

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (ACIDO LÁTICO-co-  
ÁCIDO GLUTÂMICO) PARA USO COMO INIBIDOR DE  
INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS**

**Rodrigo Klippel Menger**

**Orientador: Cesar Liberato Petzhold**

**Porto Alegre, julho/2015.**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

RODRIGO KLIPPEL MENGER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (ACIDO LÁTICO –co-  
ÁCIDO GLUTÂMICO) PARA USO COMO INIBIDOR DE  
INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Orientador

Porto Alegre, julho/2015.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por sempre me dar força e perseverança para seguir em frente de cabeça erguida e conquistar meus objetivos.

Ao meu irmão Juliano que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos difíceis, ao meu pai Raul por ser um exemplo de luta e caráter e a minha filha amada Maria Eduarda que foi e sempre será minha maior inspiração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, que sempre esteve ao meu lado, sendo muitas vezes muito mais do que orientador sempre me motivando e aconselhando e tenho prazer em chamar de amigo.

Aos meus colegas do laboratório K-215 Janaina Peres e Douglas Gamba pelos favores prestados sempre de bom grado e, é claro, pela amizade construída.

Aos meus colegas e amigos da Empresa Dorf Ketal: Mariane Pazinato, Estefano Vieira e Jéssica Paprocki pelos favores prestados, conhecimentos compartilhados e boas risadas.

À técnica Fabiana Grosser, pela realização dos experimentos de cromatografia por exclusão de tamanho de partícula e de espectroscopia no infravermelho.

À empresa DORF KETAL onde trabalho e que me permitiu realizar esse sonho.

## INDICE GERAL

1	INTRODUÇÃO.....	- 1 -
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	- 3 -
2.1	INCRUSTAÇÃO .....	- 4 -
2.1.1	Temperatura e pressão:.....	- 5 -
2.1.2	Composição da água:.....	- 6 -
2.1.3	Potencial hidrogeniônico (pH): .....	- 7 -
2.2	TRATAMENTO QUÍMICO (PREVENÇÃO) DAS INCRUSTAÇÕES.....	- 7 -
2.2.1	Tipos de inibidores de incrustação e características para seleção .....	- 7 -
2.3	MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO ....	9
2.3.1	Inibidores quelantes.....	9
2.3.2	Inibidores tipo modificadores de superfície e/ ou inibidores de nucleação....	10
2.4	TIPOS DE INCRUSTAÇÃO .....	13
2.4.1	Incrustações por sulfatos .....	13
2.4.2	Incrustações por carbonatos.....	14
2.5	Inibidores a partir de fontes renováveis .....	15
3	OBJETIVOS.....	19
3.1	OBJETIVO GERAL .....	19
3.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	19
4	MATERIAS E MÉTODOS.....	20
4.1	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	20
4.1.1	Polimerização em etapas (policondensação) .....	20
4.1.2	Polimerização do poli (AL-co-GLU) .....	20
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLIMEROS OBTIDOS.....	22
4.2.1	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC); .....	22

4.2.2	Espectroscopia no Infravermelho; .....	22
4.2.3	RMN de <sup>1</sup> H- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio .....	22
4.2.4	TGA – Análise Termogravimétrica.....	22
4.2.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
4.3	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	23
4.4	AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE COM FLUIDOS COMUNS À ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	24
4.5	AVALIAÇÃO DINÂMICA DE EFICIÊNCIA .....	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1	SINTESE DE COPOLIMERO Poli (AL-co-GLU) .....	27
5.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COPOLIMEROS SINTETIZADOS. 35	
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS FORMULADOS .....	38
5.4	AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE COM FLUIDOS COMUNS À ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	39
5.5	AVALIAÇÃO DE <i>PERFORMANCE</i> .....	47
6	CONCLUSOES .....	49
7	REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Produção brasileira de Petróleo (Fonte site ANP) .....	- 3 -
Figura 2. Esquema de um reservatório de petróleo contendo água, óleo e gás. [5] .....	- 4 -
Figura 3. Exemplos de incrustações no sistema de produção de petróleo: A – tela de gravel pack, B – coluna de produção e C – linha de chegada na estação de tratamento do óleo.[7]-	5 -
Figura 4 Esquema de inibição por quelação.....	10
Figura 6. Esquema ilustrativo da ação de inibidor de incrustação. ....	11
Figura 7. Fotomicrografia de cristais de $\text{CaCO}_3$ em uma superfície metálica de aço. [14]	12
Figura 8. Incrustação de carbonato de cálcio em duto de produção. [7].....	13
Figura 9. Síntese térmica do ácido poliaspártico [18] .....	16
Figura 10. Esquema de síntese para graftização do ácido poliaspártico [21] .....	17
Figura 11. pteroil-L-glutâmico (PGLU) [13] .....	17
Figura 12. Fotomicrografia (SEM) cristas de $\text{CaCO}_3$ (A) Sem a presença de PGLU (B) Na presença de PGLU (120 ppm) [13] .....	18
Figura 13. Aparato utilizado para obtenção de poli (AL-co-GLU).....	21
Figura 14. Esquema do equipamento Dynamic Scale Loop. Erro! Fonte de referência não encontrada.] .....	25
Figura 15. Ilustração do mecanismo da polimerização em etapas para monômeros bi e trifuncionais.....	28
Figura 16. Monômeros Ácido Glutâmico e Ácido Lático.....	29
Figura 17. Mecanismo de copolimerização do ácido glutâmico e ácido lático.....	30
Figura 18. Espectros de infravermelho dos copolímeros (AL-GLU).....	31
Figura 19. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do AL-GLU 8 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz).....	32
Figura 20. Cromatogramas de GPC dos copolímeros sintetizados .....	34
Figura 21. Termogramas de TGA dos copolímeros. ....	35
Figura 22. Termograma de TGA e DTG do AL-GLU 2 .....	36
Figura 23. Teste de Performance.....	48

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de inibidores de incrustação e características gerais. [11] .....	8
Tabela 2. Solubilidade em água dos sais inorgânicos de principal ocorrência na exploração de petróleo. [8] .....	13
Tabela 3. Composições mássicas e molares poli (AL-co-GLU) .....	20
Tabela 4. Frações molares das unidades monoméricas dos copolímeros. ....	33
Tabela 5. Composição molar dos grupos funcionais.....	33
Tabela 6. Massas molares e distribuição das massas molares dos copolímeros .....	34
Tabela 7. Processos de perda de massa dos copolímeros (AL-co-GLU) .....	36
Tabela 8. Parâmetros físico químicos das formulações .....	38
Tabela 9. Composição da salmoura sintética .....	40
Tabela 10. Avaliação da compatibilidade F(AL-GLU) – 8 com salmoura sintética.....	40
Tabela 11. Aspecto da compatibilidade F(AL-GLU) – 8 com salmoura sintética.....	41
Tabela 12. Avaliação da compatibilidade F(AL-GLU) – 6 com salmoura sintética.....	42
Tabela 13. Aspecto da compatibilidade F(AL-GLU) – 6 com salmoura sintética.....	43
Tabela 14. Avaliação da compatibilidade F(AL-GLU) – 4 com salmoura sintética.....	43
Tabela 15. Aspecto da compatibilidade F(AL-GLU) – 4 com salmoura sintética.....	44
Tabela 16. Avaliação da compatibilidade F(AL-GLU) – 2 com salmoura sintética.....	44
Tabela 17. Aspecto da compatibilidade F(AL-GLU) – 2 com salmoura sintética.....	45

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**AM** – Água do mar

**AF** – Água de Formação

**AI** - Água de Injeção

**AL – co – GLU** – Copolímero de ácido lático e ácido glutâmico

**ANP** – Agência Nacional do Petróleo

**DSC** – Calorimetria diferencial de varredura

**DSL** – *Dynamic Scale Loop*

**ETDA** - Ácido etileno diamino tetraacético

**FTIR** – Infravermelho por transformada de Fourier

**GPC** – Cromatografia por permeação em gel

**PAC** – Poli acrilato

**PGLU** - ácido pteroil-L-glutâmico

**PS/PDVB** - poliestireno/polidivinilbenzeno

**RMN-1H** – Ressonância magnética nuclear de próton de hidrogênio

**SNac** - Substituição Nucleofílica acílica

**TGA**- Análise termogravimétrica

**THF** - Tetrahidrofurano



## RESUMO

A formação de depósitos inorgânicos (incrustações) em tubulações de aço, bombas, válvulas e outros equipamentos e instalações utilizados na produção de petróleo ou gás, resulta em vários problemas técnicos e econômicos, como o aumento de custo e perda de produção. Estes depósitos são geralmente formados por sulfato de bário/estrôncio ou carbonatos de cálcio/magnésio.

Grandes quantidades de inibidores de incrustações poliméricos são comumente usados para controle de incrustações em sistemas de arrefecimento de água, processos de dessalinização de água e nas operações em campos de petróleo. Inibidores de incrustações podem pertencer a diversas classes químicas, como ésteres fosfatos, fosfonatos, polifosfatos e polímeros orgânicos.

Com base nesta problemática e inspirado pelo êxito obtido na obtenção de polímeros a partir do ácido aspártico utilizados na inibição de incrustações carbonáticas, no presente foram preparados copolímeros de ácido lático e ácido glutâmico utilizando a técnica de polimerização em etapas. Copolímeros a partir de diferentes composições mássicas de ácido lático:ácido glutâmico (80:20, 60:40, 40:60 e 20:80) foram sintetizados e caracterizados através de FTIR, RMN, GPC, DSC e TGA. A utilização dos copolímeros como inibidores de incrustações foi avaliada através de testes de compatibilidade química com salmoura sintética e testes de eficiência dinâmica (DSL).

Os copolímeros obtidos apresentaram baixa massa molecular, solubilidade em etanol e estabilidade térmica até 160°C, o que favorece a aplicação como agente anti-inscrustante. Nos testes de compatibilidade química com a salmoura sintética preparada em diferentes dosagens, o copolímero contendo 40% em massa de ácido lático apresentou uma boa ação inibidora na concentração de 500 ppm, e como um bom potencial de inibição para incrustações inorgânicas em condições de alta temperatura e alta pressão.

## ABSTRACT

The formation of inorganic deposits (mineral scale) in steel pipes, pumps, valves and other equipment and facilities used in the production of oil or gas, results in various technical and economic problems, such as increased costs and lost production. Mineral scale are generally formed by barium or strontium sulfate and calcium or magnesium carbonate.

Large amounts of polymeric scale inhibitors are commonly used to control fouling in cooling water systems, water desalination processes and operations in oil fields. Inhibitors inlays may belong to different chemical classes such as phosphate esters, phosphonates, polyphosphates and organic polymers.

Based on this problem and inspired by the success in obtaining polymers from aspartic acid used in carbonate scale inhibition, copolymers (lactic acid-co-glutamic acid) were prepared by step polymerization using  $\text{SnCl}_2$  as catalyst. Copolymers starting from different weight composition of lactic acid: glutamic acid (80:20, 60:40, 40:60 and 20:80) were synthesized and characterized by FTIR, NMR, GPC, DSC and TGA. The use of the copolymers as scale inhibitors was investigated using chemical compatibility tests with synthetic brine and dynamic efficiency testing (DSL).

The copolymers obtained showed low molecular weight, water solubility and thermal stability up to 160 ° C, which favors the application as antifouled agent. In chemical compatibility tests with the synthetic brine prepared in different dosages, the copolymer containing 40% by weight of lactic acid showed a good inhibitory effect at the concentration of 500 ppm, and a good potential to inhibit inorganic scale in high temperature conditions and high pressure.

# 1 INTRODUÇÃO

Um dos graves problemas que envolvem a injeção de água para estimular a produção de poços de petróleo está relacionado a formação de depósitos (incrustações) de sais inorgânicos em dutos e equipamentos. Os tipos de incrustações mais comuns são os sulfatos de bário, cálcio e estrôncio e carbonato de cálcio. Enquanto os sulfatos são precipitados devido à mistura da água de injeção (rica em sulfato) com a água de formação (rica em cátions como bário, cálcio e estrôncio) os carbonatos são precipitados devido à mudança de temperatura e pressão (principalmente devido à depressurização nos reservatórios petrolíferos, que desloca o equilíbrio  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  pela eliminação do  $\text{CO}_2$  dissolvido e pH do sistema.[1]

Em campos de produção *offshore*, cujo mecanismo de recuperação secundária mais usado é a injeção de água para a manutenção da pressão do reservatório, a inibição da incrustação e deposição de sais inorgânicos a partir da água produzida é crucial para a redução de custos com perdas de produção e manutenção de equipamentos.

Com as recentes descobertas de grandes reservatórios no pré-sal, cujas reservas são estimadas na ordem de dezenas de bilhões de barris de petróleo, a questão de incrustação possui extrema relevância no que tange a garantia de escoamento para a produção de óleo desta nova fronteira petrolífera, visto que as incrustações podem proporcionar uma diminuição da capacidade produtiva.

Os reservatórios, cujos mecanismos de fluxo de óleo são pouco eficientes e que, por consequência, retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são candidatos ao emprego de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional de óleo. Esses processos são chamados de métodos de recuperação que, de uma maneira geral, tentam interferir nas características do reservatório que favorecem a produção de óleo.

Um dos métodos clássicos de recuperação baseia-se na injeção de água nos reservatórios, tendo como finalidade manter a pressão e maximizar a recuperação de óleo. Esta água injetada (AI) mistura-se à água de formação (AF) constituindo-se em água produzida (AP).

Na recuperação secundária de reservatórios em sistemas marinhos, a água do mar (AM) pode ser utilizada como água de injeção (AI), podendo ocasionar sérios problemas à produção

de petróleo. Estes problemas estão associados à formação de incrustações resultantes da incompatibilidade química entre a AM e a AF, que em condições termodinâmicas específicas favorecem a precipitação de sais de sulfato. Outro tipo de incrustação bastante comum é proveniente da precipitação de sais de carbonato, que estão relacionados às condições inerentes ao meio, tais como, presença de CO<sub>2</sub>, composição química da AF e da rocha reservatório, variação de pressão e temperatura.

Atualmente, diversos aditivos químicos são aplicados durante o processo de exploração de poços de petróleo com objetivo de inibir a formação de incrustações inorgânicas. Estes aditivos são usualmente chamados de inibidores de incrustação.

Os inibidores de incrustação pertencem a diversas classes químicas (fosfonato, carboxilato, acrilato, sulfonato, ácidos correspondentes, entre outros) e, normalmente, são compostos hidrófilicos e apresentam massa molecular variável. Alguns produtos orgânicos naturais, tais como ligninas e taninos, foram e ainda são usados com esta finalidade. Ultimamente, o uso de polímeros e copolímeros sintéticos (acrilatos, maleicos, fosfino-carboxílicos, entre outros) [2],[3] têm sido mais utilizados. A escolha do inibidor de incrustação a ser utilizado deve levar em consideração diversos fatores, dentre eles:

- Os principais contaminantes presentes na água;
- Tendência de acúmulo de material orgânico;
- Condições de temperatura e pressão do sistema de exploração;
- O custo global do tratamento. [4]

Um grande desafio relacionado a problemática das incrustações inorgânicas é avaliar a atividade de inibição dos aditivos químicos utilizados o mais próximo possível das condições de uso em campo. Com esta finalidade realizam-se testes como: compatibilidade dos inibidores com salmouras sintéticas que contenham a composição química de sais semelhante às águas de processo e testes de eficiência (estática ou dinâmica) para preleção do inibidor de incrustação. [4]

Neste trabalho foi proposta a síntese e caracterização de copolímeros de ácido láctico e ácido glutâmico visando sua utilização como inibidores de incrustação inorgânica. O presente estudo apresenta como diferencial a utilização de um copolímero obtido de fontes renováveis para emprego como inibidor de incrustação e a investigação de sua *performance* de acordo com os

critérios estabelecidos por empresa petrolífera brasileira (Petrobras) para aplicação em condições de pré-sal em condições de altas temperaturas e altas pressões.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A produção de petróleo no Brasil vem apresentando uma tendência de crescimento nos últimos anos. Cerca de 93% da produção de petróleo e gás natural é proveniente de campos operados pela Petrobras. Aproximadamente 93,3% da produção de petróleo e 77,4% da produção de gás natural do Brasil são extraídos de campos marítimos. Na Figura 1 está representado a produção brasileira de petróleo dos últimos 15 anos e observa-se uma tendência de crescimento

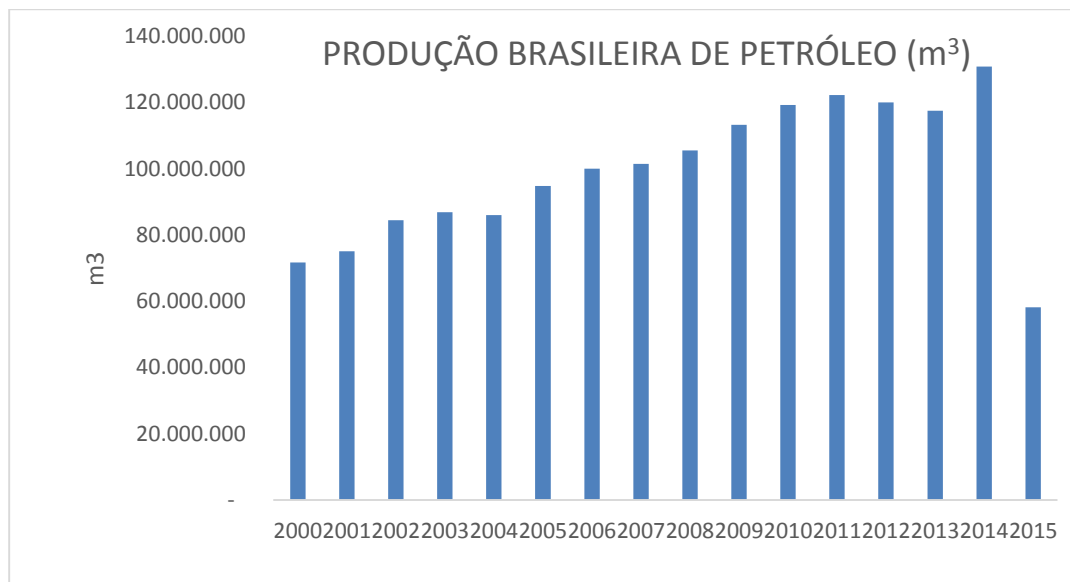


Figura 1. Produção brasileira de Petróleo (Fonte site ANP)

Os poços de petróleo exploratórios podem ser classificados como poços de desenvolvimento ou poços de injeção.

Poços de desenvolvimento são perfurados dentro dos limites do campo para drenar racionalmente o petróleo e atendem aos preceitos econômicos e de espaçamento entre poços.

Poços de injeção são perfurados com a intenção de injetar fluidos na rocha reservatório para ajudar na manutenção da pressão e, conseqüentemente, aumento da recuperação final do petróleo.

A exploração e produção do petróleo pode ocorrer em diferentes locais e segue a seguinte classificação:

- *Onshore*: ocorre quando a bacia se encontra em terra, sendo originado de antigas bacias sedimentares marinhas.
- *Offshore*: ocorre quando a bacia está na plataforma continental ou ao longo da margem continental. Este tipo é o mais usual no Brasil, sendo a exploração *onshore* pouco explorada devido ao baixo potencial associado.

Dependendo da pressão e do local em que se encontra o petróleo acumulado, é comum encontrar o gás natural ocupando as partes mais altas do interior do reservatório e o petróleo (óleo) e a água salgada ocupando as partes mais baixas, principalmente, devido à diferença de densidade e imiscibilidade entre estas fases, conforme ilustrado na Figura 2. [5]

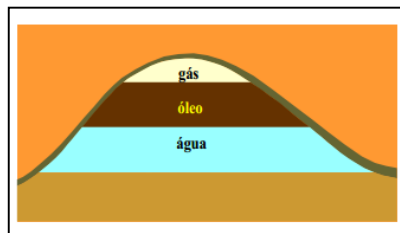


Figura 2. Esquema de um reservatório de petróleo contendo água, óleo e gás. [5]

## 2.1 INCRUSTAÇÃO

Durante a produção de petróleo por meio da recuperação secundária, ao se misturar os dois tipos de água (formação e injeção) de composições diferentes, pode-se criar uma supersaturação de sais, que induz a nucleação, crescimento de partículas e, muitas vezes, aglomeração em algum ponto do sistema por onde passa o fluido, gerando depósitos de sais inorgânicos, conhecidos como incrustações (Figura 3).

As estratégias empregadas para o controle de incrustação têm sido investigadas em diversas unidades de exploração de petróleo podendo ser agrupadas em quatro categorias:

- Modificação do fluido injetado no reservatório; [6]
- Modificação do perfil de escoamento dos fluidos produzidos;
- Tratamento químico (prevenção) das incrustações;

- Remoção do dano gerado.

As deposições por sais insolúveis (*mineral scale*) mais comumente encontradas em ambientes de produção de petróleo são compostas por: [7],[8]

- Sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ),
- Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ),
- Sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) e sulfato de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ )

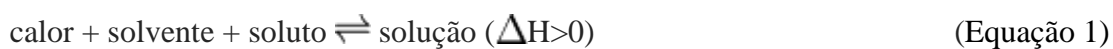


Figura 3. Exemplos de incrustações no sistema de produção de petróleo: A – tela de gravel pack, B – coluna de produção e C – linha de chegada na estação de tratamento do óleo.[7]

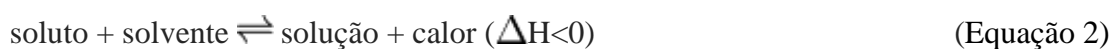
Os principais fatores que influenciam a taxa de incrustação durante o processo de produção de petróleo em plataformas *offshore* são a temperatura, a pressão, a composição da água e o pH. [9]

### 2.1.1 Temperatura e pressão:

De acordo com o princípio de Le Châtelier é possível alterar o equilíbrio químico através da mudança de temperatura. O deslocamento do equilíbrio depende do processo de dissolução, ou seja, se o processo for endotérmico ou exotérmico. Na situação em que há um processo endotérmico, um aumento na temperatura altera o equilíbrio para a direita, como observado na equação:



Na situação em que há um processo exotérmico, um aumento na temperatura altera o equilíbrio para a esquerda, como observado na equação:



O aumento da temperatura no caso endotérmico favorece a solução e, assim, aumenta a solubilidade. Por outro lado, o aumento da temperatura no caso exotérmico favorece o soluto (não dissolvido) e, assim, reduz o valor da solubilidade.

Em relação a gases, como o  $\Delta H$  é geralmente menor que zero, a solubilidade destes normalmente diminui com a temperatura. Porém, trata-se de um comportamento mais complexo. À medida que a temperatura é elevada, os gases tornam-se menos solúveis em água, porém são mais solúveis em solventes orgânicos.

Alguns sais comportam-se de forma diferenciada, como o cloreto de sódio, onde a solubilidade independe praticamente da temperatura, ou seja, aumenta muito pouco. Alguns sais, tais como o sulfato de cério III, tornam-se menos solúveis em água, com o aumento da temperatura. Esta dependência da temperatura é muitas vezes referida como "retrógrada" ou como solubilidade "inversa".

Como a pressão é diretamente proporcional à temperatura pode-se dizer que quando a dissolução é um processo endotérmico, a solubilidade aumenta com o aumento de pressão; quando a dissolução é um processo exotérmico, a solubilidade diminui com o aumento de pressão.

### 2.1.2 **Composição da água:**

Considerando que complexos de sais metálicos de bário, magnésio, cálcio e estrôncio são capazes de formar uma variedade de espécies aniônicas, quanto maior a concentração de sais, maior a tendência à formação de depósitos. Cloretos, fluoretos, hidróxidos, sulfatos, carboxilatos, carbonatos e sulfitos representam uma variedade de espécies aniônicas capazes de formar sais com estes metais.

Sabe-se que moléculas contendo grupos eletronegativos são capazes de tomar a posição nos sítios de coordenação dos complexos. A água é um bom exemplo de molécula que contém elétrons não compartilhados capazes de ocupar o sítio de coordenação ocupado por um metal central ou sal metálico. A abundância da água presente na maioria das situações favorece esta inclusão como um grupo ligante no complexo de sal metálico. Contudo, o aumento de interação de energia das forças eletrostáticas entre ânions e o cátion metálico compete com a inclusão da água, apesar das concentrações serem baixas. [9]



### 2.1.3 **Potencial hidrogeniônico (pH):**

O pH é um fator importante que afeta a natureza e a concentração de complexos de sais metálicos. O ânion contido no complexo pode formar um ácido fraco com o íon hidrogênio, como no caso do ácido carbônico do carbonato de cálcio. Este ácido fraco é considerado mais solúvel em água do que o complexo de carbonato de cálcio e após um curto tempo, se decompõe em dióxido de carbono e água. Em solventes similares, o efeito pode ser atribuído à presença de ânions hidroxila em solução de complexos de sais metálicos. Assim, em pH mais elevado, a taxa de troca de hidroxilas por ânions carbonatos como complexos ligantes é alta. [9]

## 2.2 **TRATAMENTO QUÍMICO (PREVENÇÃO) DAS INCRUSTAÇÕES**

Com o objetivo de evitar a formação de incrustações inorgânicas, as indústrias químicas vêm desenvolvendo substâncias orgânicas e inorgânicas que possam atuar no processo de exploração petrolífera inibindo os principais mecanismos de precipitação. Essas substâncias ou compostos são conhecidas como inibidores de incrustação.

Inibidores de incrustação utilizados na indústria podem pertencer a diversas classes químicas possuindo diferentes mecanismos de atuação, podendo atuar por quelatação formando um composto solúvel, na nucleação ou inibindo o sítio ativo do cristal ocasionando um crescimento irregular e, conseqüentemente, menor aderência da incrustação nas tubulações do sistema.

Do ponto de vista termodinâmico, a inibição da incrustação pode ser promovida pela adição de substâncias que sequestram os cátions ou que inibem o crescimento de cristais. A função dos inibidores é evitar e/ou minimizar a deposição de sais inorgânicos nas paredes das tubulações ao longo do sistema de exploração de petróleo. [7]

### 2.2.1 **Tipos de inibidores de incrustação e características para seleção**

Inibidores de incrustação podem pertencer a diversas classes químicas, como ésteres fosfatos, fosfonatos, polifosfatos e polímeros orgânicos, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Tipos de inibidores de incrustação e características gerais. [10]

Tipo	Ação	Características	Sais inibidos	Temperatura de estabilidade no processo (°C)
<b>ÉSTERES</b>	Quelante	Produtos de reação de ácido fosfórico com álcoois.	-CaSO <sub>4</sub>	
<b>FOSFATOS</b>	Inibidor de nucleação	Variando a cadeia do grupamento alquila, podem ser tanto solúveis em água como em óleo.	-BaSO <sub>4</sub>	Até 130
	Modificador de crescimento do cristal	Mais tolerantes a condições ácidas do que os polifosfatos e são geralmente compatíveis com salmoura de alta concentração de cálcio.	-CaCO <sub>3</sub>	
<b>POLIFOSFATOS</b>	Quelante	Relativamente baratos.	-CaCO <sub>3</sub>	
	Inibidor de nucleação	Baixa solubilidade em salmouras de alta concentração de cálcio.	(em baixas concentrações)	Até 100
	Modificador de crescimento do cristal	Íons polifosfatos encontrados em tripolifosfato de sódio ou hexametáfosfato de sódio.	-BaSO <sub>4</sub>	
<b>FOSFONATOS</b>	Quelante	Inibem a maioria dos tipos de incrustações.	CaSO <sub>4</sub>	
	Inibidor de nucleação	Há certo número de inibidores de incrustação com um grupo fosfônico e vários grupos de ácido carboxílico..	-BaSO <sub>4</sub>	
	Modificador de crescimento do cristal	A introdução de um grupo amina a uma molécula de fosfonato para obter um grupo -NH <sub>2</sub> -C-PO(OH) <sub>2</sub> aumenta a capacidade de ligação do metal da molécula pela amina e pelas interações de fosfonato.	-CaCO <sub>3</sub> -SrSO <sub>4</sub> -MgSO <sub>4</sub>	Até 200
<b>POLÍMEROS ORGÂNICOS</b>	Modificador de crescimento do cristal	Compostos mais comuns são poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, polimaleatos e ácidos carboxílicos polifosfônicos	CaSO <sub>4</sub> -BaSO <sub>4</sub>	
		Normalmente são mais caros.	-CaCO <sub>3</sub>	Até 250
		Boas características de adsorção e dessorção.	-SrSO <sub>4</sub>	
		Devido a massa molar elevada, costumam ter baixa solubilidade.	-MgSO <sub>4</sub>	

Dentre os fatores que influenciam a eficiência de atuação do inibidor destacam-se o pH, a compatibilidade com íons cálcio, a presença de agentes quelantes, a massa molecular e, principalmente, a estabilidade química e térmica.

As propriedades para aplicação dos inibidores de incrustação podem variar em termos de: **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ],[11]

- Estabilidade térmica,
- Comportamento de adsorção/ dessorção e partição nas fases água e óleo,
- Variação de pH,
- Compatibilidade com cálcio,
- Eficiência de inibição da formação de incrustações e,
- Biodegradabilidade.

### **2.3 MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO**

Alguns inibidores de incrustação podem apresentar uma ou mais das características mencionadas anteriormente, sendo que a escolha do inibidor mais apropriado deve levar em consideração os principais contaminantes presentes na água, tendência de acúmulo de material orgânico, pressão e temperatura do sistema, bem como o custo global do tratamento. [4]

#### **2.3.1 Inibidores quelantes**

Um inibidor com propriedades quelantes "liga-se" ou mantém o cátion de um componente de incrustação em solução, conforme mostrado na Figura 4 para o ácido etileno diamino tetraacético (EDTA). Inibidores quelantes possuem agentes complexantes que bloqueiam a precipitação ou o crescimento da incrustação, mas apenas até certo limite de supersaturação em proporção estequiométrica. A eficiência e o custo-benefício são baixos. [7]

De uma forma geral para que um composto seja um bom inibidor de incrustação por quelação com cátions metálicos é necessário que seja hidrofílico, isto é, solúvel em água. Um inibidor de incrustação quelante deve ter grupos que possam complexar com cátions, como grupos ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfônicos e grupos que tenham pares de elétrons livres (hidroxilas e/ou aminas). O balanço entre esses grupos pode facilitar o

sequestro dos cátions metálicos diminuindo sua concentração e, portanto, impedindo a deposição .[7]

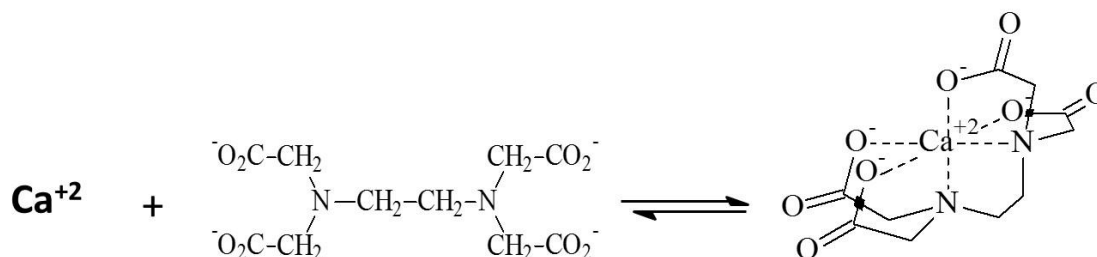


Figura 4 Esquema de inibição por quelação do cátion cálcio pelo EDTA.

### 2.3.2 Inibidores tipo modificadores de superfície e/ ou inibidores de nucleação

Dependendo do estágio de formação da incrustação, o inibidor poderá atuar de modo distinto: evitando a formação de núcleos ou impedindo o crescimento dos cristais.

A inibição durante a nucleação envolve uma adsorção endotérmica do inibidor provocando a dissolução dos núcleos embrionários de precipitado. Um mecanismo proposto para esta inibição é de que a adsorção do inibidor aumenta a energia livre do núcleo e, conseqüentemente, resulta num aumento da barreira energética para o crescimento do cristal. Entretanto, outra proposta prega que a força primária que rege a adsorção é simplesmente a repulsão hidrófoba da molécula do inibidor pela solução.

O mecanismo de inibição durante o crescimento de cristais consiste na adsorção, irreversível do inibidor sobre uma superfície ativa do cristal de precipitado. A interação eletrostática, força de ligação e configuração serão aspectos fundamentais neste processo. Os grupos funcionais aniônicos do inibidor são responsáveis pela aproximação inicial à superfície do cristal e a presença de vários grupos proporciona uma alta densidade de carga negativa, que resulta numa forte interação eletrostática com a superfície. Grupos funcionais adicionais com capacidade de formar complexos com cátions do cristal complementam a ação do inibidor. Caso o cristal já tenha se formado, o inibidor ainda poderá coibir a extensão da incrustação através dos efeitos de distorção e dispersão do cristal.

Modificadores de crescimento de cristais: possuem função de "encobrir" sítios de crescimento de cristal, impedindo que eles se tornem suficientemente grandes para causar problemas de incrustação. Neste caso, os cristais não crescem uniformemente e a localização de crescimento preferido é chamada de sítio ativo. O inibidor recobre o sítio ativo, ocasionando um crescimento distorcido do cristal, pois os íons incrustantes não podem chegar ao sítio ativo para formar cristais adicionais [12].

A Figura 5 apresenta um esquema ilustrativo com os diferentes mecanismos de atuação de um inibidor de incrustação. Durante o crescimento dos microcristais o inibidor fica “aderido” às paredes podendo promover uma distorção no crescimento do cristal impedindo o acúmulo da rede de cristais regulares, por outro lado a absorção do inibidor às faces do cristal pode promover o aumento da carga iônica na superfície do cristal impedindo que ocorra a aglomeração e crescimento do mesmo. Na ausência do inibidor ocorre um acúmulo de cristais de geometria regular formando uma rede cristalina originando uma camada de depósito inorgânico.

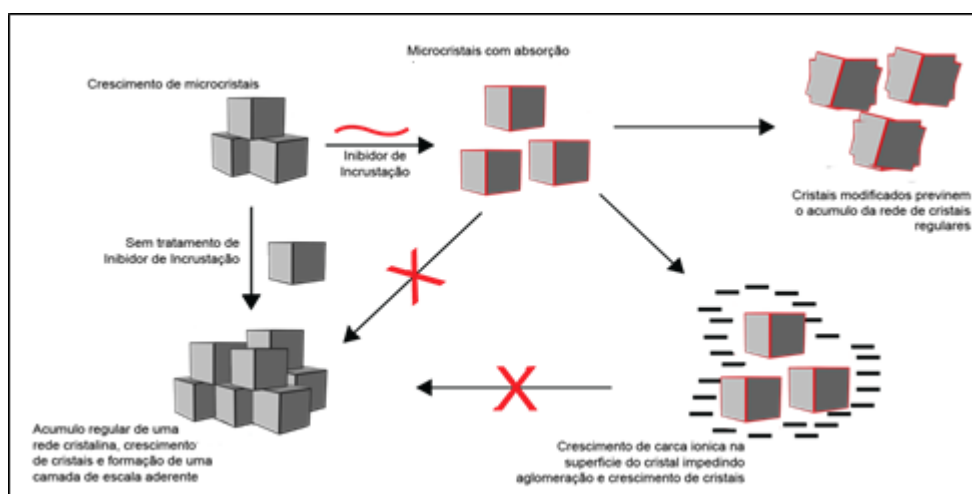


Figura 5. Esquema ilustrativo da ação de inibidor de incrustação.

Fonte: Feito pelo autor

Alguns produtos orgânicos naturais, tais como ligninas e taninos, foram e, ainda são usados com esta finalidade. Ultimamente, o uso de polímeros e copolímeros sintéticos específicos (poliacrilatos, maleicos, fosfino-carboxílicos, entre outros) tem sido mais empregado.

Os inibidores de massa molecular mais baixa são os mais eficientes na inibição da nucleação pela maior facilidade de adsorção na estrutura dos núcleos. Já os de massa molecular mais alta são os mais eficientes na inibição do crescimento devido à maior área recoberta dos cristais pela adsorção do inibidor, diminuindo então o número de sítios de crescimento. [13]

Na Figura 6 é possível observar a ação de um aditivo atuando na inibição da nucleação de cristais de carbonato de cálcio. O sítio ativo é bloqueado pela inibição, os íons incrustantes não conseguem se ligar ao sítio e os cristais acabam crescendo de maneira irregular, perdendo o seu formato cúbico e a sua aderência ao metal, devido à menor área de contato com a superfície. É possível observar que quanto maior a concentração de inibidor maior o efeito [14].

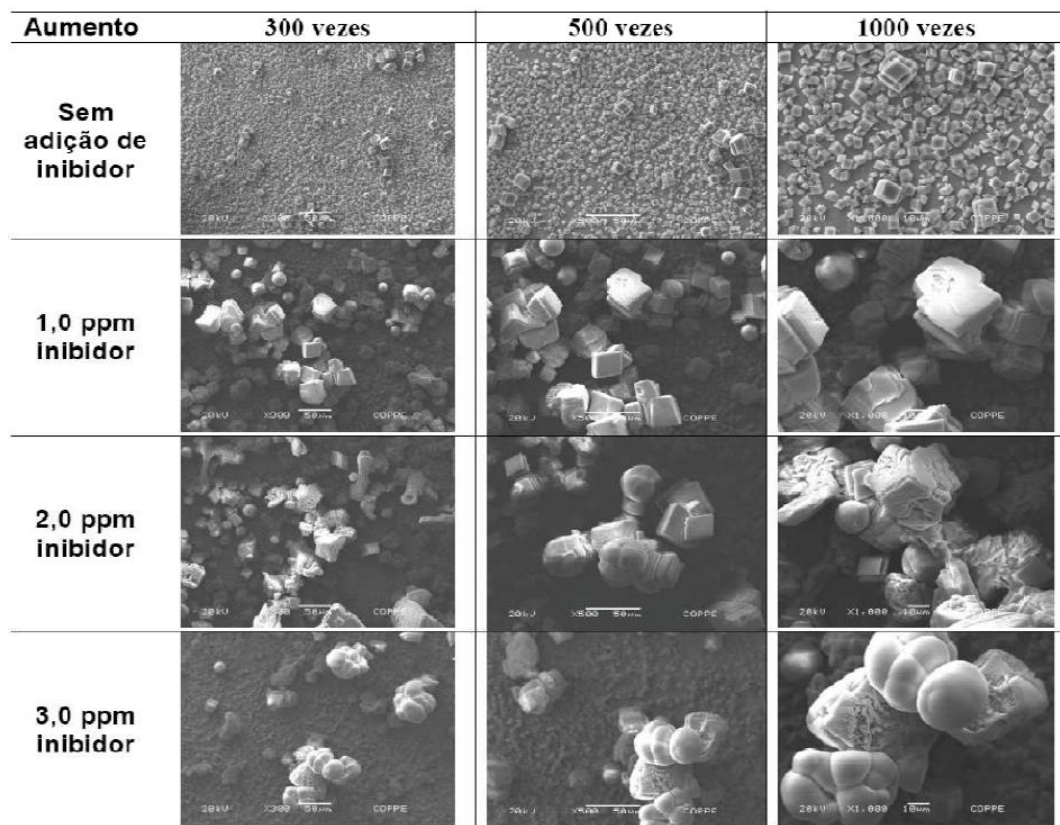


Figura 6. Fotomicrografia de cristais de  $\text{CaCO}_3$  em uma superfície metálica de aço. [14]

## 2.4 TIPOS DE INCRUSTAÇÃO

As incrustações inorgânicas, conhecidas também pelo termo *scale* em inglês, são formadas por sais de baixa solubilidade, presentes no sistema de produção de petróleo:

O acúmulo destes sais pode ocasionar uma diminuição da produção e aumento de pressão nos sistemas devido a obstrução dos mesmos. Na Figura 7 é mostrado um exemplo de incrustação por carbonato de cálcio em dutos de produção.



Figura 7. Incrustação de carbonato de cálcio em duto de produção. [7]

A Tabela 2 apresenta a solubilidade em água dos principais sais inorgânicos que ocorrem na exploração de petróleo. [7]

Tabela 2. Solubilidade em água dos sais inorgânicos de principal ocorrência na exploração de petróleo. [7]

<b>Precipitado</b>	<b>Solubilidade (mg/L) em H<sub>2</sub>O, a 25°C</b>
Sulfato de Bário (BaSO <sub>4</sub> )	2
Carbonato de Cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	53
Sulfato de Estrôncio (SrSO <sub>4</sub> )	114
Sulfato de Cálcio (CaSO <sub>4</sub> )	2000

### 2.4.1 Incrustações por sulfatos

A água de formação é rica em cátions de metais alcalinos terrosos, tais como Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> e, a água de injeção é rica em íons sulfatos, (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. A elevada concentração de íons sulfato na água do mar (água injetada) quando misturada com íons metálicos do grupo II presentes na água de formação, faz com que ocorra a formação de incrustações por sulfatos. Assim, quando submetidas a condições termodinâmicas adequadas, ocorre

a deposição de substâncias insolúveis tais como  $BaSO_4$  (sulfato de bário ou barita),  $SrSO_4$  (sulfato de estrôncio ou celestita) e  $CaSO_4$  (sulfato de cálcio ou anidrita) . [7]

Este fenômeno pode ser explicado pelo Princípio de Le Châtelier, onde ao aumentar a concentração de um, ou de todos os reagentes, a reação é deslocada no sentido direto, pois para atingir um novo equilíbrio o sistema terá que gerar mais produtos. Ao contrário, ao aumentar a concentração dos produtos, a reação se desloca no sentido inverso, fornecendo mais reagentes. As equações 3, 4 e 5 mostram as reações de formação dos sais, onde o sentido é deslocado para direita, devido à alta concentração de reagentes. [15]



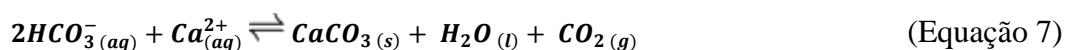
A solubilidade dos sulfatos diminui à medida que aumenta o período no grupo da tabela periódica, devido ao aumento da nuvem eletrônica dos cátions do grupo II, de tal forma que o sulfato de bário é o mais insolúvel. Devido à baixa solubilidade, este sal forma facilmente incrustações nas paredes das tubulações e apresenta maior resistência à remoção química e mecânica.

#### 2.4.2 Incrustações por carbonatos

O carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) é formado quando o cátion cálcio se combina com o ânion carbonato, conforme a equação 6. A ligação iônica do cálcio com o carbonato é estável e forma um sal sólido potencialmente incrustante em alta concentração.



A água de formação contém habitualmente íons bicarbonato, bem como os íons cálcio que por sua vez podem se combinar promovendo a formação de carbonato de cálcio conforme a reação da equação 7.





A formação do carbonato de cálcio durante o processo de exploração pode apresentar um mecanismo que envolve um desequilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ , visto que durante o processo podem ocorrer variações na pressão do sistema. Diminuindo a pressão, o equilíbrio será deslocado para a direita para aumentar a formação de  $\text{CO}_2$ . A liberação do  $\text{CO}_2$  aumenta o pH da solução reduzindo a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$ . [10]

Tanto o carbonato como o sulfato de cálcio apresentam solubilidades que decrescem com o aumento da temperatura. O sulfato de cálcio, particularmente, tem a solubilidade aumentada com a temperatura até cerca de  $40^\circ\text{C}$ ; a partir daí a solubilidade diminui consideravelmente formando cristais. Estes cristais iniciam, então, o desenvolvimento de uma incrustação aderida no local.

## **2.5 Inibidores a partir de fontes renováveis**

Grande parte dos inibidores de incrustação atualmente utilizados (poliacrilatos, maleicos, fosfina-carboxílicos, entre outros) possui baixa toxicidade aquática e humana, porém possuem baixa biodegradabilidade e os teores de fósforo de algum destes compostos tem se tornado uma crescente preocupação.

A química verde pode ser encarada como a associação do desenvolvimento da química em busca da auto sustentabilidade. [16]

A química verde pode ser definida como:

A utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes e reagentes ou a geração de produtos e subprodutos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente.

Utilização de materiais a partir de fontes renováveis

Sistemas de inibidores de incrustação têm sido desenvolvidos para atender às demandas ambientais. Duas famílias diferentes de inibidores ‘verdes’ de incrustação, os poliaminoácidos e os polissacarídeos carboxilados têm sido comparadas aos inibidores convencionais (fosfonatos ou poliacrilatos) quanto as suas capacidades de reduzir a formação de incrustação de carbonato e sulfato. [17],[18]

Poli aminoácidos (em particular, poliaspartatos, por exemplo, o ácido poliaspártico – foi identificado como um inibidor de incrustação. Poliaspartatos podem ser obtidos via polimerização térmica do ácido aspártico (Figura 8) [18]

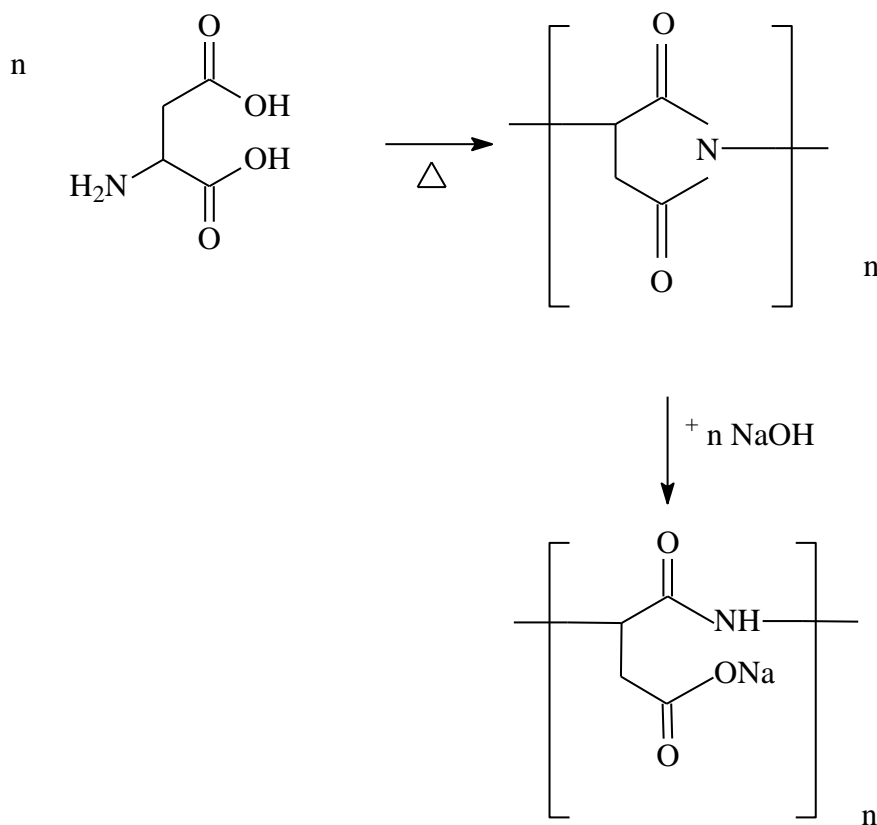


Figura 8. Síntese térmica do ácido poliaspártico [18]

Ensaio com o ácido poliaspártico indicam que este é tão bom quanto e, em muitos casos, ultrapassa o desempenho do ácido poliacrílico como inibidor de incrustação. [19],[20] Alguns estudos descrevem o poliaspártico enxertado (Figura 9) como inibidor de incrustações carbonáticas estes estudos tratam da reação entre o ácido aspártico, uréia e ácido aminorótico.[21]

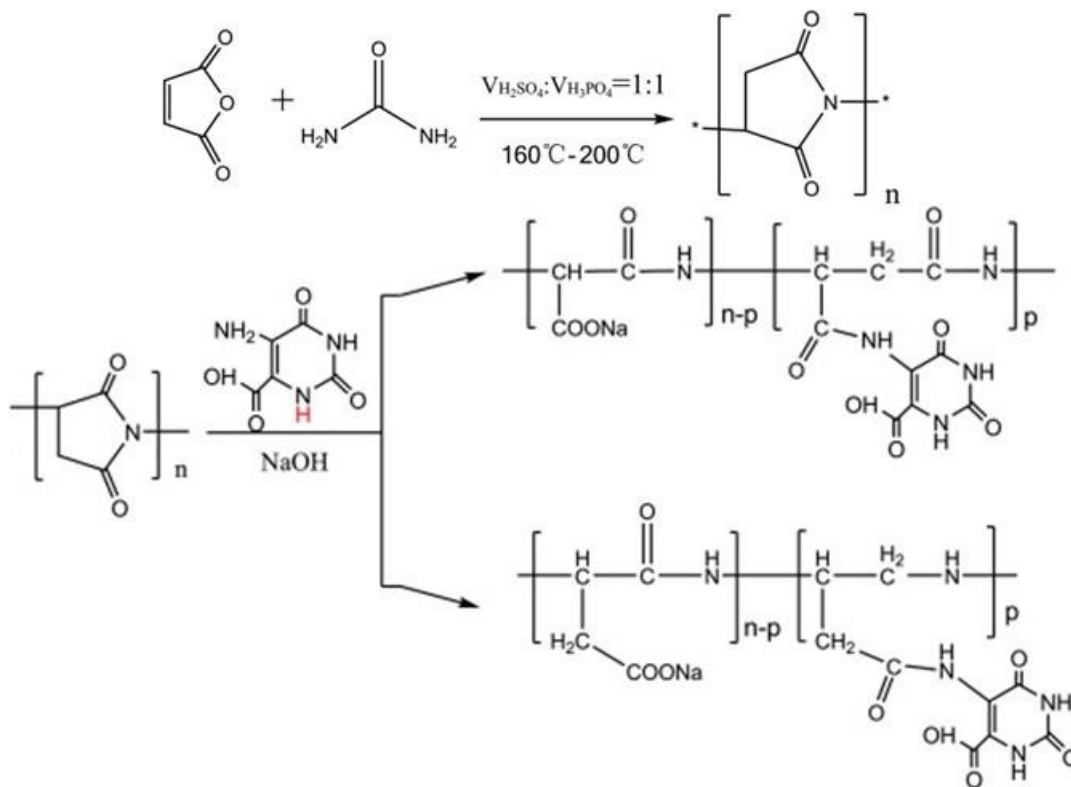


Figura 9. Esquema de síntese para graftização do ácido poliaspártico [21]

A literatura descreve trabalhos com o ácido fólico, folacina ou ácido pteroil-L-glutâmico (PGLU), também conhecido como vitamina B9 ou vitamina M (Figura 10), sendo utilizado como inibidor de incrustações carbonáticas com resultados promissores. Na Figura 11 é mostrada a ação do (PLGU) na inibição da nucleação de cristais de carbonato de cálcio. A figura 10A apresenta a formação do cristal após 24 horas com um formato cúbico regular. Entretanto na figura 10B o sítio ativo é bloqueado pela inibição e os íons incrustantes não conseguem se ligar ao sítio. Os cristais acabam crescendo de maneira irregular, perdendo o seu formato cúbico e a aderência ao metal, devido à menor área de contato com a superfície. [13].

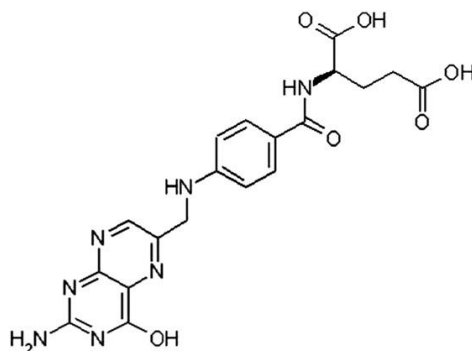


Figura 10. pteroil-L-glutâmico (PGLU) [13]

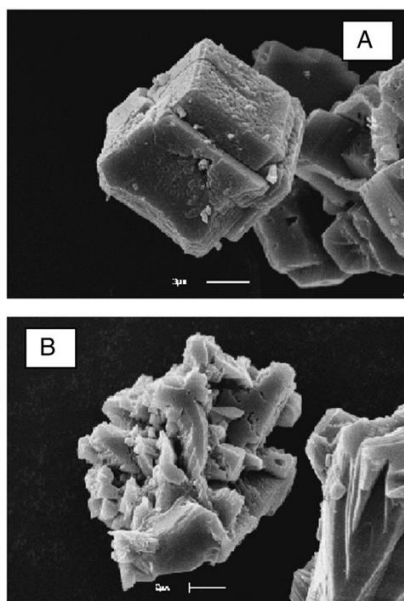


Figura 11. Fotomicrografia (SEM) cristas de  $\text{CaCO}_3$  (A) Sem a presença de PGLU (B) Na presença de PGLU (120 ppm) [13]

Grande parte da literatura reporta ésteres fosfatos, polifosfatos, fosfonatos e polímeros orgânicos (como por exemplo acrilatos e sulfonatos) como as principais classes químicas para inibidores de incrustação. Durante a revisão bibliográfica para o presente estudo não foram encontradas citações que utilizassem copolímeros a partir de ácido láctico e ácido glutâmico como inibidores de incrustação.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo do presente trabalho é a síntese e caracterização de copolímeros de ácido láctico e ácido glutâmico para utilização como inibidores de incrustação.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Síntese e caracterização de copolímeros de ácido glutâmico e ácido láctico
- Avaliação da compatibilidade química entre os produtos sintetizados no presente estudo com soluções salinas (salmouras) sintéticas contendo os íons presentes nas águas de formação e injeção para simular as condições de extração do petróleo.
- Avaliação dinâmica de desempenho dos produtos obtidos no presente estudo em relação a inibição de incrustações carbonáticas.

## 4 MATERIAS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1.1 Polimerização em etapas (policondensação)

No presente estudo foram realizadas diferentes reações de polimerização em etapas (policondensação) variando-se a composição mássica entre os dois monômeros de estudo.

Foi utilizado como material de partida uma solução aquosa 85% de ácido láctico (marca Vetec), ácido glutâmico (marca Vetec) e cloreto de estanho diidratado como catalisador (marca Vetec).

#### 4.1.2 Polimerização do poli (AL-co-GLU)

Em um balão de fundo redondo contendo a solução de ácido láctico foi adicionado ácido glutâmico e cloreto de estanho (Figura 12). Foram utilizadas diferentes razões mássicas de ácido láctico e ácido glutâmico para obtenção dos copolímeros poli(AL-co-GLU), conforme apresentado na Tabela 3:

Tabela 3. Composições mássicas e molares poli (AL-co-GLU)

	ACIDO LÁCTICO		ACIDO GLUTÂMICO	
	% MASSICO	% MOLAR	% MASSICO	% MOLAR
<b>AL-GLU - 8</b>	80	85	20	15
<b>AL-GLU - 6</b>	60	68	40	32
<b>AL-GLU - 4</b>	40	48	60	52
<b>AL-GLU - 2</b>	20	26	80	74

A polimerização foi realizada sob agitação magnética com rampa de aquecimento de 10°C a cada 30 minutos até atingir a temperatura de 160°C, sendo mantida a polimerização por 12 horas nesta temperatura utilizando cloreto de estanho (0,2g) como catalisador.

Os produtos obtidos apresentaram coloração amarelada translúcido e após atingir a temperatura ambiente sua viscosidade aparente (avaliação visual) era elevada, ou seja, baixa fluidez.

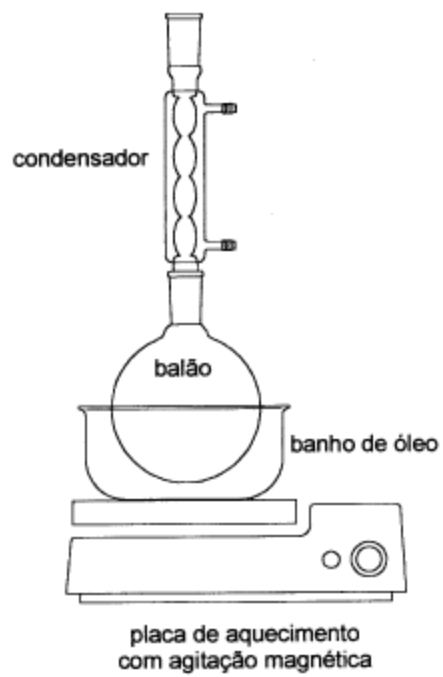


Figura 12. Aparato utilizado para obtenção de poli (AL-co-GLU)

## **4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS OBTIDOS**

Para caracterização dos copolímeros (AL-co-GLU) obtidos foram empregadas diferentes técnicas analíticas com objetivo de avaliar sua estrutura, composição, propriedades térmicas e massa molecular.

### **4.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC);**

Foi utilizado a técnica cromatografia de permeação em gel para determinar as massas molares médias ( $M_n$ ) e a distribuição de massas molares ( $M_w/M_n$ ) dos copolímeros sintetizados através de um cromatógrafo de permeação em gel Viscotek modelo VE 2001 com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 202, com colunas de PS/PDVB. Foi utilizada calibração com padrões de poliestireno. O solvente de eluição foi THF com um fluxo de 1 mL/min. a 45 °C. As amostras foram solubilizadas em THF para a injeção no equipamento.

### **4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho;**

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na forma de filme líquido, utilizando-se os aparelhos Mattson Galaxy Series FT – IR 3000, modelo 3020, e Perkin Elmer Spectrum One.

### **4.2.3 RMN de $^1\text{H}$ - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio**

As composições molares dos polímeros obtidos foram calculadas por RMN $^1\text{H}$ . As análises de espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  foram realizadas em um espectrofotômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz. Para a realização das análises dos compostos sintetizados foram preparadas soluções em água ( $\text{D}_2\text{O}$ ) e clorofórmio deuterados em tubos de 5 mm.

### **4.2.4 TGA – Análise Termogravimétrica**

Com a utilização da análise termogravimétrica foi realizada a determinação das perdas mássicas % e temperatura máxima de perda de massa dos copolímeros sintetizados. As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico TGA Q50 (TA



Instruments). A rampa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min com temperatura variando entre 25°C e 600°C. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (60 mL/min)

#### 4.2.5 **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).**

Através da técnica de calorimetria exploratória diferencial foram determinadas, sempre que possível, a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos copolímeros. As análises foram realizadas no equipamento de análise térmica DSC Q20 da TA Instruments. O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de uma temperatura inicial,  $T_i$ , de -55°C a uma temperatura final,  $T_f$ , de 250°C, mantendo-as nessas temperaturas durante 5 minutos e, em seguida, resfriá-las até a  $T_i$  de -55°C e aquecer novamente até a  $T_f$  de 200°C. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> e as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (70 mL.min<sup>-1</sup>).

### 4.3 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Após a etapa de caracterização dos poli (AL-co-GLU) sintetizados foram preparadas formulações de modo que pudessem ser utilizados como inibidores de incrustação para tratamento químico *offshore*, ou seja, os mesmos foram solubilizados em solvente apropriado para diminuir a viscosidade cinemática tornando possível a dosagem em campos de produção por bombas dosadoras de produtos químicos. Para tanto, fez-se inicialmente um teste de solubilidade dos copolímeros em etanol e solução 6% (v/v) de monoetanolamina. Com base nos resultados foi observado a necessidade de solubilizar os copolímeros em etanol utilizando monoetanolamina como agente neutralizante.

As formulações preparadas foram caracterizadas pela análise de:

- Viscosidade cinemática (cSt) à temperatura de 20°C utilizando-se um Viscosímetro de Ostwald – Fensk número 150 e em banho térmico;
- pH utilizando pHmetro Digimed.
- O teor de ativos foi determinado através da diluição dos copolímeros em solvente (etanol).

#### **4.4 AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE COM FLUIDOS COMUNS À ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

O ensaio de compatibilidade consiste em verificar visualmente mudanças físicas (mais precisamente a turvação, formação de grumos e precipitado) na solução resultante da mistura entre inibidor de incrustação (em diferentes concentrações) e água da formação.

Para realização deste ensaio foram preparadas duas soluções salinas distintas, uma contendo os cátions incrustantes e outra os ânions incrustantes mantendo-se a composição das mesmas idênticas a um poço de pré-sal, não podendo ser mencionado o nome do mesmo por sigilo.

Foram realizados os testes de compatibilidade adicionando-se 50 mL da salmoura catiônica e 50 mL da salmoura aniônica, em frasco de vidro homogeneizado através de 10 inversões manuais. Este procedimento foi repetido em diferentes frascos variando-se a dosagem de produto formulado.

Os frascos foram colocados em banho-maria a uma temperatura de 90 °C e foram avaliados em diferentes tempos: momento da mistura, após uma hora, duas horas e 24 horas. Foi realizada análise turbidez em turbidímetro marca AquaLytic, segundo Apha 2011. As interações entre o inibidor com os íons presentes nas salmouras poderão fazer com que a amostra fique turva, e ocorra precipitação dos sais em algumas horas ou ainda, a dificuldade de solubilização do inibidor nas salmouras pode causar o aspecto turvo e/ou aparecimento de grumos.

#### **4.5 AVALIAÇÃO DINÂMICA DE EFICIÊNCIA**

O *Dynamic Scale Loop* (DSL) é utilizado para avaliar aplicações na indústria petroquímica e petróleo com objetivo de manter os dutos de produção seguros contra a formação de depósitos inorgânicos.

O DSL foi desenvolvido para observar processos de formação de depósitos sob condições reais (ou mais próximas possíveis) e assim avaliar o desempenho de inibidores. Isto é realizado em três etapas:

- Determinar o risco de sedimentações (teste branco);

- A seleção de inibidores;
- Otimização da dosagem do inibidor escolhido.

O princípio da análise está na avaliação do diferencial de pressão (pressão de entrada e pressão de saída), espera-se que o aparecimento de depósito de sais no interior do “coil” implique em um correspondente aumento no diferencial de pressão do sistema. A utilização de inibidores de incrustação ocasionará a manutenção da pressão por um período maior de tempo.

Foram preparadas salmouras sintéticas catiônica e aniônica as quais foram bombeadas até a seção de entrada no DSL (Figura 13). Inicialmente foi realizada uma corrida sem a adição do inibidor de incrustação para se determinar o potencial de incrustação da amostra, ou seja, o tempo necessário para que ocorresse um aumento exponencial na pressão de trabalho.

Nas corridas seguintes foram adicionadas uma a uma, as formulações testadas com objetivo de visualizar a inibição da incrustação, ou seja, a manutenção da pressão de trabalho.

A análise de *performance* via DSL foi conduzida sob as seguintes condições:

- Temperatura: 120°C
- Pressão 2000 psi

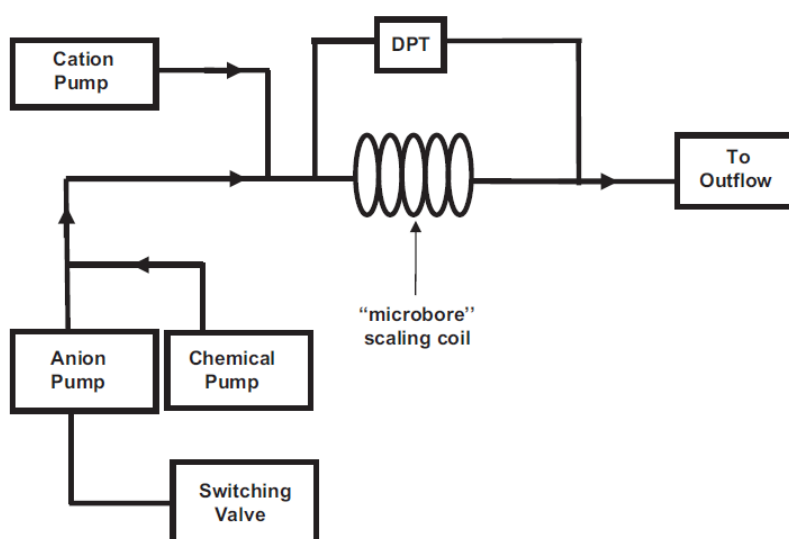


Figura 13. Esquema do equipamento Dynamic Scale Loop. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**]



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DE COPOLÍMERO Poli (AL-co-GLU)

No processo de polimerização em etapas, também conhecida como policondensação, um monômero bifuncional misto, como é o caso do ácido láctico, ou uma quantidade equimolar de dois monômeros bifuncionais diferentes (um diol e um diácido, por exemplo) são necessários para a formação de um polímero linear, todavia é possível promover uma polimerização em etapas utilizando-se monômeros de maior funcionalidade. Neste caso, o polímero obtido pode apresentar estrutura ramificada e em alguns casos hiperramificada, ou até mesmo reticulada, dependendo da reatividade de seus grupos funcionais. A reação de polimerização procede pela reação individual dos grupos funcionais presentes nos monômeros com a consequente liberação de uma molécula menor, geralmente água, resultante da condensação destes dois monômeros.

De modo oposto ao observado para as reações em cadeia, onde a quantidade de iniciador empregada corresponderá ao número de cadeias propagantes do polímero na reação, não há um controle sobre o crescimento das cadeias na polimerização em etapas. [23]

A Figura 14 mostra o caráter aleatório que ocorre durante esse tipo de polimerização envolvendo monômeros bi- e trifuncionais com grupos funcionais reativos entre si, onde A reage com B e/ou C:

- A = COOH
- B = NH<sub>2</sub>
- C = OH

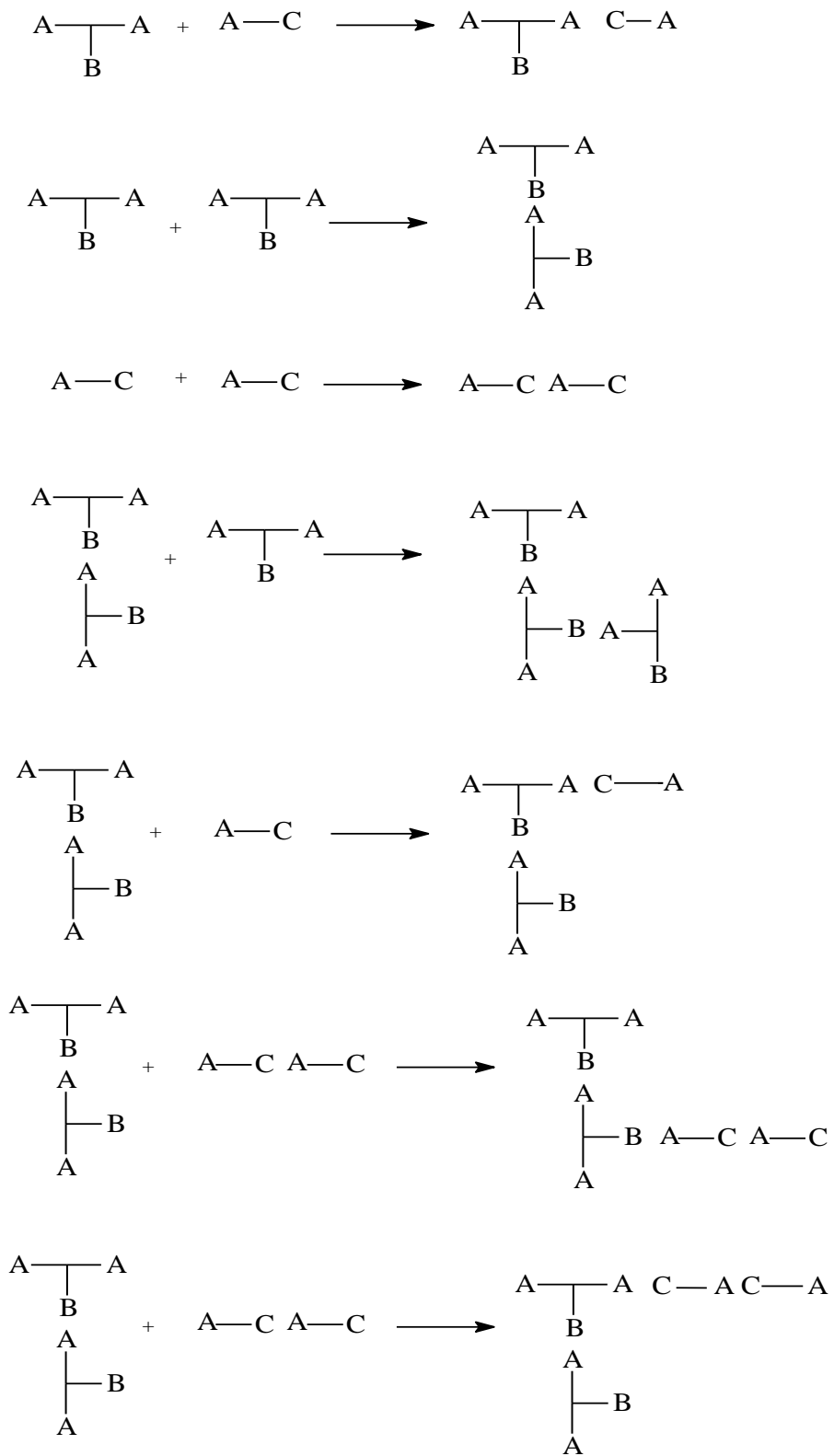
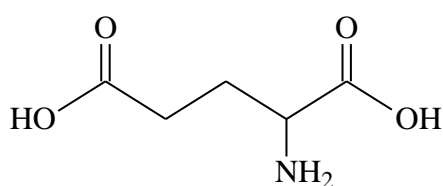


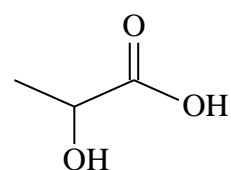
Figura 14. Ilustração do mecanismo da polimerização em etapas para monômeros bi e trifuncionais

Nas policondensações não ocorrem os estágios de iniciação, propagação e terminação. Em uma reação de condensação, sempre duas moléculas reagem formando uma molécula mais complexa (no nosso caso, o polímero) e eliminando outra molécula muito mais simples (por exemplo, água ou um álcool simples como metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )).[24]

Os poli(AL-co-GLU) presentes neste trabalho foram obtidos através da polimerização em etapas (policondensação) do ácido láctico (bifuncional) e o ácido glutâmico (trifuncional), cujas estruturas são mostradas na Figura 15, empregando cloreto estânico como catalisador, de acordo com as condições descritas na seção experimental.



ÁCIDO GLUTÂMICO



ÁCIDO LÁCTICO

Figura 15. Monômeros Ácido Glutâmico e Ácido Láctico

Reações de copolimerização a partir de diferentes composições iniciais de AL e GLU (Tabela 3) resultaram em um produto final altamente viscoso, de coloração amarelo – caramelo e com rendimento mássico superior a 69%.

Como descrito anteriormente nos processos de polimerização em etapas a partir de monômeros bi e trifuncionais, o copolímero obtido pode apresentar diferentes arquiteturas. A Figura 16 apresenta o esquema reacional para copolimerização do ácido láctico e ácido glutâmico.

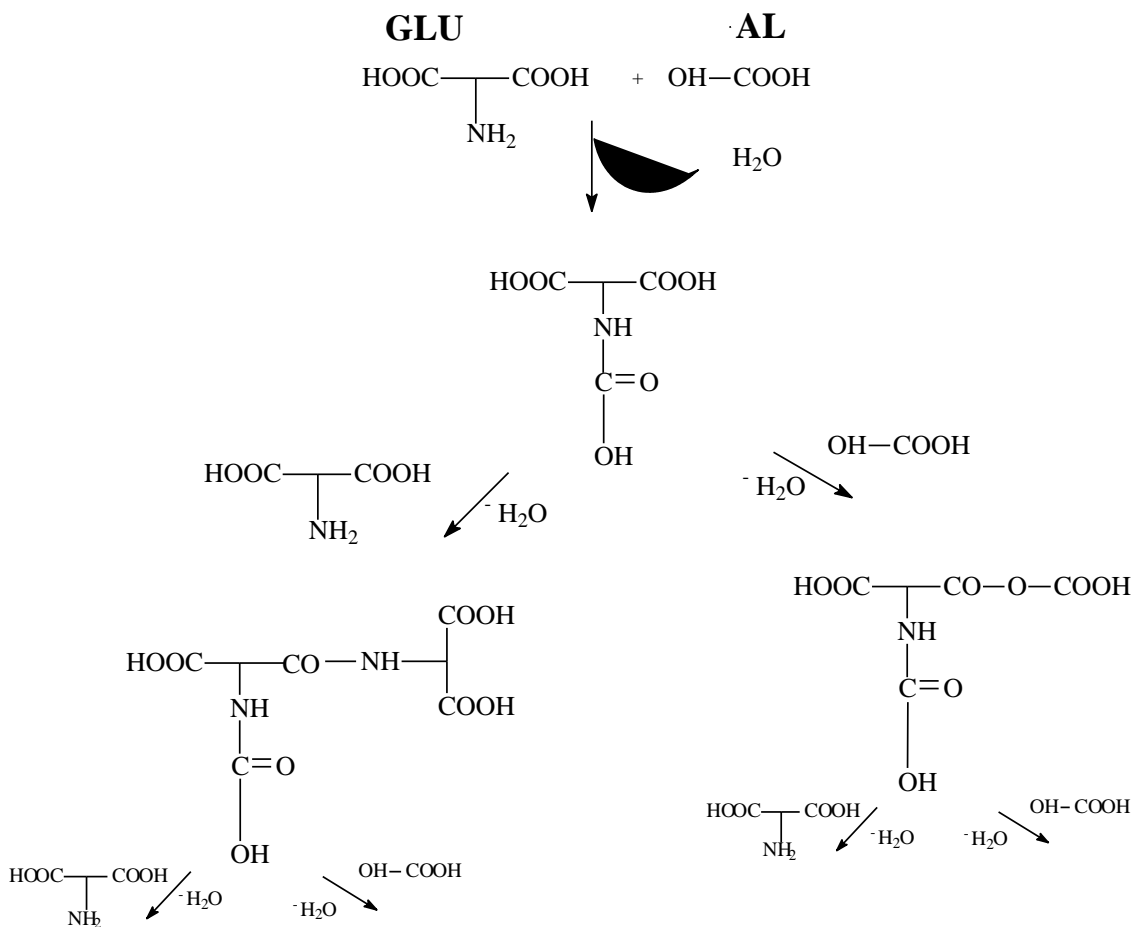


Figura 16. Mecanismo de copolimerização do ácido glutâmico e ácido láctico

Considerando que o mecanismo de cada etapa da polimerização envolve uma substituição nucleofílica acílica (S<sub>N</sub>Ac) e que o grupo -NH<sub>2</sub> é mais nucleofílico que o grupo -OH, espera-se que a reação de formação da amida ocorra preferencialmente, conforme mostrado na Figura 16. Inicialmente ocorrerá a formação do sal de amônio quaternário, que após aquecimento origina a amida e água como subproduto.

Em todas as polimerizações uma estrutura ramificada é esperada, já que o ácido glutâmico é um monômero trifuncional e à medida que aumenta o percentual molar do mesmo a reação duas moléculas de ácido glutâmico é mais provável. Este comportamento pode ser comprovado nos espectros de IV da Figura 17, onde para todas as amostras, inclusive para o copolímero AL-GLU-8, que apresenta em sua composição o menor teor de ácido glutâmico, a banda de estiramento da carbonila da amida a 1640 cm<sup>-1</sup> (amida I), e a banda de estiramento da ligação N-H a 3350 cm<sup>-1</sup> são observadas.



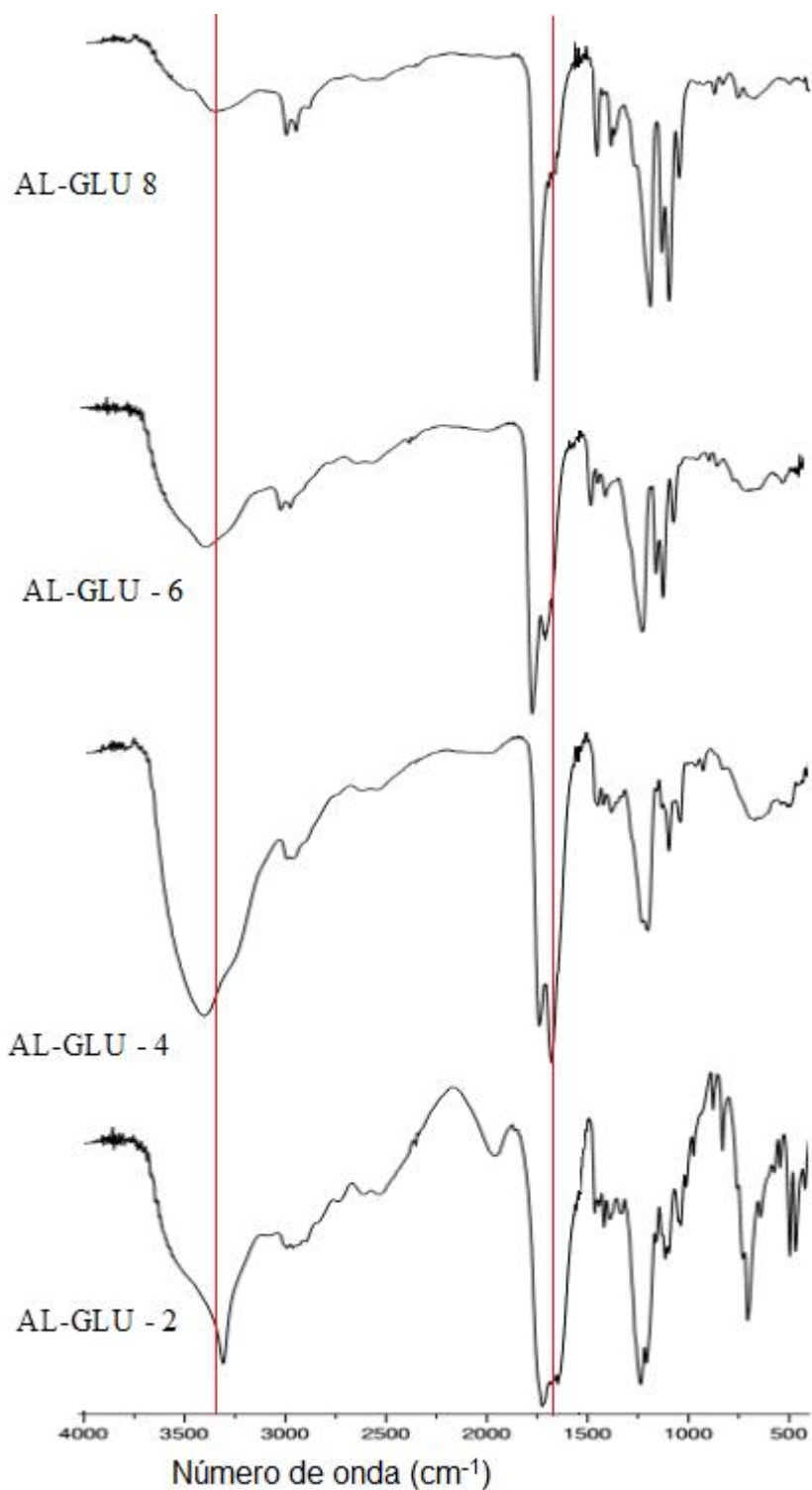


Figura 17. Espectros de infravermelho dos copolímeros (AL-GLU).

Na Figura 18 é apresentado o espectro de RMN-<sup>1</sup>H do copolímero AL-GLU8 com o assinalamento dos hidrogênios. No anexo I são apresentados os espectros de RMN-<sup>1</sup>H. Em 1,5 ppm aparece o sinal dos hidrogênios metílicos e a 5,1 ppm do hidrogênio metínico

da unidade monomérica de ácido lático. O sinal entre 2 e 3 ppm corresponde aos hidrogênios metilênicos da unidade de ácido glutâmico, assim como, o sinal a 3 ppm do hidrogênio metínico. O sinal referente ao hidrogênio do grupo amida aparece em 7,8 ppm e o sinal alargado entre 6,5 e 7,1 ppm corresponde aos hidrogênios dos grupos carboxílicos.

A fração molar dos copolímeros sintetizados foi determinada através da técnica de RMN- <sup>1</sup>H empregando a integração de área dos sinais referentes aos hidrogênios de cada unidade monomérica (A<sub>H</sub>)\*. Foi utilizado como base de cálculo o sinal do hidrogênio metínico (H4) referente ao ácido lático e os sinais dos hidrogênios metilênicos (H1 e H2) correspondentes ao ácido glutâmico.

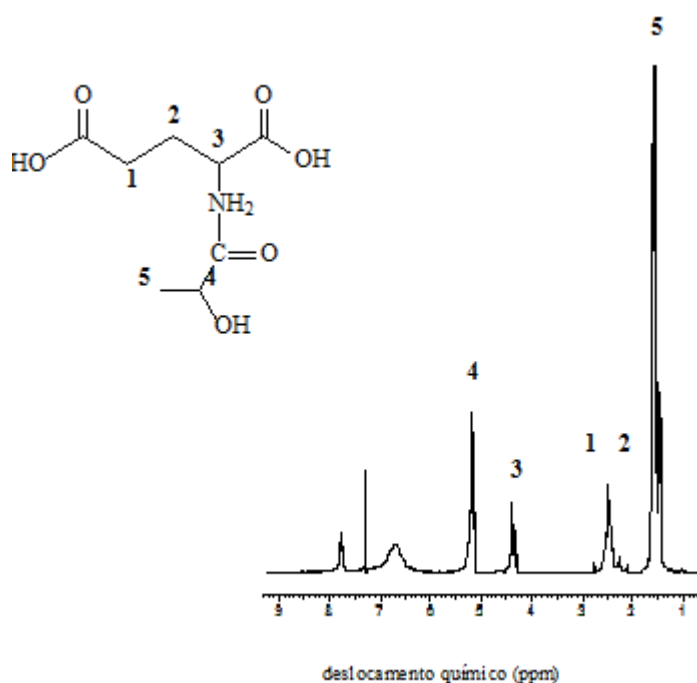


Figura 18. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do AL-GLU 8 (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

A fração molar foi calculada de acordo com as equações 8 e 9 e os resultados encontrados são mostrados na Tabela 4.

$$\% \text{ PLA}_{\text{molar}} = [A_{\text{H PLA}} / (A_{\text{H PLA}} + A_{\text{H GLU}})] \quad \text{Equação (8)}$$

$$\% \text{ GLU}_{\text{molar}} = [A_{\text{H GLU}} / (A_{\text{H PLA}} + A_{\text{H GLU}})] \quad \text{Equação (9)}$$

\* A<sub>H PLA</sub> = integral do sinal a 5,4ppm

A<sub>H GLU</sub> = integral do sinal a 2,7 ppm/4

Tabela 4. Frações molares das unidades monoméricas dos copolímeros.

	<b>RENDIMENTO</b>	<b>ACIDO LÁTICO</b>	<b>ACIDO GLUTÂMICO</b>
	<b>MÁSSICO (%)</b>	<b>% Molar</b>	<b>% Molar</b>
<b>AL-GLU - 8</b>	69	84	16
<b>AL-GLU - 6</b>	69	67	33
<b>AL-GLU - 4</b>	73	55	45
<b>AL-GLU - 2</b>	80	29	71

Avaliando-se os resultados obtidos via RMN 1H (Tabela 4) em comparativo às frações molares iniciais (Tabela 3) observa-se que os resultados encontrados foram muito semelhantes. As diferenças observadas podem ser explicadas por possíveis perdas durante a etapa de polimerização.

Com base nos valores referentes a composição molar obtidos via análise de RMN1H para os copolímeros sintetizados foi possível calcular a composição molar de cada grupo funcional provenientes dos monômeros utilizados inicialmente conforme Tabela 5.

Tabela 5. Composição molar dos grupos funcionais

	<b>[COOH]</b>	<b>[OH]</b>	<b>[NH<sub>2</sub>]</b>
<b>AL-GLU - 8</b>	1,16	0,84	0,16
<b>AL-GLU - 6</b>	1,33	0,67	0,33
<b>AL-GLU - 4</b>	1,45	0,55	0,45
<b>AL-GLU - 2</b>	1,71	0,29	0,71

As massas moleculares médias e a polidispersidade dos copolímeros obtidas via GPC são mostradas na Tabela 6 e os cromatogramas na Figura 19. Os baixos valores de massa molecular encontrados são característicos da polimerização em etapas e dos experimentos realizados, onde sempre houve um excesso de [COOH] em relação a soma de [OH] e [NH<sub>2</sub>]. Convém também salientar que estes valores foram obtidos empregando uma curva de calibração de poliestireno que possui um volume hidrodinâmico diferente dos copolímeros AL-GLU.

Tabela 6. Massas molares e distribuição das massas molares dos copolímeros

	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mw/Mn</b>
	<b>(g/mol)</b>	<b>(g/mol)</b>	
<b>AL-GLU - 8</b>	407	759	1,9
<b>AL-GLU - 6</b>	236	415	1,8
<b>AL-GLU - 4</b>	194	319	1,6
<b>AL-GLU - 2</b>	169	296	1,7

Na Figura 19 observa-se que o cromatograma do copolímero AL-GLU-8 está mais deslocado para volumes de retenção menores correspondendo a presença de uma maior quantidade de cadeias com maiores massas molares o que está de acordo com os valores de Mn e Mw mostrados na Tabela 6. Este fato é explicado pois este copolímero é o que apresenta a concentração de [COOH] mais próxima da soma de [OH] e [NH<sub>2</sub>].

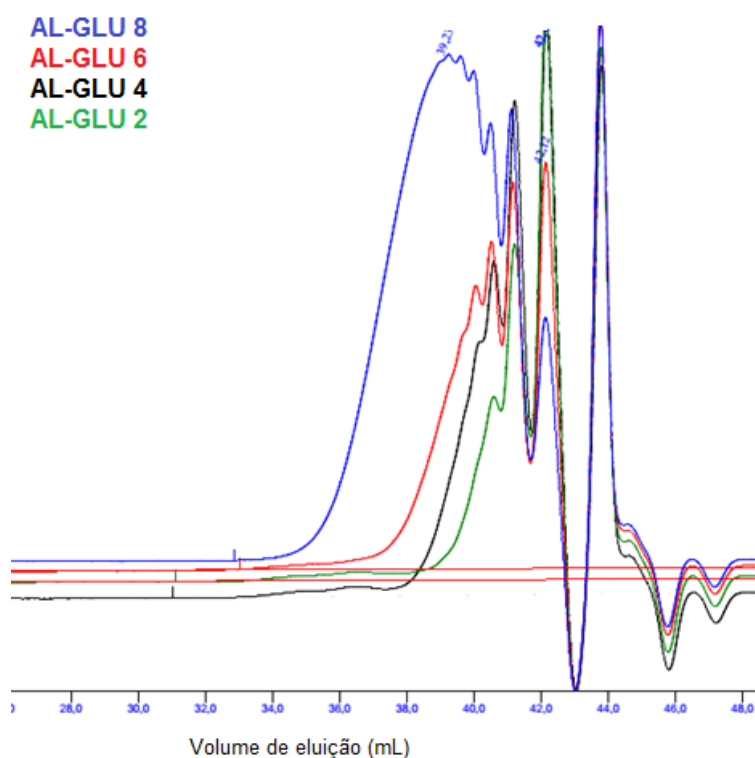


Figura 19. Cromatogramas de GPC dos copolímeros sintetizados

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

As técnicas de DSC e TGA foram empregadas para avaliação do comportamento térmico dos copolímeros (AL-co-GLU) sintetizados.

Para aplicação como inibidores de incrustações em condições de processamento na exploração *offshore* do pré-sal faz-se necessário que o componente ativo dos produtos possua estabilidade térmica acima de 120°C. Para tal foi realizada a análise de TGA dos copolímeros sintetizados (Figura 20) e avaliado seus processos de perda de massa, utilizando-se a DTG para determinar a temperatura máxima de perda de massa correspondente a cada processo.

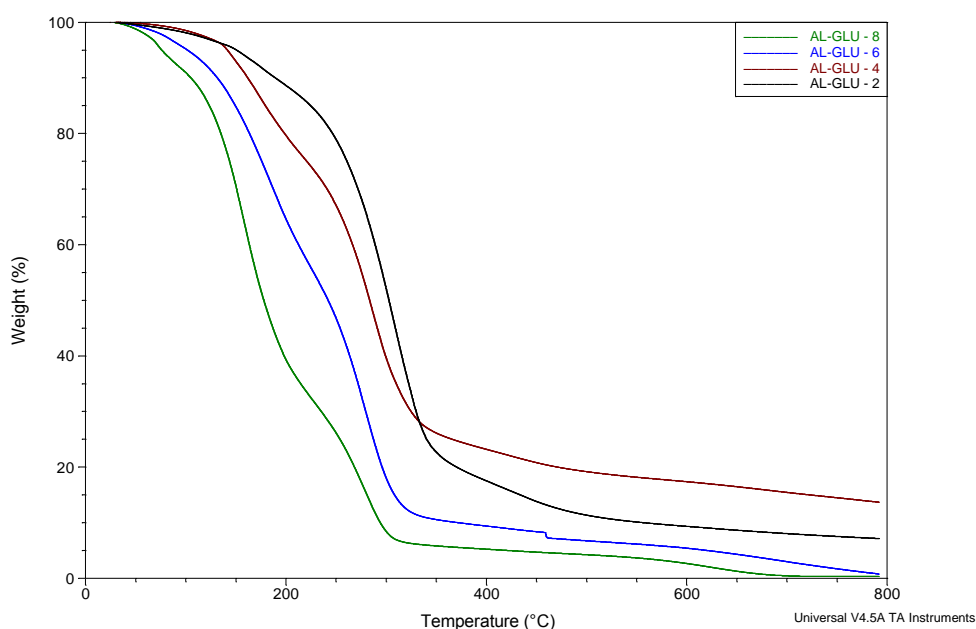


Figura 20. Termogramas de TGA dos copolímeros.

A Figura 21 apresenta a DTG correspondente ao AL-GLU2 bem como a temperatura máxima para cada processo. O mesmo procedimento foi realizado para os demais copolímeros do presente estudo estando dispostos na Tabela 7

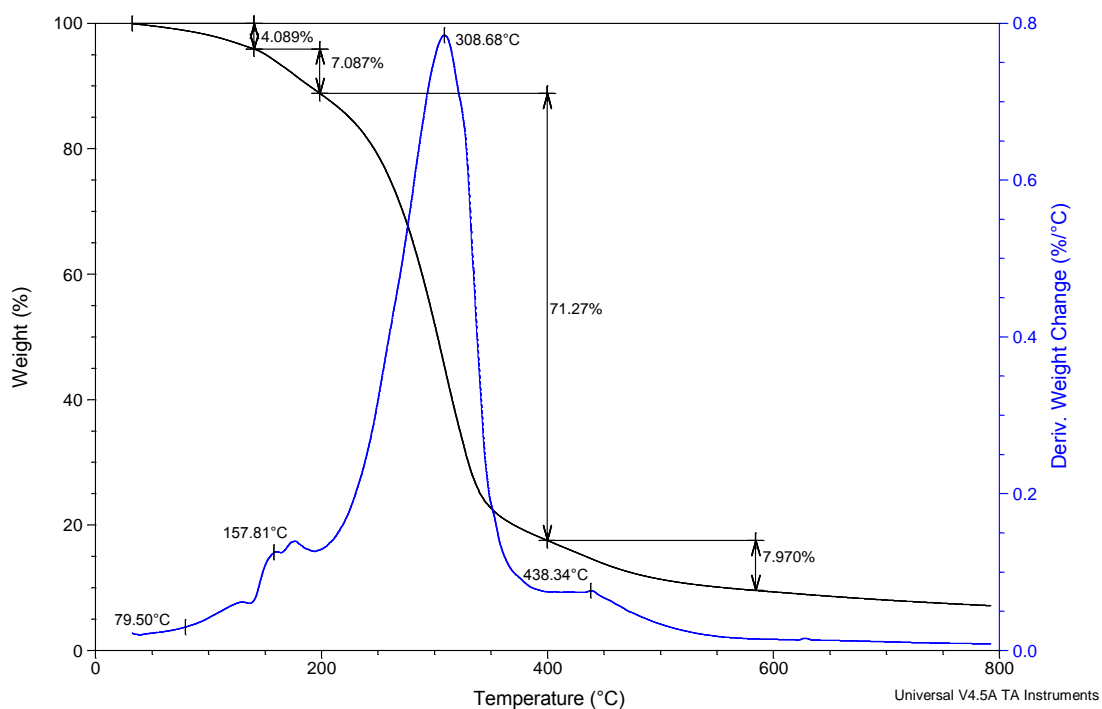


Figura 21. Termograma de TGA e DTG do AL-GLU 2

Tabela 7. Processos de perda de massa dos copolímeros (AL-co-GLU)

	1° Perda de massa		2° Perda de massa		3° Perda de massa		4° Perda de massa	
	Tmx(°C)	%	Tmx(°C)	%	Tmx(°C)	%	Tmx(°C)	%
AL-GLU-8	72	8	158	60	277	26	624	6
AL-GLU-6	83	5	180	41	282	45	459	8
AL-GLU-4	82	4	171	22	286	51	552	11
AL-GLU-2	79	4	158	7	309	71	438	10

O primeiro processo de perda de massa corresponde a perda de voláteis, mais provável a água presente nas amostras. O 2° processo de perda de massa entre 120-170°C, corresponde a degradação de ácido lático. A perda de massa entre 200-300°C está relacionada a degradação das unidades de ácido glutâmico, já que a ligação amida é mais estável que a ligação éster.

Observa-se na Figura 20 que a medida que o percentual molar de ácido lático presente no copolímero diminui, ocorre uma diminuição na perda de massa relativa ao segundo processo. Ao mesmo tempo observa-se um incremento na estabilidade térmica do

copolímero já que a presença de ligações amida, aumenta com o aumento do percentual de ácido glutâmico. Outro fator que pode também contribuir para esta estabilidade é o maior número de ramificações e ligações cruzadas na estrutura do copolímero, já que o GLU é um monômero trifuncional.

Observando os termogramas na Figura 20 pode-se concluir que os copolímeros AL-GLU-4 e AL-GLU-2 apresentam melhor estabilidade térmica a 120°C sendo uma das propriedades requeridas para a utilização como inibidor de incrustação durante a atividade de exploração de petróleo *offshore*.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi empregada para investigar a presença de temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos copolímeros. Entretanto, devido a alta higroscopicidade das amostras e estabilidade térmica inferior a 180 °C, não foi possível detectar a presença destas transições. No anexo 1 são apresentados os termogramas referentes ao 1° e 2° ciclo de aquecimento para os copolímeros sintetizados. Para a maioria dos polímeros observou-se, no 1° ciclo de aquecimento uma transição endotérmica a 100°C, correspondente a evaporação da água seguida pelo processo de degradação a 160° C.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS FORMULADOS

A partir dos polímeros obtidos no presente trabalho fez-se a formulação dos mesmos em etanol mantendo-se 15 %.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de viscosidade cinemática e pH para as diferentes formulações realizadas. Não se observou variação na viscosidade das formulações.

Tabela 8. Parâmetros físico químicos das formulações

FORMULAÇÃO	VISCOSIDADE cSt a 20°C	pH
F(AL-GLU) - 8	5,3515	4,9
F(AL-GLU) - 6	5,1418	4,6
F(AL-GLU) - 4	5,2152	4,9
F(AL-GLU) - 2	5,3125	5,6**

\*\* para completa solubilização da F(AL-GLU)-2 fez-se necessário uma maior quantidade de agente neutralizante.

Para todos os copolímeros sintetizados há um excesso de grupos carboxílicos conforme Tabela 5, o que resulta um pH da solução em torno de 2-3. O pH das formulações foi ajustado com adição de monoetanolamina, pois para aplicação como inibidor de incrustação é necessário que o pH seja próximo a 5 para minimizar o potencial corrosivo da formulação.

Ao analisarmos a composição molar de [COOH] referente aos copolímeros AL-GLU (Tabela 5) é possível correlacionar ao fato de que a formulação correspondente ao copolímero AL-GLU-2 necessitou de maior quantidade de agente neutralizante.



#### **5.4 AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE COM FLUIDOS COMUNS À ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

O teste de compatibilidade foi conduzido utilizando como referência a composição da água produzida em um poço de pré-sal. Foram preparadas amostras de salmouras sintéticas respeitando as concentrações dos íons de acordo com amostras de campos de extração de petróleo, conforme Tabela 9.

O objetivo deste teste é a avaliação da capacidade do inibidor manter-se solúvel na presença dos íons cálcio e inibir a formação de precipitado. Esta propriedade depende de fatores, tais como:

- Estrutura do inibidor e a dosagem aplicada,
- pH da solução
- Temperatura,
- Tempo de contato
- Concentração de cálcio.

Neste teste foi avaliado visualmente o aspecto de cada amostra quanto à formação de precipitado e de grumos e, quanto a turbidez foram realizadas leituras utilizando-se um turbidímetro.

A legenda abaixo representa o comportamento das formulações neste teste:

- L = amostra límpida (sem formação de grumos e/ou precipitado);
- T = turva (turbidez maior que 10 NTU);
- G = amostra com grumos;
- P = amostra com precipitados

Tabela 9. Composição da salmoura sintética

Salmoura Catiônica Água de formação - (1L)	Massa (g)	Salmoura Aniônica - Água de injeção - (1L)	Massa (g)
NaCl	193,02	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	,65
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	62,14	NaHCO <sub>3</sub>	,85
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	14,15	NaCl	193,02
BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,045	---	---
SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	6,36	---	---
KCl	11,6	---	---

A compatibilidade entre os produtos formulados a partir dos copolímeros sintetizados foi avaliada variando-se as dosagens das formulações em 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 µL/L (ppmv). Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente (tempo inicial) seguido de acondicionamento a 90°C até 24 horas com objetivo de investigar a influência da temperatura

Os resultados para cada formulação são apresentados nas Tabelas 10, 12, 14 e 16 e nas Tabela 11, 13, 15 e 17 o aspecto da salmoura sintética nas dosagens aplicadas pode ser visualizado.

### **F(AL-GLU) – 8**

Tabela 10. Avaliação da compatibilidade **F(AL-GLU) – 8** com salmoura sintética

Dosagem ppmv	IMEDIATO (25°C)		1 HORA (90°C)		2 HORAS (90°C)		24 HORAS (90°C)	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
<b>0</b>	L	0,63	L	1,07	L	1,27	L,P	0,27
<b>100</b>	L	1,59	L	1,36	L	1,23	L,P	0,05
<b>200</b>	L	1,58	L	1,50	L	0,94	L,P	0,93
<b>500</b>	L	4,82	L	1,97	L	2,34	L,P	0,04
<b>1000</b>	L	8,16	L	2,49	L	1,22	L	1,53
<b>2000</b>	T,G	16,80	LG	3,78	L,G	1,78	L,G	0,50
<b>5000</b>	T,G	43,40	LG	7,07	L,G	4,79	L,G	0,76
<b>10000</b>	T,G	88,00	TG	7,26	L,G	6,20	L,G	0,86

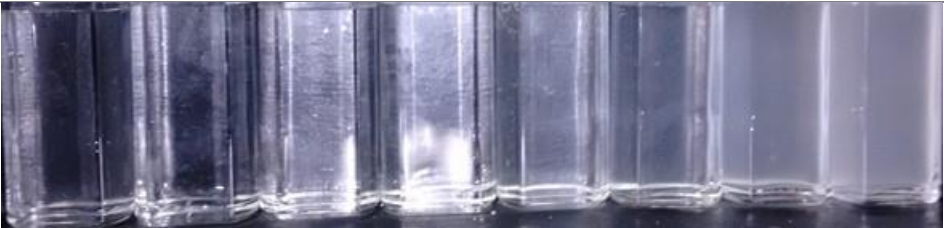
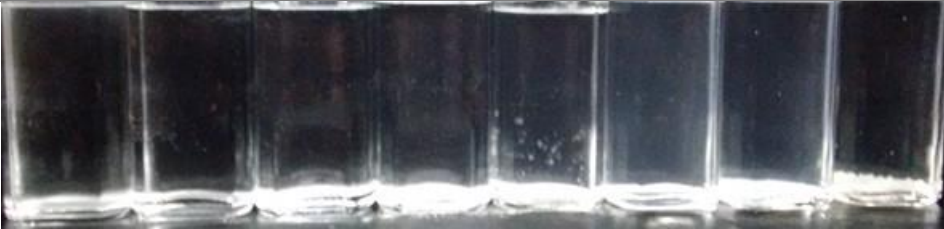
L= límpido G = Grumos P =. Precipitado T= Turvo

Nas dosagens de 0 até 500 ppmv, as soluções apresentaram inicialmente um aspecto límpido, porém foi observado o aparecimento de precipitado no período de 24 horas, indicando baixa inibição para formação de depósitos por parte da formulação F(AL-GLU) – 8 (Tabela 10).

Para dosagem de 1000 ppmv, a solução apresentou uma turbidez de 8,16 NTU (Tabela 10). Ao longo do teste e com o aumento da temperatura houve uma diminuição da turbidez e a solução apresentou um aspecto límpido, não sendo observado formação precipitado em 24h de ensaio, o que pode indicar uma inibição da formação de depósitos.

Nas dosagens praticadas acima de 1000 ppmv foi observada turvação instantânea (maior que 10 NTU) e aparecimento de grumos o que nos indica pouca solubilidade da formulação testada com a salmoura o que não seria adequado na aplicação como agente anti incrustante pois estes grumos podem ser prejudiciais ao processo de exploração de petróleo.

Tabela 11. Aspecto da compatibilidade F(AL-GLU) – 8 com salmoura sintética.

Dosage m (ppmv)	Branco	100	200	500	1000	2000	5000	10000
Imediato (25 °C)								
24								

## **F(AL-GLU) – 6**

Tabela 12. Avaliação da compatibilidade **F(AL-GLU) – 6** com salmoura sintética

<b>Dosagem ppmv</b>	<b>IMEDIATO (25°C)</b>		<b>1 HORA (90°C)</b>		<b>2 HORAS (90°C)</b>		<b>24 HORAS (90°C)</b>	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
-	L	0,63	L	1,07	L	1,27	L,P	0,27
100	L	1,22	L	1,48	L	2,00	L,P	0,72
200	L	1,37	L	1,16	L	0,98	L,P	1,09
500	L	0,88	L	0,84	L	1,43	L,P	0,67
1000	L	1,27	L	1,37	L	1,35	L,P	0,41
2000	L	2,16	L	1,86	L	1,42	L	1,24
5000	L,G	5,18	L,G	3,63	L,G	1,16	L,G	0,20
10000	L,G	7,68	L,G	2,43	L,G	1,70	L,G	0,20

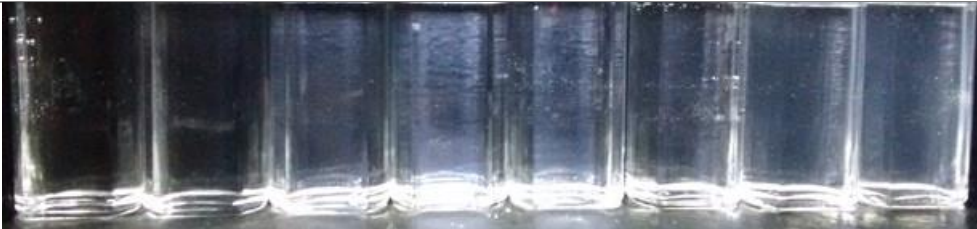

L= límpido G = Grumos P =. Precipitado T= Turvo

Para dosagens de 0 até 1000 ppmv houve aparecimento de precipitado após 24h indicando baixa inibição para formação de depósitos por parte da formulação com F(AL-GLU) – 6 (Tabela 12).

Os resultados para a dosagem de 2000 ppmv da formulação F(AL-GLU) - "6 foram muito bons. A amostra não apresentou turbidez acima de 10 NTU e não foi observado a formação de precipitado o que indica uma boa inibição para formação de depósitos. Também não foi observado formação de grumos o que significa que a formulação testada se manteve solúvel (Tabela 12).

Em dosagens mais elevadas (5000 e 10000ppmv) houve pouca formação de grumos (Tabela 12) indicando baixa solubilidade da formulação com a salmoura visto que não foi constatado valores elevados de turbidez, ou seja, a F(AL-GLU) – 6 apresentou decréscimo de solubilidade com o tempo ocasionando formação de grumos.

Tabela 13. Aspecto da compatibilidade **F(AL-GLU) – 6** com salmoura sintética.

Dosagem (ppmv)	Branco	100	200	500	1000	2000	5000	10000
<b>Imediato (25 °C)</b>								
<b>24</b>								

#### **F(AL-GLU) – 4**

Tabela 14. Avaliação da compatibilidade **F(AL-GLU) – 4** com salmoura sintética.

Dosagem ppmv	IMEDIATO (25°C)		1 HORA (90°C)		2 HORAS (90°C)		24 HORAS (90°C)	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
-	L	0,63	L	1,07	L	1,27	L,P	0,27
<b>100</b>	L	1,03	L	1,39	L	1,85	L,P	0,61
<b>200</b>	L	1,48	L	1,07	L	3,09	L,P	0,18
<b>500</b>	L	1,25	L	2,83	L	1,48	L	1,01
<b>1000</b>	L	1,50	L	6,19	L	7,22	L	0,20
<b>2000</b>	L	3,80	L	9,40	L	8,54	L,	0,63
<b>5000</b>	L	10,00	T	23,3	T	6,80	L,G	0,81
<b>10000</b>	T	19,90	T	12,6	T	7,48	L,G	0,59

L= límpido G = Grumos P =. Precipitado T= Turvo

Para dosagens de 0 até 200 ppmv houve aparecimento de precipitado após 24h do teste para a formulação **F(AL-GLU) – 4** (Tabela 14) indicando baixa inibição de formação de depósitos.

Para as dosagens de 500, 1000 e 2000 ppmv os resultados obtidos foram muito bons, a amostra não apresentou turbidez acima de 10 NTU e não foi observado a formação de precipitado o que indica uma boa inibição para formação de depósitos. Também não foi

observado formação de grumos o que significa que a formulação testada se manteve solúvel (Tabela 14)

Nas dosagens mais elevadas (5000 ppmv e 10000 ppmv) houve pequena formação de grumos após 24 horas de teste (Tabela 14) indicando baixa solubilidade por parte do copolímero presente na formulação F(AL-GLU) -4.

Tabela 15. Aspecto da compatibilidade **F(AL-GLU) – 4** com salmoura sintética

Dosagem (ppmv)	Branco	100	200	500	1000	2000	5000	10000
<b>Imediato (25 °C)</b>								
<b>24</b>								

### **F(AL-GLU) – 2**

Tabela 16. Avaliação da compatibilidade **F(AL-GLU) – 2** com salmoura sintética

Dosagem ppmv	IMEDIATO (25°C)		1 HORA (90°C)		2 HORAS (90°C)		24 HORAS (90°C)	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
-	L	0,63	L	1,07	L	1,27	L,P	0,27
100	L	0,97	L	2,14	L	0,82	L,P	0,54
200	L	0,87	L	2,31	L	1,13	L,P	0,42
500	L	0,79	L	0,98	L	1,18	L,P	0,27
1000	L	1,14	L	0,94	L	1,08	L,P	0,03
2000	L	0,80	L	1,26	L	1,29	L,P	0,20
5000	L	2,18	L	2,46	L	2,26	L,G	0,28
10000	L	3,20	L	2,24	L	2,48	L,G	0,25

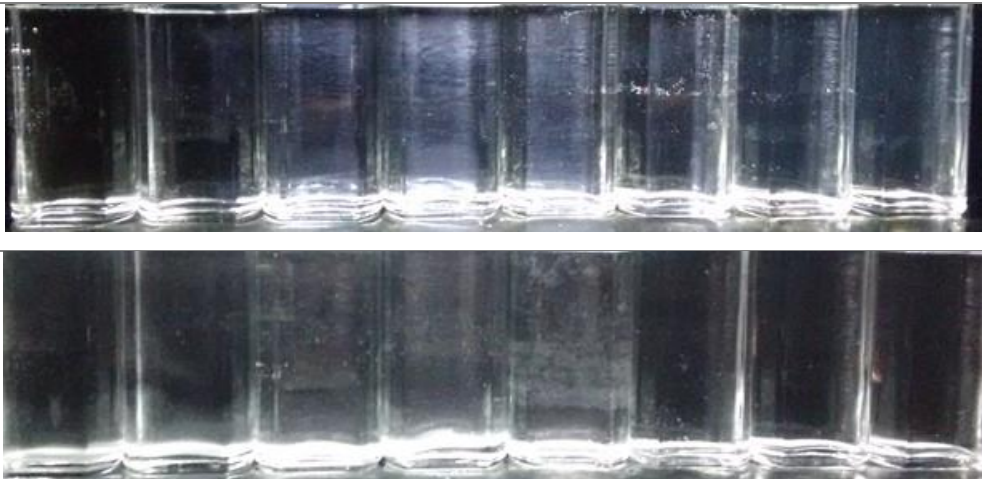
L= límpido G = Grumos P = Precipitado T= Turvo

No teste com a formulação F(AL-GLU)-2 (Tabela 16) houve aparecimento de precipitado em dosagens de 0 até 2000 ppmv ao longo do teste indicando baixa inibição de formação de depósitos.

Nas dosagens mais elevadas (5000 e 10000ppmv) houve pequena formação de grumos indicando baixa solubilidade por parte do copolímero presente na formulação com a salmoura, visto que não foi constatado valores elevados de turbidez, ou seja, a F(AL-GLU) – 2 apresentou decréscimo de solubilidade ocasionando formação de grumos.

### **F(AL-GLU) – 2**

Tabela 17. Aspecto da compatibilidade **F(AL-GLU) – 2** com salmoura sintética.

Dosagem (ppmv)	Branco	100	200	500	1000	2000	5000	10000
Imediato (25 °C)								

Considerando que o PLA é insolúvel em água, as formulações F(AL-GLU- 8) e F(AL-GLU-6) que possuem os copolímeros com maior teor de ácido lático apresentaram maior incidência na formação de grumos segundo a avaliação visual realizada.

A F(AL-GLU-2) que possui o maior teor de ácido glutâmico apresentou a menor formação de grumos (avaliação visual) sendo os melhores resultados de compatibilidade com a salmoura sintética.

Com base nos resultados obtidos no presente teste foi escolhido a dosagem de 500 ppmv para avaliação de performance dinâmica, a escolha deve-se ao fato de que dosagens mais elevadas são impossibilitadas em plataformas de produção de petróleo devido a

questões de operação como por exemplo a capacidade nominal das bombas dosadoras destinadas a esse tipo de aplicação e também a questões de ordem logística visto que estes aditivos são levados via navios de carga até as estações de produção.



## 5.5 AVALIAÇÃO DE PERFORMANCE

Os produtos formulados a partir dos copolímeros (AL-GLU) sintetizados no presente trabalho foram submetidos a avaliação de performance através da análise de DSL.

As condições empregadas no teste têm por objetivo simular as condições reais do processo de produção de petróleo em poços pré-sal offshore. As condições de temperatura e pressão empregadas foram 120°C e 2000 psi, respectivamente. Para avaliação da performance foi utilizado uma dosagem de 500 ppmv de cada formulação.

Para o teste de avaliação de performance via DSL os parâmetros de aceitação do teste são determinados em relação ao diferencial de pressão limite e com base nos resultados obtidos com a corrida sem adição de inibidor (branco).

Para as avaliações dos resultados do presente trabalho foi estipulado como diferencial de pressão limite 10 psi e tempo mínimo de inibição como o triplo do tempo referente a corrida do teste branco. É desejável que o perfil dos testes com os inibidores promovam valores de pressão diferencial próximos a zero durante o teste.

Conforme Figura 22 o teste branco atingiu o diferencial de pressão de 10 psi no tempo de aproximadamente 15 minutos.

Dentre as formulações testadas a F(AL-GLU)-4, apresentou a maior eficiência (Figura 22) atingindo 10 psi no maior tempo (aproximadamente 55 minutos) superando em três vezes o valor de formação de incrustação sem a adição de inibidor (branco), nesta formulação o copolímero AL-GLU 4 possui a composição monomérica mais próxima de 1:1. Surpreendentemente a *performance* observada com a formulação F (AL-GLU)-2 mostrou-se menos eficiente, em 20 minutos apresentou 10 psi de diferencial de pressão. mostrou-se a mais eficiente. Todavia o perfil observado no gráfico mostra que nenhuma das formulações testadas apresentou uma eficiência plenamente satisfatória, já que é possível observar um aumento na diferença de pressão desde o início do teste, fato que pode indicar um princípio de deposição no interior do *coil* do DSL.

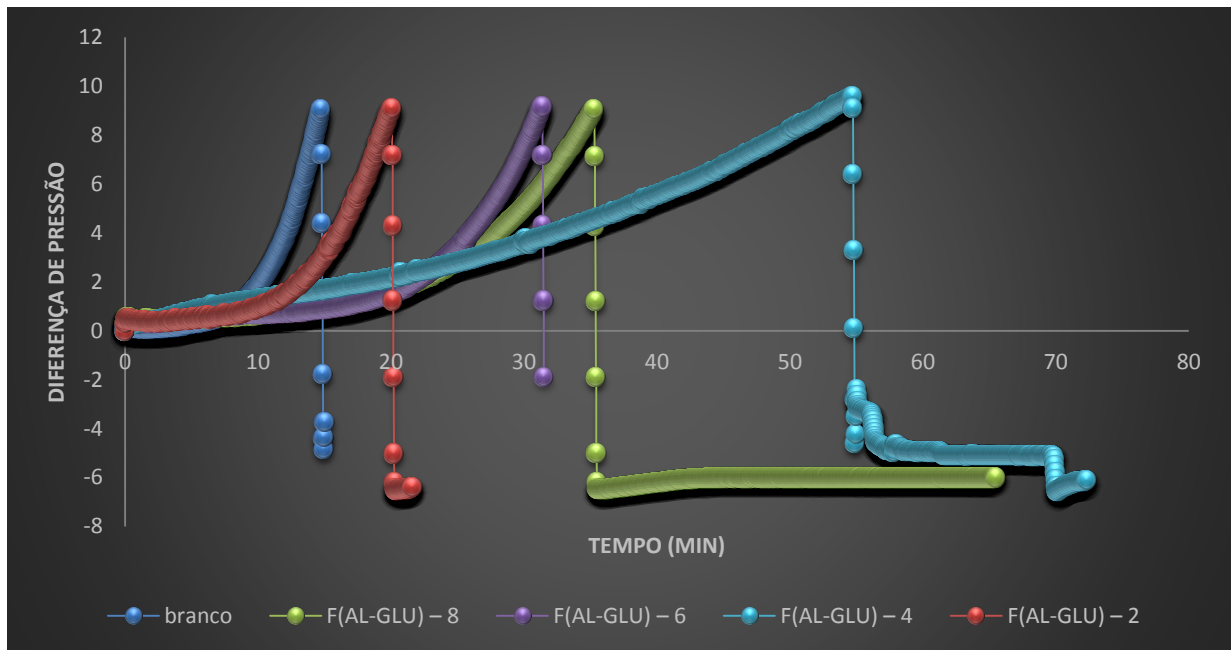


Figura 22. Teste de Performance

O fato de ser utilizado agente neutralizante (monoetanolamina) nas formulações pode ter contribuído negativamente para a *performance* do produto devido ao fato dos sítios ativos do polímero (grupos carboxílicos) estarem quaternizados com o agente neutralizante diminuindo a interação com os íons cálcio presentes na salmoura.

## 6 CONCLUSOES

Com a utilização da técnica de polimerização em etapas (policondensação) foram obtidos copolímeros de ácido láctico e ácido glutâmico (AL-GLU) variando-se a composição mássica entre os dois monômeros.

Os copolímeros obtidos apresentaram baixa massa molecular, solubilidade em etanol e estabilidade térmica até 160°C, o que favorece a aplicação como agente anti-incrustante.

Nos testes de compatibilidade química com a salmoura sintética as formulações F(AL-GLU- 8) e F(AL-GLU-6) que possuem os copolímeros com maior teor de ácido láctico apresentaram menor solubilidade nas salmouras sintéticas. E o comportamento contrário foi evidenciado para a formulação F(AL-GLU-2) que possui o maior teor de ácido glutâmico em sua composição.

A formulação F(AL-GLU)-4 na dosagem de 500 ppmv apresentou a maior eficiência de inibição de incrustação via teste de *performance* (DSL) atingindo 10 psi no tempo de aproximadamente 55 minutos, superando em três vezes o valor de formação de incrustação sem a adição de inibidor (branco). Nesta formulação o copolímero AL-GLU 4 possui a composição monomérica mais próxima de 1:1.

Com bases nos resultados obtidos concluímos foi possível utilizar copolímeros de fontes renováveis (AL-GLU) sintetizados a partir de fontes renováveis por polimerização em etapas e os mesmos são potenciais inibidores de incrustações inorgânicas. Entretanto é necessário um maior desenvolvimento destes copolímeros visando uma redução da dosagem aplicada em comparação com os inibidores comerciais.

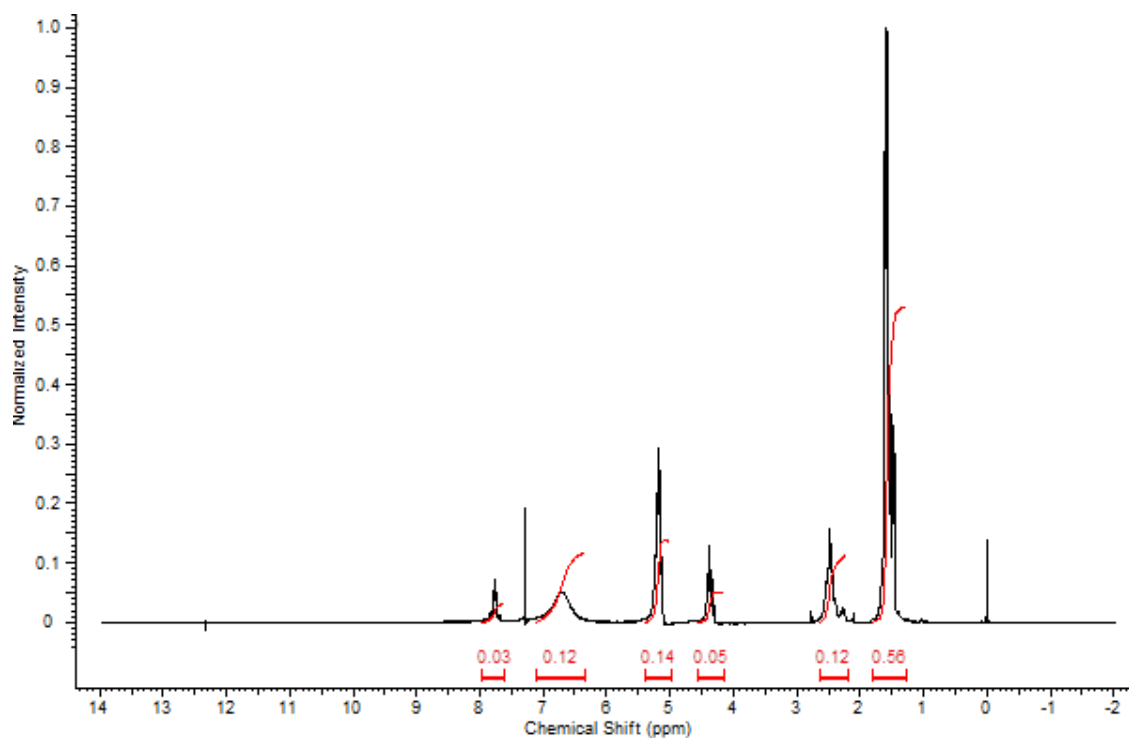
## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Almeida, B., Escoamento multifásico: Incrustações por sulfatos, Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013
- [2] Martin K. J, Malcolm A. K J. Petrol. Sci. Eng. 2012, 94-95, 66.
- [3] B. Senthilmurugan, B. Ghosha, S.S. Kundua, M. Harouna, B. Kameshwari J. Petrol. Sci. Eng 75 2010, 189
- [4] Warren, L. McCabe. Unit Operations of Chemical Engineering, 7ª Ed., 2005 cap. 7
- [5] Silva, A.L.F.; Filho, J.E.S; Ramalho, J.B.V.S. Processamento Primário de Petróleo, Boletim Técnico Petrobras, 2007, Rio de Janeiro,
- [6] Graham, G.M., Sorbie K.S., The detection and assay of oil field Scale inhibitor Laboratory and fiel brines, Aberdeen Escocia 1993.
- [7] Reis, M. I. P. da Silva, F. C., Romeiro, G. A., Rocha, A. A., Ferreira, V., Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (1), 2.
- [8] Bassioni G. J. Petrol. Sci. Eng, 2010, 70 298,
- [9] Becke J. R. r. Corrosion and Scale Handbook. PennWell Books: Oklahoma, 1998
- [10] Malcolm A. Kelland. Production Chemicals for the Oil And Gas Industry. Denvers, Ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [11] Duccini Y., Dufour A., Hann W.M. Sanders T.M. Weinstein B . Corrosion 97 – High performance oilfield – Conference: Corrosion 97. 52. New Orleans, LA (United States), 1997.
- [12] Cowan, J.C., Weintritt, D. J. Water-Formed Scale Deposits. Gulf Publishing Company. Houston, Texas, 1976.
- [13] Kumar T ., Vishwanatham S. J. Petrol. Sci. Eng. 2010, 71, 1
- [14] Aray, A; Duarte, L. R. Estudo da formação de incrustações carbonáticas. Monografia, Universidade Politécnica Rio de Janeiro, 2010
- [15] Atkins, P. Paula J. Físico-Química, 8ª edição. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 2008
- [16] :da Rosa, K. R. S. A. Estudos de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2007,
- [17] Silva, F. M., Lacerda, P. S. B. de., Junior J., Química Nova, 2005. 28, 103-,
- [18] Gao Y. Fan L. Ward L. Liu Z. J. Petrol. Sci. Eng, 2015 365 220

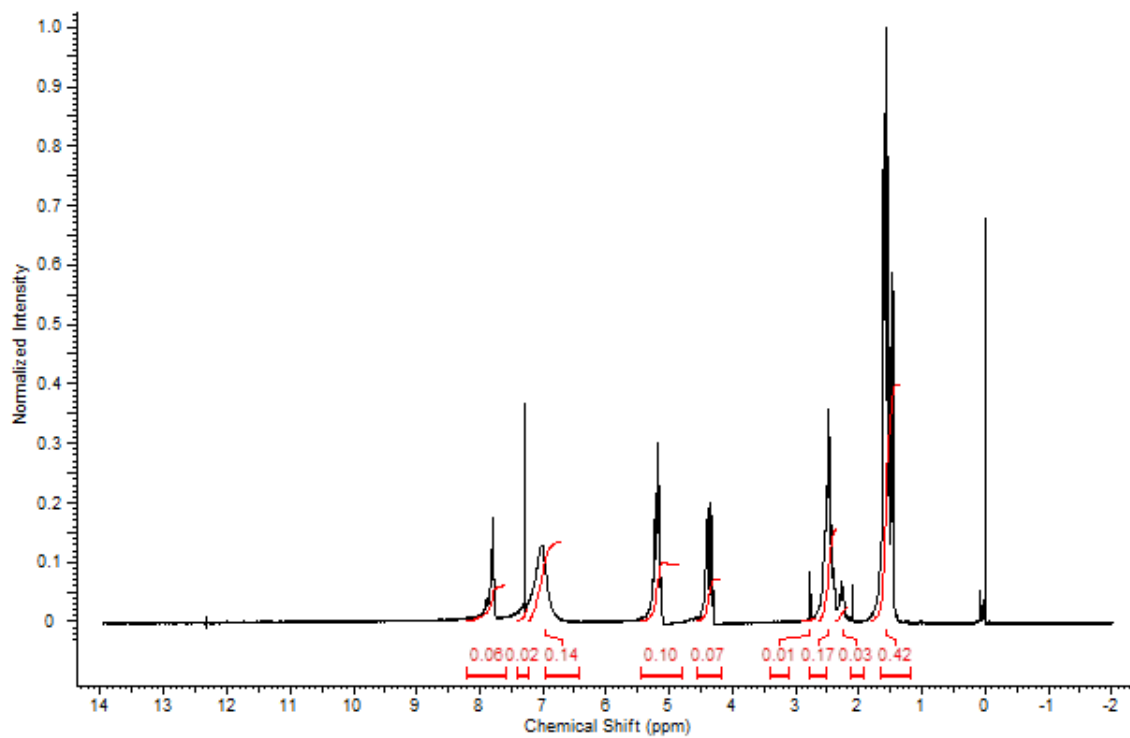
- [19] Smith, J. D. The use of histidi-containing polyamino acids as corrosion inhibitor and antiscalants. Master of Science in Biological, Sciences – University of South Alabama, 1995
- [20] Estievenart, C., Kohler, N., Ropital, F., Fiaud, C.: Mechanisms of Scale and Corrosion Inhibitor by Polyaspartates”, paper 04536 present in Corrosion/2004, NACE 2004.
- [21] Xu Y. Zhang. Zhao L. Cui Y., J. Petrol. Sci. Eng 2013, 311, 156
- [22] Stille, J. K.; J. Chem. Edu. 1981, 58, 862. 76
- [23] Odian, G.; Principles of Polymerization; John Wiley & Sons: Hoboken; 2004, p 41.
- [24] Gamba D. Síntese e caracterização de poliésteres Biodegradáveis e biorreabsorvíveis para a utilização como matrizes tridimensionais em engenharia de tecidos , Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2013
- [25] Silverstein , R. ., Bassler, G. C., Morrill T. C., Identificação espectroscópica de Compostos Orgânicos, ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1991)

ANEXO I – Espectro de RMN 1H do produto da polimerização de:

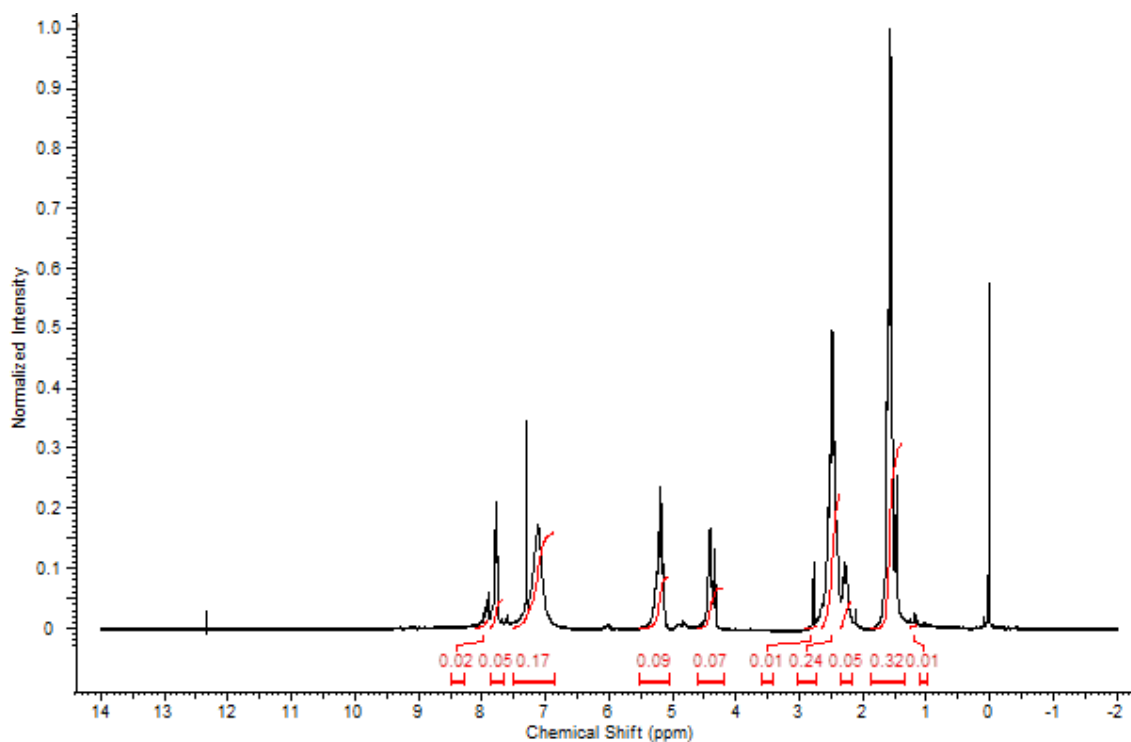
a) (AL-GLU) – 8



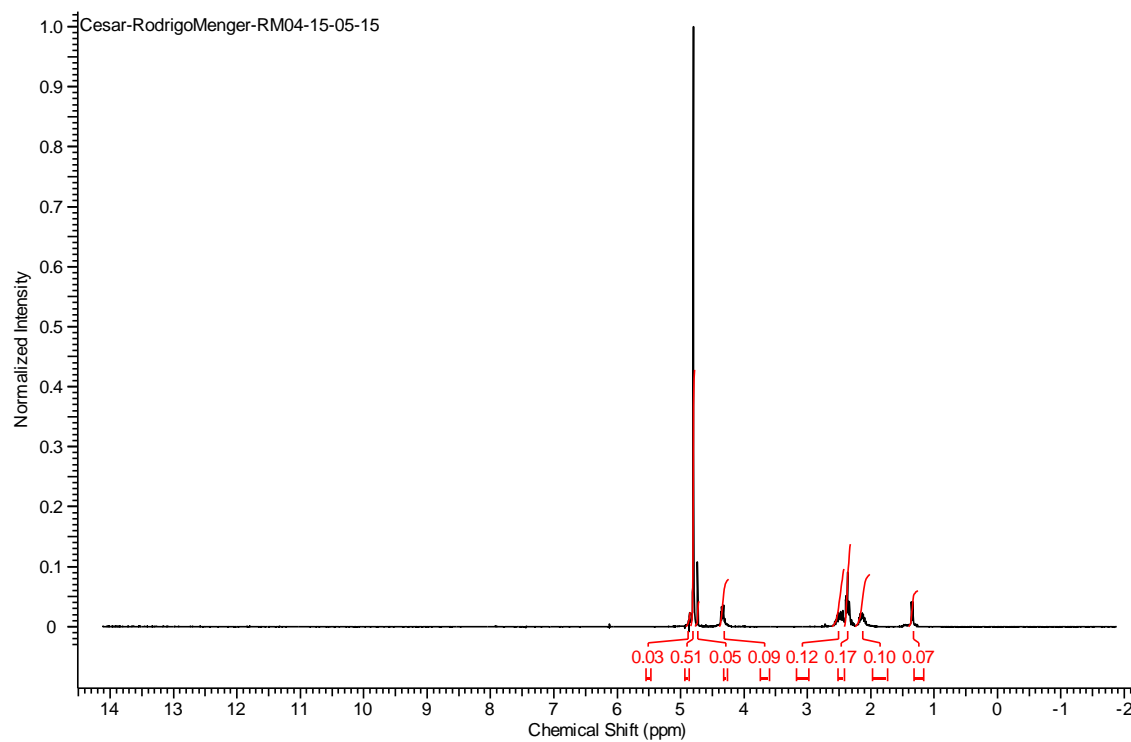
B) (AL-GLU) – 6



C) (AL-GLU) – 4

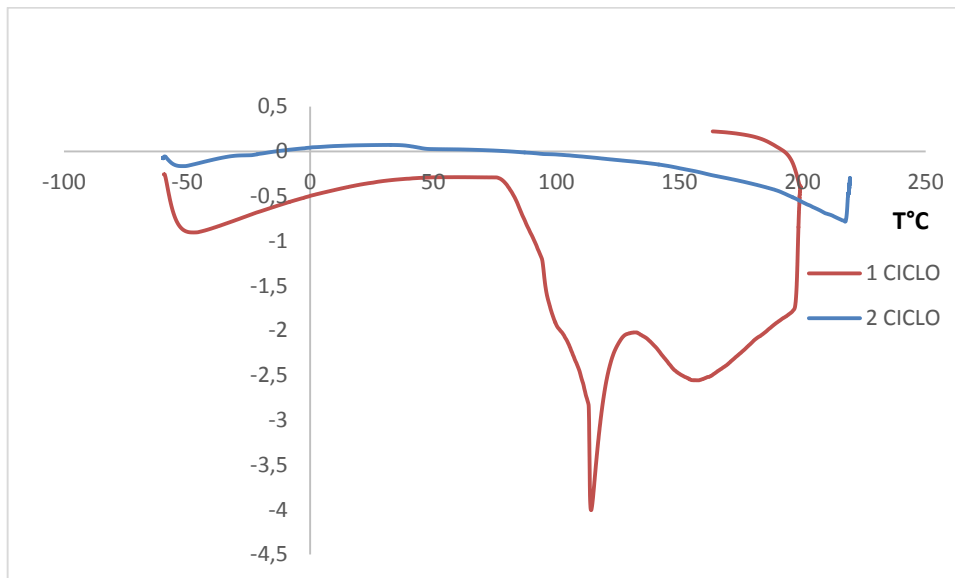


D) (AL-GLU) – 2

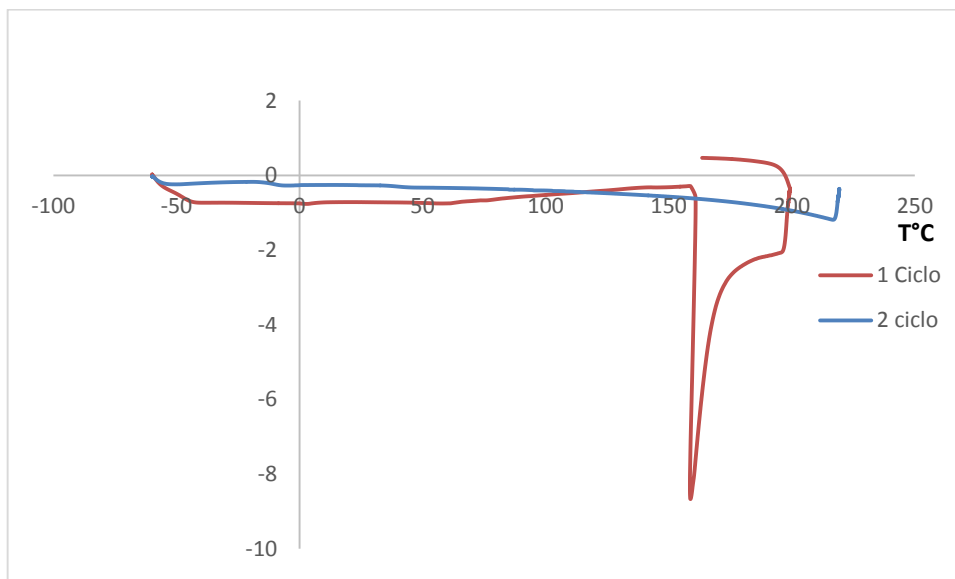


## ANEXO II Termogramas de DSC

### A) Termograma DSC AL- GLU 8

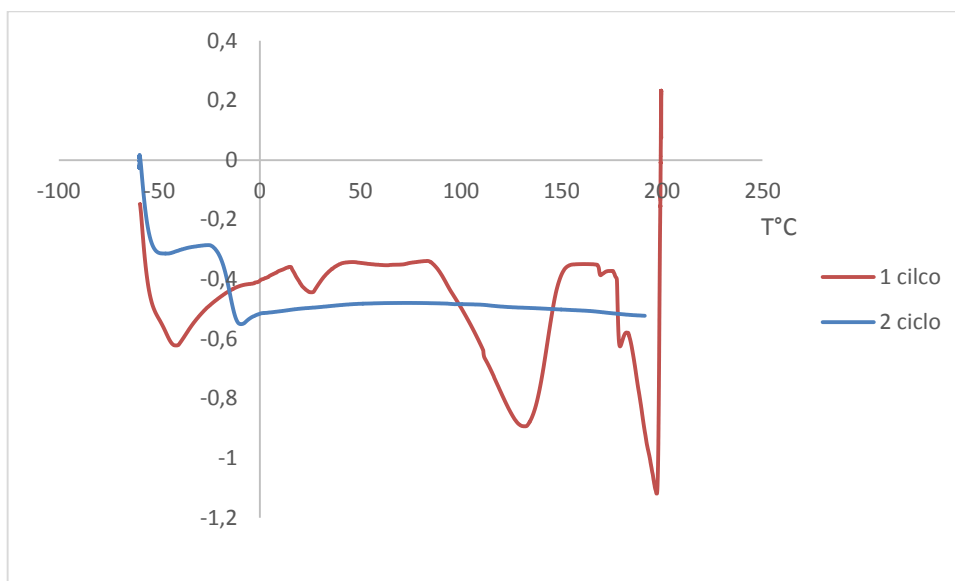


### B) Termograma DSC AL- GLU 6





C) Termograma DSC AL- GLU 4



D) Termograma DSC AL- GLU 2

