



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

USO COMBINADO DE ENSAIOS EM LEITO FIXO E BATELADA PARA DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE RETENÇÃO DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO EM ROCHA ARENÍTICA

C. B. VELOSO¹; I. S. DE FREITAS¹; L. H. L. ALBUQUERQUE¹; S. M. P. DE LUCENA¹; F. M. T. DE LUNA¹ e C. L. CAVALCANTE Jr.¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA)
E-mail para contato: carolina@gpsa.ufc.br

RESUMO – *Injeção de anti-incrustantes em reservatórios de petróleo é utilizada para inibir a germinação de cristais salinos, formados durante a injeção de água do mar. A forma como o inibidor interage com a rocha reflete na eficiência do tratamento. Assim, para avaliar essa interação, foram propostos realização de testes em coluna de leito fixo e batelada utilizando minerais presentes em formações areníticas e o ácido trimetilfosfônico (ATMP) como inibidor. Utilizou-se o mineral quartzo para realização dos ensaios em coluna, nos quais se avaliou a influência da concentração de Ca^{2+} na salmoura. Nos ensaios em batelada, quartzo e mica foram estudados. Os testes foram realizados em meio salino, com concentrações de ATMP variando entre 0,01 e 10,0 mmol/L, na temperatura de 70°C e pH 7. Observou-se que a concentração de Ca^{2+} apresentou grande impacto na retenção do ATMP no quartzo, um excesso de 2000 mg/L Ca^{2+} aumentou o tempo de dessorção em mais de 15 volumes porosos (VP). Nessa condição, também foi observado um incremento na quantidade retida de 6% após o shut in, sugerindo a ocorrência do fenômeno de precipitação por meio de complexação. Ensaios em batelada com quartzo e mica biotita foram realizados para verificar a possibilidade de se prever a curva de sorção de uma mistura de minérios a partir de suas curvas de sorção individuais.*

1. INTRODUÇÃO

Inibidores de incrustação são injetados em poços produtores de petróleo com o intuito de prevenir a precipitação de sais insolúveis, durante processos de estimulação (Rabaioli e Lockhart, 1996; Andrei e Gagliardi, 2004; Baraka-Lokmane e Sorbie, 2010; Kumar *et al.*, 2010).

Esses sais insolúveis (incrustações), que ao se depositarem, provocam obstrução dos poros da rocha reservatório, redução na produtividade, danos em válvulas e bombas, às vezes, desativação da estrutura produtora (Martinod *et al.*, 2008; BinMerhdah *et al.*, 2010; Vazquez *et al.*, 2012).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



A tecnologia mais aplicada para prevenção de formação de incrustação é o *squeeze*, que em laboratório é estudada por testes *coreflood* (Ochi e Vernoux, 1998). Por esse teste, avalia-se o dano à formação causado pela injeção de inibidor de incrustação no reservatório. Entretanto, essa técnica restringe a percepção do mecanismo de retenção do inibidor na rocha. Logo, incrementar o rendimento do tratamento *squeeze* se torna limitado. É sabido que o inibidor de incrustação pode ser adsorvido ou precipitado na superfície da rocha (Rabaioli e Lockhart, 1996; Andrei e Gagliardi, 2004). Entretanto, a distinção entre os mecanismos adsorção e precipitação não é clara.

Assim, a proposta desse trabalho é aplicar metodologias de sorção em leito fixo e batelada para avaliar os mecanismos de retenção de um inibidor de incrustação em quartzo, simulando as condições do tratamento *squeeze* em um reservatório arenítico. Ensaios em batelada foram realizados para apoiar os testes dinâmicos. Nesses ensaios em batelada, a rocha mica biotita foi utilizada, além do quartzo, com o intuito de avaliar a influência de outros minerais constituintes de um reservatório arenítico típico, possibilitando a predição de uma curva de sorção do reservatório partindo do comportamento individual de seus minérios. Além disso, concentração do anti-incrustante, pH e salinidade da solução foram avaliados.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

As rochas estudadas foram o quartzo e a mica biotita, que são constituintes de um reservatório arenítico típico. Essas foram fragmentas e peneiradas. O inibidor utilizado para preparo das soluções foi o ácido trimetilfosfônico (ATMP).

Para formulação das soluções que compunham o meio salino dos experimentos, foram utilizados cloretos de sódio, cálcio, magnésio, estrôncio, bário e potássio. O pH das soluções foi ajustado com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Para análise das amostras após os ensaios, utilizou-se gás Argônio 5.0 (pureza > 99%), adquirido da White Martins Praxair Inc. (Brasil) e solução padrão de fósforo em meio aquoso de 1000 mg/L da SpecSol.

2.2. Métodos

Método analítico: A técnica de Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi utilizada para determinar a concentração do ATMP. Visto que a molécula do inibidor contém fósforo na sua estrutura, esse foi o componente analisado no ICP-OES. O comprimento de onda utilizado para determinar fósforo foi 213,618 nm, com potência do plasma de 1150W, vazão do gás nebulizador de 2,45 L/min e a do gás auxiliar de 0,5 L/min.

Ensaio dinâmico: Foram realizados por meio de experimentos em leito fixo, cujo aparato experimental consta de uma coluna de aço com volume de 2,47 cm³, acoplada a um sistema de bombeamento e a um forno, para manter a temperatura controlada.

A coluna foi empacotada com quartzo com diâmetro médio de 400 μ m. A porosidade do leito (ϵ) foi calculada pela Equação 1, que correlaciona a massa da rocha empacotada (M_L), o volume do leito (V_L) e a densidade aparente do material (ρ_a). Nesse trabalho, a densidade aparente utilizada para cálculo da porosidade do leito foi 2,65 g/cm³, como utilizado por Baraka-Lokmane *et al.* (2009).

$$\epsilon = \left[1 - \left(\frac{M_L}{V_L \times \rho_a} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

Em todos os testes dinâmicos, a coluna foi previamente estabilizada com a salmoura S1, preparada seguindo a metodologia de Ibrahim (2011). As soluções do ATMP utilizadas nos ensaios em coluna foram preparadas na mesma salmoura da estabilização e bombeadas para a coluna. Os sais e suas concentrações utilizados para preparar a salmoura estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração dos íons na salmoura S1.

Íon	Concentração (mg/L)	Íon	Concentração (mg/L)
Sódio (Na ⁺)	31275	Bário (Ba ²⁺)	269
Potássio (K ⁺)	654	Estrôncio (Sr ²⁺)	771
Cálcio (Ca ²⁺)	2000	Cloreto (Cl ⁻)	5000
Magnésio (Mg ²⁺)	739		

Os testes dinâmicos foram realizados de acordo com a metodologia de Ibrahim (2011), que depois da adsorção, realiza-se o *shut in* por 42h, período esse em que se interrompe o fluxo para promover maior tempo de interação do inibidor com a rocha. Depois do *shut in*, a dessorção é realizada com a mesma salmoura utilizada na estabilização do leito. Essa metodologia simula o procedimento do tratamento *squeeze* em poços *offshore* como citado por Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

Com os testes em leito fixo avaliou-se a influência do *shut in* na retenção do inibidor. Além disso, a concentração de íons Ca²⁺ também foi avaliada, devido ao fato do inibidor formar complexos com cálcio, formando precipitado (Andrei e Gagliardi, 2004). Dessa forma, foram adicionados 2000 mg/L de Ca²⁺ na salmoura S1. Na Tabela 2 são mostradas as condições dos experimentos.

Tabela 2 – Condições dos experimentos dinâmicos.

Teste	Vazão (mL/min)	Concentração do ATMP (ppm)	Salmoura
A	0,35	500	S1
B	0,1	500	S1
C	0,1	2000	S1
D	0,1	4000	S1
E	0,1	500	S1 + 2000 mg/L Ca ²⁺

A capacidade de retenção (q^*) do ATMP foi calculada através do balanço de massa na coluna usando a Equação 2, na qual Q é a vazão (mL/min), C_0 é a concentração inicial de inibidor (mg/L) e C é a concentração do inibidor na fase líquida na saída da coluna (mg/L).

$$q^* = \frac{C_0}{M_L} \left[Q \int_0^1 \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt - V_L \cdot \varepsilon \right] \quad (2)$$

Visto que um reservatório arenítico contém outros minerais em sua matriz, predizer seu comportamento de retenção partindo do perfil individual de seus constituintes auxiliaria na determinação das melhores condições de aplicação de inibidores de incrustação nos tratamentos *squeeze*. Para tal desenvolvimento, foram realizados ensaios em batelada como descrito a seguir.

Ensaio em batelada: Gdansky e Funkhouser (2005) afirmaram que é possível predizer uma curva de retenção para uma mistura mineralógica, partindo das curvas monocomponentes de cada constituinte. Dessa forma, foram realizados ensaios em batelada com as rochas quartzo, mica biotita e a mistura de 50% m/m desses componentes, para avaliar a sorção do ATMP em um reservatório arenítico com composição mista.

Esses testes foram realizados em um banho termostático com agitação. As soluções do inibidor ATMP foram preparadas em solução salina de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 1 mol/L. As concentrações do ATMP trabalhadas variaram de 0,01 a 10,0 mmol/L. O pH das soluções foi ajustado em 7, com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio antes de entrar em contato com a rocha. Todos os ensaios foram realizados a 70°C.

As rochas utilizadas nesses ensaios (quartzo e mica biotita), com diâmetro médio de 225µm, permaneceram em contato com o ATMP durante 48h. Após o período de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas e analisadas. A relação sólido/líquido utilizada foi baseada em estudos de Kan *et al.*

(2005), que realizaram testes com ATMP em calcita. A relação usada foi de 0,24g de rocha para 12 mL de solução de ATMP.

A quantidade retida q (mg/g) foi determinada pela Equação 3, na qual C_0 (mg/L) é a concentração de inibidor inicial e C_{eq} (mg/L) a concentração do ATMP em equilíbrio com o retido na fase sólida, V_{sol} (L) o volume da solução utilizada no ensaio e m_R (g) a massa de sólido.

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V_{sol}}{m_R} \quad (3)$$

3. RESULTADOS

3.1. Experimentos em coluna

Na Tabela 3, consta a porosidade de cada leito utilizado, a capacidade de retenção depois da etapa da adsorção e a capacidade de retenção após o *shut in*. Todos os valores estão normalizados pela quantidade de solução ATMP injetada.

Tabela 3 – Porosidade do leito e capacidade retida do ATMP nos testes em coluna.

Teste	ϵ (%)	q^* (%)	q^* depois do <i>shut in</i> (%)
A	46,3	7,79	9,13
B	45,9	12,26	15,23
C	44,0	11,22	-
D	46,9	12,58	-
E	44,3	10,91	16,68

A capacidade de retenção do ATMP obtida foi muito baixa, provavelmente, porque a rocha utilizada nos ensaios possui baixa área superficial. Assim, o sistema possui baixa capacidade em reter grandes quantidades de ATMP por adsorção. Quando a concentração da solução do ATMP injetada foi variada, a quantidade retida pouco variou (aproximadamente 12%), confirmando a baixa capacidade de retenção do sistema.

Em todos os testes nos quais o *shut in* foi realizado, observou-se que a capacidade de retenção aumentou. Esse incremento pode ser consequência da precipitação das moléculas de ATMP na

superfície da rocha, provavelmente por formar complexo com Ca^{2+} , como anunciando por Andrei e Gagliardi (2004).

A menor quantidade retida de ATMP no sistema foi quando se trabalhou na maior vazão (0,35 mL/min), mesmo após o tempo do *shut in*. Isso é consequência do pouco tempo contato entre a rocha e o inibidor.

A concentração de Ca^{2+} foi avaliada nos testes B e E. Foi observado que depois do *shut in*, o incremento na capacidade de retenção foi maior quando a concentração de Ca^{2+} na salmoura era de 4000 mg/L, devido ao fato de haver mais probabilidade para formação do complexo ATMP-Ca.

Além disso, observou-se, como mostra a Figura 1, que com 5 volumes porosos (VP) injetados de salmoura na dessorção, a concentração de ATMP no teste E era de 13%, contrastando com 6% do teste B. Esse fato mostra que o inibidor demora mais tempo para deixar a coluna, aumentando o rendimento do tratamento.

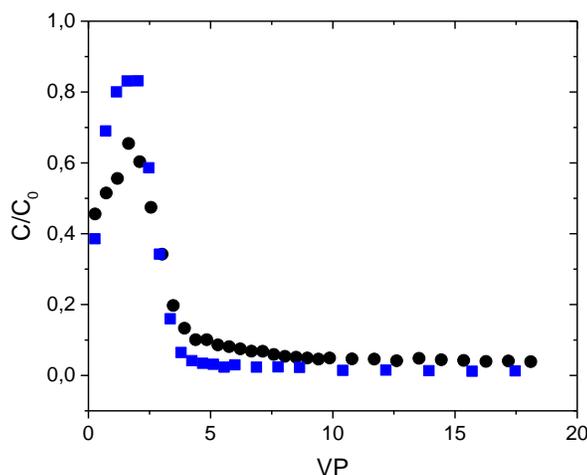


Figura 1 – Curvas de dessorção do ATMP no Quartzo a 70°C, pH 4, 500ppm com salmoura (■) S1 e (●) S1 + 2000 mg/L de Ca^{2+} .

3.2. Experimentos em batelada

Primeiramente, ensaios de sorção com os componentes individualmente foram realizados e obteve-se as curvas ilustradas na Figura 2(a). Nos ensaios em coluna, conclui-se que a sorção no quartzo só é incrementada quando há íons cálcio na solução, que promovem a complexação com inibidor. Nos testes em batelada, não se inseriu íons cálcio na solução, logo o resultado da curva de retenção do quartzo (baixa retenção) foi condizente com o esperado. Entretanto, observou-se que a capacidade de retenção do ATMP na mica biotita foi bem superior ao encontrado no quartzo.

Isso pode ser justificado pelo fato do cristal da mica biotita ser formado por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica. Na camada tetraédrica ocorre substituição de íons silício por alumínio e na camada octaédrica encontra-se considerável substituição por magnésio e ferro. O desbalanceamento de cargas é neutralizado por cátions de K^+ posicionados entre as lamelas dando uma fórmula média de

$K_2(Mg_3Fe_3)_6[Al_2Si_6O_{20}](OH)_4$ (Timon *et al.*, 2013). A temperatura dos ensaios propiciou dissolução dos íons Mg^{2+} e Fe^{3+} para a solução. A liberação destas espécies foi suficiente para formação do complexo ATMP-cátion, que por sua vez precipitam, aumentando a sorção. Essa migração para a solução foi detectada com análise das soluções após o tempo de equilíbrio. Detecto-se que concentração em média de íons magnésio na solução era de 6,5 mg/L e 0,70 mg/L para o ferro, mesmo após a precipitação do complexo. Assim, conclui-se que na mica biotita há o fenômeno da precipitação.

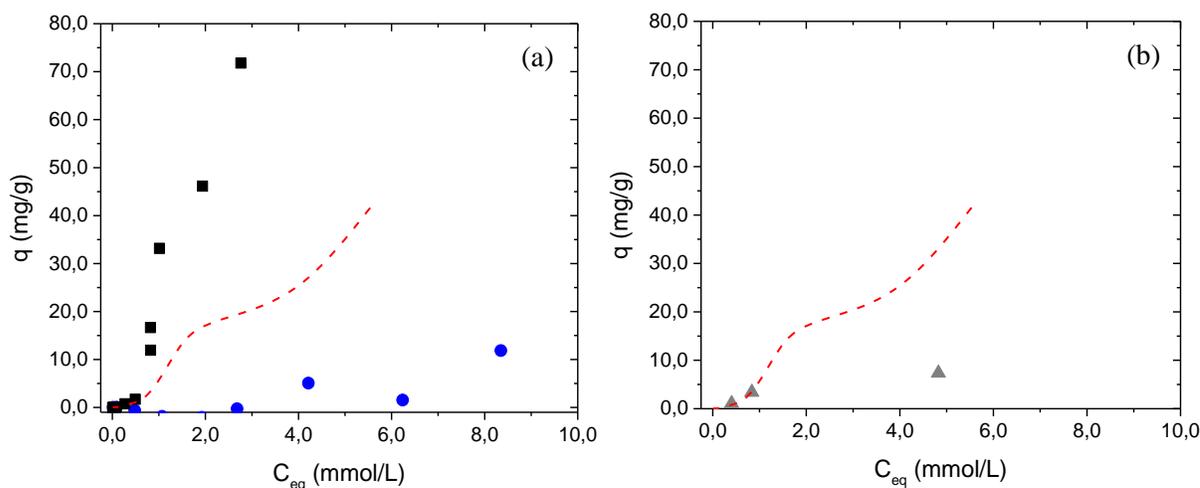


Figura 2 – Curvas de retenção do ATMP a 70°C e pH 7 para (a) ensaio monocomponente (●) Quartzo e (■) Mica e para (b) a mistura de (▲) 50% m/m Quartzo/Mica Biotita. (---) Previsão da curva da mistura Quartzo/Mica Biotita pressuposta por Gdansky e Funkhouser (2005).

Como na formação real é encontrado um mistura de minérios, foi testado se é possível prever a curva de sorção da mistura a partir das curvas individuais como propõe Gdansky e Funkhouser (2005). Ao se realizar ensaio em batelada com a mistura 50% m/m de quartzo e mica biotita, observou-se que a quantidade retida foi inferior à previsão baseada nos valores obtidos nos ensaios monocomponentes, como ilustrado na Figura 2(b). A proposta de Gdansky e Funkhouser (2005) não foi válida para esse estudo, provavelmente porque há fenômenos distintos (precipitação e adsorção) que envolvem a retenção do ATMP no sistema.

4. CONCLUSÃO

Ao avaliar a capacidade de retenção do ácido trimetilfosfônico no quartzo por meio de ensaios dinâmicos, observou-se que ele apresentou baixa capacidade de retenção, limitada pela baixa área superficial. Os íons Ca^{2+} presentes na salmoura promoveram maior retenção do inibidor ATMP no sistema, por meio da precipitação do complexo ATMP-Ca formado. Dessa forma, a eficiência do tratamento de inibição de incrustação aumenta, porque o inibidor fica mais tempo retido no sistema em contato com a rocha, evitando, assim, a formação de incrustação.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Os ensaios em batelada confirmaram a baixa capacidade de retenção do ATMP no quartzo, quando comparado à mica. Essa última, por conter cátions divalentes em sua estrutura susceptível a lixiviação, foi capaz de formar complexos, que precipitaram, aumentando, assim, a capacidade de retenção.

Aparentemente a predição de curva de sorção de uma mistura partindo das curvas de seus componentes só é possível se não houver contribuição da precipitação para fixação no inibidor na superfície da rocha.

5. REFERÊNCIAS

ANDREI, M.; GAGLIARDI, F. Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 43, p. 35-55, 2004.

BARAKA-LOKMANE, S.; MAIN, I. G.; NGWENYA, B. T.; ELPHICK, S. C. Application of complementary methods for more robust characterization of sandstone cores. *Mar. Petrol. Geol.*, v. 26, p. 39-56, 2009.

BARAKA-LOKMANE, S.; SORBIE, K.S. Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate – carbonate interaction. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 70, p. 10-27, 2010.

BINMERDHAH, A. B.; YASSIN, A. A.; MUHEREI, M. A. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 70, p. 79-88, 2010.

GDANSKY, R.; FUNKHOUSER, G.P. Mineralogy Driven Scale Inhibitor Squeeze Designs. Paper SPE 94510, 2005.

IBRAHIM, J. M. B. M. Establishing Scale Inhibitor Retention Mechanisms in Pure Adsorption and Coupled Adsorption/Precipitation Treatments. Edinburgh: Heriot-Watt University, 2011.

KAN, A.T., FU, G.; TOMSON, M.B. Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 281, p. 275-284, 2005

KUMAR, T.; VISHWANATHAM, S.; KUNDU, S. S. A laboratory study on pteroyl-L-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 71, p. 1-7, 2010.

MARTINOD, A.; EUVRARD, M.; FOISSY, A.; NEVILLE, A. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors. *Desalination*, v. 220, p. 345-352, 2008.

OCHI, J; VERNOUX, J-F. Permeability decrease in sandstone reservoirs by fluid injection. Hydrodynamic and chemical effects. *J. Hydrol.*, v. 208, p. 237-248, 1998.

RABAIOLI, M. R.; LOCKHART, T. P. Solubility and phase behavior of polyacrylate scale inhibitors. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 15, p. 115-126, 1996.

TIMÓN, V.; PRAVEEN, C.S.; ESCAMILLA-ROA, E; VALANT, M. *J. Mol. Graph. Model*, v. 44, p. 129-135, 2013.

VAZQUEZ, O.; MACKAY, E.; SORBIE, K. A two-phase near-wellbore simulator to model non-aqueous scale inhibitor squeeze treatments. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 82-83, p. 90-99, 2012.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

