

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

COMPORTAMENTO DE TRÊS INIBIDORES COMERCIAIS A BASE DE FOSFONATO NA PREVENÇÃO CARBONATO DE CÁLCIO

AUTORES:

Adriano Max De Camurça Lima, Felipe Abreu De Jesus, Sheila Silva De Oliveira, Diego De Freitas Coelho e Roberto Rodrigues De Souza

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe

COMPORTAMENTO DE TRÊS INIBIDORES COMERCIAIS A BASE DE FOSFONATO NA PREVENÇÃO CARBONATO DE CÁLCIO

Abstract

During industrial processes it is common that some operational problems in machines and equipment involved in the processes get dirty, inorganic deposits are one of the main problems that affect different industrial sectors. Such problems mainly affect the oil sector due to the changes in pressure and temperature that the fluids are exposed to during the production processes. The appearance of these deposits can be delayed by the application of substances that inhibit their formation or continuity. The efficiency of three phosphonate based commercial inorganic scale inhibitors (PLB A, PLB B and PLB C), with variations in temperature that were exposed during the experiments and in the concentration that were applied are described in this work. The ability of these inhibitors to inhibit calcium carbonate (CaCO_3) formation was assessed by quantifying precipitated solids. The study on the efficiency of the three inhibitors was conducted at two different temperatures (70 ° C and 80 ° C) and with the variation of inhibitor concentration (20 ppm, 40 ppm and 60 ppm) over a 24h period. Scanning electron microscopy (SEM) was applied to the crystals from the best performing experiments to investigate the morphological alterations caused by the inhibitor actions and proving the influence of the inhibitors on the crystal surfaces, as well as the structural deformations caused. by such substances during the crystalline formation process. For each inhibitor test an optimal concentration was found, taking into account the influence of temperature variation on the effectiveness to prevent the formation of inorganic deposits. The tests proved that at 70°C the three inhibitors are most effective when applied at a concentration of 60 ppm, presenting a different behavior when applied at temperatures of 80°C. Through the two scenarios presented with temperature variation, the optimal concentration was determined at the end of the experiments. Through the images obtained by SEM, the deformations caused in CaCO_3 crystals were observed, such morphological alterations come from the interference of the inhibitors in the crystal formation, in which each inhibitor altered the morphology of the crystals in different ways. It was possible to analyze and prove the effectiveness of the three commercial inhibitors addressed in this study, in preventing the formation of inorganic deposits.

Introdução

Com o aumento da produtividade industrial impulsionada pelas necessidades de mercados consumidores, é comum que durante os processos produtivos surjam diversos problemas operacionais que afetam de forma direta, ou indireta, a produtividade e a eficiência de plantas industriais, máquinas e equipamentos. Uma das principais problemáticas é a formação de depósitos inorgânicos durante tais processos, a presença dessa incrustação em um meio pode provocar uma série de problemas nos mais diversos setores industriais, principalmente em equipamentos que estão diretamente expostos ao fluxo de fluidos contendo altas quantidades de sais dissolvidos.

A incrustação em trocadores de calor é considerada um problema grave porque têm como principais consequências a criação de uma barreira adicional à transmissão de calor, o aumento da queda de pressão e o fato de promover a corrosão do material do tubo e estruturas. Esses efeitos podem diminuir rapidamente a eficiência da transferência de calor e reduzir a vida útil de operações. Portanto, a incrustação tem sido considerada uma séria restrição no projeto e operação de equipamentos de transferência de calor (ZHAO e CHEN, 2013). Os problemas relacionados a presença de incrustação em estruturas, também afetam a indústria de petróleo e gás. A formação de depósitos inorgânicos é considerada um problema persistente e caro, sendo que o carbonato de cálcio (CaCO_3) é considerado o componente mais comum encontrado em poços de produção de petróleo e instalações de superfície. A formação de CaCO_3 pode prejudicar a produção de petróleo bloqueando e impedindo o escoamento em tubos, linhas de fluxo e equipamentos de segurança de subsuperfície (SENTHILMURUGAN et al., 2009). Ainda considerando o setor petrolífero, os efeitos prejudiciais da presença de depósitos inorgânicos não afetam somente os equipamentos de estruturas localizadas na superfície e subsuperfície, afetam também os reservatórios de petróleo. Sulfato de bário (BaSO_4) e sulfato de cálcio (CaSO_4) são

outros tipos de minerais que quando precipitados podem reduzir a permeabilidade ao tamponar os poros de um reservatório, prejudicando o fluxo no meio poroso (ALIAGA et al., 1992).

Em setores industriais que apresentam problemas relacionados a depósitos inorgânicos, muitos métodos são adotados para controlar a deposição mineral em plantas industriais, em que os mais comuns são os tratamentos com ácido, com aditivos e limpeza mecânica. Inibidores de incrustação são aditivos aplicados para evitar ou retardar a precipitação e deposição de minerais (AL-HAMZAH et al., 2015). Tais substâncias foram desenvolvidas para solucionar este problema nos mais diversos setores industriais, em instalações que envolvam o aquecimento de água, descarte de efluentes industriais e sistemas de resfriamento circulante. Incluindo o setor petrolífero, com aplicação em campos de produção de petróleo (ZOTZMANN et al., 2018). A aplicação de substâncias que inibam ou retardem a formação de incrustação, é uma técnica bastante utilizada para garantir que o escoamento de fluidos no interior de tubulações e equipamentos ocorra de forma ininterrupta.

Existem diversas técnicas para medir o quanto um inibidor é eficiente, diversos testes laboratoriais podem ser aplicados, Zotzmann et al. (2018) afirmam que a eficiência de inibição da incrustação pode ser analisada após o término dos experimentos, medindo a concentração remanescente dos íons em solução depois da precipitação ter sido removida por filtração ou por meio da pesagem dos sólidos após filtração. BinMerdhah (2012) utilizou em uma das etapas de seus estudos uma metodologia baseada neste conceito, em que os sólidos filtrados e pesados indicaram o melhor inibidor de incrustação em um cenário específico. Os resultados comprovaram que a aplicação de inibidores reduziu a quantidade de bário, os estudos foram aplicados para avaliar a permeabilidade de arenitos na afetada pela formação de BaSO_4 .

Este presente trabalho avaliou a eficiência de três inibidores comerciais a base de fosfonato, utilizados para prevenir a formação de CaCO_3 , os inibidores utilizados neste estudo foram denominados de PLB A, PLB B e PLB C. O parâmetro utilizado para determinar a eficiência dos inibidores foi a quantificação de sólidos precipitados proveniente dos experimentos, através da pesagem dos cristais gerados por meio dos procedimentos adotados. As alterações provocadas nas morfologias dos cristais provenientes dos experimentos também foram analisadas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi aplicada com o intuito de investigar as alterações morfológicas dos cristais, com as possíveis deformações provocadas pela ação dos inibidores.

Metodologia

Materiais e equipamentos

As soluções salinas, denominadas salmouras, foram preparadas utilizando os reagentes cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de sódio (NaCl) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

Três inibidores a base de fosfonato, denominados PLB A, PLB B e PLB C, foram fornecidos pela empresa PETROLAB INDUSTRIAL e COMERCIAL LTDA que desenvolve produtos químicos para o setor petrolífero, localizada no Estado de Sergipe.

O processo de aquecimento das amostras foi realizado na estufa do Laboratório de Tecnologias Alternativas – LTA/UFS. As filtrações das amostras foram realizadas com o auxílio de uma bomba de vácuo da Solab, modelo SL-61, em que foram utilizados papéis filtros de $0.45 \mu\text{m}$, para reter os cristais que se formaram durante os experimentos no Laboratório de Biotecnologia Ambiental – LABAM/UFS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada para investigar e analisar a morfologia dos cristais foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura da Hitachi, modelo TM 3000, localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe.

Métodos

A síntese da solução salina utilizada nestes procedimentos ocorreu por meio da mistura de duas soluções previamente preparadas em recipientes separados. Na primeira foram diluídos em 1 litro de água destilada 12.15 g de cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 3.68 g de cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 33.0 g de cloreto de sódio (NaCl), esta solução é denominada de solução catiônica. Na segunda solução foram diluídos em 1 litro de água destilada 7.36 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e 33.0 g de cloreto de sódio (NaCl), esta solução foi denominada de solução aniônica. Após a adição dos reagentes em água destilada, as soluções foram agitadas durante 20 minutos ou até total diluição dos sais utilizados.

Após o preparo das duas soluções em recipientes separados, foram adicionados 50 ml de solução aniônica em frascos reagentes resistentes a temperatura. Posteriormente os três inibidores foram adicionados e diluídos nos frascos reagentes, as concentrações utilizadas para cada um dos inibidores foram 20 ppm, 40 ppm e 60 ppm. Em seguida foram adicionadas 50 ml de solução catiônica nos frascos reagentes, completando 100 ml de solução e tampados imediatamente. Um total de 18 amostras foram preparadas nestes testes.

Os frascos reagentes contendo as soluções foram colocados na estufa e aquecidos por um período de 24h. Neste estudo foi utilizado um planejamento experimental em duplicata apresentado pela Tabela 1, em que as temperaturas utilizadas nos processos de aquecimento foram 70°C e 80°C.

Tabela 1: Planejamento Experimental

Variaveis		
Níveis	Inibidor	Concentração (ppm)
-1	PLB A	20
0	PLB B	40
+1	PLB C	60

Os recipientes foram retirados do interior da estufa após o período de 24h de aquecimento, ainda vedados e sem qualquer agitação os frascos reagentes arrefeceram em temperatura ambiente. Após o esfriamento foram encaminhados para a filtração, em que utilizando uma bomba a vácuo e papeis filtros de 0.45 μm as soluções foram filtradas com o intuito de reter os sólidos formados durante os processos.

Placas de Petri e os papeis filtros foram pesados antes de ocorrerem as filtrações, os valores foram registrados e as placas numeradas de acordo com a solução que passaria pela filtração. Ao serem filtradas, as soluções já sem os precipitados, eram descartadas e os papeis filtros contendo os sólidos retidos foram colocados novamente nas Placas de Petri. Posteriormente as placas contendo os papeis foram secas na estufa por um período de 2h e retiradas logo em seguida. Após resfriarem as placas foram pesadas e os valores obtidos foram subtraídos pelo valor inicial da pesagem das placas sem os sólidos retidos.

As Placas de Petri e papeis filtros que apresentaram menores variações durante as pesagens foram encaminhados para as análises por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em que as características morfológicas dos cristais foram analisadas. Gráficos provenientes dos valores das pesagens e imagens obtidas através da MEV constataram a eficiência dos inibidores.

Resultados e Discussão

Os resultados dos procedimentos experimentais adotados para investigar a eficiência dos inibidores adotados neste estudo, possibilitaram avaliar a efetividade de tais substâncias para evitar ou retardar a formação de depósitos inorgânicos. As obtenções dos dados tomaram como parâmetros os valores registrados a partir das pesagens dos cristais provenientes dos experimentos, possibilitando a

quantificação dos sólidos gerados em temperaturas e concentrações distintas quando utilizados os inibidores.

Ao final dos experimentos os dados obtidos permitiram investigar e avaliar as interferências dos inibidores utilizados nas formações de depósitos inorgânicos durante o processo de aquecimento. A Figura 1 apresenta os resultados provenientes dos testes realizados dos inibidores PLB A, PLB B e PLB C a 70°C e nas dosagens de 20 ppm, 40 ppm e 60 ppm. Dentre as concentrações aplicadas a mais eficaz foi a de 60 ppm, pois nesta respectiva dosagem a quantidade de sólidos formados durante os procedimentos laboratoriais foi a menor, quando comparadas com os dados provenientes das outras duas dosagens testadas. A concentração menos eficiente comprovada através destes procedimentos foi a de 20 ppm, visto que quando aplicada esta quantidade de inibidor os resultados de sólidos gerados foram os maiores dentro do cenário considerado.

Os resultados demonstraram que os diferentes inibidores apresentaram resultados similares para as três concentrações adotadas nestes procedimentos. Os valores provenientes das pesagens dos cristais diminuíram com o aumento da concentração dos três inibidores, apresentando um comportamento similar, quanto maiores foram as concentrações dos inibidores, menores foram os valores registrados ao serem pesados os cristais na balança digital. Este comportamento condiz com dados encontrados na literatura, em que os testes realizados por BinMerdhah (2012) identificaram um comportamento de inibidores que seguiu uma tendência similar de decréscimo na quantidade de sólidos formados com o aumento da dosagem, isto em condições distintas às estabelecidas neste estudo.

A observação e análise da Figura 1 permite visualizar as informações relacionadas ao quanto de sólidos foram gerados, em que o inibidor PLB C quando aplicado a uma concentração de 60 ppm foi o que apresentou o resultado mais satisfatório em comparação aos valores dos outros dois inibidores, o peso registrado ao se realizar a pesagem foi de 0.0338g de cristais formados. O PLB A apresentou um resultado satisfatório quando utilizado na mesma concentração, registrando 0.0352g de sólidos gerados durante os experimentos. Dentre as concentrações utilizadas a menos efetiva foi a de 20 ppm, em que os resultados comprovaram que com a aplicação do inibidor PLB B houve a formação de cristais com o valor registrado de 0.0642g, sendo este o maior valor de sólidos gerados a uma temperatura de 70°C.

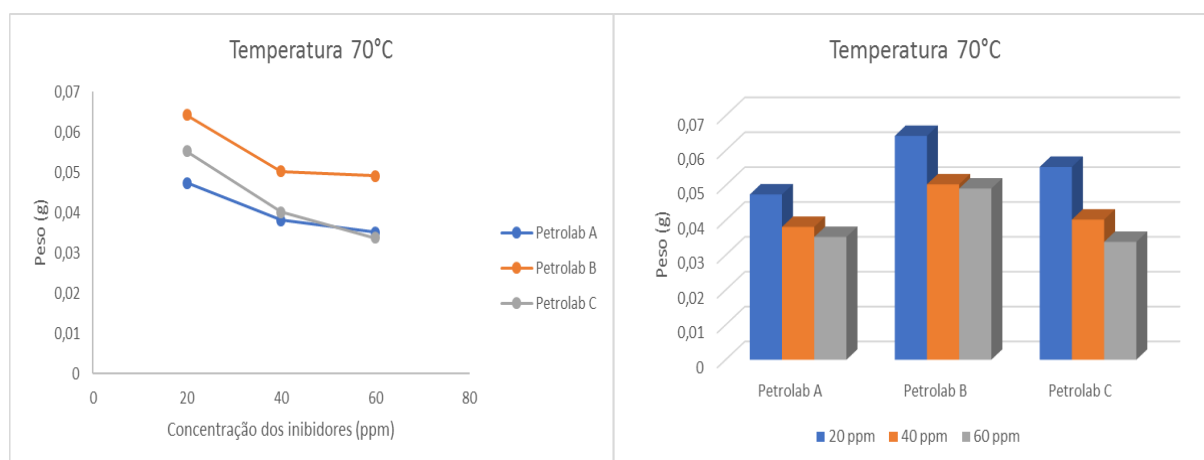


Figura 1: Comportamento dos inibidores PLB A, PLB B e PLB C a 70°C

Diferentemente do comportamento dos dados obtidos a partir dos testes feitos a uma temperatura de 70°C, em que os inibidores apresentaram um comportamento similar de decréscimo quanto a formação de sólidos, as análises dos dados provenientes a partir de experimentos realizados à 80°C não seguiram uma padronização quanto a efetividade de evitar a formação de cristais. A Figura 2 apresenta os resultados desta etapa dos experimentos, em que a análise dos dados possibilita afirmar que os mesmos inibidores quando expostos a temperaturas distintas não apresentam o mesmo comportamento. Evidentemente que as condições operacionais influenciam na formação de estruturas cristalinas, bem como na ação dos inibidores.

Os resultados comprovaram que o inibidor PLB C foi o mais efetivo no controle da formação de sólidos, quando aplicado a uma concentração de 20 ppm registrou 0.0245g de sólidos formados que

ficaram retidos no papel filtro, resultado oposto ao que o mesmo inibidor apresentou quando aplicado a 70°C. Ainda considerando a mesma concentração, o inibidor PLB A foi o que apresentou o resultado menos eficaz quando os experimentos ocorram a 80°C, gerando valores em torno de 0.0850g de cristais formados.

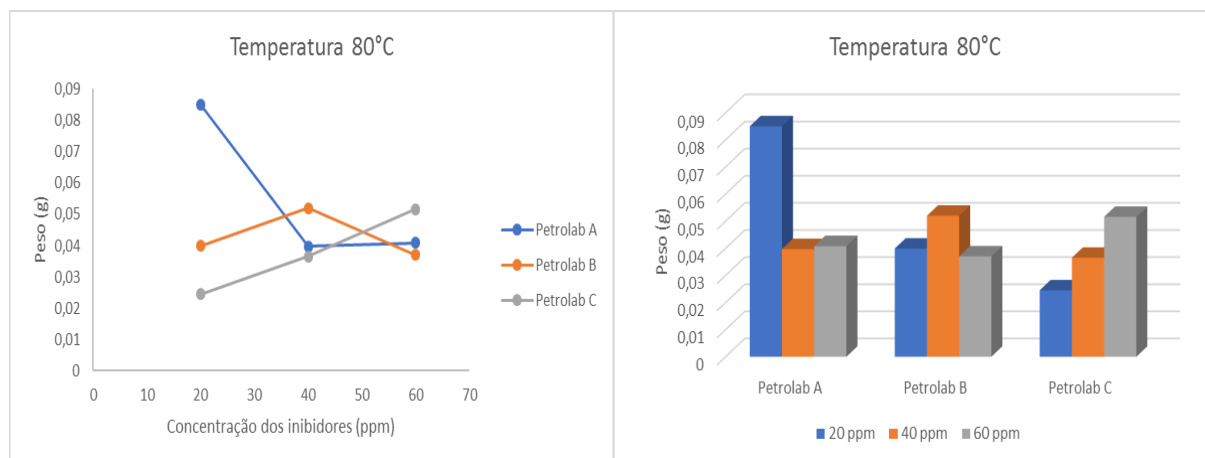


Figura 2: Comportamento dos inibidores PLB A, PLB B e PLB C a 80°C

A aplicação dos inibidores interfere diretamente na formação dos cristais, impedindo ou retardando a geração de estruturas cristalinas. Por meio de imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos resultados mais favoráveis e efetivos, foi possível investigar e analisar as características morfológicas dos cristais. A Figura 3 apresenta a MEV dos cristais provenientes da aplicação dos inibidores, sendo que a Figura 3 (a) representa o resultado da utilização do PLB A em uma concentração de 60 ppm, nos testes realizados na temperatura de 70°C. A análise desta MEV possibilita identificar que houve alterações e interferências significativas na estrutura dos cristais formados, mas ainda preservando estruturas integras e que permaneceram intactas mesmo com a ação do inibidor. Com comportamento similar ao descrito anteriormente, a Figura 3 (b) demonstra a interferência do inibidor PLB C aplicado na concentração de 60 ppm e 70°C, esta aplicação foi considerada a mais eficiente dos experimentos realizados na respectiva temperatura. Através da MEV foi possível constatar que a ação do inibidor impediu totalmente a formação de estruturas cristalinas perfeitas, atuando de forma contundente na formação de cristais.

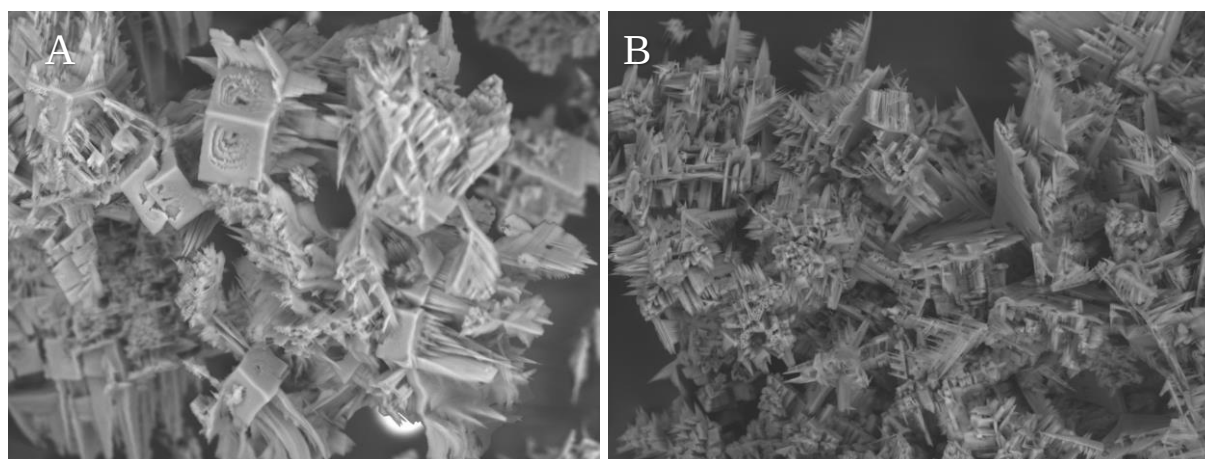


Figura 3: (a) MEV dos cristais provenientes da aplicação do inibidor PLB A a 60 ppm e 70°C, (b) MEV dos cristais provenientes da aplicação do inibidor PLB C a 60 ppm e 70°C

Os experimentos realizados a 80°C apresentaram resultados similares, quando comparamos a interferência na formação dos cristais e aspectos morfológicos. A Figura 5 demonstra a interferência provocada pela ação dos inibidores durante os procedimentos experimentais, considerando o resultado menos eficiente, em que a MEV foi aplicada sobre os cristais provenientes da aplicação do inibidor PLB A a 20 ppm, Figura 5(a). Através destas imagens foi possível constatar que a aplicação PLB A a 20 ppm não evitou que cristais perfeitos se formassem e permanecessem intactos durante o procedimento experimental. O PLB C quando aplicado a 60 ppm apresentou um resultado mais satisfatório, pois a ação do inibidor foi eficaz para evitar que cristais perfeitos se formassem durante o processo de aquecimento, isto levando em consideração o cenário de 80°C.

Essas alterações nas morfologias dos cristais são causadas diretamente pela ação dos inibidores, em que quando aplicadas tais substâncias em fluidos que são propícios a formarem depósitos inorgânicos, agem interferindo na formação de cristais. As ações destas substâncias inibitórias sobre a formação de cristais é encontrada na literatura, nas mais diversas condições experimentais e operacionais (LI et al., 2015; SENTHILMURUGAN et al., 2009; WANG et al., 2009; CHEN et al., 2004; REDDY e HOCH., 2001).

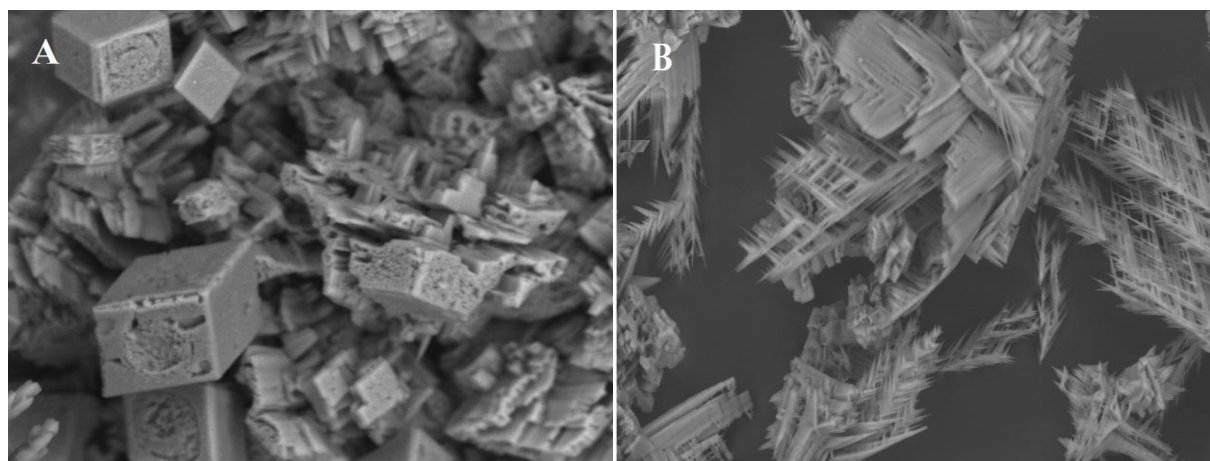


Figura 5: (a) MEV dos cristais provenientes da aplicação do inibidor PLB A a 20 ppm, (b) MEV dos cristais provenientes da aplicação do inibidor PLB C a 60 ppm a 80°C

Conclusões

Os experimentos e testes realizados com os inibidores PLB A, PLB B e PLB C descritos neste trabalho, foram conduzidos em condições distintas, isto é, considerando as variações das concentrações aplicadas dos inibidores e as temperaturas consideradas nestes experimentos. As variações nas condições operacionais possibilitaram compreender que diferentes cenários influenciam de forma significativa na ação inibitória das substâncias utilizadas. Os testes possibilitaram analisar que o comportamento dos inibidores a 70° e 80° não seguem uma ordem, dependem diretamente da temperatura em que são expostos durante os processos. Inibidores que apresentaram bons resultados quanto a efetividade quando aplicados a 70°C, apresentaram resultados intermediários quando aplicados a 80°C. O contrário também ocorreu quando aplicados a 80° C, em que os inibidores que apresentaram bons resultados nesta temperatura demonstraram resultados menos expressivos quando aplicados a 70°C.

A MEV aplicada sobre os cristais possibilitou analisar as alterações morfológicas, em que a aplicação dos inibidores a 70°C e 80°C apresentaram interferências e alterações similares. Os inibidores aplicados nas condições mais propícias agiram impedindo a formação ou continuidade de crescimento dos cristais. Isto devido ao fato de agirem diretamente nos sítios ativos dos cristais, bloqueando o crescimento e formação de cristais perfeitos.

Com base na composição da água sintetizada neste estudo, é possível afirmar que os inibidores adotados neste estudo agem impedindo ou retardando a formação de CaCO_3 , alguns apresentando comportamentos distintos a depender das condições operacionais.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Federal de Sergipe por todo o suporte e estrutura, ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental – LABAM/UFS, ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM)/UFS, ao Laboratório de Tecnologias Alternativas – LTA/UFS, a PETROLAB INDUSTRIAL e COMERCIAL LTDA.

Referências Bibliográficas

ALIAGA, D. A.; WU, G.; SHARMA, M.M.; LAKE, L.W. Barium and calcium sulfate precipitation and migration inside sandpacks. **SPE formation evaluation**, v. 7, n. 01, p. 79-86, 1992.

AL-HAMZAH, A. A.; FELLOWS, C. M. A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination. **Desalination**, v. 359, p. 22-25, 2015.

BINMERDHAH, A. B. Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 90, p. 124-130, 2012. ISSN 0920-4105

CHEN, T.; NAVILLE A.; YUAN M. Effect of PPCA and DETPMP inhibitor blends on CaCO_3 scale formation. In **International Symposium on Oilfield Scale**. Society of Petroleum Engineers, 2004. Aberdeen, UK, pp. 1-7

LI, X.; GAO, B.; YUE, Q. ; MA, D.; RONG, H.; ZHAO, P.; TENG, P. Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures. **Journal of Environmental Sciences**, v. 29, p. 124-130, 2015.

REDDY, M. M.; HOCH, A. R. Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids. **Journal of colloid and interface science**, v. 235, n. 2, p. 365-370, 2001.

SENTHILMURUGAN, B.; GHOSH, B.; KUNDU, S. S.; KAMESHWARI, B. Association of anion-cation and calcite scale inhibition study by a synthesized copolymer in aqueous medium. **International Journal of Petroleum Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 35-43, 2009

WANG, C.; LI, S.; LI, T. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly (maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 1-4, 2009.

ZOTZMANN, J.; VETTER, A.; REGENSPURG, S. Evaluating efficiency and stability of calcite scaling inhibitors at high pressure and high temperature in laboratory scale. **Geothermal Energy**, v. 6, n. 1, p. 18, 2018.

ZHAO, X.; CHEN, X. A Critical Review of Basic Crystallography to Salt Crystallization Fouling in Heat Exchangers. **Heat Transfer Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 8/9, p. 719–732, 2013