



## Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

---

# DESEMULSIFICANTE, FLOCULANTE E INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO: EFEITO DAS BASES POLIMÉRICAS SOBRE A SINERGIA DO SISTEMA

Luciana S. Spinelli<sup>1</sup>, Aline S. Aquino<sup>1</sup>, Renata V. Pires<sup>1</sup>, Cleber P. Pereira<sup>1</sup>, Ana Maria T. Louvisse<sup>2</sup> e Elizabete F. Lucas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo / Instituto de Macromoléculas, Centro de Tecnologia, Bloco J [spinelli@ima.ufrj.br](mailto:spinelli@ima.ufrj.br), [elucas@ima.ufrj.br](mailto:elucas@ima.ufrj.br)

<sup>2</sup> Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez (CENPES), Petrobrás, [anamaria@petrobras.com.br](mailto:anamaria@petrobras.com.br)

**Resumo** – Aditivos químicos, especialmente poliméricos, são muito usados na indústria de petróleo e, quando misturados nas diversas operações, principalmente na etapa de produção de petróleo, podem causar problemas de formação de borras e redução de seus desempenhos na solução de problemas operacionais. A formulação de aditivos comerciais pode conter mais de um tipo de componente ativo, também conhecido como base. Foram analisados, neste trabalho, um desemulsificante, um floculante e um inibidor de incrustação e suas respectivas bases poliméricas, copolímero em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, poli(acrilamida catiônica e poli(acrilato de sódio)). Estes foram avaliados por meio de testes de desempenho específicos para cada tipo de aditivo. A correlação entre os resultados de desempenho dos aditivos comerciais e das respectivas bases poliméricas mostrou que a base polimérica é a responsável pelo efeito sinérgico positivo no desempenho do desemulsificante na presença dos outros aditivos e, pelo efeito sinérgico negativo no desempenho do inibidor de incrustação, também na presença dos demais aditivos. Na prática, a mistura de aditivos comerciais gera variações de desempenho de cada um isoladamente e a ocorrência de efeitos sinérgicos entre suas respectivas bases poliméricas faz com que exista uma concentração ótima de cada aditivo na presença dos demais tanto no sentido de minimizar gastos desnecessários quanto no de potencializar a eficiência do aditivo na produção de petróleo.

Palavras-Chave: desempenho; sinergia; bases poliméricas; desemulsificante; floculante; inibidor de incrustação

**Abstract** – Polymer-based chemical additives are very used in the petroleum industry and, when mixed during several operations, mainly in petroleum production, it can be observed undesirable residue formation and performance reduction. In this work, a demulsifier, a flocculant and a scale inhibitor, and their respective polymeric bases, block copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, cationic polyacrylamide and poly (sodium acrylate), were analyzed. These were evaluated using specific performance tests for each additive. By correlating performance of commercial additives and the respective polymeric bases it was concluded that the polymeric base is the responsible for the positive synergistic effects on demulsifier performance in the presence of other additives and for the negative synergistic effects on scale inhibitor performance, also in the presence of other additives. The synergistic effects lead to an optimum concentration of each additive in the presence of others as to minimize unnecessary costs as to enhance the additive efficiency in oil production.

Keywords: performance, synergy, polymeric bases, demulsifier, flocculant, scale inhibitor

## 1. Introdução

Aditivos químicos, especialmente poliméricos, são muito utilizados na indústria de petróleo, dentro de um vasto número de operações, tais como, perfuração, produção, transporte, tratamento de óleo, entre outros. Esses aditivos são usados para corrigir problemas operacionais e auxiliar na operação propriamente dita. Problemas como deposição inorgânica, formação de emulsões e corrosão são muito comuns nessas operações e são resolvidos com a adição de aditivos de diferentes naturezas químicas e em diferentes concentrações.<sup>1-4</sup>

A formulação de aditivos comerciais pode conter mais de um tipo de componente ativo, também conhecido como base. Normalmente, cada base tem efeito diferenciado para cada tipo de petróleo a ser tratado e são adicionados solventes à formulação, tais como compostos aromáticos e álcoois, que atuam como co-aditivos e/ou tornam a formulação menos viscosa, e bombeável, para ser injetada em linha.<sup>5-6</sup>

Como o petróleo produzido usualmente vem acompanhado de água e gás, para desestabilizar emulsões água em óleo (a/o) são adicionados produtos ditos desemulsificantes. Estas emulsões podem se formar em função do regime de fluxo turbulento inerente às tecnologias de produção. Tais produtos têm a finalidade de promover a separação e remoção da água do petróleo e, ao mesmo tempo, não permitir que a água separada apresente elevado teor de óleo residual, o que pode provocar a formação de emulsão inversa do tipo óleo em água (o/a).<sup>5,7-9</sup>

De qualquer forma, durante a produção de petróleo, é comum a co-produção de parte da água empregada no processo de injeção. A consequência deste fato é a geração de grandes volumes de água a serem descartados no mar. Esta água, denominada água produzida, é uma emulsão de óleo em água (o/a), que, normalmente, é tratada utilizando produtos químicos flocculantes que podem atuar na adsorção na interface das gotas de óleo seguida da neutralização de cargas e/ou formação de pontes inter-partículas.<sup>10</sup>

A presença de água na produção de petróleo, se não tratada, ou seja, separada do mesmo, acarreta corrosão e formação de depósitos salinos (incrustação). Quando isso acontece são utilizados inibidores de corrosão e de incrustação, que previnem a corrosão das tubulações e a formação de incrustações, quer pelo depósito em superfícies (tubulações, por exemplo) quer pela formação de cristais incrustantes, como por exemplo, carbonatos de cálcio e sulfatos de bário, estrôncio e cálcio.<sup>11-14</sup>

O estudo dos efeitos sinérgicos de aditivos usados em conjuntona indústria de petróleo sobre o desempenho de cada um poderá levar a otimização da quantidade e eficiência dos aditivos utilizados em campos de petróleo, bem como contribuir para a prevenção de danos e para a redução de descarte oleoso, minimizando a poluição ambiental.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência das bases poliméricas de aditivos (desemulsificante, flocculante e inibidor de incrustação) usados em conjunto sobre os efeitos sinérgicos que ocorrem nesses sistemas.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Materiais

Foram utilizados aditivos comerciais desemulsificante, flocculante e inibidor de incrustação doados pela PETROBRAS, suas respectivas bases poliméricas, copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) (COP1), poli(acrilamida catiônica) (PAMC) e poli(acrilato de sódio) (PAS) e óleo de grau API médio, proveniente da Bacia de Campos.

### 2.2. Métodos

Foram realizados os testes de desempenho específico para cada aditivo, ou seja, testes de desemulsificação, de flocculação e de inibição de incrustação. Tais testes foram realizados com os aditivos isoladamente e em misturas binárias e ternária, e também com as bases poliméricas isoladamente e das misturas binárias e ternária

#### 2.2.1. Teste de Desemulsificação

Os desempenhos do desemulsificante comercial e das bases poliméricas desemulsificantes foram avaliados, em laboratório, a partir da preparação de emulsão sintética do tipo água em óleo (a/o), utilizando petróleo e salmoura de concentração de 55000 mg/L de cloreto de sódio e cloreto de cálcio ( $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 10:1$ ). Esta emulsão foi preparada em uma proporção óleo/água de 50/50 %v/v, auxiliado pelo homogeneizador Ultra-Turrax, em rotação de 6000 rpm, por 3 minutos.

Foram realizados os ensaios de separação gravitacional água-óleo (teste de garrafa ou *bottle test*) da emulsão a/o recém preparada para obter a eficiência dos produtos, nas concentrações de 10, 50 e 100 mg/L. Este ensaio consiste na observação da quantidade de água separada com o tempo das emulsões colocadas em tubos cilíndricos imersos em banho termostatzado a 60°C.

O desemulsificante foi dissolvido em uma solução de xileno e etanol (1:1 em volume). Também foi avaliada a influência dos outros aditivos em concentração fixa de 10 mg/L. A mesma metodologia foi utilizada para a base polimérica COP1, com avaliação da influência de PAMC e PAS.

O desempenho dos produtos como desemulsificante foi calculado utilizando-se a Equação 1.

$$EF_{AO} = (VA_S / VA_T) \times 100 \quad (1)$$

onde:

$EF_{AO}$  - eficiência de separação gravitacional água-óleo, % em volume;

$VA_S$  - volume de água separada durante o teste, mL;

$VA_T$  - volume de água total presente no interior do tubo, mL.

### 2.2.2. Teste de Floculação

O desempenho do floculante comercial e da base polimérica floculante foi avaliado a partir da preparação de emulsões inversas sintéticas do tipo óleo em água (o/a), adicionando-se 0,03%v/v de óleo em salmoura, com o auxílio do Ultra-Turrax, em rotações de 13000 e 15000 rpm, por, aproximadamente, 25 minutos.

Foi realizado teste denominado teste de jarro ou *jar test*, que consiste na agitação da emulsão o/a com o produto floculante, em concentrações que variam de 0 a 100 mg/L, seguida da determinação do teor de óleo e graxa (TOG), utilizando a espectrometria de ultravioleta (UV).

Para a determinação de TOG por UV, foi necessária a construção de uma curva de calibração de absorbância versus concentração da solução de petróleo em clorofórmio a um comprimento de onda de 400 nm. A partir desta curva de calibração, foram obtidos os valores do teor de óleo contido nos sistemas floculados, por extração de óleo em clorofórmio, e medida de absorbância no comprimento de onda fixo de 400 nm.

Para a avaliação da influência dos demais aditivos sobre o desempenho do floculante foram realizados testes com a adição conjunta do floculante com o desmulsificante e/ou inibidor de incrustação nas concentrações de 100 e 10 mg/L, respectivamente. O mesmo procedimento foi realizado com a base polimérica PAMC e avaliação da influência da adição de COP1 e/ou PAS.

### 2.2.3. Teste de Inibição de Incrustação

Este teste foi usado para promover uma medida da capacidade do inibidor de incrustação na prevenção da precipitação de sólidos aderentes às superfícies, principalmente a partir de salmoura com grandes quantidades de sais de cálcio.

Este teste consiste na preparação de duas salmouras sintéticas, uma contendo íon cálcio e outra contendo íon bicarbonato. As concentrações de cátions e ânions presentes nas salmouras estão apresentadas na Tabela 1. Ambas as salmouras foram saturadas por meio de borbulhamento com  $CO_2$  a uma vazão aproximada de 300 mL/min. Estas salmouras foram, então, misturadas na proporção 50/50 %v/v em frasco apropriado o qual continha volume de solução concentrada suficiente para que a concentração final dos produtos de caráter inibidor de incrustação fosse de 10 e 50 mg/L. Estes frascos foram colocados em banho termostatizado a 70°C por 24 horas e, em seguida, foram realizadas titulações complexométricas usando solução 0,01M de EDTA como solução titulante e negro de eriocromo T como indicador.

Tabela 1. Salinidade das salmouras à base de cálcio e bicarbonato

| Íons        | Concentração em salmoura à base de cálcio (g/L) | Concentração em salmoura à base de bicarbonato (g/L) |
|-------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $Ca^{+2}$   | 12,15                                           | -                                                    |
| $Mg^{+2}$   | 3,68                                            | -                                                    |
| $Na^{+}$    | 33,0                                            | 40,36                                                |
| $Cl^{-}$    | 48,83                                           | 33,0                                                 |
| $HCO_3^{-}$ | -                                               | 7,36                                                 |

A partir dos resultados obtidos na titulação, foi determinado o valor da porcentagem de inibição dos produtos por meio da Equação 2.

$$\% \text{ Inibição} = [(V_a - V_c) / (V_b - V_c)] \times 100 \quad (2)$$

onde:

$V_a$  = Volume de EDTA utilizado na amostra contendo produto após a precipitação;

$V_b$  = Metade do volume de EDTA utilizado na salmoura contendo cálcio antes da precipitação (o volume total corresponde à salmoura contendo cálcio e contendo bicarbonato na proporção 1:1);

$V_c$  = Volume de EDTA utilizado na amostra em branco (sem produto) após a precipitação.

Para avaliar a influência dos outros aditivos sobre o desempenho do inibidor de incrustação, foi adicionada juntamente ao inibidor de incrustação, solução de floculante e/ou desmulsificante suficiente para alcançar 10 mg/L. Estes testes foram realizados tanto para os aditivos comerciais como para as bases poliméricas.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Teste de Desemulsificação

Dentre as três concentrações de produto desemulsificante utilizadas, 100 mg/L foi a que proporcionou melhor desempenho. Foram observados efeitos sinérgicos positivos ao adicionar os outros dois aditivos comerciais, flocculante e inibidor de incrustação, em misturas binárias e ternária. O mesmo comportamento foi observado na misturas das bases poliméricas destes aditivos comerciais, como mostram as Figuras 1a e 1b.

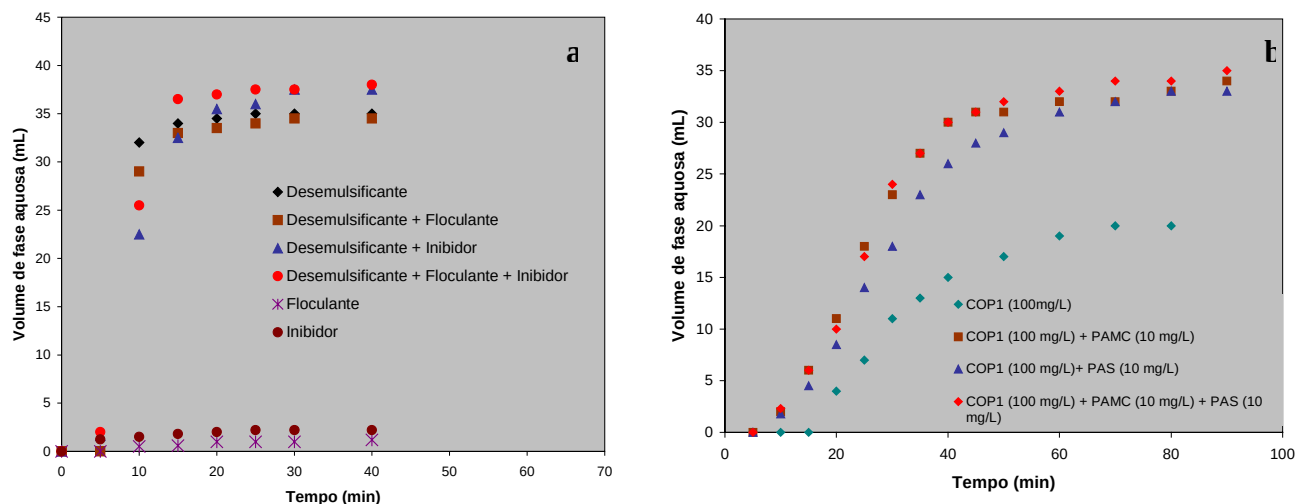


Figura 1. Desestabilização de emulsões a/o para: a – aditivos comerciais e b – bases poliméricas

Este resultado sugere que o efeito sinérgico positivo observado para a desemulsificação, quando são utilizados o inibidor de incrustação e o flocculante juntamente com o desemulsificante, pode ser atribuído ao comportamento das bases poliméricas que constituem os aditivos comerciais.

#### 3.2. Teste de Flocculação

A concentração ótima de ação do flocculante comercial foi de 50 mg/L, o qual apresentou uma eficiência de aproximadamente 72%. A adição de desemulsificante comercial promoveu um efeito sinérgico positivo e a adição de inibidor de incrustação também comercial promoveu um efeito sinérgico negativo. A Tabela 2 mostra os resultados de desempenho na flocculação dos aditivos comerciais, bases poliméricas e suas misturas.

Tabela 2. Eficiência de flocculação para aditivos comerciais, bases poliméricas e suas misturas

| Aditivos comerciais                                                                  |                | Bases Poliméricas                                  |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------|
| Sistemas                                                                             | Eficiência (%) | Sistemas                                           | Eficiência (%) |
| Flocculante (50 mg/L)                                                                | 74             | PAMC (50 mg/L)                                     | 12             |
| Flocculante (50 mg/L)<br>Desemulsificante (100 mg/L)                                 | 77             | PAMC (50 mg/L)<br>COP1 (100 mg/L)                  | 0              |
| Flocculante (50 mg/L)<br>In. de incrustação (10 mg/L)                                | 61             | PAMC (50 mg/L)<br>PAS (10 mg/L)                    | 43             |
| Flocculante (50 mg/L)<br>Desemulsificante (100 mg/L)<br>In. de incrustação (10 mg/L) | 75             | PAMC (50 mg/L)<br>COP1 (100 mg/L)<br>PAS (10 mg/L) | 0              |

Ao analisar o efeito do uso conjunto das bases poliméricas sobre a eficiência da PAMC, observa-se um efeito sinérgico negativo para ambas as misturas binária e ternária que contêm a base polimérica desemulsificante. Por outro lado, a base polimérica PAS auxilia fortemente na flocculação da água oleosa sintética quando adicionada à PAMC, isto é, o uso conjunto de PAMC e PAS produz um efeito sinérgico positivo. Estes resultados sugerem que o efeito sinérgico negativo observado para os aditivos comerciais não é provocado pelo tipo de base polimérica utilizada nas respectivas formulações. Outros constituintes do aditivo devem ser os responsáveis pela redução de eficiência do flocculante comercial.

### 3.3. Teste de Inibição de Incrustação

Por meio de testes de precipitação de carbonato de cálcio foi possível avaliar a eficiência do inibidor de incrustação assim como a existência de alguma interferência positiva ou negativa dos outros aditivos sobre seu desempenho. A Tabela 3 mostra os valores de eficiência de inibição de incrustação tanto para os aditivos comerciais como para as bases poliméricas para fins de comparação.

Na concentração de 10 mg/L de PAS, a adição de PAMC (base floculante) não provocou variação da eficiência da PAS. Entretanto, a adição de base polimérica de desemulsificante (COP1) provocou uma intensa redução no desempenho desta base como inibidor de incrustação. Nos aditivos comerciais, foi observada a influência negativa tanto do floculante quanto do desemulsificante. Neste caso, a ação negativa do aditivo floculante não pode ser atribuída à ação de sua base polimérica. Ao utilizar as três bases poliméricas simultaneamente, o efeito sinérgico negativo foi potencializado, assim como observado para os aditivos comerciais.

Tabela 3. Eficiência de inibição de incrustação para aditivos comerciais, bases poliméricas e suas misturas

| Aditivos comerciais                                  |                |         | Bases Poliméricas   |                |         |
|------------------------------------------------------|----------------|---------|---------------------|----------------|---------|
| Sistemas                                             | Eficiência (%) |         | Sistemas            | Eficiência (%) |         |
|                                                      | 10 mg/L        | 50 mg/L |                     | 10 mg/L        | 50 mg/L |
| In. de incrustação                                   | 58             | 33      | PAS                 | 73             | 44      |
| In. de incrustação<br>Floculante                     | 52             | 31      | PAS<br>PAMC         | 73             | 38      |
| In. de incrustação<br>Desemulsificante               | 52             | 35      | PAS<br>COP1         | 43             | 38      |
| In. de incrustação<br>Floculante<br>Desemulsificante | 35             | 31      | PAS<br>PAMC<br>COP1 | 11             | 38      |

Na concentração de 50 mg/L de PAS a eficiência é menor e o efeito (provocado pela adição das demais bases) também é suavizado. Quanto menor for a eficiência do inibidor de incrustação, menor será o efeito provocado pelos demais aditivos. Pode ser sugerido que caso haja alguma interação entre os diferentes aditivos estas ocorrem apenas com um número reduzido de moléculas de inibidor de incrustação devido à concentração relativamente baixa dos outros aditivos, o que faz com que o sistema ainda contenha uma concentração de inibidor de incrustação livre acima do valor ótimo.

## 4. Conclusões

Os efeitos sinérgicos positivos e negativos apresentados pelos aditivos comerciais devem-se, em alguns casos, à incompatibilidade das respectivas bases poliméricas.

A base polimérica é responsável pelo efeito sinérgico positivo que ocorre com a presença do floculante e/ou inibidor de incrustação sobre o desempenho do desemulsificante, assim como pelo efeito sinérgico negativo que ocorre com a presença do desemulsificante e da mistura desemulsificante e floculante sobre o desempenho do inibidor de incrustação.

A mistura de aditivos comerciais gera variações de desempenho de cada um isoladamente. A ocorrência de efeitos sinérgicos entre suas respectivas bases poliméricas faz com que exista uma concentração ótima de cada aditivo na presença dos demais tanto no sentido de minimizar gastos desnecessários quanto no de potencializar a eficiência do aditivo na produção de petróleo.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS, CAPES, ANP/FINEP/CTPETRO e FAPERJ pelo apoio financeiro.

## 6. Referências

1. HUDGINS JR., C. M. Chemical Use in North Sea Oil and Gas E&P. *Journal of Petroleum Technology*, p. 67-74, jan. 1994.
2. DAVIES, G. A., YANG, M., STEWART, A. C. Interactions Between Chemical Additives and Their Effects on Emulsion Separation. *Society of Petroleum of Engineering*, 36617, p.453-463, 1996.
3. ———, *et al.* Synergistic Effects of Mixtures of Chemical Additives Used Offshore. In. *Design and Instrumentation for Process Separation Systems: Project P1210*. New York: Marintech Research, 1997. p. 97-141.
4. PETROBRAS. Apostila. In. KHALIL, C. N. *Polímeros na Indústria de Petróleo*. Rio de Janeiro, 1999. 60 p.
5. RAMALHO, J. B. V. S. Desemulsificantes poliméricos para a desidratação de petróleos. In. MARQUES, M. F. V. (Coord.) *MMP751 - Seminários de mestrado*. Rio de Janeiro: IMA/UFRJ, 2004, 25 p. (Seminários de mestrado IMA/UFRJ)
6. GRACE, R. Commercial Emulsion Breaking. In. SCHRAMM, L. L. *Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Washington: American Chemical Society, 1992. p. 313-339.
7. PETROBRAS. Apostila. In. CARVALHO, R. M. *Fluidos de Perfuração*. Rio de Janeiro, 1973, v. 1, 70 p.
8. BODEGOM, L. V., LOTZ, U., OUWEHAND, C. The Effect of Type of Oil or Gas Condensate on Carbonic Acid Corrosion. *Corrosion Engineering*, v. 47, n. 8, p. 635-645, 1991.
9. PAULIS, J., SHARMA, M. M., TAMBE, D. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions. IV. Evaluating the Effectiveness of Demulsifiers” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 171, p. 463-469, 1993.
10. PETROBRAS. Boletim técnico. In. OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, M. C. K. *Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar*. Rio de Janeiro: PETROBRAS, v. 43, n. 2, abr./jun. 2000. p. 129-136.
11. HASSON, D., *et al.* Influence of the flow system on the inhibitory action of CaCO<sub>3</sub> scale prevention additives. *Desalination*, v. 108, p. 67-79, 1996.
12. DRELA, I., FALEWICZ, P., KUCZKOWSKA, S. Technical note. New rapid test for evaluation of scale inhibitors. *Water research*, v. 32, n. 10, p. 3188-3191, 1998.
13. HE, S., KAN, A. T., TOMSON, M. B. Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C. *Applied Geochemistry*, v. 14, p. 17-25, 1999.
14. DYER, S. J., GRAHAM, G. M. The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 35, p. 95-107, 2002.