

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização de Produtos de Incrustação em Colunas de Produção.

AUTORES:

Fernando Nunes da Silva¹, Djalma Ribeiro da Silva¹, Tarcila Maria Pinheiro Frota¹, Jardel Dantas da Cunha¹.

INSTITUIÇÃO:

1 – NEPGN (Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural).

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor (es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5º PDPETRO.

Caracterização de Produto de Incrustação em Colunas de Produção

Abstract

In producing wells, the formation of incrustation causes a reduction in fluids production and consequently oil production, with reduction of income from capital, corrective and preventive measures should be taken to ensure that major problems do not occur in productions columns. This work has as general objectives to study the products of incrustation formed in a column of production to 880m and the possible origin of the products of incrustation formed. From techniques such as XRD (X Ray Diffraction) and XRF (X Ray Fluorescence) was possible chemically characterize the sample and with the technique SEM (Scanning Electron Microscopy) the surface morphology of the sample. The results showed that the scale is derived from the product of corrosion in the column of production.

Introdução

Incrustações (ou *scale*) podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas e que precipitam podendo se acumular na formação, telas de gravel packing, colunas de produção e equipamentos de superfície (MARQUES *et al.*, 2001).

Durante a produção de petróleo, é comum o aparecimento de corrosão, depósitos inorgânicos e orgânicos, hidratos e formação de emulsões estáveis acima da válvula de *gas-lift* em colunas de produção, podendo haver comprometimento no escoamento do petróleo, ou, até mesmo, tamponamento de colunas, linhas e equipamentos submarinos e de superfície. Em lâminas d'água profundas, estes problemas podem ser mais críticos (RAMALHO, 2000).

Segundo Boim (2003) muitos estudos e trabalhos já foram realizados visando fornecer subsídios para a seleção do melhor método de tratamento de incrustações. Podem-se classificar os métodos utilizados para tratamento de colunas de produção com incrustação em dois grupos: métodos corretivos (remoção química e remoção mecânica) e os métodos preventivos (injeção contínua de inibidores de incrustações, através do sistema de *gas-lift* ou de uma linha capilar exclusiva; dessulfatação da água do mar; *squeeze* de inibidor de incrustação; areia de *gravel packing* impregnadas com inibidores; reinjeção de água produzida e injeção de água do aquífero).

Metodologia

Durante a etapa de produção do petróleo, o seu escoamento promove uma adesão na superfície dos depósitos de incrustação, dificultando a sua caracterização pelas técnicas de DRX e FRX. O método de extração *Soxhlet* é muito utilizado para extração sólido-líquido, sendo mais rápido que outros métodos e envolvendo o aquecimento da amostra a cerca de 100° C, ficando esta temperatura dependente do ponto de ebulição do solvente utilizado. Normalmente o clorofórmio que é utilizado na *Soxhlet* apresenta características como possuir moléculas polares semelhantes às moléculas presentes no óleo do resíduo em estudo; ser menos tóxico que os outros tipos de solvente e ser de baixo custo. Esse clorofórmio permanece em refluxo contínuo até a retirada total da matéria orgânica. A metodologia desta extração é amplamente utilizada para preparação de amostras de produtos de corrosão e incrustação, para serem analisadas pelas técnicas de Fluorescência e Difração de Raios X (PI-001-AS, 2006).

A extração foi realizada no equipamento da marca *Avanti* modelo 2055-*Soxtec*, com copos e sistemas limpos e secos, isentos de óleo, graxas, umidade, etc. O cartucho de celulose novo e também livre de contaminação. A amostra coletada apresentou características homogêneas, sendo representativa ao volume total da amostra. Por fim a amostra foi pulverizada em um almofariz de alumina e passado em uma peneira de 100# (mesh).

Para o cálculo do teor de material inorgânico e orgânico são utilizadas as seguintes equações:

$$T_{inorg} = \frac{M_{inorg}}{M_{amostra}} \times 100 \quad T_{org} = \frac{M_{org}}{M_{amostra}} \times 100$$

Onde: T_{inorg} – teor de inorgânico; M_{inorg} – massa do material inorgânico; $M_{amostra}$ – massa inicial da amostra; T_{org} – teor de material orgânico; M_{org} – massa de material orgânico.

Fluorescência de raios X (FRX):

Esta técnica permite se ter um conhecimento da possível origem da amostra através da sua composição química. O pó dessa amostra foi analisado sob a forma de pastilha prensada (10g de amostra + 2g de cera) em 2 ciclos de 60s à 30kPa; e no modo semi-quantitativo, este permitindo que sejam determinados os elementos químicos presentes em suas concentrações aproximadas. Os elementos analisados foram Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Cloro (Cl), Cromo (Cr), Enxofre (S), Ferro (Fe), Fósforo (P), Manganês (Mn) e Silício (Si).

A análise de FRX foi realizada num equipamento da marca *Shimadzu* modelo XRF – 1800 Sequencial. Nele é empregada a metodologia de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), sendo sua faixa de detecção do sódio (Na - Z=11) ao urânio (U - Z=92).

Difração de raios X (DRX):

Esta técnica é regida pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), onde “ λ ” corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos “hkl” (índice de Miller) da estrutura cristalina e “ θ ” ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Através da análise da amostra, na forma de pó, é possível se determinar em qual fase cristalina ela se encontra. Dessa forma, dependendo das fases cristalinas presentes, têm-se o conhecimento dos processos químicos que o material sofreu até chegar à forma em que se encontra.

A difração de raios X foi realizada em um equipamento da marca *Shimadzu* modelo XRD – 6000. O difratograma obtido foi analisado pelos programas *Search Match* v.3.01 e *Basic Process* da *Shimadzu*, com banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Através da interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado, gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE); ao passo que, na microanálise química, o sinal de maior interesse corresponde aos raios X característicos, resultante do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume (KAHN, 2004).

A análise por MEV foi realizada num equipamento da marca Philips modelo XL-30 ESEM em modo baixo vácuo. A Figura 1 mostra a secção da amostra que foi extraída e processada pela técnica de extração *Soxhlet* para a remoção de toda fase orgânica, possibilitando o estudo da formação da incrustação, da morfologia presente nela e da composição química através do EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*).

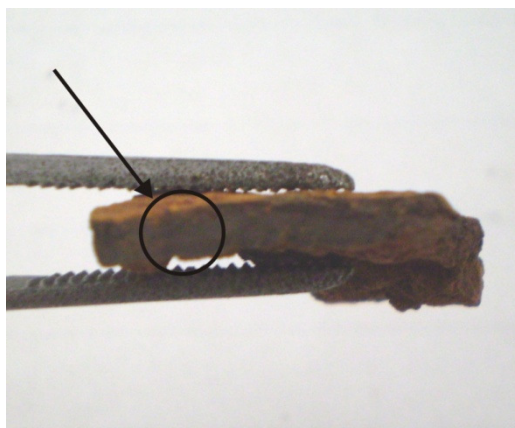


Figura 1 – Região da amostra analisada no MEV.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos na extração através da técnica *Soxhlet*. A fração orgânica foi de 2,67% indicando pouca ou nenhuma presença de hidrocarbonetos.

Tabela 1 – Resultados das massas medidas, em balança de precisão, e calculadas. Resultados dos teores inorgânico (T_{inorg}) e orgânico (T_{org}).

MASSAS MEDIDAS (g)	M_1	M_2	M_{inorg}	M_{cp1}	M_{cp2}	M_{org}
	72,8139	77,9456	5,1317	46,2800	46,4210	0,1410
	T_{inorg} (%)		97,27	T_{org} (%)		2,67

M_2 : Massa final do sistema (com a amostra após a extração e secagem na estufa), M_1 : Massa do sistema vazio (antes da extração), M_{cp2} : Massa final do copo (após a extração e secagem na estufa), M_{cp1} : Massa do copo vazio.

A Figura 2a mostra que o resíduo coletado apresenta coloração avermelhada, indicando a presença de ferro devido a processos corrosivos. A amostra pulverizada (Figura 2b) apresentou coloração semelhante à observada antes do processo da extração *Soxhlet*.

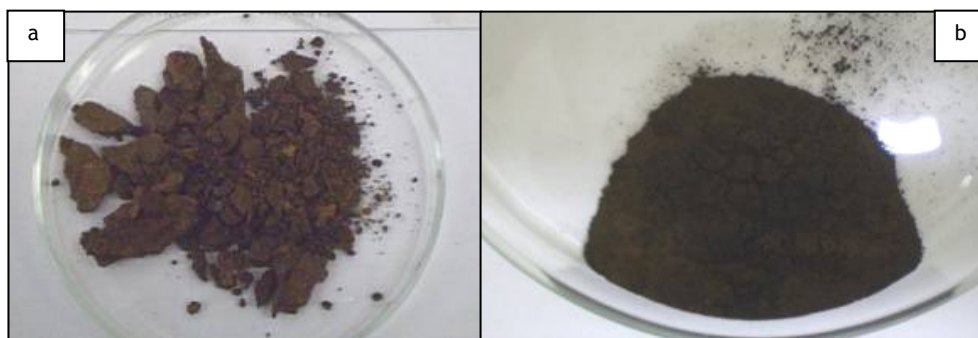


Figura 2 – a) aspecto da amostra antes da extração *Soxhlet* e b) amostra já extraída e pulverizada, pronta para as análises de FRX e DRX.

A fração inorgânica (97,27%) apresentou composição majoritária dos elementos (Tabela 2): Fe (78,50%), S (18,36%) e Silício (1,86%). A coloração avermelhada da amostra é devida a alta concentração de ferro da amostra.

Tabela 2 – Resultado de FRX realizado no modo semi-quantitativo.

ELEMENTO	Al	Ca	Cl	Cr	S	Fe	P	Mn	Si
COMPOSIÇÃO (%)	0,14	0,41	0,17	0,07	18,36	78,5	0,05	0,42	1,86

Através da análise do difratograma, conforme mostrado na Figura 3, foram encontradas quatro fases cristalográficas: a greigita (Fe_3S_4), goetita ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$), mackinawita (FeS) e sulfeto de ferro (Fe_9S_{11}). As fases presentes confirmam o alto teor de ferro e enxofre apresentados no FRX e a sua formação está associada à ação do H_2S e à contaminação pelo oxigênio.

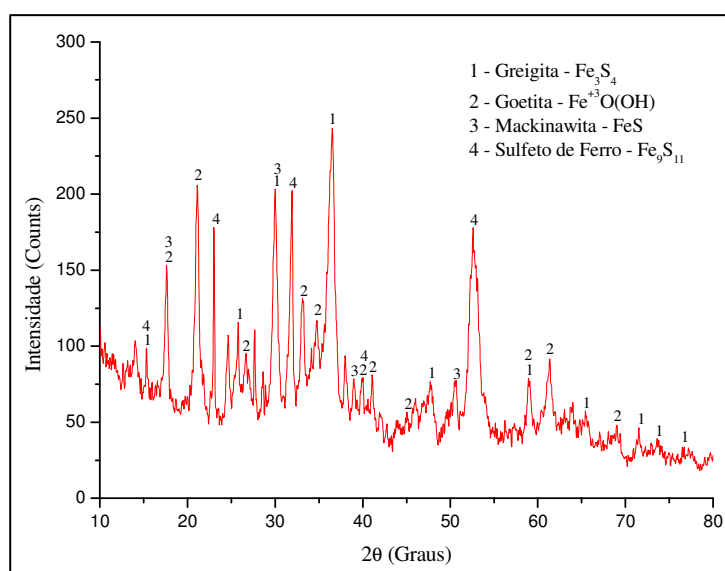


Figura 3 – Difratograma com a identificação das principais fases presentes na amostra.

Na Figura 4, através da análise, utilizando-se os elétrons retroespalhados (BSE), os quais permitem visualizar quais áreas apresentam elementos com maiores e menores pesos atômicos, foram analisadas alguns pontos (A, B, C, D e E) por EDS. Tais pontos apresentaram composição química quase uniforme em todas as análises, com o Ferro e o Enxofre aparecendo em altas concentrações, estando, dessa forma, em conformidade com os resultados de FRX e DRX apresentados anteriormente.

Também na Figura 4, tem-se a imagem dos elétrons secundários (SE), os quais permitem visualizar a morfologia da amostra, que apresentou características superficiais semelhantes por toda a amostra.

A Figura 4 mostra a região que estava em contato com o tubo metálico, onde é observada uma área de interface na região “B”. Conforme a Tabela 3, a região “A” apresentou um teor de enxofre 4,64%, bem abaixo quando comparado com as demais regiões, indicando que essa região possivelmente é formada por óxidos e hidróxidos de ferro, como a Goetita encontrada através das análises de DRX. Essa corrosão possivelmente foi promovida pela presença do oxigênio. Com o possível aumento na concentração de H_2S na produção, acarretou a formação de outras camadas com teores de enxofre (B, C, D e E) mais elevados e, na amostra, presença das fases Greigita, Mackinawita e Sulfeto de ferro em maior concentração.

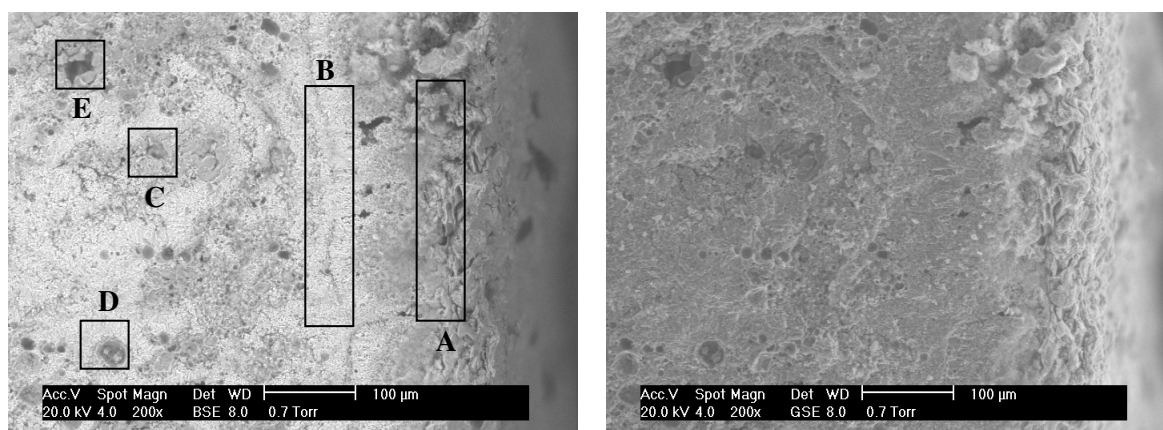


Figura 4 – Região de contato com o tubo. Na esquerda (BSE), têm-se os pontos onde foram realizadas as análise químicas e, na direita (SE), é visualizada a morfologia da região.

Tabela 3 – Composição química dos pontos marcados na Figura 4 nos quais foram realizadas as microanálises químicas por EDS.

Elemento	Composição (%)				
	PONTO-03A	PONTO-03B	PONTO-03C	PONTO-03D	PONTO-03E
C	5,12	5,27	2,68	3,84	9,27
O	18,16	7,00	8,74	6,61	15,54
Al	10,21	6,83	5,78	7,22	6,19
Si	1,69	0,94	1,00	0,00	0,00
S	4,64	19,78	41,09	21,78	28,43
Ca	0,55	0,43	0,30	0,00	0,00
Fe	59,63	59,75	40,41	60,56	40,57

Conclusões

Através dos resultados de FRX e DRX, pode-se concluir que o material incrustado na parede interna da coluna de produção é uma incrustação do tipo ferruginosa, sendo esta resultante da ação corrosiva do oxigênio e do H_2S , comumente encontrado em poços de produção, onde a sua origem está associada tanto à ação biogênica como à abiogênica. O produto de corrosão Goetita ($Fe^{+3}O(OH)$) é provavelmente originado da oxidação superficial da tubulação, com posterior deposição dos produtos de corrosão, originados pela ação do H_2S , sendo esta interface bem visível pela análise de MEV utilizando-se análise por BSE.

Agradecimentos

Agradecemos ao CENPES/PETROBRAS (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello) pelos investimentos em infra-estrutura no NEPGN/UFRN (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Petróleo e Gás Natural/Universidade Federal do Rio Grande do Norte); e a ANP/FINEP/MCT (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis/Financiadora de Estudos e Projetos/Ministério de Ciência e Tecnologia) pela concessão da bolsa através do PRH 30-ANP (Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural).

Referências Bibliográficas

BOIM, J. M.; Tese – **Modelagem Semi-Analítica para Incrustação de Sulfato de Bário em Reservatórios Heterogêneos**; Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Macaé/RJ – Brasil, Dezembro, 2003.

KAHN, H.; **Microscopia Eletrônica de Varredura**; EPUSP, São Paulo – Brasil, 2004.

MARQUES, L. C. C.; PEREIRA, A. Z. I.; MEIRELLES Jr., R. O.; GONÇALVES, M. A. C.; **How Petrobras Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin**, Brazil; SPE International Symposium on Oilfield Scale held, Aberdeen – UK, 30-31, Janeiro, 2001.

PI-001-AS – Procedimento Interno. **Extração de Produtos Sólidos de Incrustação**. FUNPEC, Natal/RN – Brasil, 2006.

RAMALHO, J. B. V. S.; **Injeção de Produtos Químicos em Poços Através de Linha de Gas-Lift: Estado-da-Arte**; Boletim Técnico PETROBRAS, 43 (3/4): 163-167. Rio de Janeiro – Brasil, Dezembro, 2000.