

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.

Celso Aparecido Bertran^{1*}(PQ), Cláudio Marcos Ziglio² (PQ), Flavio Santos Damos¹(PQ), Watson Loh¹(PQ).

1) INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP, 2) CENPES, PETROBRAS.

*bertran@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Microbalança de Quartzo, Cinética, Incrustação salina.

Introdução

A formação de incrustações de sulfato de bário/estrôncio ou carbonato de cálcio/magnésio em tubos de aço, válvulas, bombas e outros equipamentos utilizados na extração de petróleo, acarreta em redução de produção e aumento de custo. 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. No caso de BaSO_4 , a deposição se dá pelo contato da água do mar, injetada nos reservatórios para auxiliar na produção de óleo, com águas subterrâneas ricas em íons Ba^{+2} .

Para evitar a adesão dos precipitados nas paredes dos tubos têm sido usados inibidores formados por fosfonatos $\text{R-PO}_3\text{H}_2$, cuja ação no controle da formação das incrustações não é bem conhecida.

Uma das hipóteses para este controle é de que o inibidor modifica as velocidades de nucleação/crescimento do precipitado, assim como, a superfície das partículas, resultando na formação de um sol cujas partículas não aderem na superfície dos tubos.

Neste trabalho, a cinética de crescimento de partículas de CaCO_3 ou BaSO_4 , formadas a partir de soluções supersaturadas destes sais, foi determinada pela variação de massa aderida à superfície do sensor de uma Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM).

A cinética de crescimento também foi medida com e sem a presença de inibidores de incrustação.

Resultados e Discussão

A) Formação de incrustação de CaCO_3 .

A cinética de crescimento das partículas de carbonato de cálcio formadas a partir da mistura de soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ca^{2+} e CO_3^{2-} (fator de supersaturação $\cong 100$) é mostrada na figura 1 (curva em azul).

Observa-se que o crescimento das partículas aderidas ao sensor da QCM ocorre de forma intensa durante os 5 minutos iniciais. Após este tempo inicial o crescimento continua de forma mais lenta, não se obtendo um patamar de aumento de massa durante o período de 2 horas de duração dos experimentos.

A curva em vermelho (figura 1) representa o aumento da impedância da QCM indicando que a "rugosidade do cristal do sensor da QCM" aumenta à medida que as partículas de CaCO_3 aumentam de tamanho.

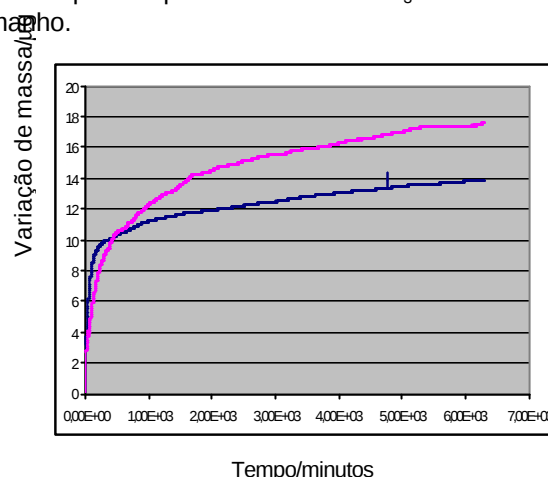


Figura 1. Variação de massa ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$) e impedância em função do tempo para o crescimento de partículas de CaCO_3 . Precipitação com supersaturação = 100.

Observa-se também, que ocorre um retardo entre o tempo para o início da formação das partículas e a mistura das soluções que resultarão na formação da incrustação.

A adição de inibidor à base de fosfonato com concentrações variando entre 2 a 5ppm inibe progressivamente a variação de massa com o tempo.

A diminuição do fator de supersaturação para a precipitação também reduz a velocidade de crescimento das partículas aderidas na QCM e aumenta o tempo de retardo para a sua formação.

B) Formação de Incrustação de BaSO_4

Para a velocidade de crescimento das partículas de BaSO_4 não se observa um efeito significativo do fator de supersaturação e tampouco um retardo no início de sua formação. Estes efeitos podem ser consequência do K_{ps} reduzido do BaSO_4 quando comparado com o K_{ps} do CaCO_3 . A ação do inibidor é semelhante a observada para o CaCO_3 .

Conclusões

O uso da QCM mostrou-se uma técnica viável para o estudo da formação de incrustações, fornecendo dados cinéticos que podem contribuir para o

entendimento da ação de inibidores a base de fosfonatos.