100 \quad (1)$$

onde: V<sub>a</sub> = Volume de EDTA utilizado na amostra contendo inibidor de incrustação após a precipitação

V<sub>b</sub> = Metade do volume de EDTA utilizado na salmoura contendo cálcio antes da precipitação

V<sub>c</sub> = Volume de EDTA utilizado na amostra em branco (sem inibidor de incrustação) após a precipitação

### 2.3. Avaliação da eficiência de inibidor em presença dos outros aditivos

Esse teste foi usado para avaliar se a presença de desemulsificante e/ou floculante influenciaria a capacidade do inibidor de incrustação em prevenir a precipitação de sais de cálcio.

Para isso, todos os procedimentos detalhados no item anterior (2.2) foram seguidos. Sendo que na etapa de preparação das amostras, além da solução concentrada de inibidor de incrustação, foi adicionada também solução concentrada de desemulsificante, floculante e a mistura dos dois, de forma a terem cada um a concentração de 10 mg/L.

Ao final do teste foi determinado se houve modificações na eficiência do inibidor frente a presença desses aditivos.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Avaliação da eficiência de inibidor de incrustação

Os resultados obtidos a partir das titulações são mostrados na Tabela 2. Foram analisadas três 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 não fosse maior do que 0,2 mL. Os resultados mostrados na Tabela 2 foram obtidos a partir da média dos volumes finais de cada titulação.

Tabela 2. Resultados obtidos nas titulações das amostras

	Volume de EDTA (mL)		
	1ª Amostra	2ª Amostra	3ª Amostra
Branco antes da precipitação	5,6	5,4	5,3
Branco após a precipitação	3,8	3,5	3,4
Amostra de poliacrilato	4,3	4,2	4,7
Porcentagem de inibição	27,8	36,8	68,4

As titulações realizadas utilizando-se o EDTA tiveram a finalidade de dosar Ca<sup>++</sup> livre em solução, portanto um maior volume de EDTA gasto na titulação significa uma maior concentração de Ca<sup>++</sup> em salmoura. Isto pode ser observado a partir dos valores de volume de EDTA obtidos da salmoura antes e depois da precipitação do CaCO<sub>3</sub>. A ação do inibidor de incrustação é justamente não deixar que esta precipitação ocorra.

A partir desses resultados é possível observar que esse método não apresentou repetibilidade, o que dificulta seu uso como método de determinação da eficiência de um inibidor isoladamente. Mais testes estarão sendo realizados a fim desta afirmação ser ratificada.

### 3.2. Avaliação da eficiência de inibidor em presença dos outros aditivos

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nas titulações, assim como o percentual de inibição para as seguintes amostras analisadas: somente com inibidor de incrustação, com inibidor e desemulsificante, com inibidor e floculante e com inibidor, floculante e desemulsificante.

Tabela 3. Resultados obtidos nas titulações das soluções

	Volume de EDTA (mL)	% de inibição
Branco antes da precipitação	5,3	-
Branco após a precipitação	3,4	-
Inibidor	4,7	68,4
Inib. + Floc.	4,3	47,3
Inib. + Desem.	4,5	57,9
Inib. + Floc. + Desem.	4,4	52,6

Por meio desses resultados foi possível observar que a presença de floculante influenciou bastante na eficiência do inibidor, reduzindo em aproximadamente 20% a eficiência do inibidor, enquanto que a presença de desemulsificante reduziu essa eficiência em aproximadamente 10%. Este comportamento sugere que houve uma sinergia negativa, quando são avaliados esses dois aditivos, presentes em soluções contendo inibidor de incrustação. Esses resultados mostram possíveis problemas de compatibilidade entre esses produtos. Além disso, concordam com o estudo realizado em pesquisa anterior que revelou determinada incompatibilidade entre esses aditivos, avaliando-os em relação a formação de depósitos por testes gravimétricos como mostra a Figura 1 (Spinelli et al 2002).

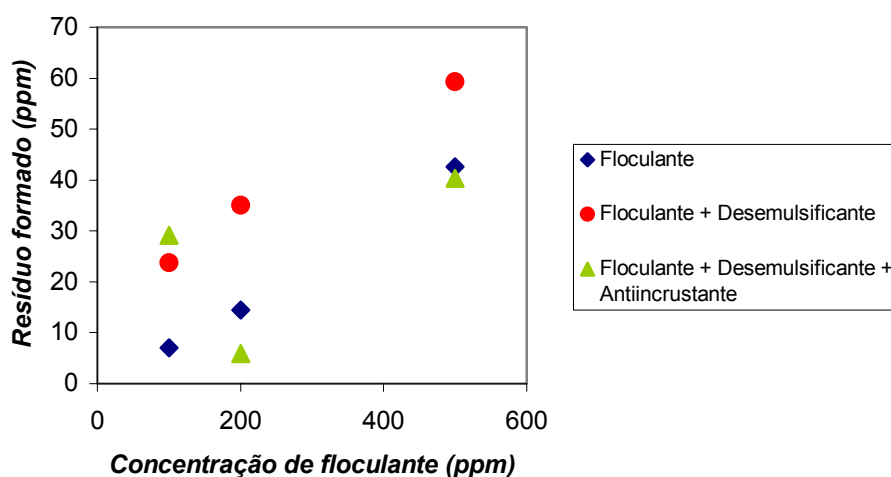


Figura 1. Efeito da adição de 100 mg/L de desemulsificante e 100 mg/L de inibidor de incrustação em salmoura contendo floculante, por meio do método gravimétrico

A presença do desemulsificante resultou em um aumento da quantidade de resíduo formado, e esse comportamento foi o mesmo para todas as concentrações de floculante testadas, como resultado da precipitação dos produtos induzida pela incompatibilidade química nesse sistema. O efeito da adição de inibidor de incrustação mostrou ser altamente sensível à concentração de floculante utilizada. Em baixa concentração de floculante (100 ppm), a adição do inibidor de incrustação resultou em um aumento da quantidade de resíduo formado. Por outro lado, em concentrações de floculante mais elevadas (200 e 500 ppm), foi claramente observado um efeito sinérgico positivo, isto é, a quantidade de resíduo formado foi menor até mesmo que aquela observada para o floculante puro, nas respectivas concentrações, sendo que este efeito foi mais pronunciado na concentração de floculante de 200 ppm.

Sendo assim, serão realizados estudos variando as concentrações de aditivos para melhor comparar com o estudo anterior.

## 4. Conclusões

Por meio do método de determinação da eficiência de inibidor de incrustação usado, foi possível comparar a eficiência do inibidor de incrustação e, também de sua eficiência em presença de outros aditivos de base polimérica.

Tanto o desemulsificante como o floculante adicionados isoladamente ou em conjunto a um sistema contendo inibidor de incrustação provocaram a diminuição da eficiência desse inibidor para testes de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Isto significa um efeito sinérgico negativo entre esses compostos corroborando com resultados de pesquisas anteriores.

Tal estudo foi de grande importância para avaliar e prever problemas operacionais que podem gerar queda do rendimento da produção de petróleo em uma indústria petrolífera.

## 5. Agradecimentos

Nós agradecemos o apoio financeiro recebido pelas fundações CAPES e ANP/FINEP/CTPETRO.

## 6. Referências

1. DAVIES G. A., YANG M., LIPTROTT A. D., STEWART A., Synergistic Effects of Mixtures of Chemical Additives Used Offshore. In: Design and Instrumentation for Process Separation Systems: Project P1210, ed. Marinetech Research, p. 97-141, 1997.
2. GRACE R.; Commercial Emulsion Breaking. In: Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry; ed. L. L. Schramm, American Chemical Society, Washington, DC, p. 313-339, 1992.
3. HUDGINS JR C. M., Chemical Use in North Sea Oil and Gas E&P, J.P.T., p. 67-74, Jan. 1994.
4. NACE STANDARD TM 0374-2001; Standard test method – 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, England, 2001.
5. STEWART A. C., EL-HAMOUZ A. M., DAVIES G. A., Effect of Chemical Additives on the Stability of Kerosene-Water Dispersions, J. Dispersion Science and Technol. v. 17, n.6, p.675-696, 1996.
6. SPINELLI L. S., JUNIOR D. L. P. M., MACHADO K. J. A., LOUVISSE, A. M. T., LUCAS E. F., Efeitos sinérgicos entre aditivos poliméricos usados na indústria de petróleo, Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás, , v. 1, n. 1, p. 62, Abril, Maio e Junho 2002.
7. YANG M.; STEWART A. C., DAVIES G. A., Interactions Between Chemical Additives and Their Effects on Emulsion Separation, SPE 36617, p. 453-463, 1996.