

AVALIAÇÃO DE MISTURA DE POLICARBOXILATOS E ORGANOFOSFONATOS COMO INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO

LOURHANE RODRIGUES BESERRA, Nurielly^{1C}; DAMAZIO LIMA SANTOS, Wanessa^{2C}; NASCIMENTO VASCONCELOS, Aline³; CARVALHO SILVA PAULUCCI, Luciana⁴; DE CARVALHO BALABAN, Rosângela⁴;
^{1,2,3,4,5} Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN

nurielly@hotmail.com, wanessadamazio@outlook.com, aline-n.vasconcelos@hotmail.com, luciana_cs21@hotmail.com, rosangelabalaban@hotmail.com

RESUMO

A incrustação é um grande problema que ocorre na indústria do petróleo durante as operações de superfície e subsuperfície, que pode ocasionar altos custos com intervenções durante a produção do óleo. As incrustações inorgânicas de carbonato de cálcio (CaCO_3) são formadas pela variação de pressão e temperatura no sistema, e podem ser evitadas com a utilização de inibidores de incrustação. Nesse trabalho foi analisado o comportamento de uma mistura de policarboxilatos (fosfinopoli(ácido carboxílico)) e organofosfonatos (dietileno-triamino-pentametileno-ácido fosfônico) quanto à inibição da formação de cristais de CaCO_3 , através de ensaios de compatibilidade química e eficiência de inibição dinâmica.

PALAVRAS-CHAVE: inibidor de incrustação; policarboxilatos; carbonato de cálcio; CaCO_3 .

1. INTRODUÇÃO

A produção do petróleo movimenta a maior parte da economia dos países. Cerca de 1,4 bilhões de dólares ao ano são gastos com operações de prevenção e/ou remediação de alguns danos sofridos em poços produtores.¹ Algumas operações de remediação ocorrem por causa das incrustações inorgânicas formadas nas tubulações, nas bombas, válvulas e outros equipamentos que entram em contato com a água da formação rochosa que é produzida juntamente com o petróleo. A água produzida contém íons termodinamicamente incompatíveis, tais como Ca^{2+} e HCO_3^- , que sob variação de pressão e temperatura formam as chamadas incrustações. Dentre elas, a principal é produzida pelo carbonato de cálcio (CaCO_3).

A inibição química da incrustação provou ser um dos métodos mais eficazes de tratar o problema.² Os inibidores atuam impedindo o processo de nucleação, formação e/ou crescimento dos cristais por mecanismos de quelação dos cátions bivalentes ou adsorção na superfície ativa dos cristais já formados, impedindo o crescimento ordenado do cristal. Diversas classes químicas de materiais podem ser utilizadas nesta aplicação, tais como os policarboxilatos, poliácridatos, fosfonatos, sulfonatos, ácidos correspondentes, entre outros.³ Para tanto, estudos são realizados para selecionar inibidores e dosagens adequadas, aliados à questão do custo/benefício das operações.

Sendo assim, este trabalho teve por objetivo a avaliação de um inibidor de incrustação comercial constituído de mistura de policarboxilatos e organofosfonatos. O estudo foi realizado através de (i) teste de compatibilidade química do inibidor com água produzida sintética (ii) teste de eficiência de inibição dinâmica, em que se analisa o potencial do inibidor em condições de campo, em termos de pressão, temperatura e fluxo dos fluidos, determinando a mínima concentração efetiva.

2. METODOLOGIA

Como inibidor de incrustação, foi utilizado um produto comercial gentilmente doado pela Petrobras, constituído de mistura de policarboxilatos (fosfinopoli(ácido carboxílico)) e organofosfonatos (dietileno-triamino-pentametileno-ácido fosfônico), conforme consta na ficha técnica do produto. Para a composição de água produzida sintética (APS), foram preparadas duas salmouras distintas, uma denominada catiônica (AC) e a outra denominada aniônica (AA), conforme tabela 1. Os sais foram dissolvidos em água milliQ e as soluções foram mantidas em agitação durante 24 horas para completa homogeneização. O pH foi ajustado para 7,8 a 25°C. As salmouras foram filtradas à vácuo, através de membrana Millipore de acetato de celulose de tamanho de poro 0,45 μm .

O ensaio de compatibilidade química foi realizado segundo o procedimento da norma NACE TM0197.⁵ Foram adicionados 50 mL de AC e 50 mL de AA, separadamente, em frascos Schott de 100 mL. O inibidor foi

adicionado na AA, nas concentrações de 10, 25, 50, 75, 100, 200, 500, 1000, 5000 e 10000 mg/L. Em seguida, os frascos foram pré-aquecidos por 1 hora a 90°C. Após esse tempo, as amostras de AC e AA foram misturadas e fotografadas. Os frascos retornaram à estufa e, após 1, 2 e 24 horas da mistura, novas fotografias foram realizadas para observação de turvação ou formação de precipitados. Índícios de separação de fases sugerem incompatibilidade química do inibidor com os cátions bivalentes presentes ou ineficiência com formação de cristais de CaCO₃.

Tabela 1: Composição da água produzida sintética

Constituintes (mg/L)	Sódio (Na ⁺)	Potássio (K ⁺)	Magnésio (Mg ²⁺)	Cálcio (Ca ²⁺)	Bário (Ba ²⁺)	Estrôncio (Sr ²⁺)	Cloreto (Cl)	Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Bicarbonato (HCO ₃)
Água catiônica (AC)	1411	122	156	554	6	18	2575	0	0
Água aniônica (AA)	1411	0	0	0	0	0	2575	322	1060

O ensaio de eficiência de inibição dinâmica foi realizado de acordo com a norma NACE 31105,⁵ por meio do equipamento Dynamic 4000TM Scale, da Scaled Solutions Ltda. O teste foi realizado através do acompanhamento da variação do diferencial de pressão durante a passagem dos fluidos em um capilar metálico de 1 metro de comprimento e 0,5 mm de diâmetro. O aumento do diferencial de pressão observado ocorre com o início da formação e adesão dos cristais de carbonato de cálcio (CaCO₃) no interior do capilar. Por um sistema de bombeio contínuo, as soluções são injetadas até a completa obstrução do capilar ou tempo final de ensaio.⁴ De acordo com a norma, o inibidor é considerado eficiente se a amostra, com a dosagem avaliada, não atingir o diferencial de pressão de 1 psi em um tempo igual a três vezes o tempo do branco (ensaio sem inibidor). A vazão de teste foi de 10 mL/min, a pressão de 465 psi e a temperatura de 90°C.

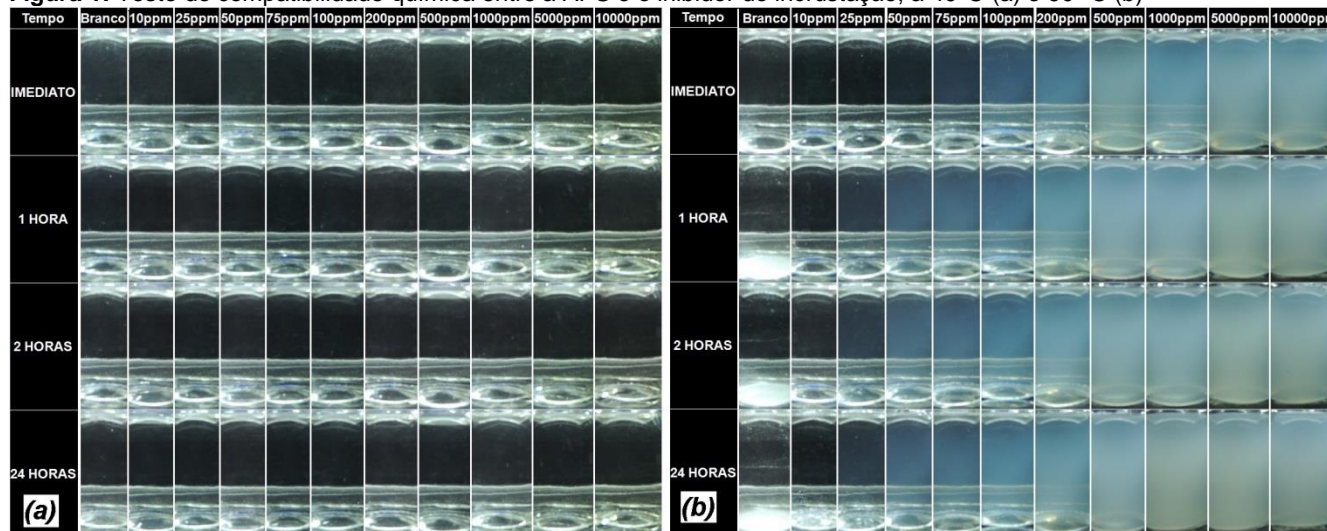
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 (a) e (b) apresentam os resultados do teste de compatibilidade química entre o inibidor e a água sintética, na temperatura de 40°C e 90°C, respectivamente. A compatibilidade do inibidor foi avaliada principalmente no que diz respeito ao comportamento do princípio ativo na presença de íons Ca²⁺.

Na Figura 1 (a), não foi observada a formação de precipitados ou turbidez, indicando compatibilidade entre o inibidor e o Ca²⁺, em toda faixa de concentração, até 24 horas de ensaio, a 40 °C.

Já na Figura 1 (b), foi possível observar o início da turvação a partir de 25 mg/L até acentuada turbidez em 10000 mg/L a 90°C, sugerindo incompatibilidade química, provavelmente pela blindagem das cargas dos grupos carboxilato e fosfonato pelos Ca²⁺, e posterior precipitação dos materiais no meio. Também foi possível observar a formação de cristais de CaCO₃ na amostra do branco, após 1 hora de ensaio. Na solução com concentração de 10 mg/L de inibidor, os cristais de CaCO₃ só foram observados no fundo do frasco após 24 horas de ensaio, a 90°C. A ausência de cristais de CaCO₃ indica que o inibidor impediu a formação dos núcleos.

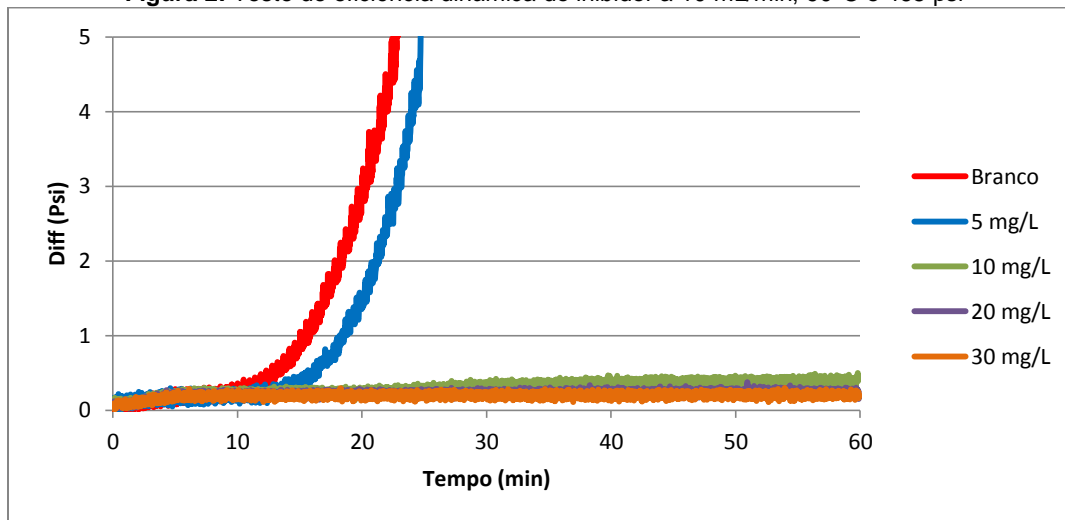
Figura 1: Teste de compatibilidade química entre a APS e o inibidor de incrustação, a 40°C (a) e 90 °C (b)



O resultado do teste de eficiência de inibição dinâmica está apresentado na Figura 2. A eficiência de inibição foi avaliada principalmente quanto ao incremento no diferencial de pressão em função do tempo.

Analisando a Figura 2, observou-se que na APS sem inibidor (branco) o diferencial de pressão ultrapassou 1psi após 15 minutos de ensaio, indicando o início da cristalização, aderência e crescimento do CaCO_3 e da conseqüente redução do diâmetro do capilar. E em 23 minutos, o diferencial de pressão ultrapassou 5 psi indicando a total obstrução do capilar, finalizando o ensaio. O comportamento da solução com concentração de 5 mg/L de inibidor foi semelhante ao branco, retardando o tempo de obstrução do capilar apenas por 2 minutos. Aumentando a concentração para 10 e 20 mg/L, claramente verificou-se mudança de comportamento, onde o diferencial de pressão não passou de 1 psi até 60 minutos. Isso ocorreu devido à ação inibitória conjunta da mistura do policarboxilato com o organofosfonato. Os grupos carboxilato do polímero tanto podem adsorver em cristais já formados, deformando-os e impedindo o crescimento organizado do cristal, quanto podem complexar cátions multivalentes livres no sistema. De modo semelhante, os organofosfonatos podem sequestrar os íons metálicos multivalentes presentes, como o Ca^{2+} , impedindo que ocorra a interação com o íon HCO_3^- e a formação do CaCO_3 . Além disso, a proporção de quelação é de uma molécula de organofosfonato para cada íon metálico, sendo assim, a concentração de 10 mg/L foi suficiente para inibir. E, apesar de concentrações acima de 25 mg/L terem sido incompatíveis no sistema estático observado no ensaio de compatibilidade química a 90°C , a concentração de 30 mg/L apresentou eficiência no ensaio dinâmico. Ou seja, qualquer precipitado formado foi levado pelo fluxo dos fluidos não contribuindo para o incremento de pressão, o que corrobora a importância do uso em conjunto dessas duas classes químicas em estudo. Portanto, a concentração de 10 mg/L pode ser indicada como a mínima concentração inibitória para esta aplicação.

Figura 2: Teste de eficiência dinâmica do inibidor a 10 mL/min, 90°C e 465 psi



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O inibidor avaliado foi compatível em todas as concentrações testadas a 40°C , podendo ser utilizado em aplicações de superfície. Em 90°C , temperatura de sub-superfície em alguns poços, foi observada compatibilidade química no sistema de 10 mg/L do inibidor. A mínima concentração efetiva foi estimada em 10 mg/L, em condições dinâmicas de 10 mL/min, 90°C e 465 psi.

5. REFERÊNCIAS

1. FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. *Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment*. Richardson, Texas: 2008.
2. VIDAL, L. A. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal Fluminense, 2015.
3. ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
4. PETROBRAS. Curso de Incrustação - Teste laboratorial para seleção de inibidores. CENPES, UFRN, 2012.
5. NACE 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), 2007.