

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação da alcalinidade total a CaCO_3 utilizando método NDIR em amostras de água produzida com potencial incrustante.

AUTORES:

Adriana Margarida Zanbotto Ramalho; André Luiz Pereira de Almeida; Maria Adriana Medeiros dos Santos; Eduardo Phillip Medeiros Coelho; Djalma Ribeiro da Silva.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

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 6ºPDPETRO.

Determinação da alcalinidade total a CaCO_3 utilizando método NDIR em amostras de água produzida com potencial incrustante.

Abstract

Many salt water from oil fields contain a large amount of calcium salts that can form CaCO_3 fouling in the equipment, or block the pores of reservoir rock, reducing production and increasing costs in the oil industry. To monitor the potential for fouling the calcium carbonate in samples of water produced, some analytical methods can be used. This study proposes to determine the total alkalinity CaCO_3 in water samples produced with potential fouling using NDIR method. The results were compared with the technique validated by APHA/SMWW (2005) for total alkalinity.

Introdução

Durante o processo de produção de petróleo ocorre também a produção de água residual, conhecida como água produzida. Muitas águas salinas provenientes de campos de petróleo contem uma grande quantidade de sais de cálcio que podem precipitar em equipamentos ou bloquear os poros da rocha reservatório (Lopes *et. al.*, 2003), o depósito destes sais é chamado de incrustação a carbonato de cálcio. A figura 01 apresenta o mecanismo de incrustação (Silva e Carvalho, 2011).

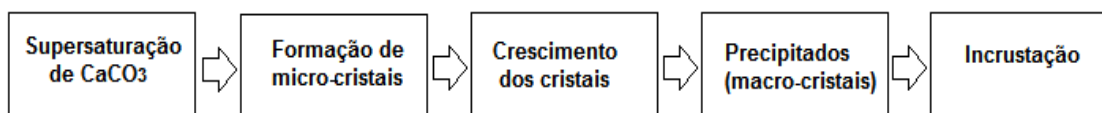


Figura 01: Mecanismo de incrustação

Fonte: Silva e Carvalho, 2011.

A formação de incrustações a CaCO_3 em tubos de aço, válvulas, bombas e outros equipamentos utilizados na extração de petróleo, acarreta em redução de produção e aumento de custo (Bertran *et. al.*, 2002). A Figura 02 mostra a incrustação a CaCO_3 em uma tubulação de 3 polegadas.

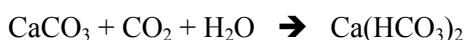


Figura 02: Incrustação a CaCO_3 em uma tubulação de 3 polegadas.

Fonte: Lima, 2010 apud Gentil, 2003.

A formação do depósito de CaCO_3 ocorre devido à despressurização da água presente nos reservatórios petrolíferos, que desloca o equilíbrio $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ pela eliminação de CO_2 dissolvido (Bertran *et. al.*, 2002).

O dióxido de carbono aumenta a solubilidade do carbonato de cálcio devido à formação de um bicarbonato mais solúvel (Lopes *et. al.*, 2003):



Como esta reação é reversível, qualquer mudança adversa nas condições do processo que favoreça a liberação do dióxido de carbono irá deslocar o equilíbrio para a esquerda ocasionando a precipitação do carbonato de cálcio (ibid, 2003). Como por exemplo, o aumento da temperatura que diminui a solubilidade do CaCO_3 ou aplicação de uma pressão externa que mantém o dióxido de carbono em solução (adaptado de Lopes *et. al.*, 2003). Assim um cuidadoso balanço deve ser frequentemente mantido (ibid, 2003).

Para monitorar o potencial de incrustação a carbonato de cálcio em amostras de água produzida, alguns métodos analíticos podem ser utilizados. Como o método de titulometria volumétrica, padronizada pela APHA/SMWW (2005), para determinação de Alcalinidade Total a CaCO_3 (esta alcalinidade é o somatório de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$). Este método baseia-se na volumetria de neutralização do sistema tampão promovido pelas espécies $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, que resistem a mudanças de pH, quando adicionado ácido clorídrico.

Este trabalho propõe determinar a alcalinidade total a CaCO_3 em amostras de água produzida, através do Carbono Inorgânico (CI), quantificado pelo equipamento Multi N/C 3100 que possui um detector NDIR (Detector Infravermelho Não-dispersivo) – Analytik jena (2005), multiplicando por um fator de correção de 8,33.

Ao final, as respostas entre as duas técnicas (APHA/SMWW, 2005 e a técnica proposta) são comparadas para avaliar a diferença entre as técnicas.

Um trabalho similar, porém com a aplicação na fabricação de celulose, foi apresentado por Cohn e Ribeiro (2002) os quais realizaram a medição "on line" do alcali total nos licores branco e verde empregando FT-NIR (Transformada de Forrier – Infra Vermelho Próximo).

Metodologia

Amostras

Foram utilizadas quatro amostras de água produzida com potencial incrustante de campos de petróleo da bacia potiguar.

Método nº 2320 B para Alcalinidade pela APHA/SMWW

- A metodologia aplicada foi uma adaptação do Método nº 2320 B pela APHA/SMWW (2005) para calcular as alcalinidades parciais a hidroxila, carbonato e bicarbonato. O método consiste na volumetria de neutralização de pH pré-definidos (8,1 e 4,5), sendo o ponto final determinado por um pHmetro (em substituição aos indicadores de cor).

Reagentes e instrumento

- Solução-padrão de ácido clorídrico 0,02 mol/L (padronizado com Carbonato de Sódio - Na_2CO_3);
- pHmetro.

Procedimento para a titulação

- 1º) Em um erlenmeyer de 125 mL, foi adicionado 25 mL de amostra e titulada a amostra com solução de HCl 0,02 L até pH em torno de 8,1 e registrando-se o volume de ácido consumido (P) neste pH;
- 2º) Em seguida, continuou-se a titulação da amostra até pH em torno de 4,5; e foi registrado o volume total de ácido acumulado (T).
- 3º) Os valores dos volumes de P e T foram analisados através da Tabela 01 para calcular a alcalinidade e reportar os resultados como hidroxila, carbonato e bicarbonato, conforme a equação 01 abaixo.

$$C_{an} = \frac{C_a \times V_a \times m_{an}}{V_{am}} \quad (\text{Eq.01})$$

Onde:

C_{an} - Concentração do analito;

C_a - Concentração do ácido;

V_a - Volume de ácido calculado pela tabela;

V_{am} - Volume da amostra;

m_{an} - massa do analito em mg C em 1 mol conforme a relação estequiométrica.

- 4º) As amostras foram analisadas em duplicata.

Tabela 01: Relação da alcalinidade.

Resultado da titulação	Alcalinidade Hidroxila	Alcalinidade Carbonato	Concentração Bicarbonato
P = 0	0	0	T
$P < \frac{1}{2} T$	0	2P	$T - 2P$
$P = \frac{1}{2} T$	0	2P	0
$P > \frac{1}{2} T$	$2P - T$	$2(T - P)$	0
P = T	T	0	0

Determinação da alcalinidade total a CaCO_3 utilizando método NDIR

A alcalinidade total a CaCO_3 , em amostras de água produzida com potencial de incrustação, foi determinada indiretamente através do Carbono Inorgânico (CI) medido pelo equipamento Multi N/C 3100, da marca Analytik Jena, que possui um detector de Infravermelho Não-dispersivo (NDIR) aliado a um software. A adição de ácido fosfórico na amostra converte as espécies carbonatadas (carbonatos e bicarbonatos) a CO_2 ; e através deste gás o CI é quantificado no detector NDIR. O carbono inorgânico medido é multiplicado por um fator de correção de 8,33 para determinar a concentração de CaCO_3 (acréscimo referente à proporção das massas de um átomo de Ca e três átomos de O).

$$[\text{CaCO}_3] = [\text{CI}] \times 8,33 \quad (\text{Eq.02})$$



Figura 01: Equipamento N/C 3100, da marca Analytik Jena.

Calibração do equipamento

Para curva de calibração foram preparados padrões mistos de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, cujas concentrações de Carbono Inorgânico (CI) foram de 100, 50, 25, 2,5 e 1 mg/L. O coeficiente de correlação foi de 0.99997, limite de detecção 634,9 $\mu\text{g/L}$, limite de identificação 1,27 mg/L e limite de quantificação 2,53 mg/L. O Gráfico 01 apresenta a curva de calibração, para as cinco concentrações, apresentando as equações da regressão linear e quadrática. Já o Gráfico 02 apresenta pico de Carbono Inorgânico (CI) em uma das amostras analisadas em triplicata.

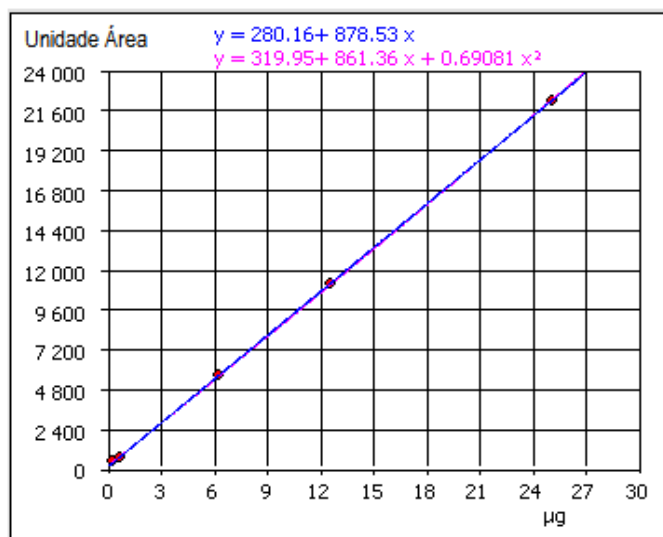


Gráfico 01: Curva de Calibração.

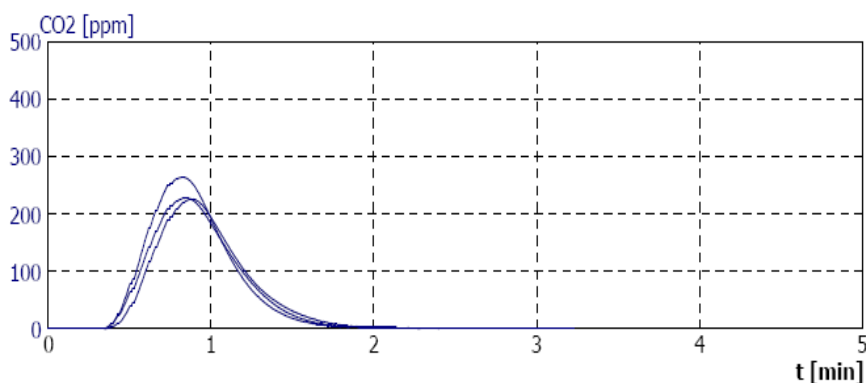


Gráfico 02: Gráfico do Pico de Carbono Inorgânico.

Resultados e Discussão

A Tabela 02 apresenta os volumes de P e T da titulação com HCl, cuja relação da alcalinidade para todas as amostras foi $P < \frac{1}{2} T$, que reporta a alcalinidade a carbonato e bicarbonato.

Tabela 02: Relação da alcalinidade de acordo com P e T das amostras em estudo.

Amostras	pH inicial das amostras	Titulação		P (mL)	T (mL)	Relação alcalinidade ($P < \frac{1}{2} T$)	
		pH até 8,1	pH até 4,5			CO_3^{2-}	HCO_3^-
A1	8,67	8,3	4,58	0,3	7,0	2P	T-2P
A2	8,71	8,35	4,57	0,2	7,1	2P	T-2P
A3	8,77	8,35	4,57	0,3	7,2	2P	T-2P
A4	8,83	8,29	4,58	0,4	7,3	2P	T-2P

Para calcular as concentrações da alcalinidade a carbonato e bicarbonato a equação 01 foi ajustada, inserido na variável do volume de ácido consumido na titulação, a relação 2P para carbonato e T-2P para bicarbonato (obtidos da tabela 01). Como também, as massas destes analitos conforme a relação estequiométrica; para o bicarbonato 61000 (1 mol : 61000 mg) e para o carbonato 30000 (1 mol : 60000 mg, mas como CO_3^{2-} reage com 2H^+ fica 30000). Logo, as equações ficaram da seguinte forma:

$$\text{CHCO}_3^- = \frac{\text{C}_{\text{ácido}} \times (\text{T}-2\text{P}) \times 61000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{Eq. 03})$$

$$\text{CCO}_3^{2-} = \frac{\text{C}_{\text{ácido}} \times (2\text{P}) \times 30000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{Eq. 04})$$

Através das equações 03 e 04 foram calculadas as concentrações de CO_3^{2-} e HCO_3^- , e através destas concentrações foi estimada a alcalinidade total a CaCO_3 acrescentando a massa do Ca a estes ânions. Os resultados são apresentados na Tabela 03.

Tabela 03: Resultado da alcalinidade a CaCO_3 utilizando titulação.

Amostras	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{CaCO}_3]$
	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
A1	14,4	312,32	536
A2	9,6	326,96	551,6
A3	14,4	322,08	551,6
A4	19,2	314,76	548

Os resultados da determinação da alcalinidade total a CaCO_3 utilizando o método NDIR do equipamento Multi N/C 3100 são apresentados na Tabela 04.

Tabela 04: Resultado da determinação da alcalinidade total a CaCO_3 utilizando método NDIR.

Amostras	Carbono Inorgânico	$[\text{CO}_3^{2-}]$ mg/L	Alcalinidade Total $[\text{CaCO}_3]$ mg/L
A1	74.90 mg/L $\pm$ 330.4 $\mu\text{g/L}$	374,5	624,16
A2	69.92 mg/L $\pm$ 130.5 $\mu\text{g/L}$	349,6	582,66
A3	70.23 mg/L $\pm$ 687.6 $\mu\text{g/L}$	351,15	585,25
A4	71.54 mg/L $\pm$ 378.9 $\mu\text{g/L}$	357,7	596,16

A Tabela 05 apresenta os valores, em porcentagem, que retratam a diferença entre as técnicas. A diferença variou entre 5,33 a 14,18 %, acima de 4% (valor aceitável para validar uma técnica analítica). Para as amostras A2 e A3 não houve variação na concentração utilizando a volumetria de neutralização, isto porque se utiliza a sensibilidade do operador. Enquanto que, utilizando o método NDIR, foi verificada uma pequena variação na concentração do Carbono Inorgânico, uma vez que se trata de uma tecnologia de ponta capaz de detectar pequenos sinais.

Tabela 05: Comparação entre as técnicas para alcalinidade total.

Amostras	Volumetria de neutralização $[\text{CaCO}_3]\text{mg.L}^{-1}$	Método NDIR $[\text{CaCO}_3]$ mg/L	Diferença entre as técnicas
A1	536	624,16	14,18 %
A2	551,6	582,66	5,33 %
A3	551,6	585,25	5,75%
A4	548	596,16	8,07%

Conclusões

Conclui-se que as diferenças entre as técnicas estão acima de 4% (valor aceitável para validar uma técnica analítica). Porém deve-se observar que a sensibilidade da análise por infravermelho (método NDIR) é superior a análise de titulometria volumétrica.

O Multi N/C 3100 é um equipamento moderno, preciso e de alta tecnologia que pode auxiliar no monitoramento do potencial de incrustação em amostras de água produzida. Sugere-se que sejam feitas adaptações para medição em tempo real no campo. Porém, o método NDIR quantifica apenas a alcalinidade total a CaCO_3 , não sendo possível a quantificação das alcalinidades parciais a hidroxila, carbonato e bicarbonato.

Verifica-se a necessidade de se estudar amostras com alcalinidade a OH^- , para o método NDIR proposto, uma vez que, esta alcalinidade pode neutralizar o ácido fosfórico utilizado na análise, podendo não quantificar todo o carbono inorgânico presente na amostra. Neste caso, sugere-se programar o equipamento para um adicional de ácido que venha suprir esta possível necessidade.

A utilização rotineira do equipamento para determinar alcalinidade total, em amostras com potencial de incrustação, poderá formar depósitos de CaCO_3 no capilar do amostrador; como medida preventiva deve-se rinsar o capilar com uma solução de ácido após cada análise.

Referência Bibliográfica

Analytik Jena. **User Manual Multi N/C 3100**. Documentation n°: 126.601 00 00 09 01. Edition: October, 2005.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMWW**. 21st. Edition: Washington: American Public Health Association, 2005.

Bertran, Celso Aparecido. Ziglio, Cláudio Marcos. Damos, Flavio Santos; Loh, Watson. **Cinética de formação de incrustações de CaCO_3 e BaSO_4 e o efeito de inibidores. O uso de Microbalança de Quartzo (QCM) como detector**. In: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. Poços de Caldas, MG. Maio, 2002.

Cohn, Pedro E.; Ribeiro, Ronaldo N. **Medição "on line" do alcali total nos licores branco e verde empregando tecnologia FT-NIR**. In: 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel. São Paulo, Brasil. Outubro, 2002.

Gentil, V. **Fundamentos de Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003. 341p.

Lima, Daniel de Andrade. **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção pelo método Rietveld**. 2010, 94f. Dissertação (mestrado em ciência e engenharia de petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Lopes, Jansen M.; Mansur, Claudia R. E.; Neves, Guilherme B. M.; Lucas, Elizabete F. **Avaliação de aditivos inibidores de incrustação gerada a partir da precipitação de CaCO_3** . In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Natal, RN. Novembro, 2003.

Silva, Diego de Oliveira; Carvalho, Antonio R. P. **Conceitos Básicos de Tratamento de Água de Resfriamento**. Disponível em:
http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento_de_agua_de_Resfriamento.pdf Acessado em:
05 maio 2011.