

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO ÁCIDO AMINOTRISMETILENOFOSFÔNICO COMO INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO

Arthur Reys Carvalho de Oliveira (1); Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (2)

(1) Universidade Federal do Ceará, arthurreys@hotmail.com

(2) Universidade Federal do Ceará, smlucena@uol.com.br

Resumo: A aplicação de inibidores é a técnica mais difundida para reduzir os danos envolvendo a formação de incrustação durante a extração de petróleo. Devido às complexas interações entre a solução salina e os inibidores, métodos empíricos são utilizados na sua seleção. Os mais usados na indústria do petróleo são: o estático, padronizado na Norma TM0374- 2007 da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão ou NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), e um dinâmico, conhecido por teste do bloqueio do tubo ou TBT (*tube blocking test*). O NACE não correlaciona com o desempenho real obtido em campo, enquanto o TBT possibilita reproduzir condições de operação mais próximas. Neste estudo, os dois métodos são testados para um anti-incrustante à base de ácidos fosfônicos, o ácido aminotrismetilenofosfônico (conhecido como tris), na determinação da concentração mínima de inibidor (CMI). Avaliamos a capacidade de discriminar o inibidor. Concluímos que os métodos estudados apresentaram resultados semelhantes quanto ao valor da eficiência de inibição do anti-incrustante em estudo, apontando um bom potencial no processo de evitar a formação de incrustações. Dessa forma, o método estático NACE indicou uma concentração mínima de inibidor entre 2 e 3 ppm. No método dinâmico TBT, o valor da concentração mínima de inibidor foi entre 3 e 5 ppm.

Palavras-chave: Inibidores, incrustação, eficiência de inibição.

1. Introdução

O processo de extração do petróleo no segmento *offshore* vem trazendo prejuízos e danos ao meio ambiente, assim como benefícios para a sociedade (REIS et al., 2011). Tais problemas, denominado incrustações, consistem em subprodutos indesejáveis formados a partir da precipitação de sais encontrados nas águas de formação ou de injeção. Essa incrustação ocasiona o aumento das perdas de carga ao longo da linha de extração do óleo e a diminuição da vazão do óleo produzido no poço (ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

Há diversas técnicas e testes na literatura utilizados no processo de controle e predição das incrustações no sistema petrolífero. Dos testes mais utilizados na indústria do petróleo, dois são mais usados: o teste da Norma TM0374-2007 da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão ou NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) e o teste do bloqueio do tubo capilar ou *tube blocking test* (TBT), sendo o primeiro estático e o último dinâmico. Como um único método não é suficiente

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

para avaliar a gama de mecanismo que ocorre durante a ação do anti-incrustante, recomenda-se avaliar o inibidor sob diversas condições.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do inibidor fosfonatado, o ácido aminotrismetilenofosfônico (abreviado para tris), determinando-se a concentração mínima de inibidor (CMI) por meio de dois métodos, comparando-se o desempenho do anti-incrustante no teste estático (NACE) com o dinâmico (TBT).

2. Metodologia

2.1. Teste Estático de Eficiência a partir do Teste NACE

Avaliou-se a eficiência de inibição conforme a norma NACE TM0374-2007 para o teste de precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3). Para estes ensaios, foram preparadas águas sintéticas (produzida e de injeção) e foi possível estimar a concentração mínima de inibidor (CMI) do anti-incrustante. Os fatores considerados neste teste foram: as composições salinas das águas de mistura e a temperatura constante de 71°C .

Para a realização deste ensaio, foram preparadas duas águas de mistura com base na Norma NACE TM0374: uma denominada água produzida ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaCl) e, outra, água de injeção (NaHCO_3 e NaCl). As composições das águas sintéticas são mostradas a seguir.

Tabela 1. Água produzida

Íons	g/L
Na^+	12,982
Ca^{2+}	3,306
Mg^{2+}	0,939

Tabela 2. Água de injeção

Íons	g/L
Na^+	12,982
HCO_3^-	5,346

Fonte: Norma NACE, 2007

Logo após, os sais de cada água preparada foram dissolvidos na ordem mostrada anteriormente em dois béqueres de 1 litro (separadamente) e agitadas com auxílio de um agitador mecânico por 24 horas. Em seguida, as soluções foram filtradas em membrana de acetato de celulose e saturadas com gás CO_2 a uma taxa de, aproximadamente, 82 mL/min durante 1 hora e 32 minutos, para cada litro de solução.

Paralelamente, foram preparadas duas soluções do inibidor de incrustação ácido aminotrismetilenofosfônico (tris): 1% e 0,1% (m/m).

Os brancos, antes do ensaio, foram obtidos a partir da solução contendo o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (água produzida). O valor de Ca^{2+} livre obtido na análise elementar foi dividido por 2 para fins de cálculo da eficiência. Além disto, foram separados 5 frascos de 125 mL e em cada um foram adicionados os volumes de inibidor de incrustação, de tal modo a se obter valores de 1 a 20 mg/L em 100 mL de mistura (50 mL de cada solução). Também foi separado 1 frasco para receber as águas de mistura (50 mL de cada solução), mas sem adição de inibidor, para servirem como brancos após o ensaio.

Logo após, todos os 6 frascos com as misturas e adição de inibidor foram tampados imediatamente e colocados em um banho termostático com controle de agitação (QUIMIS, modelo Q226M2), imersos 75% do seu comprimento numa temperatura controlada a $71^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

Após as 24 horas, os frascos foram esfriados até 25°C por um tempo não superior a 2 horas (sem qualquer agitação) e, em seguida, foram abertos e retiradas alíquotas de 1 mL de cada solução, evitando a transferência dos cristais de carbonato de cálcio, preservadas com HCl ($\text{pH} < 2$), diluídas e enviadas para a análise em um ICP-OES de Ca^{2+} livre nas soluções.

Estes ensaios foram realizados novamente, no qual a diferença no cálculo de eficiência entre os dois ensaios (para cada inibidor) não poderia ultrapassar 5% para que o resultado pudesse ser considerado válido e eficaz.

Por fim, para a determinação da eficiência do inibidor, foi empregada a Equação 1 abaixo.

$$\text{Inibição}(\%) = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} * 100 \quad (1)$$

em que C_a (mg/L) representa a concentração de Ca^{2+} da mistura após a precipitação; C_b (mg/L) é a concentração de Ca^{2+} no branco após precipitação; C_c (mg/L), a concentração de Ca^{2+} no branco antes da precipitação.

2.2. Teste Dinâmico de Eficiência a partir do Método TBT

A técnica experimental fundamental para estudo de inibição em altas temperaturas será baseada numa adaptação do método de precipitação dinâmica capilar. O teste dinâmico do bloqueio do tubo ou *tube blocking test* (TBT), realizado no Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação da Universidade Tiradentes (UNIT), localizada em Aracaju-SE, é usado para avaliar a eficácia de inibidores químicos

para evitar a formação e deposição de incrustações, como o carbonato de cálcio (CaCO_3).

O objetivo deste método é a determinação da concentração mínima de inibidor (CMI) necessária para impedir a formação de incrustação e a realização de testes comparativos com uso de diferentes inibidores nas mesmas condições. Neste estudo, o inibidor de incrustação utilizado para avaliação também será o ácido aminotrismetilenofosfônico (tris).

Neste método, a pressão diferencial, através de um tubo de aço fino, é monitorizada como uma função do tempo e ajustada a fim de reproduzir condições reais de campo, enquanto que os dois componentes da salmoura são injetados na entrada do tubo. Ele consiste, inicialmente, em injetar duas salmouras incompatíveis por meio de tubulações separadas até um ponto de mistura. Antes de ocorrer à mistura, as soluções de ânion e cátion são aquecidas no forno até a temperatura desejada. Caso as condições sejam favoráveis, ocorre à precipitação e há a deposição de sólido em algum ponto da bobina. O diferencial da pressão indica que ocorreu incrustação na parede do tubo capilar.

A eficiência do inibidor é medida comparando o tempo necessário para bloquear o tubo na presença de inibidor para o tempo necessário para bloquear o tubo sem inibidor, ou seja, o tempo em branco. Após o teste, uma solução ácida e/ou básica é bombeada pelo tubo a fim de realizar a limpeza de toda unidade.

O procedimento experimental é realizado com uma pressão e temperatura controladas no dispositivo capilar, com uma temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 80 bar e o fluxo do fluido é ajustado por meio de duas bombas, sendo uma para a solução 1 e outra para a 2 (KELLAND, 2011). As composições das salmouras utilizadas são mostradas logo adiante. A taxa total de injeção é de 10 mL/min . É utilizado um tubo capilar com comprimento de 1 m e um diâmetro de 0,25 mm.

O tempo de precipitação é determinado, inicialmente, para a mistura de água sem inibidor (ensaio em branco) e, em seguida, quantidades crescentes do inibidor (1, 3 e 5 mg/L) são adicionadas a salmoura 2. A velocidade de injeção é mantida até que ocorra um aumento considerável de pressão no tubo. Após cada corrida, o tubo é limpo com solução de HCl 2 M durante um período total de limpeza de, aproximadamente, 40 minutos.

As composições das salmouras utilizadas no ensaio experimental foram preparadas com base no artigo de Kelland e são mostradas a seguir.

Tabela 3. Salmoura 1

Íons	g/L
Na ⁺	49,594
Mg ²⁺	4,432
Ca ²⁺	7,484
K ⁺	2,078
Sr ²⁺	0,882
Ba ²⁺	1,014

Tabela 4. Salmoura 2

Íons	g/L
Na ⁺	49,594
HCO ₃ ⁻	2,752

Fonte: Kelland, 2011

3. Resultados e Discussão

O resultado da eficiência e desempenho do inibidor tris, numa temperatura de 71 °C, segundo o teste NACE, realizado em batelada é mostrado logo abaixo.

Nas tabelas a seguir, C_a (mg/L) representa a concentração de Ca²⁺ da mistura após a precipitação; C_b (mg/L) é a concentração de Ca²⁺ no branco após precipitação; C_c (mg/L), a concentração de Ca²⁺ no branco antes da precipitação. Para os ensaios realizados com a presença do inibidor penta, nas condições citadas, pode-se obter os resultados que são mostrados nas tabelas abaixo.

Tabela 5. Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio sem a presença do inibidor tris

	Ca (ICP) (ppm)	Diluição	Ca (real) (ppm)
Cc	8,96	200	1792,07
Cb	11,14	100	1114,10

Fonte: Autor

As análises de C_b e C_c (água de injeção e água produzida, respectivamente) são fundamentais para obtenção dos resultados finais, já que servirão como base de cálculo para a determinação da eficiência nas diferentes concentrações do inibidor.

Tabela 6. Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de tris

Tris (ppm)	Ca (ICP) (ppm)	Diluição	Ca (real) (ppm)	Eficiência (%)
1	13,11	100	1310,95	29,03
3	14,94	100	1494,20	56,06
5	15,32	100	1532,24	61,67
10	15,33	100	1532,46	61,71
20	16,06	100	1605,89	72,54

Fonte: Autor

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Repetiu-se o procedimento para haver a comprovação destes resultados obtidos inicialmente. Estes resultados são mostrados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio sem a presença do inibidor tris

	Ca (ICP) (ppm)	Diluição	Ca (real) (ppm)
Cc	8,28	200	1655,98
Cb	9,85	100	984,65

Fonte: Autor

Tabela 8. Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio com a presença de diferentes concentrações de tris

Tris (ppm)	Ca (ICP) (ppm)	Diluição	Ca (real) (ppm)	Eficiência (%)
1	11,82	100	1181,90	29,38
3	13,42	100	1341,92	53,22
5	13,67	100	1367,46	57,02
10	14,19	100	1418,94	64,69
20	15,05	100	1504,85	77,49

Fonte: Autor

Com as eficiências obtidas a partir da realização dos dois ensaios, pode-se determinar uma média destes valores. Os resultados das diferenças das eficiências do penta precisam ser inferiores a 5% e são mostrados na Tabela 9, assim como o resultado das médias das eficiências.

Tabela 9. Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio sem a presença do inibidor tris

Tris (ppm)	Média das eficiências do tris (%)	Diferença nas eficiências < 5%
1	29,21	0,35
3	54,64	2,85
5	59,35	4,65
10	63,20	2,98
20	75,01	4,95

Fonte: Autor

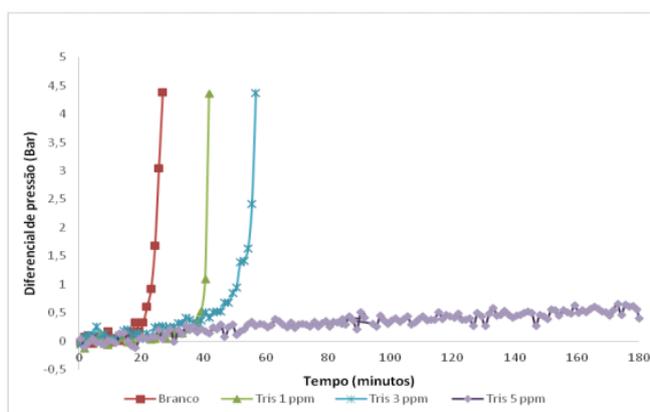
O tris apresentou uma eficiência média de, aproximadamente, 75% numa concentração de 20 mg/L de inibidor, o que nos leva a dizer que o mesmo apresentou um bom desempenho nos ensaios realizados e no processo de evitar a formação de incrustações. O inibidor apresentou um crescimento da eficiência com o aumento de sua concentração, obtendo o valor máximo de eficiência com uma concentração de 20 ppm. Em relação à concentração mínima de inibidor (CMI) para realizar o processo de inibição de incrustações, verificou-se que para o

inibidor tris, o valor está entre 2 e 3 ppm, adotando-se a eficiência acima de 50% como parâmetro para a obtenção da CMI através deste método.

No método TBT foi possível incorporar variáveis mais próximas às condições do reservatório e considerar fatores essenciais no processo de precipitação do carbonato de cálcio, como as variações de pressão e a influência da temperatura. Além destes, a percepção da importância dos parâmetros e ligação entre os mesmos na formação da incrustação foram perceptíveis, como a composição das soluções, comprimento e diâmetro do capilar, por exemplo.

O ensaio TBT foi realizado numa temperatura de 100 °C e 80 bar com um capilar com comprimento de 1 m e 0,25 mm de diâmetro e vazão total de 10 ml/min (Figura 1).

Figura 1. Desempenho do inibidor tris segundo o método TBT



Fonte: Autor

Através da figura 1, pode-se visualizar que, aumentando-se a concentração do inibidor, ocorre o aumento do tempo necessário para obstruir o capilar, o que nos leva a relacionar o desempenho da inibição com a concentração presente de anti-incrustante.

De acordo com Bazin et al. (2005), a concentração mínima de inibidor (CMI) para um dado antiincrustante deve ser avaliada em um tempo de bloqueio correspondente a 5 vezes o tempo de bloqueio do branco. Dessa forma, fato de aumentar a concentração e verificar um aumento da eficiência ou, como neste caso, o aumento do tempo de bloqueio do capilar, se dá pela própria função do anti-incrustante de inibir a formação do cristal de carbonato de cálcio. Com isso, o CMI deste inibidor está entre 3 e 5 ppm.

4. Conclusões

A previsão da concentração mínima de inibidor (CMI) para o anti-incrustante em estudo (ácido aminotrismetilenofosfônico) apresentou

resultados similares utilizando os testes NACE e TBT, mostrando que o mesmo possui um bom potencial no processo de evitar a formação de incrustações. Mesmo apresentando procedimentos bem distintos, os fenômenos de nucleação e crescimento do cristal, centrais na inibição da precipitação, estão sendo adequadamente avaliados pelas duas técnicas.

5. Agradecimentos

A Bolsa de mestrado CAPES pelo incentivo por meio da bolsa de estudos na Universidade Federal do Ceará.

A Universidade Tiradentes e, em especial, ao professor Cláudio Dariva, coordenador do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), do ITP-UNIT em Aracaju-SE.

6. Referências

ANDREI, Maria; GAGLIARDI, Federica. Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, [s.l.], v. 43, n. 1-2, p.3555, 2004.

BAZIN, B.; KOHLER, N.; ZAITOUN, A. Some insights into the Tube Blocking Test Method to evaluate the efficiency of mineral scale inhibitors. *SPE International, Inst. Français du Pétrole*, 2005.

KELLAND, Malcolm A.. Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s.l.], v. 50, n. 9, p.5852-5861, 2011.

NACE STANDARD TM0374-2007. Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oiland Gas Production Systems). Formerly TM0374-2001, n. 21208, Texas , 2007.

REIS, M. I. P., DA SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F. “Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo”. In: *Rev. Virtual de Química*, v. 3, n. 1, pp 2-13, Jan.–Mar. 2011.