

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência do pH e da concentração de íons carbonato sobre a formação de naftenatos

AUTORES:

Bianca B. Silva^{1 *}, Carla M. F. Silva¹, Elizabete F. Lucas^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

1 Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA/LMCP, Rua Moniz Aragão, 360, bloco 8G/CT2, Ilha do Fundão, 21941594, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

2 Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PEMM, Av. Horácio Macedo, 2030, bloco F, Ilha do Fundão, 21941598, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

INFLUÊNCIA DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CARBONATO SOBRE A FORMAÇÃO DE NAFTENATOS

Resumo

Grande parte do petróleo apresenta alta acidez, devido à presença de ácidos naftênicos (NA's). Durante a produção do petróleo, estes ácidos podem formar sais insolúveis (naftenatos), por interação com íons metálicos, causando problemas de garantia de escoamento e consequentes prejuízos financeiros. Além da presença dos naftenatos, as reservas de petróleo podem conter deposições inorgânicas como o carbonato de cálcio, que podem agir como nucleante para o crescimento de cristais de naftenatos agravando a incrustação. O presente estudo objetiva a avaliação da influência da concentração de carbonato de cálcio e do pH na formação naftenatos. Esta avaliação foi realizada por mistura bifásica e reologia interfacial. Foram preparados sistemas modelos contendo como fase aquosa água salina e fase oleosa, ácidos naftênicos tetrapróticos (ARNs) em tolueno. Os sólidos obtidos em mistura bifásica foram separados por filtração e pesados, para quantificação das massas obtidas nas condições testadas. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios-X de alto ângulo, fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, para compreender sobre a natureza e morfologia dos materiais. Os resultados dos testes de mistura bifásica revelaram que os sólidos, obtidos em diferentes pHs (6,4 e 8,0), apresentam características distintas. Em pH 8,0, o sólido apresentou uma coloração esbranquiçada e com aspecto de pó, entretanto o obtido em pH 6,4 apresentou uma coloração castanha e aspecto grumoso. Além disso, a massa de sólido obtida em pH mais elevado foi maior que no caso do pH mais baixo, provavelmente devido ao fato que em pH 8,0 ocorre uma maior dissociação dos ARNs levando a maior formação de naftenatos. Outro ponto a se destacar é que um acréscimo na concentração de bicarbonato de sódio, levou a um aumento na massa de sólido obtida em ambos os pHs. Através da reologia interfacial foi observada a formação de um filme de naftenato, pelo cruzamento de G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso) em função do tempo. A condição mais crítica para a formação de naftenatos foi encontrada em pH 8,0, conforme resultados do teste de mistura bifásica, pois em pHs mais elevados a dissociação de ARNs para a interface é favorecida. Da mesma forma dos resultados de mistura bifásica, em maiores concentrações de bicarbonato de sódio houve uma aceleração na formação do filme de naftenatos.

Palavras-chave: Naftenatos, reologia interfacial, incrustação inorgânica, ARN.

Abstract

Most of the oil has high acidity, due to the presence of naphthenic acids (NAs). During oil production, these acids can form insoluble salts (naphthenates) through interaction with metal ions and provoke flow assurance problems and consequent financial losses. In addition to the presence of naphthenates, oil reserves may contain inorganic deposits such as calcium carbonate, which can act as nucleants for the growth of naphthenate crystals, aggravating scale. The present study aims to evaluate the influence of calcium carbonate concentration and pH on the formation of naphthenates. This evaluation was carried out by two-phase mixing and interfacial rheology. Model systems were created containing saline water as the wet phase and an oil phase, tetraprotic naphthenic acids (ARN) in toluene. The solids obtained in the two-phase mixture were separated by filtration and weighed to quantify the masses obtained under the tested conditions. The solids were characterized by high-angle X-ray diffractometry, X-ray fluorescence and scanning electron microscopy, to understand the nature and morphology of the materials. The results of the biphasic mixture tests revealed that the solids, obtained at different pHs (6.4 and 8.0), present different characteristics. At pH 8.0, the solid presented a whitish color and a powdery appearance, but those obtained at pH 6.4 presented a brown color and a lumpy appearance. Furthermore,

the mass of solid obtained at higher pH was greater than in the case of lower pH, probably since at pH 8.0 there is greater dissociation of ARNs leading to greater formation of naphthenates. Another point to highlight is that the addition of sodium bicarbonate concentration led to an increase in the solid mass obtained at both pHs. Through interfacial rheology, the formation of a naphthenate film was observed, using the indices of G' (modulus of elasticity) and G'' (viscous modulus) as a function of time. The most critical condition for the formation of naphthenates was found at pH 8.0, according to the results of the biphasic mixture test, as at higher pHs the dissociation of ARNs to the interface is favored. Similarly to the biphasic mixing results, in higher concentrations of sodium bicarbonate there was an acceleration in the formation of the naphthenate film.

Keywords: Naphthenates, interfacial rheology, inorganic scale, ARN.

Introdução

Os óleos não convencionais representam cerca de 70% das reservas mundiais e sua produção tem se tornado cada vez mais importante, tendo em vista o declínio de reservas de óleo convencional. A principal característica destes tipos de óleos, é a presença predominante de ácidos naftênicos (Anderson, 2015). Esta característica somada ao fato de serem altamente viscosos, dificulta a produção. Com isso, há grandes desafios para que a produção deste tipo de óleo seja economicamente competitiva em comparação aos óleos convencionais (Zhao, 2023). Durante a produção de petróleo, variações de pressão e temperatura podem fazer com que os ácidos naftênicos interajam com íons metálicos presentes na água produzida. Essa interação pode levar à formação de sais insolúveis em água e/ou óleo, denominados naftenatos, que se acumulam na interface, causando problemas operacionais, como restrição ou bloqueio de dutos e equipamentos (Facanali et al., 2021; Dip et al., 2017). Em trabalhos anteriores foi possível observar a existência de um efeito sinérgico entre o nonilfenol etoxilado e os ácidos monopróticos, o qual demonstrou ser eficaz na inibição da formação de naftenatos de cálcio. Para isso, foram realizadas análises, utilizando misturas de tensoativos à base de nonilfenol etoxilado e ácidos monopróticos, em concentrações de 100, 500, 1000 e 2000 mg/L. Os aditivos foram avaliados por meio de teste de mistura bifásica e reologia interfacial. Os melhores resultados foram obtidos pela mistura do aditivo comercial com HLB 17.1 e ácido butírico na proporção 75:25 (m/m) (Silva et al., 2024). No entanto, não foram considerados os efeitos do pH e a presença de carbonatos (condições próximas das reais), que podem desempenhar um papel significativo no aumento da formação de depósitos, juntamente com os naftenatos de cálcio. Portanto, é fundamental realizar pesquisas que levem em conta esses aspectos, a fim de entender a influência destes na formação de deposição de naftenatos buscando também uma formulação de aditivos eficaz para o controle da deposição de naftenatos na presença de carbonatos de cálcio em condições mais próximas às encontradas em campos petrolíferos de óleos não convencionais.

Metodologia

Extração de ARNs

A extração e caracterização dos ARNs foram realizadas de forma eficaz em trabalho anterior (com 91% de pureza) (Silva et al., 2024). Deste modo, a mesma metodologia foi aplicada. Resumidamente, o método para extração dos ARNs do depósito industrial é realizado da seguinte forma: (i) limpeza do depósito, que consistiu na remoção do excesso de óleo e impurezas; e (ii) extração dos ARNs, através da conversão do naftenato de cálcio a ácido naftênico.

Preparo das águas salinas

Foram preparadas quatro águas salinas diferentes, com dois pHs (8,0 e 6,4) e três concentrações de bicarbonato de sódio (0,2 g/L; 0,7 g/L e 2,7 g/L). As salmouras, de um modo geral, assemelham-se com a água de produção, para simular as condições em campos petrolíferos. As soluções preparadas continham íons Ca^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} e bicarbonato de sódio. Para isso, foram dissolvidos, em água deionizada, os sais mostrados na **Tabela 1**, na respectiva ordem, para cada uma das salmouras estudadas. Após a completa dissolução dos sais, foi utilizada uma solução aquosa de hidróxido de sódio e ácido clorídrico para ajustar os pHs.

Tabela 1: Composição das salmouras preparadas.

Água salina Sal	pH 6,4		pH 8,0	
	SL 1 (g/L)	SL 2 (g/L)	SL 3 (g/L)	SL 4 (g/L)
NaCl	27,90	27,90	27,90	27,90
Bórax	-	-	3,80	3,80
NaHCO_3	0,70	2,70	0,70	0,20
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,70	14,70	14,70	14,70
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,44	5,44	5,44	5,44
Concentração total de sais	48,74	50,74	52,54	52,04

Fonte: elaborada pelo autor.

Testes de mistura bifásica (método com sucessivas extrações)

O teste de mistura bifásica foi realizado com a finalidade avaliar de forma preliminar o efeito das diversas condições testadas, com variação de pH e concentração de bicarbonato de sódio, sobre a formação dos naftenatos de cálcio. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente e em duplicata, para assegurar a confiabilidade do método. O método aplicado para os testes de mistura bifásica se divide em 2 etapas (Mohammed, 2010):

1º - Preparo da solução de ácidos naftênicos e da água salina – Para simular o petróleo contendo os ácidos naftênicos tetrapróticos, foram pesados e transferidos, para um balão volumétrico de 1 L, 3 g de ácido naftênico dissolvidos em tolueno. A água salina foi preparada conforme item anterior.

2º - Ensaio de mistura bifásica propriamente dito – Em recipiente com tampa, foram acrescentados 26 ml de salmoura e 14 ml da solução de ARNs a 3 g/L (proporção A/O de 65/35 v/v). O recipiente foi tampado, agitado, vigorosamente, por 1 minuto e deixado em repouso por 20 minutos para a separação das fases. A fase oleosa foi retirada e transferida para um novo recipiente, utilizando uma pipeta, tendo o cuidado de não retirar, junto com a fase óleo, a fase aquosa ou alguma quantidade de sólido. O material restante no primeiro recipiente (fase aquosa com sólido) foi filtrado para a extração do material sólido. A fase oleosa foi transferida para um novo recipiente e utilizada para um novo teste de mistura bifásica, acrescentando um novo volume de água salina, mantendo a proporção A/O. Este procedimento foi repetido por duas vezes, totalizando três extrações consecutivas. Os papéis de filtro contendo o sólido extraído foram identificados e deixados em repouso por 24 horas na capela, para a evaporação do solvente. Após a obtenção do material sólido seco, o papéis de filtro foram fotografados, para a visualização dos resultados, e pesados, para a quantificação das massas de naftenato de cálcio obtidas em cada caso. Os testes foram realizados recuperando a fase óleo e acrescentando novamente a água salina por três vezes consecutivas, visando a conversão do máximo de ácido naftênico a naftenato possível, tendo em vista que o teste de mistura bifásica é um ensaio estático e não representa de maneira fidedigna as condições de campos petrolíferos. Deste modo, as extrações consecutivas tendem a

minimizar essa discrepância. Todos os testes foram realizados duas vezes para garantir a confiabilidade do método e os resultados foram apresentados como as médias das duas medidas.

Reologia interfacial oscilatória

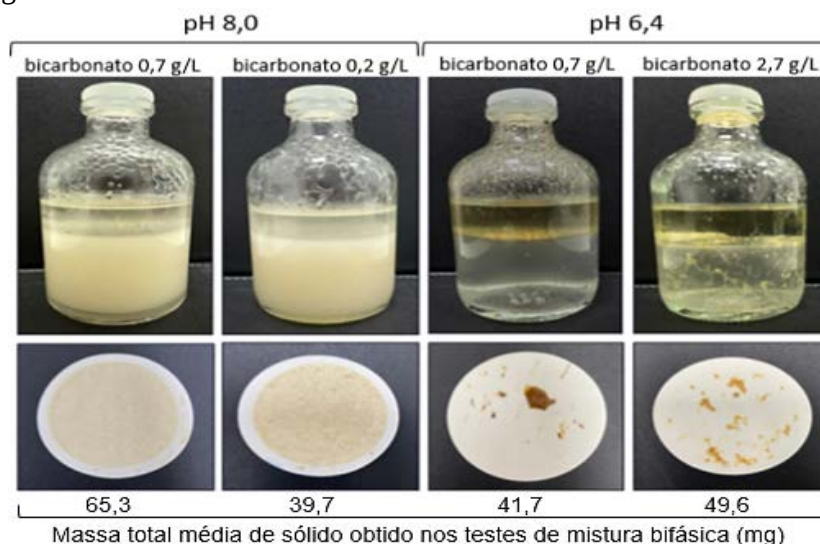
Para as análises de reologia interfacial oscilatória, foi utilizado um reômetro MARS 60 com um sensor anel de Du Noüy acoplado (raio de 20 mm) e uma cubeta de vidro com capacidade de 50 mL. A concentração de ARN na fase oleosa foi de 25 mg/L. Para avaliar qual seria a faixa adequada de frequência a ser utilizada nos ensaios, foi realizada previamente uma varredura de frequência (0,01 a 5 Hz a 0,001 Pa.m) para o sistema contendo a amostra de ARN (fase orgânica) e as águas salinas (fase aquosa). Buscando preservar o material sólido (filme) na interface durante os testes de reologia, os ensaios foram realizados com taxa de deformação ($\dot{\gamma}_0$) de 0,01 e frequência de 0,05 Hz. Cerca de 15 mL da fase aquosa foram adicionados na cubeta e o anel foi posicionado na superfície ar/água. Em seguida, acrescentou-se lentamente 15 mL da fase oleosa acima da fase aquosa, tendo o cuidado de evitar turbulência no sistema. Para os testes os quais foi utilizado o aditivo, estes foram adicionados, em uma concentração total de 10 mg/L, à fase orgânica, já contendo ácidos naftênicos, na concentração de 25 mg/L. Deste modo, a concentração de aditivo foi 60% menor que a de ARN. A concentração de ARNs para os testes de reologia não foi mesma que para o teste de mistura bifásica por conta da sensibilidade de cada método. As análises tiveram duração de 60 minutos a temperatura de 25°C. As análises foram feitas em duplicata e os resultados foram expressos como média dos valores obtidos.

Resultados e Discussão

Testes de mistura bifásica (método com sucessivas extrações)

Inicialmente, foi feito um teste de mistura bifásica com 3 g/L de ARN, com as 3 diferentes águas salinas para avaliar a formação de precipitado de duas maneiras: (i) através da observação visual da mistura bifásica e (ii) através da quantificação da massa total de precipitado formado ao fim dos testes. A **Figura 1** mostra a fotografias dos resultados após os testes.

Figura 1: Fotografias dos resultados dos testes de mistura bifásica.



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados dos testes de mistura bifásica, para águas salinas de mesma composição, alterando apenas o pH (8,0 e 6,4), são muito diferentes entre si. A fase apolar (superior) é mais límpida para o teste com água salina de pH 8,0 (à esquerda) em comparação à água salina de pH 6,4 (à direita), onde a fase apolar apresenta uma coloração mais amarelada, possivelmente devido à conservação de uma maior quantidade de ARNs na fase óleo ao fim do teste, já que os ARNs apresentam uma coloração castanha e o tolueno puro é incolor. É possível notar, também, diferença entre os sólidos formados (no papel de filtro). Para a água salina de pH 8,0, o sólido, quando na mistura bifásica, está disperso na fase aquosa, que se apresenta esbranquiçada, e quando extraído (no papel de filtro) apresenta uma coloração mais clara e se espalha por toda a superfície do papel de filtro. Já no caso da água salina de pH 6,4 o sólido, na mistura bifásica, se acumula na interface. Após a separação do sólido (no pH 6,4), nota-se uma coloração castanha e um aspecto grumoso. Além do aspecto dos sólidos, visualmente, a quantidade de depósito formado é muito superior para o pH 8,0 em comparação ao pH 6,4. Isto é um indicativo de que em pHs mais baixos há uma menor formação de naftenatos de cálcio, conforme já relatado em literatura (EKE, 2019), fato também confirmado, por meio da pesagem dos sólidos extraídos nos testes de mistura bifásica. A seguir, observa-se a **Tabela 2** (pH 8,0) e 3 (pH 6,4) com as massas de sólido obtidas em três extrações consecutivas, (recuperando a fase óleo e acrescentando um novo volume proporcional de água salina).

Tabela 2: Massas de sólido obtidas nos testes de mistura bifásica, em pH 8,0.

pH: 8,0				
	Bicarbonato: 0,7 g/L			
	Extração 1 (mg)	Extração 2 (mg)	Extração 3 (mg)	Total (mg)
Teste 1	35,0	18,0	14,0	67,0
Teste 2	37,6	13,0	13,0	63,6
Médias	36,3 ± 1,3	15,5 ± 2,5	13,5 ± 0,5	65,3 ± 1,7
Bicarbonato: 0,2 g/L				
Teste 1	31,1	3,9	2,2	37,2
Teste 2	37,3	3,2	1,7	42,2
Médias	34,2 ± 3,1	3,6 ± 0,3	1,9 ± 0,3	39,7 ± 2,5

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 3: Massas de sólido obtidas nos testes de mistura bifásica, em pH 6,4.

pH: 6,4				
	Bicarbonato: 0,7 g/L			
	Extração 1 (mg)	Extração 2 (mg)	Extração 3 (mg)	Total (mg)
Teste 1	39,0	4,0	12,0	55,0
Teste 2	19,4	2,9	6,1	28,4
Médias	29,2 ± 9,8	3,45 ± 0,55	9,1 ± 2,9	41,7 ± 13,3
Bicarbonato: 2,7 g/L				
Teste 1	37,7	8,7	4,1	50,5
Teste 2	37,9	8,1	2,7	48,7
Médias	37,8 ± 0,1	8,4 ± 0,3	3,4 ± 0,7	49,6 ± 0,9

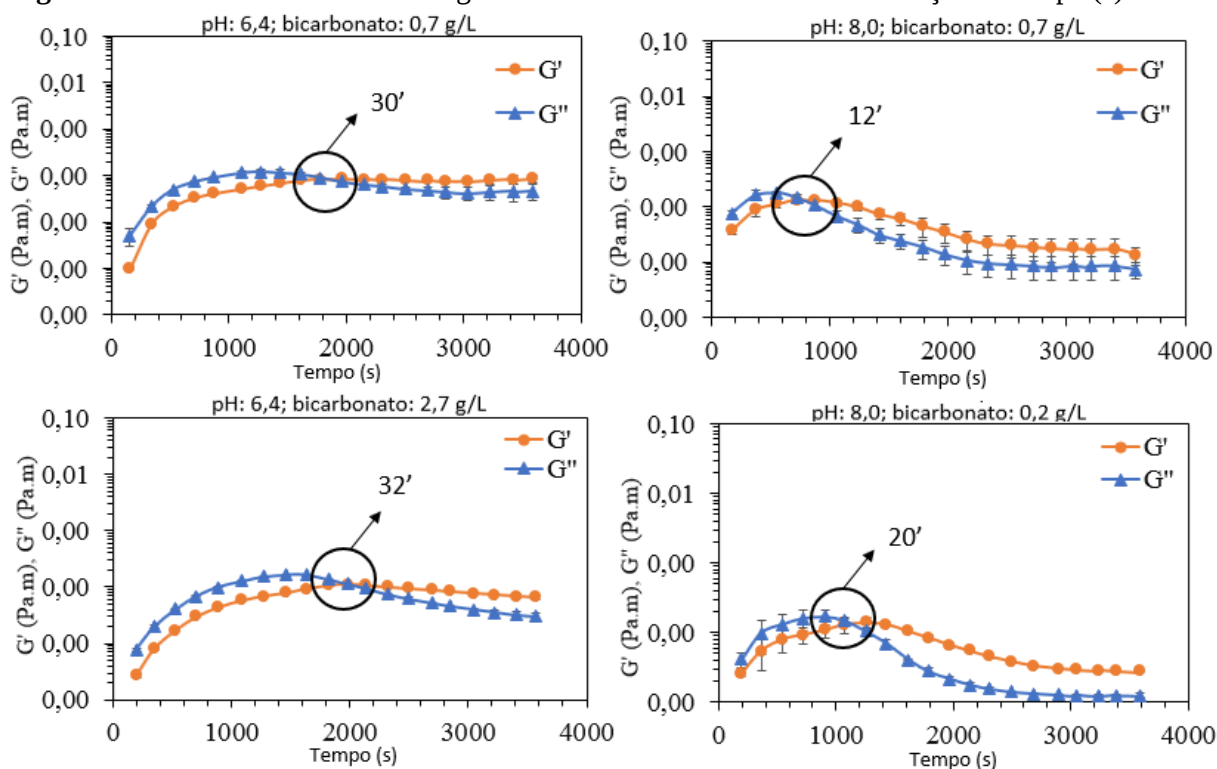
Fonte: elaborada pelo autor.

A quantificação das massas obtidas nas misturas bifásicas demonstrou que houve um aumento na quantidade de depósito gerado em pH mais elevado, em uma mesma concentração de bicarbonato de sódio (0,7 g/L): 65,8 mg para o pH 8,0 e 41,7 mg para o pH 6,4. Em ambos os pHs, uma menor concentração de bicarbonato de sódio na água salina gerou uma maior massa de depósito.

Testes de reologia interfacial

A reologia interfacial oscilatória foi utilizada para monitorar da formação do filme de naftenato (precipitado) em função do tempo (Dip et al., 2017). A metodologia fornece informações sobre o módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') dos materiais analisados. Quando o valor do módulo elástico passa a ser superior ao do módulo viscoso, indica que ocorreu a formação de um filme na interface, que pode ser observado em função do tempo de análise. Ao utilizar concentrações elevadas de ARN o filme de naftenato se forma muito rapidamente, dificultando a observação da influência da concentração de bicarbonato e pH sobre o tempo de formação do filme interfacial de naftenatos de cálcio. Logo, as análises foram realizadas utilizando 25 mg/L de ARN. Através dos ensaios de varredura de frequência e deformação foi possível selecionar a frequência de 0,005 Hz e a deformação (γ_0) de 0,0 para as análises. A **Figura 2** apresenta os resultados dos testes reologia interfacial dados em G' e G'' em função do tempo (s).

Figura 2: Resultados dos testes reologia interfacial dados em G' e G'' em função do tempo (s).



Fonte: elaborada pelo autor.

Para uma mesma concentração de bicarbonato (0,7 g/L) no pH 6,4 houve um atraso na formação de sólidos (que ocorreu em 12 minutos) em relação ao pH 8,0 (que ocorreu em 30 minutos). Isto acontece pois há maior dissociação de ARNs em pHs mais elevados. No caso de soluções salinas de pH 8,0, em concentrações mais baixas de bicarbonato de sódio (0,2 g/L), houve atraso na formação do filme,

confirmando que o carbonato de cálcio pode funcionar como ponto de nucleação para a formação de naftenato de cálcio. Para as soluções salinas de pH 6,4, não foi observada alteração no tempo de formação do filme, já que o atraso de 2 min está dentro do erro do método.

Conclusões

Os testes de mistura bifásica com extrações sucessivas avaliaram preliminarmente de forma qualitativa e quantitativa a influência do pH e da concentração de íons carbonato sobre a formação de naftenatos. A condição mais crítica foi com água salina em pH mais elevado (8,0) e com maior concentração de bicarbonato (0,7 g/L), condições nas quais foi obtida a maior massa de sólido. Os testes de reologia interfacial foram realizados para avaliar a formação de sólido com uma maior exatidão em comparação aos testes de mistura bifásica. Os resultados dos testes de reologia interfacial corroboraram com os testes de mistura bifásica, tendo em comum a condição mais crítica para a formação de naftenatos (pH 8,0 e concentração de bicarbonato de 0,7 g/L), onde o tempo para a formação de depósito foi o menor em comparação às demais condições. Os testes analisados de forma conjunta, tornaram evidente que o aumento do pH, bem como da concentração de íons carbonato, favorecem a formação dos naftenatos, podendo causar impacto sobre a eficiência dos inibidores químicos de formação desses depósitos.

Agradecimentos

ANP/FINEP (PRH 16.1), CNPq (303583/2019-3) e FAPERJ (E-26/200.974/2021).

Referências Bibliográficas

- ANDERSON, K. et al. Naphthenic acid extraction and speciation from Doba crude oil using carbonate-based ionic liquids. *Fuel*, v. 146, p. 60-68, 2015.
- Dip R, Costa M, Lucas E (2017) Interfacial Films of Calcium Naphthenate: Influence of Polycardanol Structures. *Energy Fuels* 31(9): 9275-9282.
- EKE, William Iheanyi; VICTOR-OJI, Cynthia; AKARANTA, Onyewuchi, Oilfield metal naphthenate formation and mitigation measures: a review, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 10, n. 2, p. 805–819, 2019.
- Facanali, Roselaine, et al. “Naphthenic Acids: Formation, Role in Emulsion Stability, and Recent Advances in Mass Spectrometry-Based Analytical Methods.” *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2021, 17 Dec. 2021.
- MOHAMMED, Murtala A.; SORBIE, Kenneth Stuart. Thermodynamic modelling of calcium naphthenate formation: Model predictions and experimental results. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 369, n. 1-3, p. 1-10, 2010.
- SILVA, Bianca B.; SILVA, Carla MF; LUCAS, Elizabete F. Synergistic effect between surfactant and monoacid in inhibiting the formation of naphthenates. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, p. 1-11, 2024.
- ZHAO, Qian-Hui et al. Molecular composition of naphthenic acids in a Chinese heavy crude oil and their impacts on oil viscosity. *Petroleum Science*, v. 20, n. 2, p. 1225-1230, 2023.