

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO ELETROMAGNÉTICO PARA PREVENÇÃO DO PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO EM DUTOS DE PETRÓLEO.

DEVELOPMENT OF ELECTROMAGNETIC DEVICE FOR PREVENTING THE PROCESS OF SCALE IN OIL DUCTS

Fernanda Rocha Cavalcante; Geane da Cruz Santana²; Eduardo de Moraes Chaves³ Karina Araújo Kodel⁴; Divanízia Nascimento Souza⁵

¹Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
frc_thereandthen@hotmail.com

²Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
nane_santana@yahoo.com.br

³Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
eduardomchaves@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
kkodel@gmail.com

⁵Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
divanizi@ufs.br

Resumo

A formação de incrustações minerais é um dos problemas mais comuns em indústrias de petróleo em todo o mundo e apesar da grande evolução tecnológica esse problema ainda permanece sem uma solução efetiva. O presente trabalho busca propor uma sistematização para a caracterização da composição das incrustações minerais que ocorrem em poços de petróleo, pois conhecer tal composição é determinante para utilizar a tecnologia a favor da indústria de petróleo. Para tanto, fez-se a caracterização da água produzida: pH, composição e concentração de íons por cromatografia de troca iônica e a viscosidade dinâmica, como objetos de análises futuras da ação do campo magnético na evolução das incrustações em campo de petróleo. E se estudou, através da fotocatalise, a possibilidade da degradação de poluentes orgânicos que podem influenciar nos processos incrustativos.

Palavras-Chave: Cromatografia, Viscosidade, fotocatalise.

Abstract

The formation of the minerals scales is one the most commons in petroleum industry around the world that, despite the great evolution technologic in engineering, this problem remains without effective solution. The aim of this work was to investigate a methodological procedure that characterizes the compositions of minerals scales that occur in wells from oilfields, assuming that the proper identification of these minerals scales is decisive for proper use of available technology resources in support of the petroleum industry. For both, we did the characterization of produced water: pH, composition and concentration of ions by ion exchange chromatography and dynamic viscosity, as objects analysis future of the action of the magnetic field in the evolution of the scale in oil field. And we studied the possibility of photocatalytic degradation of organic pollutants that may influence the scale processes.

Key-words: Chromatography, Viscosity, Photocatalytic

1. Introdução

Um dos problemas mais comuns na indústria de petróleo em todo o mundo é a incrustação de resíduos sólidos nas paredes internas de válvulas, dutos e equipamentos. García *et al.* (2005) definiu a incrustação como sendo “todo mineral aderido na paredes das tubulações originados da deposição de sais da salmoura”. “Os compostos químicos mais comuns associados a essa precipitação são: o sulfato de cálcio, sulfato de bário, fosfato de cálcio, hidróxido de magnésio, fosfato de zinco, hidróxido de ferro, sílica e carbonato de cálcio” (BRAKER e JUDD, 1996).

“A intensidade da ocorrência de uma incrustação está relacionada, com a “dureza” da água, ou seja, quanto maior a quantidade de sais dissolvidos na água, mais “dura” ela é, e sendo assim, maior é a probabilidade de ocorrer a incrustação” (LANDGRAF *et al.*, 2004).

As incrustações que se encontram em campos de petróleo se formam, principalmente, devido à precipitação de sais originados da água de formação, ou através da mistura de águas incompatíveis no fundo do poço sob condições físicas favoráveis (CRABTREE *et al.*, 1999). A água da formação encontra-se inicialmente em equilíbrio químico com o ambiente e, ao injetar outra água estranha ao reservatório, como método de recuperação secundária nos poços em que a pressão natural é insuficiente para promover a elevação do óleo, pode ocorrer uma perturbação do estado do fluido natural, ocasionando a precipitação de compostos insolúvel. Outro fator agravante para a formação das incrustações ocorre devido a variação das condições físicas como, por exemplo, pressão, temperatura, pH, concentração, entre outros, ao longo da linha de produção no campo de petróleo.

Atualmente, existem algumas técnicas de combate e de prevenção da incrustação em dutos de petróleo, e dentre elas tem-se a utilização de dispositivos eletromagnéticos (ou magnéticos) como uma técnica de prevenção.

O método antincrustante magnético (AMT) é realizado a partir de um dispositivo magnético, que pode ser um eletroímã ou ímãs permanentes, que proporcionam um campo magnético paralelo ou perpendicular ao fluxo de água.

A proposta deste tipo de dispositivo é relatada por Baker e Judd (1995) como sendo de “reduzir a quantidade, diminuir a tenacidade, remover e manter as propriedades de antincrustação da água tratada por horas”. Existem diversos relatos experimentais que confirmam que os problemas de incrustação são minimizados e até mesmo eliminados com o uso do campo magnético. Entretanto, até o momento ainda não há teoria científica que explique quais são as alterações causadas no fluxo de água que podem evitar a formação das incrustações.

Neste trabalho buscou-se caracterizar os principais causadores de incrustação e corrosão em poços de petróleo, que são os cátions e os ânions presentes em amostras de águas produzidas, utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de troca iônica. Também foram feitos estudos para identificar a viscosidade em função da temperatura e o pH das águas produzidas utilizadas, e foram realizados experimentos fotocatalíticos para analisar as possíveis degradações de poluentes orgânicos e inorgânicos que influenciam na formação das incrustações. Estes resultados servirão de embasamento para entender a ação do campo magnético na evolução das incrustações. Esse entendimento será fundamental para a realização do projeto que busca o desenvolvimento de dispositivo eletromagnético para prevenção do processo de incrustação em dutos de petróleo.

De acordo com Peres, 2002:

Cromatografia é uma técnica utilizada para a separação dos componentes de uma mistura. A separação cromatográfica é baseada na distribuição dos componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta das diferenças de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel devido às diferentes interações com a fase estacionária. Os principais métodos cromatográficos são: cromatografia em papel (CP), cromatografia de camada delgada (CCD), cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A seleção do método a ser empregado depende do material a ser utilizado.

Para a análise da concentração de íons da água produzida utilizou-se a cromatografia líquida de troca iônica ou cromatografia de íons (CTI). Embora essa seja uma técnica pouco difundida, este tipo de cromatografia apresenta resultados de concentração de íons (cátions e ânions) isoladamente, mostrando-se mais eficiente para a proposta do trabalho. “A cromatografia líquida de troca iônica se

fundamenta no fenômeno de troca iônica associada à detecção condutométrica e, supressão química” (SILVA, 2005).

“A fotocatalise é bastante estudada por ser uma técnica eficaz para a degradação em fase gasosa de uma série de poluentes de origem orgânica, biológicos e inorgânicos, levando à sua mineralização total” (IBHADON *et al.*, 2008). “O processo envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 ” (FERREIRA, 2004). A possibilidade de utilizar a energia solar como fonte de radiação é uma grande vantagem para essa técnica, pois o uso direto de radiação solar reduz os custos associados aos processos de fotodegradação.

Conforme Ziolli e Jardim (1998), o processo da fotocatalise se baseia na irradiação do fotocatalisador, que é geralmente um semicondutor inorgânico. A energia do fóton da irradiação deve ser maior ou igual à energia da banda proibida do semicondutor para que possa provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

O estudo da viscosidade da água produzida é essencial para determinar a influência hidrodinâmica no fenômeno da incrustação que ocorre em diferentes temperaturas. “É através da viscosidade que se pode caracterizar a resistência de um líquido ao fluxo” (Streeter, 1982),

Segundo Porto (1999), o escoamento uniforme em tubulações pode fluir de forma laminar ou turbulento, o regime laminar ocorre para escoamentos onde o número de Reynolds é menor ou igual a 2300, e o turbulento para valores maiores ou iguais a 4000. O número de Reynolds é a relação entre as forças de inércia e as forças viscosas; logo, quanto mais reduzida é a viscosidade do fluido maior é o número de Reynolds, o faz tender o sistema para um regime turbulento e com uma probabilidade maior de surgimento de incrustações (SANTANA *et al.*, 2005).

2. Metodologia

Utilizou-se como ensaio principal um circuito hidráulico, desenvolvido no laboratório da Universidade Federal de Sergipe, que simula experimentalmente as condições de temperatura, pressão e de turbulência similares as que são encontradas em poços de petróleo. O fluido circulante do circuito

é composto de amostras de água produzida fornecidas pela indústria petróleo da estação de Jordão localizada no estado de Sergipe.

As amostras de água produzida foram coletadas após 5 dias de circulação com temperatura em torno de 60°C. Em seguida, foram filtradas utilizando membranas de Millipore 0,45 µm para a remoção de partículas sólidas existentes nas amostras. Após a filtragem, foram feitas análises cromatografia de troca iônica de 5 mL de cada amostra de troca iônica. Para isso, empregou-se um cromatógrafo iônico DIONEX, modelo ICS 3000 DUAL, configurado para análises simultâneas de cátions e ânions em amostras aquosas e de alta salinidade. O cromatógrafo é composto de bomba dual, célula de condutividade com estabilizador de detecção, coluna para análise de ânions (Ionpac AS 18.2mm, Ionpac AG 18.2 mm), coluna para análise de cátions (Ionpac CS 16.3mm; Ionpac CG 16.3mm), supressora ASRS 2mm para ânions e supressora CSRS-300 para cátions 2mm, com um tempo máximo de corrida cromatográfica de aproximadamente 27 minutos.

A avaliação do valor do pH das águas produzidas foi sempre realizada antes das amostras serem utilizadas no circuito, e após cinco dias em que estas se mantiveram em circulação, tendo como objetivo monitorar a ocorrência de alterações no valor do pH com o passar do tempo. A viscosidade dinâmica da água produzida foi medida em diferentes temperaturas utilizando-se um viscosímetro de vibração de onda senoidal, Vibro-Viscometer da serie SV-10.

Para a realização das medidas de fotocatalise foi utilizado como catalisador o dióxido de titânio (TiO₂), na concentração de 0,5 g/L em uma das amostras. A água produzida e o catalisador foram expostos a radiação UVC de lâmpada enquanto eram mantidos em circulação durante os 5 dias, após este período a água era coletada do circuito, filtrada e analisada por um espectrofotômetro de radiação UV.

3. Resultados e Discussões

Para a realização dos experimentos foram coletadas quatro amostras de água produzida na estação de Jordão-SE. As amostras foram submetidas a análises de pH antes de serem colocadas em circulação no circuito hidráulico (pH_{inicial}) e após cinco dias de circulação (pH_{final}), Tabela 1. Pode-se observar na tabela que a amostra 2 apresentou uma redução do pH de 11% em relação ao valor inicial, isso pode ter ocorrido devido a presença de microrganismos, como por exemplo bactérias, que utilizam substratos orgânicos e inorgânicos, como fonte de alimentação, e convertem os contaminantes em CO₂

(dióxido de carbono) e H₂O (água), deixando a água mais acida (PARENTE *et. al.*, 2006). As demais amostras não apresentaram mudanças significativas no valor do pH.

Tabela 1: Acompanhamento do pH da água produzida inserida no circuito.

Amostras	pH _{inicial}	pH _{final}
1	6,92	7,01
2	7,74	6,96
3	7,1	7,14
4	7,14	7,41

Fonte: Autoria própria (2011)

As composições e as concentrações dos ânions e cátions das amostras de água produzida foram determinadas através das análises de cromatografia de troca iônica, descritos nas Tabelas 2 a 5. Observa-se que todas as amostras apresentaram uma maior concentração dos íons Cl⁻ e Na⁺. Comparando estes resultados com os dados apresentados por Braga (2008), que resultaram de um estudo pela técnica da cromatografia líquida HPLC para determinação da concentração da salinidade de amostras da água do mar e de água produzida em campos de petróleo dos Estados Unidos, conforme apresentado na Tabela 6, observa-se que a quantidade de cátions e de Cl⁻ presentes nas amostras de água produzida de Sergipe são mais elevados que os valores presentes na água do mar e inferiores aos presentes na água produzida apresentados por Braga. A água produzida, geralmente, possui semelhança com a composição da água do mar, mas devido a aspectos geográficos da região e/ou do processo de produção pode ocorrer alguma variação na salinidade, o que explica essa diferença entre os dados da literatura e os encontrados.

Tabela 2: Caracterização da composição e concentração dos íons dissolvidos na amostra 1 de água produzida.

	Composto	Concentração (mg/L)
ÂNIONS	Fluoretos	-
	Cloretos	35901,253
	Brometos	107,201
	NO ₃	558,212
	Sulfatos	80,002
CÁTIONS	Lítio	11,837
	Sódio	18249,265
	Potássio	466,063
	Magnésio	791,651

Fonte: Autoria própria (2011)

Tabela 3: Caracterização da composição e concentração dos íons dissolvidos na amostra 2 de água produzida.

	Composto	Concentração (mg/L)
ÂNIONS	Fluoretos	4,977
	Cloretos	34653,776
	Brometos	104,019
	NO ₃	37,368
	Sulfatos	72,832
CÁTIONS	Lítio	11,723
	Sódio	17231,660
	Potássio	457,600
	Magnésio	707,526

Fonte: Autoria própria (2011)

Tabela 4: Caracterização da composição e concentração dos íons dissolvidos na amostra 3 de água produzida.

	Composto	Concentração (mg/L)
ÂNIONS	Fluoretos	-
	Cloretos	38863,743
	Brometos	113,174
	NO ₃	34,024
	Sulfatos	67,276
CÁTIONS	Lítio	11,864
	Sódio	19608,414
	Potássio	468,283
	Magnésio	799,965

Fonte: Autoria própria (2011)

Tabela 5: Caracterização da composição e concentração dos íons dissolvidos na amostra 4 de água produzida.

	Composto	Concentração (mg/L)
ÂNIONS	Fluoretos	-
	Cloretos	36651,583
	Brometos	108,219
	NO ₃	37,973
	Sulfatos	67,088
CÁTIONS	Lítio	11,636
	Sódio	18271,690
	Potássio	456,255
	Magnésio	752,723

Fonte: Autoria própria (2011)

Tabela 6: Concentração da salinidade da água do mar e de amostras de água produzida nos campos dos EUA.

	Composto	Água do Mar (mg/L)	Água Produzida (mg/L)
ÂNIONS	Cloretos	19400	115900
	Sulfatos	2700	100
CÁTIONS	Sódio	10800	53900
	Potássio	1300	-
	Magnésio	400	1500

Fonte: Adaptado de Braga (2008)

Esses resultados demonstram uma potencialidade de incrustação de halita (NaCl), que é uma ocorrência fácil de combater, por ser altamente solúvel em água e de baixa dureza, mas que pode favorecer processos corrosivos (DUTRA e NUNES, 2006).

Das análises de viscosidade das amostras de água produzida, tem-se a Figura 1, que apresenta a relação da viscosidade dinâmica com a temperatura. Observa-se nesta figura que à medida que a temperatura aumenta ocorre uma redução no valor da viscosidade, o que indica um sistema mais turbulento em temperaturas mais altas, e uma possível ocorrência de incrustações.

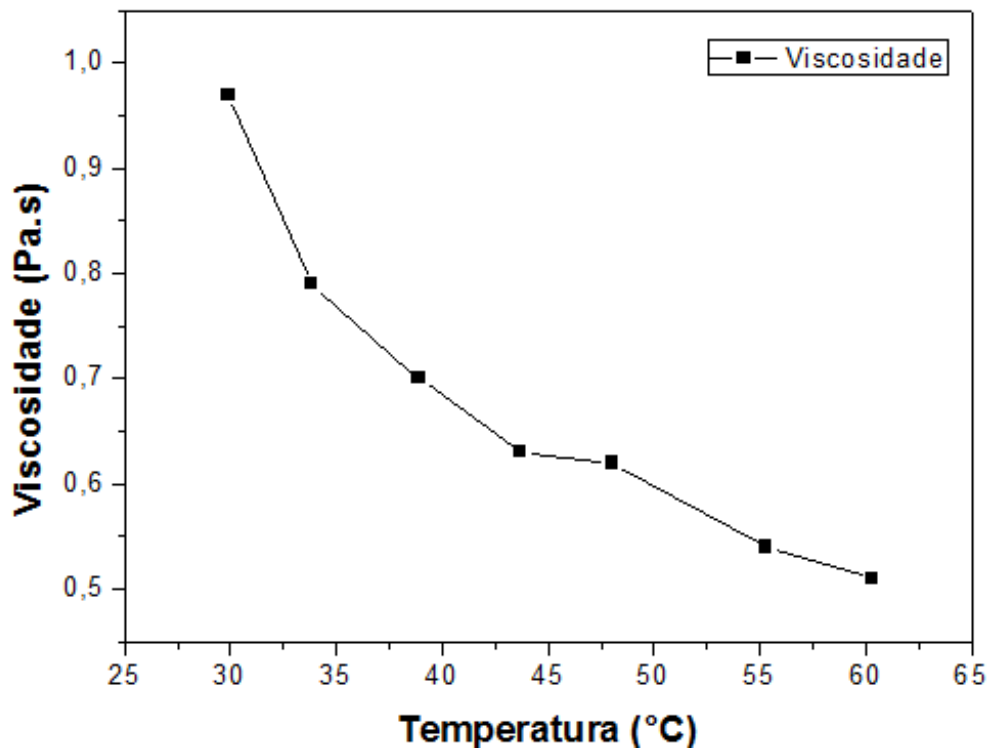


Figura 1: Viscosidade da água produzida em função da temperatura.

Fonte: Autoria própria (2011)

Para o estudo da fotocatalise, uma fonte de radiação UV foi instalada no reservatório de água do circuito. O circuito e a fonte de UV permaneceram operantes durante todo o experimento. Estas análises foram realizadas nas amostras 1 e 3, sendo que foi adicionado 0,5 g/L de dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador na amostra 1. Após cinco dias as amostras foram coletadas, filtradas, e caracterizadas utilizando-se um espectrômetro de radiação UV.

Através de uma varredura de uma amostra *in natura* pôde-se detectar os três comprimentos de onda no qual os picos de absorção eram mais intensos. No gráfico abaixo, pode-se analisar os valores

de degradação em função do tempo para a amostra 1. A maior degradação da quantidade de poluentes, em torno de 80%, foi observada para o comprimento de onda de 380 nm. Nas nas primeiras 5 horas a amostra já havia apresentado uma degradação de quase 50%, enquanto que nos outros dois comprimentos de onda analisados este percentual foi de apenas 20%.

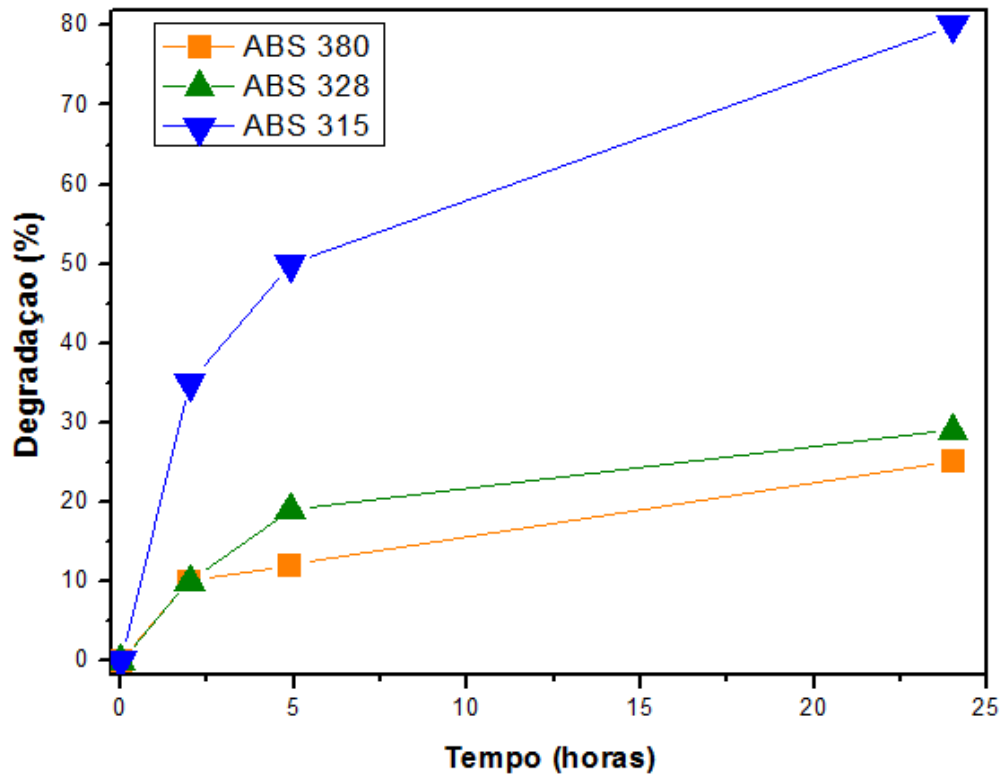


Figura 2: Relação de degradação de poluentes em função do tempo para a amostra 1.

Fonte: Autoria própria (2011)

Nas medidas realizadas na amostra 3, que não recebeu adição do catalisador, verifica-se que os comprimentos de onda de 383 e 353 nm apresentaram uma eficiência degradativa de 95%, após 97 horas, Figura 3. No entanto, percebe-se uma oscilação de formação e degradação de compostos por até 24 horas após iniciada a análise, seguindo novamente com uma degradação branda. Embora esta amostra tenha apresentado maior eficiência degradativa que a amostra que recebeu o catalisador, os resultados não são favoráveis, pois essa oscilação indica que junto com a degradação também ocorreu a formação de outro composto que pode ser desfavorável ao processo.

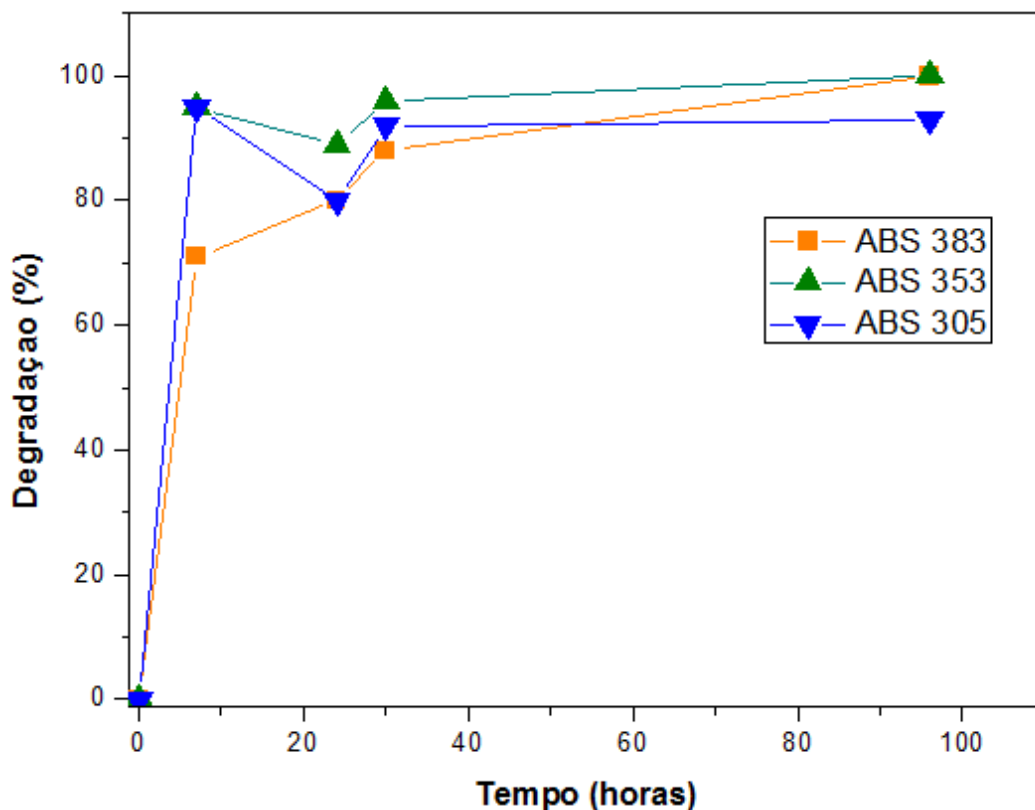


Figura 3: : Relação de degradação de poluentes em função do tempo para a amostra 3.

Fonte: Autoria própria (2011)

4. Conclusão

Através das medidas de pH, realizadas antes e após a circulação, foi observado que a amostra 2 apresentou uma redução do valor de pH de 11%, que podem ter sido resultante da presença de bactérias presentes na água produzida. A pequena variação do pH nas demais amostras é decorrente de processos naturais de degradação ao longo do tempo.

Com base nos resultados obtidos pelas análises de cromatografia pode-se inferir que a principal incrustação orgânica em potencial é a halita, o que pode causar um aumento na corrosão das paredes internas das tubulações. Estas irregularidades na superfície favorecem o depósito de sedimentos que provocam e/ou aceleram as incrustações. Esse problema é agravado ainda mais quando ocorre o aumento a temperatura da água produzida, pois foi observado que a viscosidade do fluido reduz, em até 60%, quando a água produzida passa da temperatura ambiente para 60°C.

A medida de fotocatalise utilizando o dióxido de titânio como catalisador apresentou uma degradação de 80% dos poluentes presentes na água, enquanto que a amostra que não utilizou

catalisador obteve uma degradação de 95%. Entretanto, foi observada uma oscilação, entre 15 e 25 horas, que indica que na medida em que um poluente era degradado outro, que pode não ser favorável ao processo, estava sendo formado.

Referências

- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API RP 45, Recommended Practice for Analysis of Oilfield Waters, 66p, Washington, D. C., 1998.
- BRAGA, R. M. Uso de Argilominerais e Diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria do petróleo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Setembro. 2008.
- BAKER, J.S e JUDD, S.J. Magnetic Amelioration of scale formation Water Research V.30, pp. 247-260, 1996.
- CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; JOHNSON, A.; KING, G.; La lucha contra las incrustaciones – Remoción y prevención. Oilfield Review, p. 30 – 42, 1999.
- COEY, J.M.D.; CASS, S.; Magnetic Water Treatment. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 209, p. 71 – 74, 2000.
- DUTRA, A. C.; NUNES, L.P. Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.
- GARCÍA, A.V.; THOMSEN, K.; STENBY, E.H.; Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extend UNIQUAC model. Part I. Surface scaling minerals, Geothermics, Denmark, v. 34, p. 61 – 97, January 2005.
- IBHADON, A. O.; GREENWAY G.M.; YUE Y.; FALARAS P.; TSOUKLERIS D. The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam, Applied Catalysis B: Environmental, v. 84, p.251-355, 2008.
- MOGHADASI J.; MÜLLER-STEINHAGENC, H.; JAMIALAHMADIA, M.; SHARIFB, A.; Model study on the kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 43, p. 201 – 217, 2004.
- PARENTE, P.F., LANDAU, L., Avaliação Das Condições de Biodegradação do Petróleo a Partir da Caracterização de Parâmetros Físico-Químicos Das Águas e Óleos Da Formação Açú na Bacia Potiguar, RN-Brasil, Dissertação (mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- PERES, T. B. Noções Básicas de Cromatografia. Revista Biológica, São Paulo, v.64, n.2, p.227-229, 2002.
- SILVA, R. S. Determinação de cianocomplexos metálicos em correntes de refinaria por cromatografia de íons com supressão de condutividade. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.
- SANTANA, C. W. S., TÔRRES, E. G., LACERDA, I. S. Ajuste de Equações para a Viscosidade Cinemática de Produtos de Petróleo em Função da Temperatura, Trabalho Técnico Científico, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador 2005.