ÍNDICE DE REVISÕES

REV.	DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS
0	Emissão Inicial
A	Revisão no texto dos itens 2 (teste de compatibilidade passa a ser “informativo”), 3, 3.1 e 3.3. Correção da ordem da numeração dos itens 4 e 5. Revisão do critério de aprovação (item 5).

AS INFORMAÇÕES DESTE DOCUMENTO SÃO PROPRIEDADE DA PETROBRAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.

1. Introdução

Este documento define os requisitos de qualificação de inibidor de naftenatos ofertados em cestas de performance, para injeção em sistemas de produção em unidades de produção, que serão aplicados em testes de laboratório a serem realizados pela Petrobras.

O fornecedor deve apresentar relatório de testes com o inibidor de naftenatos de acordo com a metodologia descrita a seguir, indicando a dosagem recomendada a ser aplicada na presença de inibidor de incrustação. Além dessas informações, o relatório deve conter, no mínimo:

- Identificação do responsável técnico pela realização dos ensaios;
- Dados da instituição responsável pela execução dos ensaios;
- Data de emissão do relatório.

Caso haja necessidade de entrega de amostra do produto para realização de testes pela Petrobras, os seguintes requisitos devem ser atendidos:

- Fornecer 1L (divididos em dois frascos de 500 mL) de amostra em recipiente compatível com o fluido, íntegro, sem vazamentos, estufamento ou qualquer tipo de degradação.
- O rótulo do produto químico deve ser confeccionado em material que resista às condições normais de uso, transporte e armazenagem dentro do prazo de validade do produto;
- Todas as informações de segurança constantes no rótulo de produto químico comercializado no mercado nacional devem estar redigidas no idioma nacional;
- De acordo com a NR26, a rotulagem de produto químico deve seguir a norma ABNT NBR 14725 parte 3;
- Incluir no rótulo do recipiente o número sequencial do cenário de pré-qualificação/licitação publicado no Edital a que a amostra se relaciona;
- Providenciar a assinatura do protocolo de recebimento de amostras pelo responsável da Petrobras, coletando assinatura e a data da entrega;
- Entregar cópia da Ficha de Informações de Segurança do Produto Químico – FISPQ, em conformidade com a norma ABNT NBR 14725 parte 4.

Após o recebimento pela Petrobras, a amostra deverá ser verificada visualmente quanto à formação de borras, precipitados, turvação e separação de fases. Caso alguma dessas características seja identificada, o produto será reprovado.

2. Teste de compatibilidade do inibidor de naftenatos com o inibidor de incrustação

O teste de compatibilidade entre o inibidor de naftenatos e o inibidor de incrustação qualificado conforme a ET-3010-00-1260-010-PNG-052, deve ser realizado em caráter informativo com o objetivo de se detectar qualquer incompatibilidade entre os produtos que possa causar alguma reação ou precipitação no sistema bifásico. Como o inibidor de naftenatos é dosado na fase orgânica e o inibidor de incrustação é dosado na fase aquosa, espera-se que sejam parcialmente ou totalmente imiscíveis entre si mas, apesar disso, não devem ser incompatíveis.

O teste informativo de compatibilidade do inibidor de naftenatos com o inibidor de incrustação deve ser realizado com os produtos puros, misturados nas seguintes proporções: 20:80 / 50:50 / 80:20. Para tal, os inibidores de naftenatos e de incrustação devem ser condicionados em frascos separados e mantidos na temperatura de trabalho informada no Cenário, até o momento da mistura, quando então o teste se inicia. Após a mistura, tirar foto e registrar o aspecto visual de cada frasco para todas as proporções solicitadas, informando se a mistura apresenta mais de uma fase, se é límpida, ou se houve formação de precipitados ou se houver indicação de reação no momento da mistura (liberação de gás, mudança de coloração ou precipitação abrupta), após 1h, 2hs e 24hs de contato.

O produto inibidor de naftenatos será considerado compatível (resultado informativo) com o inibidor de incrustação se em todas as concentrações se houver:

a) ausência de precipitação ou de reação química observados visualmente após 24 hs do início do teste. Quando ocorrer reação química e/ou precipitação, será indicativo de limitação do uso concomitante do inibidor de naftenatos e inibidor de incrustação para o Cenário nas condições avaliadas.

3. Teste de eficiência estática em sistema bifásico

Neste ensaio ocorre a mistura entre uma fase orgânica e uma fase aquosa na temperatura de trabalho informada no Cenário. A fase orgânica, preparada conforme item 3.2., contém os ácidos naftênicos e nela será adicionado o inibidor de naftenatos. A fase aquosa, preparada conforme item 3.1., é constituída pelas águas de cátions e ânions, e nela será adicionado o inibidor de incrustação qualificado conforme ET-3010-00-1260-010-PNG-052. O desempenho do inibidor de naftenatos será avaliado pelo teste de eficiência estática, conforme descrito no item 3.3.

3.1. Preparo da fase aquosa e ajuste de pH

A fase aquosa deste ensaio é composta pelas águas de ânions, item 3.1.1.a, e cátions, item 3.1.1.b, tendo seu pH ajustado conforme item 3.1.2. Após o ajuste de pH, na água de ânions deve ser adicionada uma determinada concentração de inibidor de incrustação compatível com a água do Cenário na temperatura de trabalho informada (ver item 3.3). A água de cátions e a água de ânions, contendo inibidor de incrustação, devem ser condicionadas em frascos separados e mantidas na temperatura de trabalho informada no Cenário, até o momento da mistura entre si e com a fase orgânica, quando então o teste se inicia. Todos os ensaios devem ser realizados na presença de uma dosagem de inibidor de incrustação definida pelo fornecedor para inibir totalmente a precipitação de carbonato de cálcio na fase aquosa.

3.1.1. Preparo das salmouras de teste

Definem-se as frações volumétricas dessas duas salmouras na mistura, φ_{AA} e φ_{AC}, respectivamente, como:

φ_{AA} = Volume da água de ânions / (Volume da água de ânions + Volume da água de cátions)
φ_{AC} = Volume da água de cátions / (Volume da água de ânions + Volume da água de cátions)

Preparam-se as seguintes salmouras:

(a) Água de ânions: Tomando como base a composição da salmoura informada no Cenário, substituir as concentrações dos cátions, com exceção do sódio, por 0 mg/L e as concentrações dos ânions, com exceção do cloreto, por:
Concentração do ânion i = Concentração do ânion i no Cenário / φ_{AA}

(b) Água de cátions: Tomando como base a composição da salmoura informada no Cenário, substituir as concentrações dos ânions, com exceção do cloreto, por 0 mg/L e as concentrações dos cátions, com exceção do sódio, por:
Concentração do cátion i = Concentração do cátion i no Cenário / φ_{AC}

Recomenda-se adotar $\varphi_{AA} = \varphi_{AC} = 50\%$ (v/v) com exceção de cenários em que, com o uso deste valor, se obtenha composições para a água de cátions ou ânions acima do limite de solubilidade dos sais, impossibilitando seu preparo. Nesse caso, o fornecedor pode alterar a proporção conforme necessário, devendo informar a proporção aplicada em cada ensaio.

Todas as salmouras devem ser preparadas com água ultrapura (Tipo I ou II) e posteriormente filtradas com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm.

3.1.2. Ajuste do pH

O ajuste do pH deve ser feito com as salmouras já previamente filtradas.

.

O pH da água de cátions (item 3.1.1.b) pode ser ajustado com HCl ou NaOH. A faixa de pH da água de cátions deve estar entre 5-8.

O pH da água de ânions (item 3.1.1.a) deve ser ajustado borbulhando CO_2 na solução, de forma que após a mistura com a água de cátions atinja o valor de pH do Cenário, com uma tolerância de ± 0,2. Em casos em que não for possível atingir o pH de mistura do cenário, utilizar o valor mais próximo possível, registrando no relatório o valor utilizado.

3.2. Preparo da fase orgânica

A fase orgânica preparada neste ensaio contém um ácido graxo de cadeia longa (ácido palmítico), capaz de simular a atuação dos ácidos naftênicos na interface fase aquosa / fase orgânica. Esta fase orgânica é composta por uma mistura contendo ácido palmítico, tolueno, petróleo bruto e parafina sintética. A mistura é realizada da seguinte forma: 10.000 mg/L de ácido palmítico são dissolvidos em tolueno (20% v/v) com agitação contínua por 2 minutos com auxílio de um agitador tipo vórtex (3000 rpm). Após a dissolução total do ácido palmítico em tolueno, são adicionados 2,0%v/v de petróleo bruto e aproximadamente 78% v/v de parafina sintética (hidrocarbonetos C12-C15, n-alcanos, isoalcanos, cíclicos, < 2% aromáticos), necessários para avolumar a mistura.

A fase orgânica deve ser condicionada em frasco separado das fases aquosas aniônica e catiônica, e mantida na temperatura de trabalho informada no Cenário, até o momento da mistura com a fase aquosa.

É necessário realizar um ensaio na presença de uma dosagem de inibidor de naftenatos definida pelo fornecedor, que deverá ser adicionada na fase orgânica, e outro teste sem dosagem de inibidor de naftenatos (branco).

O Petróleo bruto será disponibilizado pela Petrobras para a realização dos ensaios do Cenário informado.

3.3. Teste de eficiência estática

Definem-se as frações volumétricas do sistema bifásico das fases aquosa (água de cátions + água de ânions) e orgânica na mistura, (φ_{AC} + φ_{AA}) e φ_O, respectivamente, como:

φ_{AC} = Volume da água de cátions / (Volume da água de cátions + Volume da água de ânions + Volume da fase orgânica)
φ_{AA} = Volume da água de ânions / (Volume da água de cátions + Volume da água de ânions + Volume da fase orgânica)
φ_O = Volume da fase orgânica / (Volume da água de cátions + Volume da água de ânions + Volume da fase orgânica)

Recomenda-se adotar (φ_{AC} + φ_{AA}) = φ_O = 50% (v/v) com exceção de cenários em que, com o uso deste valor, se obtenha composições para a água de cátions ou ânions acima do limite de solubilidade dos sais, impossibilitando seu preparo. Nesse caso, o fornecedor pode alterar a proporção conforme necessário, devendo informar a proporção aplicada em cada ensaio. No entanto deve manter a proporção de 50% (v/v) = fase aquosa = fase orgânica.

Todos os ensaios devem conter uma dosagem do inibidor de incrustação devidamente qualificado conforme ET-3010-00-1260-010-PNG-052, que seja suficiente para inibir totalmente a precipitação de carbonato de sódio na fase aquosa, sendo o produto previamente adicionado na água de ânions antes da mistura. Portanto, o ensaio “branco” (sem o inibidor de naftenatos) deve conter o inibidor de incrustação adicionado na fase aquosa.

Todos os ensaios devem ser realizados em triplicata e realizados em tubos graduados.

Registros fotográficos devem ser realizados após 0,5h, 1,5hs, 3hs e 24 hs, e submetidos a análise visual da presença ou ausência de emulsão e/ou depósitos na interface água / óleo. A eficiência do inibidor de naftenatos deve ser avaliada visualmente por comparação da interface com o ensaio branco.

.

O inibidor de naftenatos será considerado aprovado em desempenho no teste de eficiência estática quando a observação visual apresentar ausência de formação de emulsão e/ou deposição na interface, ou que a mesma seja menor ou igual do que 0,5 mL de espessura após 24 horas de ensaio.

4. Apresentação dos resultados

4.1. Apresentação dos resultados de compatibilidade entre os inibidores

Os resultados dos testes de compatibilidade entre os inibidores de naftenatos e de incrustação devem ser apresentados na forma de registro fotográfico, conforme exemplo na figura 1.

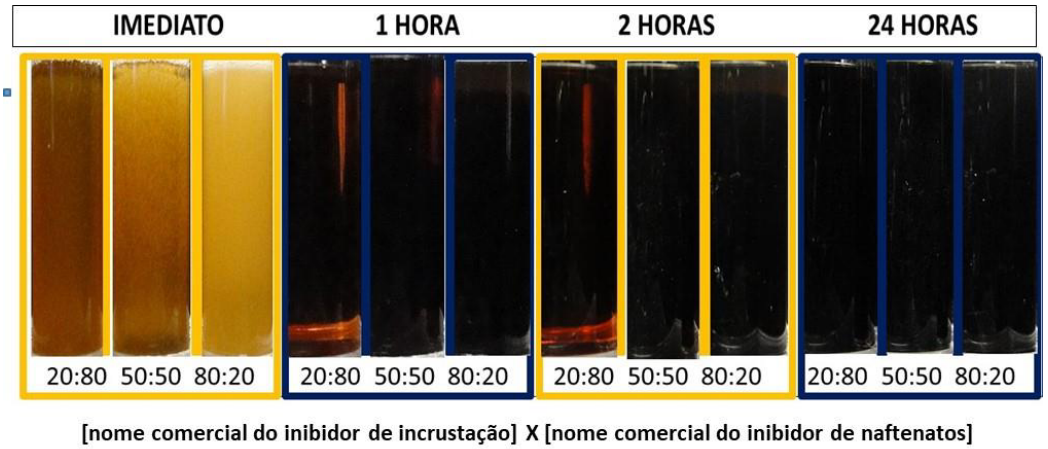

Figura 1 – Exemplo de apresentação, através de registro fotográfico, dos resultados de compatibilidade entre os inibidores de naftenatos e de incrustação, que serão utilizados no cenário de dosagem do produto em superfície: “Compatibilidade entre o inibidor de naftenatos [inserir o nome comercial do inibidor de naftenatos] e o inibidor de incrustação [inserir o nome comercial do inibidor de incrustação] para o cenário [inserir o nome do cenário] a [inserir a temperatura de teste em °C].

Na Figura 2 pode-se observar um exemplo de ensaios aprovado e reprovado após 24 horas de contato:

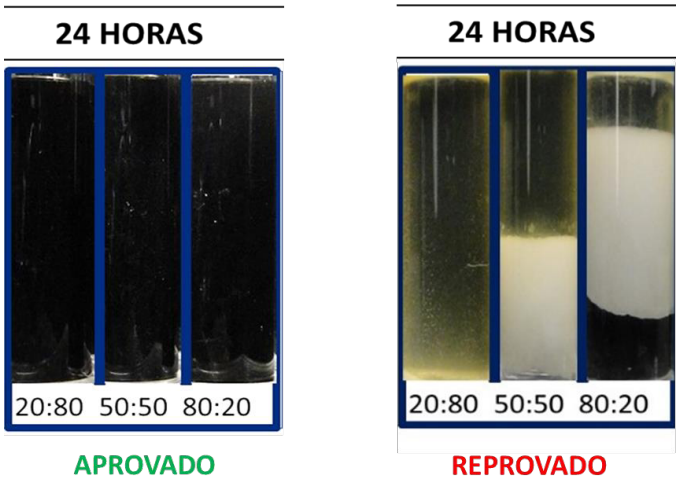

Figura 2 – Exemplos de ensaio de compatibilidade aprovado e reprovado entre os inibidores de incrustação e naftenatos.

4.2. Apresentação dos resultados de eficiência estática

Deve ser apresentado um registro fotográfico da eficiência do inibidor de naftenatos em relação à sua dosagem, em mg/L, nos tempos de 0,5h, 1,5hs, 3hs e 24 hs.

Todos os ensaios devem ser realizados em triplicatas, que devem estar registradas nos resultados, conforme exemplo da figura 3.

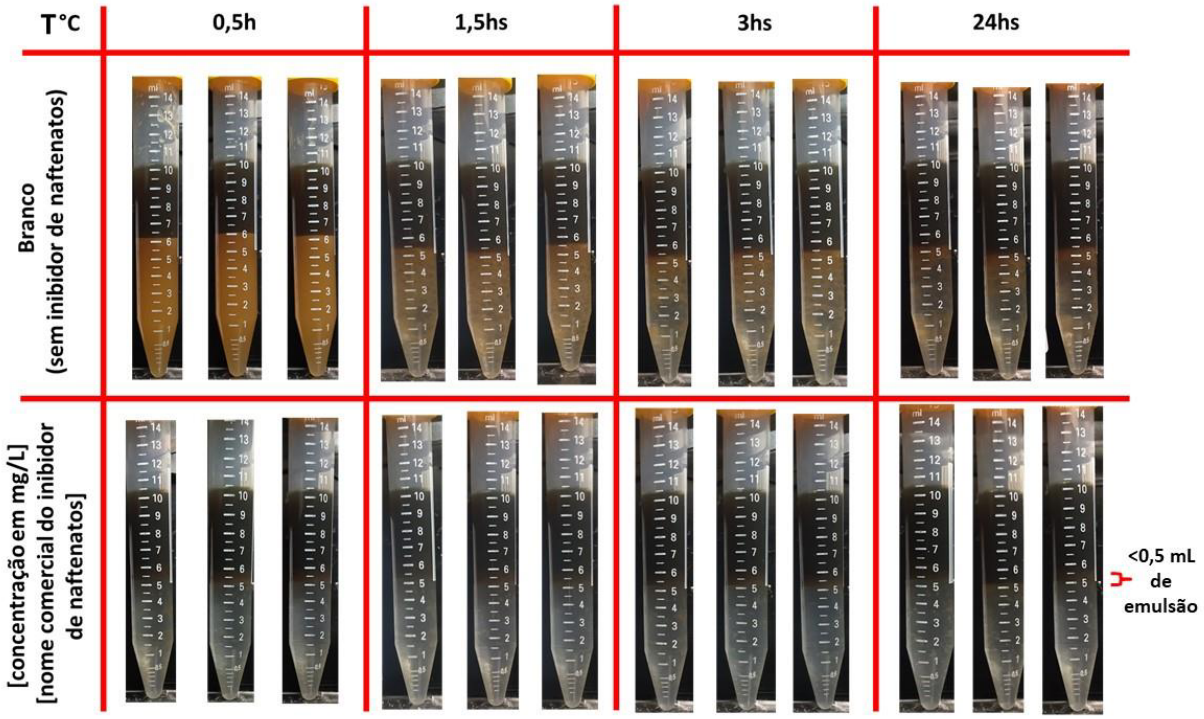

Figura 3 – Exemplo de apresentação, através do registro fotográfico, dos resultados de determinação da CMI de inibidores de naftenatos pelo teste estático de inibição: “Eficiência estática de inibição do inibidor de naftenatos [inserir nome comercial do produto] para o cenário [inserir o nome do cenário], a [inserir a temperatura de teste em °C]. ”

Na Figura 4 pode-se observar exemplos de produtos aprovados e reprovados em ensaios de eficiência estática para naftenatos após 24 horas de contato:

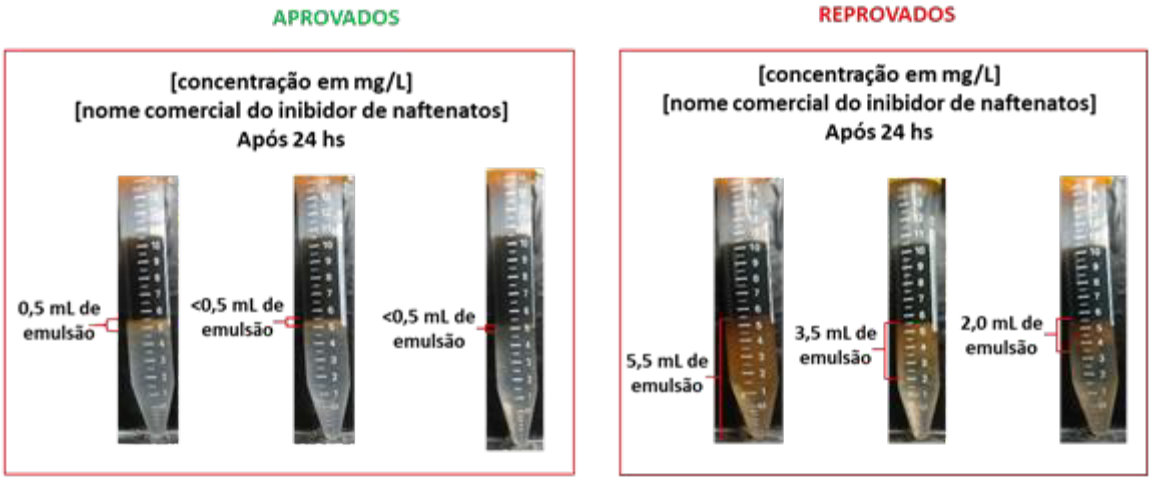

Figura 4 – Exemplos de aprovação e reprovação de produtos para ensaios de eficiência estática de inibidores de naftenatos.

5. Critério de aprovação

O inibidor de naftenatos será considerado aprovado para uso em campo se atender os critérios de aceitação no teste de eficiência estática (item 3).

.