

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFICIÊNCIA DE DERIVADOS DE QUITOSANA COMO INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO
POR CARBONATO DE CÁLCIO

AUTORES:

Keila S. Alves, Hugo M. C. S. Severiano, Luciana C. Silva, Vicente P. F. Sobrinho, Maurício R. Borges, Rosangela C. Balaban*

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Instituto de Química, Laboratório de
Pesquisa em Petróleo - LAPET Caixa Postal 1662, 59078-970, Natal/RN

*balaban@supercabo.com.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6º PDPETRO.

EFICIÊNCIA DE DERIVADOS DE QUITOSANA COMO INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO POR CARBONATO DE CÁLCIO

Abstract

Chitosan was modified with hydrophobic and hydrophilic groups through reductive alkylation. The solubility of polymers was evaluated in aqueous solutions at various pH (acid, neutral and alkaline). Derivatives as well as chitosan were analyzed as scale inhibitors of calcium carbonate. Modified polymers showed enhanced performance as scale inhibitors. The higher efficiency in inhibition of calcium carbonate crystallization was obtained for hydrophobic derivative.

Introdução

Um dos problemas que tem afetado seriamente a indústria do petróleo é a formação de incrustação nos poços produtores, assim como em reservatórios, uma vez que os danos causados pelas diversas formas incrustantes implicam diretamente em um aumento dos custos e na diminuição da produção do óleo.

Muitas espécies iônicas existem naturalmente nas águas presentes em reservatórios de petróleo. A modificação de algumas variáveis como temperatura, pressão e pH podem resultar na precipitação de sais insolúveis, tais como o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o sulfato de cálcio (CaSO_4). Esses sais possuem uma solubilidade inversa, o que significa que com o aumento da temperatura eles tendem a ter uma redução da solubilidade, causando precipitação em superfícies onde há a troca de calor, quando a solução se torna supersaturada. O dano causado pela precipitação provoca uma diminuição do diâmetro dos dutos de produção, além de aumentar a impedância de transferência de calor, ocasionando uma diminuição da produção do óleo. Ainda existe a questão da injeção de água, que se constitui em procedimento muito freqüente em campos maduros para repressurizar o reservatório e aumentar a recuperação do petróleo. Nesse caso, pode ocorrer a mistura de águas incompatíveis (água de injeção e água produzida do reservatório), com alto potencial de formação de cristais incrustantes (Freiner and Ziauddin, 2008; Saleah e Basta, 2008).

O carbonato de cálcio é o tipo de incrustação que mais prevalece em todo o mundo, com praticamente todos os campos de petróleo tendo sua formação em algum estágio da produção (Raju, 2009). O elevado teor de cálcio em águas produzidas é devido à presença de calcita nas formações rochosas dos reservatórios (Alsaieri *et al.*, 2009). Um dos métodos utilizados para evitar o processo de incrustação é através do uso de inibidores. Um dos mecanismos de ação dos inibidores freqüentemente apresentado na literatura se constitui na adsorção do produto à superfície dos cristais incrustantes que estejam em início de formação. Com isso, se inibe o crescimento desses cristais e, conseqüentemente, se promove a diminuição de danos ao poço por sua deposição descontrolada (Freiner and Ziauddin, 2008; Saleah e Basta, 2008).

Os principais inibidores utilizados pela indústria do petróleo são os fosfonatos e os inibidores poliméricos. Os mais comumente utilizados são: Fosfonatos (PH), ácidos fosfino-polycarboxilatos (PPCA), ácido polivinil sulfônico (PVS) e poliacrilatos em geral (Freiner and Ziauddin, 2008). Um dos grandes desafios da indústria é desenvolver produtos químicos que sejam ambientalmente seguros e que retardem eficientemente a formação dos cristais de sais esperados no ambiente de cada poço, assim como fornecer meios para que o inibidor esteja em contato com a água quando ela se tornar supersaturada em sais que possam desenvolver incrustações.

Os polímeros têm grande importância na indústria do petróleo, uma vez que eles são utilizados em muitos processos com o objetivo de melhorar a eficiência da produção do óleo. A quitosana, um

polímero natural derivado da quitina, encontrada principalmente em carapaças de crustáceos, tem crescido significativamente em importância por ser uma fonte renovável e de importantes propriedades estruturais e funcionais, tais como biodegradabilidade, não toxicidade, numerosas possibilidades de modificação química estrutural e capacidade de complexar metais (Kurita, 2001; Alves e Mano, 2008; Sugimoto *et al.*, 1998). Nesse trabalho, foi avaliado o potencial da quitosana e de derivados de quitosana com grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na eficiência de inibição do crescimento dos cristais de carbonato de cálcio.

Metodologia

Preparação e caracterização dos derivados de quitosana

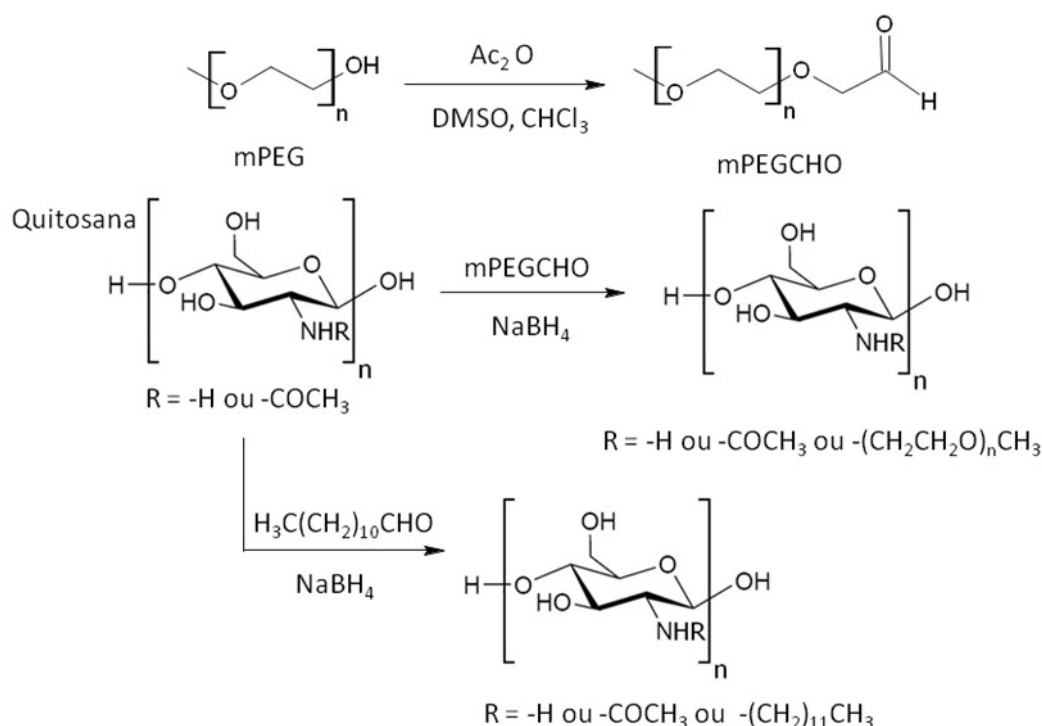
Quitosana foi previamente purificada através da dissolução em ácido acético 0,5 M (AcOH), sob agitação, por 24 horas. Posteriormente, a solução foi centrifugada (15000 rpm, durante 20 minutos) e o polímero foi precipitado por adição de solução de hidróxido de sódio 10% (NaOH). O precipitado foi lavado diversas vezes com água destilada até alcançar uma condutividade próxima de $20 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ e, finalmente, com soluções aquosas de etanol. O polímero obtido foi seco sob pressão reduzida, a 60 °C.

A quitosana foi modificada através da reação de alquilação redutiva. Dois tipos de quitosana modificada foram obtidos empregando-se: (i) a inserção de grupos hidrofílicos, metóxi-poli(glicol etilênico) de massa molar 5000 (mPEG 5000) e (ii) a inserção de grupos hidrofóbicos, aldeído dodecanal.

Para inserir os grupos hidrofílicos na cadeia da quitosana, inicialmente foi necessária uma reação de conversão do grupo funcional hidroxila do mPEG 5000 para a função aldeído. O mPEG 5000 foi dissolvido em dimetilsulfóxido anidro (DMSO) e clorofórmio (CHCl_3) em proporção 70/30 v/v. Em seguida, anidrido acético (Ac_2O) foi adicionado a essa solução. Após agitação por 13 horas, adicionou-se uma solução aquosa ácida (AcOH 0,25 M) de quitosana (10 g/L) ao sistema reacional acima, resultando em pH entre 4 e 5, com tempo de reação de 2 horas. Borohidreto de sódio (NaBH_4), agente redutor, foi adicionado lentamente e o sistema permaneceu por 24 horas sob agitação. O meio reacional foi vertido em acetona e o produto precipitado. Após a filtração, o polímero obtido foi dissolvido em AcOH 0,25 M e o pH da solução foi corrigido para 6-7 com a adição de solução de NaOH 10 %. Em seguida, a solução resultante foi dialisada contra água destilada em membrana Aldrich (Mw 12000 *cut off*) e, por fim, a solução contida na membrana foi liofilizada.

Para inserir os grupos hidrofóbicos na cadeia da quitosana, o aldeído dodecanal foi dissolvido em etanol e adicionado na solução de quitosana em meio ácido, água/etanol, permanecendo sob agitação por 2 horas. Em seguida, adicionou-se o agente redutor conforme citado acima. Foi realizado o mesmo procedimento de precipitação e purificação para obtenção do polímero hidrofóbico. A Figura 1 mostra o esquema de reação e a Tabela 1 apresenta os dados empregados na modificação química.

Os polímeros obtidos foram submetidos a testes de solubilidade em que as soluções poliméricas foram preparadas a uma concentração de 10 g/L através da dissolução do polímero em solução aquosa de ácido acético 0,25 M, permanecendo sob agitação magnética por 24 horas. A solubilidade dos polímeros foi avaliada em pH ácido, neutro e básico, por meio da adição de solução aquosa de NaOH 10 %.

**Figura 1-** Esquema da modificação química da quitosana**Tabela 1:** Condições reacionais usadas na preparação dos derivados de quitosana

Amostra	Razão molar Ac ₂ O/mPEG	Razão molar mPEGCHO/Quitosana	Razão molar Dodecanal/Quitosana	Razão molar NaBH ₄ /Quitosana
Q01C12 ^a	-	-	0,1	5
Q01P5 ^b	15	0,1	-	11
Tempo (h)	13	2	2	24

a: aldeído dodecanal, b: mPEG de massa molar 5000, temperatura de reação: ambiente

Testes de inibição de cristalização do CaCO₃

A avaliação dos polímeros como inibidores de cristalização (incrustação) do CaCO₃ foi realizada empregando-se: (i) a norma NACE Standard TM0374-2007 – *National Association of Corrosion Engineers*, para avaliar a precipitação de CaCO₃ e (ii) titulação complexométrica com EDTA, para a determinação da concentração de cálcio dissolvido no meio (Eaton *et al.*, 2006).

As soluções poliméricas, utilizadas como inibidores, foram preparadas à concentração de 10 g/L por dissolução do polímero em solução aquosa de ácido acético 0,25 M, permanecendo sob agitação magnética durante 24 horas.

Para o preparo das águas de mistura foram empregados: 12,15 g/L de CaCl₂.2H₂O, 3,68 g/L de MgCl₂.6H₂O e 33 g/L de NaCl para a formação da água intitulada como AF (água de formação); 7,36 g/L de NaHCO₃ e 33 g/L de NaCl para a água denominada AI (água de injeção). Os sais foram dissolvidos em 1L de água deionizada e permaneceram em agitação por 24 horas. Em seguida, cada água (AF e AI) foi filtrada em membrana 0,45 µm de acetato de celulose e saturada com CO₂ em uma vazão de 250 mL/min, por 30 minutos. Uma alíquota de AF foi retirada e preservada com 30 µL de HNO₃ para análise da concentração de cálcio antes da precipitação. A concentração de cálcio obtida

foi usada na Eq. 2 e denominada Cc. Para o preparo da amostra considerada “branco”, foram misturados 50 mL de AF e 50 mL de AI e, em seguida, o frasco foi lacrado. Para as amostras com inibidores (polímeros), foram misturados 50 mL de AF e 50 mL de AI e adicionados 100 µL da solução de inibidor a uma concentração de 10 g/L, resultando em uma concentração final de inibidor no sistema de 10 mg/L. Os frascos foram lacrados e as amostras colocadas em estufa a 71 °C, onde permaneceram por 24 horas para envelhecimento. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Para a determinação da concentração de cálcio livre em solução, foi utilizada a titulação complexométrica com EDTA. Em cada alíquota das amostras foram adicionados 2 mL de cloridrato de hidroxilamina 5%, 2 mL de trietanolamina 20%, 5 mL de NaOH 2N e “gotas” de calcon 1%. Em seguida, o meio foi titulado com EDTA 0,01M até a mudança de coloração de rosa para azul. Esse procedimento foi realizado em todas as amostras coletadas do ensaio NACE. Para a determinação da concentração de cálcio livre nas amostras foi empregada a Eq. 1.

$$\text{mg/L, Ca}^{++} = [(V * M * 40,1 * 1000 * f) / \text{alíquota}] \quad (1)$$

Onde: V = Volume de EDTA gasto na titulação; M = Concentração de EDTA; f = fator de correção.

Para a determinação da eficiência dos inibidores foi empregada a Eq. 2.

$$\text{Inibição (\%)} = [(Ca - Cb) / (Cc - Cb)] * 100 \quad (2)$$

Onde: Ca (mg/L) = Concentração de cálcio livre da amostra com inibidor após precipitação; Cb (mg/L) = Concentração de cálcio livre do branco após a precipitação; Cc (mg/L) = Concentração de cálcio livre na água AF antes da precipitação. Em Cc, a concentração de Ca^{++} obtida na água AF é dividido por 2.

Resultados e Discussão

A reação de modificação química da quitosana, utilizando os grupos hidrofílicos, envolveu inicialmente a oxidação da hidroxila do mPEG, convertendo o OH terminal em um grupo aldeído, utilizando o anidrido acético e o DMSO. Essa conversão do grupo químico é necessária para promover a reação de alquilação redutiva com a quitosana. A introdução de grupos alquila ou grupos alquila substituídos de modo seletivo no grupo amino da quitosana pode ser realizada através da reação de alquilação redutiva. Em que a quitosana é tratada com um aldeído para dar uma imina (base de schiff), sendo convertida a um derivado N-alquil através da redução do grupo imina, usando um agente redutor. Para inserir os grupos hidrofóbicos na cadeia da quitosana, procedeu-se diretamente a alquilação redutiva, pois a função aldeído do dodecanal já é reativa com relação aos grupos amino da quitosana para ocorrer a reação.

A razão molar do grupo substituinte/quitosana utilizada na reação foi a mesma em ambos os casos. No entanto, o tamanho do grupo substituinte é um fator que influencia na substituição efetiva na cadeia polimérica, ou seja, quanto maior o tamanho da cadeia do grupo substituinte menor será o grau de substituição (Sugimoto *et al.*, 1998). Em função disso, provavelmente, houve um maior grau de substituição no derivado Q01C12, já que este possui um substituinte de cadeia pequena, grupo alquila com doze carbonos, quando comparado ao substituinte mPEG 5000.

A quitosana é um biopolímero solúvel em pH ácido, em que os grupos amino são protonados e atribuem uma natureza catiônica à quitosana. Entretanto, em pH acima de 6, os grupos amino são desprotonados e a quitosana torna-se insolúvel em meio aquoso. A modificação estrutural da quitosana com o mPEG melhorou levemente a solubilidade do polímero Q01P5 em água, obtendo um maior

inchamento em pH neutro, porém permanecendo insolúvel em pH alcalino como o polímero original. O derivado hidrofóbico Q01C12 obteve comportamento de solubilidade semelhante à quitosana.

O efeito dos biopolímeros na inibição de incrustação está relacionado com a adsorção dos biopolímeros na superfície do núcleo durante o estágio de nucleação, prevenindo o crescimento dos cristais, ocasionando uma distorção na estrutura do cristal e, portanto, uma redução na formação de incrustação (Saleh e Basta, 2008).

De acordo com os dados da Figura 2, a quitosana e os derivados apresentaram um grau de eficiência considerável na inibição de incrustação de CaCO_3 , principalmente considerando que a concentração de inibidor (10 ppm de polímero) utilizada no teste foi razoável. A modificação química na quitosana favoreceu um aumento na eficiência dos inibidores. As ramificações inseridas na cadeia da quitosana podem ter facilitado a interação do polímero com os cristais de CaCO_3 , evitando o crescimento desses cristais e gerando maior eficiência na inibição de formação de incrustação. No entanto, a maior eficiência foi obtida para o derivado Q01C12, que pode ter apresentado um maior grau de substituição em função da maior reatividade na reação de alquilação redutiva ou em decorrência da natureza dos grupos hidrofóbicos.

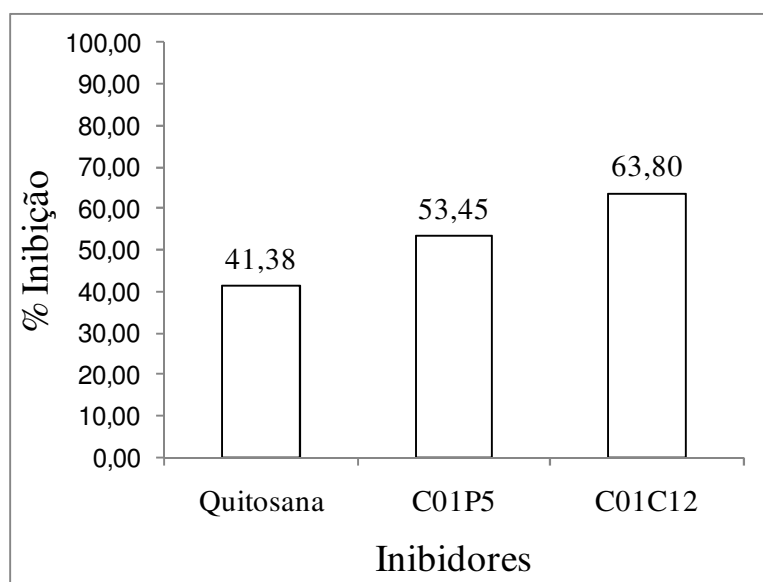


Figura 2- Eficiência dos polímeros na inibição de incrustação do CaCO_3

Conclusões

A avaliação da quitosana e de seus derivados, obtidos a partir da inserção de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, utilizados como inibidores de incrustação ocasionada por carbonato de cálcio, apresentou considerável eficiência na inibição de crescimento de cristais de CaCO_3 . Os derivados obtiveram melhores resultados, possivelmente em função de uma melhor aproximação dos sítios de nucleação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-30/ANP-MCT, PETROBRAS e FINEP pelo suporte financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

Alsaiani, H. A.; Kan, A.; Tomson, M. B. *Molar Ratio of Ca^{2+} to Fe^{2+} in the Supersaturated Solution of Iron Carbonate and Calcium Carbonate and in the Precipitate: Relation and Interpretation*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, USA, 2009, v. 11, 1.

Alves, N.M.; Mano, J.F. *Int. J. Biol. Macromol.* 2008, 43, 40.

Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Rice, E. W.; Greenberg, A. E.; Franson, M. A. H. in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington, 2005.

Freiner, W. W.; Ziauddin, M. *Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment*, Society of Petroleum Engineers, Texas, 2008.

Kurita, K. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 1921-1971.

Raju, K. U. *Successful Scale Mitigation Strategies in Saudi Arabian Oil Fields*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, USA, 2009, n. April, 20.

Saleah, A. O.; Basta, A. H. *Environmentalist* 2008, 28, 421.

Sugimoto, M.; Morimoto, M.; Sashiwa, H.; Saiomoto, H.; Shigemasa, Y. *Carbohydr. Polym.* 1998, 36, 49.