



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**RICARDO MONTESUMA FILHO**

**INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E SEUS  
MÉTODOS QUÍMICOS DE INIBIÇÃO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**FORTALEZA**

**2020**

**RICARDO MONTESUMA FILHO**

**INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E SEUS  
MÉTODOS QUÍMICOS DE INIBIÇÃO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

**FORTALEZA**

**2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M787i Montesuma Filho, Ricardo.

Incrustações inorgânicas na indústria do petróleo e seus métodos químicos de inibição :  
uma revisão bibliográfica / Ricardo Montesuma Filho. – 2020.

81 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro  
de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Incrustação inorgânica. 2. Inibidor de incrustação. 3. Carbonato de cálcio. I. Título.

CDD 665.5092

---

**RICARDO MONTESUMA FILHO**

**INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E SEUS  
MÉTODOS QUÍMICOS DE INIBIÇÃO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador).

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Mestre Eng. Antônio Arruda Pontes Filho.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Eng. Karime Caballero Abril.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Ricardo e Jucilene.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ricardo Montesuma e Jucilene Oliveira, por terem me proporcionado tudo para essa caminhada e estarem sempre ao meu lado me apoiando com seu amor incondicional.

Ao Claudio Araújo, que é um amigo e segundo pai. À Denise Gurgel que sempre teve presente na minha vida como uma figura materna.

Às minhas irmãs Renata, uma eterno amor de criança inocente e Vitória, pelo seu carinho.

A minha vó Francisca que foi um exemplo de perseverança com a sua família e ao me avô Juarez.

Aos meus tios Juarez e Juliana, e meus primos Rauan, Davi, Melissa e Amanda.

Aos meus colegas de universidade, Yuri Vasconcelos, João Paulo Santos, Ana Karolina Lima, Paulo Carneiro, Renan Ozório, Matheus Jucá, Lucas abreu e Milena Buendia. Ao Mateus Alencar, pelo apoio e ajuda nesse trabalho. Em especial a um amigo que me ajudou muito nessa caminhada, que infelizmente partiu mais cedo, mas sei que está feliz por mim, Victor borges (*in memoriam*).

Aos meus amigos que a vida me deu, Victor Cantalice e toda sua família, Mateus Mota, Vitor Alencar, Neto gomes e meu amigo Gustavo Albuquerque com quem eu dividi as dúvidas e incertezas na construção desse trabalho.

Ao meu orientador, Murilo Luna, pela a orientação e ajuda dedicada.

Ao professor Ricardo Pontes, que me coorientou em uma primeira etapa, me ajudando na formação desse projeto e dividindo comigo seus conhecimentos.

Á todos os colegas, pesquisadores e funcionário do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes(NPL), onde eu pude estagiar e aprender mais sobre o assunto.

A todos meus professores do curso de Engenharia de Petróleo, por compartilhar seus conhecimentos.

*“Uma vida sem desafios  
não vale a pena ser  
vivida.”*

(Sócrates)

## RESUMO

A principal fonte de energia na atualidade ainda é o petróleo, diante disso essa indústria gigantesca cada vez mais investe em descobrir novas tecnologias, que aprimore a produção e diminua os seus custos. Um dos principais problemas que elevam demasiadamente os custos de extração é a incrustação inorgânica. Uma das suas principais causas é a união de águas incompatíveis, que são a água de injeção rica em sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em contato com água de formação rica em carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Este trabalho aborda as principais incrustações da indústria do petróleo: Carbonato de Cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio, sulfato de cálcio, bem como seus principais parâmetros físico-químicos que levam a sua formação. O meio de prevenção é menos custoso do que tratá-las, isso é feito mediante a injeção de inibidores de incrustação, os quais são compostos químicos, que basicamente inibem a nucleação ou impedem/dificultam o crescimento do grão. Um exemplo dos dois principais são: ácido fosfinopolicarboxílico (PPCA) e o ácido dietilenotriaminopentametileno fosfônico (DETPMP). Tudo isso demonstrado por meio de uma profunda revisão de literatura. A eficiência de atuação, alguns problemas e inovações tecnológicas relacionadas aos inibidores químicos, são demonstradas por meio de estudos de casos. Estes abordando a atuação do PPCA. Uma comparação de eficiência entre os inibidores EDTMP, DETPMP, PVS e PPCA. Os impactos que produtos químicos usados na recuperação avançada de óleo (RAO) podem afetar na atuação dos inibidores. Uma abordagem sobre inibidores “verdes”, focado na atuação da Carboximetilquitosana (CMQ). Bem como uma inovação tecnológica de como estender a atuação DETPMP em tratamentos de *squeeze*.

**Palavras-chaves:** incrustação inorgânica, carbonato de cálcio, inibidores de incrustação.

## ABSTRACT

The main source of energy today is still oil, in view of which this gigantic industry increasingly invests in discovering new technologies, which improves production and reduces its costs. One of the main problems that raise extraction costs too much is inorganic scale. One of its main causes is the union of incompatible waters, which are injection water rich in sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in contact with water with a rich formation in carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). This work addresses the main incrustations of the oil industry: calcium carbonate, barium sulfate, strontium sulfate, calcium sulfate, as well as its main physical-chemical parameters that lead to its formation. The means of prevention is less expensive than treating them, this is done through the injection of scale inhibitors, which are chemical compounds, which basically inhibit nucleation or prevent/hinder the growth of the grain. An example of the two main ones is: phosphinopolicarboxylic acid (PPCA) and diethylenetriaminepentamethylenephosonic acid (DETPMP). All of this has been demonstrated through a thorough literature review. The efficiency of action, some problems and technological innovations related to chemical inhibitors, are demonstrated through case studies. These addressing the performance of the PPCA. An efficiency comparison between EDTMP, DETPMP, PVS and PPCA inhibitors. The impacts that chemicals used in enhanced oil recovery (EOR) can affect in the performance of inhibitors. An approach on "green" inhibitors, focused on the performance of Carboxymethyl chitosan (CMQ). As well as a technological innovation on how to extend DETPMP performance in squeeze treatments.

**Key-words:** inorganic scale, calcium carbonate, scale inhibitors.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 - ESQUEMA DA FRONTEIRA EXPLORATÓRIA ATUAL DE PETRÓLEO E GÁS DO BRASIL.....   | 19 |
| FIGURA 2 - PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO NA ZONA DE MISTURA NA FORMAÇÃO ROCHOSA DURANTE A INJEÇÃO DE ÁGUA DO MAR. ....   | 22 |
| FIGURA 3 - EXEMPLO DE INCRUSTAÇÃO POR SULFATO DE BÁRIO. ....  | 23 |
| FIGURA 4 - EXEMPLO DE INCRUSTAÇÃO POR CARBONATO E SULFATO DE BÁRIO ( $BaCO_3$ E $BaSO_4$ ). ....  | 23 |
| FIGURA 5 - PRINCIPAIS FENÔMENOS ENVOLVIDOS NA INCRUSTAÇÃO DE CALCITA EM UM DUTO. ....   | 25 |
| FIGURA 6 - CURVA DE SOLUBILIDADE E SUPERSOLUBILIDADE. ....  | 27 |
| FIGURA 7 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO E VARIÁVEIS INFLUENTES. ....   | 29 |
| FIGURA 8 - PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO DAS INCRUSTAÇÕES. ....  | 30 |
| FIGURA 9 - ANCORAMENTO DOS ÍONS NAS IRREGULARIDADES DA SUPERFÍCIE (NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA).....  | 31 |
| FIGURA 10 - SOLUBILIDADE DE ALGUNS SAIS INORGÂNICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....  | 32 |
| FIGURA 11 - TEOR DE $BaSO_4$ DISSOLVIDO (SOLUBILIZADO) EM FUNÇÃO DA PRESSÃO.....  | 33 |
| FIGURA 12 - SOLUBILIDADE DO $SrSO_4$ EM FUNÇÃO DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS (REPRESENTADA PELA CONCENTRAÇÃO DE $NaCl$ PURO), COM A INDICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DA ÁGUA DO MAR. .... | 35 |
| FIGURA 13 - PERCENTUAL DE SÍLICA ( $SiO_2$ ) SOLÚVEL NA ÁGUA A 25°C EM FUNÇÃO DO PH.....  | 36 |
| FIGURA 14 - SOLUBILIDADE DA CALCITA NAS TEMPERATURAS DE 50 E 100 °C EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE TOTAL DE $CO_2$ EM SOLUÇÃO. ....  | 38 |
| FIGURA 15 - SOLUBILIDADE DA CALCITA A 100 °C EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE $CO_2$ . ....  | 39 |
| FIGURA 16 - SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO (REPRESENTADA PELA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO) A 25 °C E 1 BAR EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO.....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 17 - RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE DIFERENTES ESPÉCIES DE CARBONO INORGÂNICO EM FUNÇÃO DO pH (CT = CARBONATO TOTAL).....   | 42 |
| FIGURA 18 - RELAÇÃO ENTRE A PRESSÃO PARCIAL DE CO <sub>2</sub> E O pH DA SOLUÇÃO A 25 E A 40 °C.....  | 42 |
| FIGURA 19 - RELAÇÃO ENTRE A SOLUBILIDADE DO CaCO <sub>3</sub> E A SALINIDADE DA SOLUÇÃO NA FORMA DE NaCl.....   | 43 |
| FIGURA 20 - RELAÇÃO ENTRE A SOLUBILIDADE DO CaCO <sub>3</sub> E A TEMPERATURA. ....   | 46 |
| FIGURA 21 - RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE CO <sub>2</sub> DISSOLVIDO NA ÁGUA E A TEMPERATURA. ....  | 46 |
| FIGURA 22 - SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO (REPRESENTADA PELA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO) A 100 °C EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DO SISTEMA.....  | 47 |
| FIGURA 23 - DANO À FORMAÇÃO CAUSADA POR DEPOSITO DE CARBONATO DE CÁLCIO.....  | 49 |
| FIGURA 24 - RESUMO SIMPLIFICADO PARA AS ETAPAS DA FORMAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO. ....   | 53 |
| FIGURA 25 - ESTRUTURA QUÍMICA DE INIBIDORES COMERCIAIS: (A) PPCA; (B) DETPMP. ....  | 55 |
| FIGURA 26 - VIA SINTÉTICA TÍPICA DE POLI (ÁCIDO ASPÁRTICO) (PASP) A PARTIR DE ÁCIDO ASPÁRTICO .....   | 58 |
| FIGURA 27 - ESTRUTURA DA CARBOXIMETILQUITOSANA (CMQ). ....  | 58 |
| FIGURA 28 - SET-UP DO ESQUEMA EXPERIMENTAL.....   | 59 |
| FIGURA 29 - EFEITO DE 1 MG L <sup>-1</sup> PPCA EM SR=30 E SR=50 EM 50 °C NO (A) ÁREA SUPERFICIAL E (B) TAMANHO DO CRISTAL.....   | 61 |
| FIGURA 30 - ESTRUTURA O EDTM, DETPMP, PVS E PPCA.....   | 63 |
| FIGURA 31 - VARIAÇÃO DA MÉDIA PONDERADA DO VOLUME DA PARTÍCULA, D [4,3] EM FUNÇÃO DO TEMPO, APÓS A ADIÇÃO LENTA DA SOLUÇÃO DE Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> DE SALMOURA NÃO INIBIDA E NA PRESENÇA DE INIBIDORES (5 PPM). .... | 63 |
| FIGURA 32 -IMAGENS DO CARBONATO DE CÁLCIO CRISTALIZADO EM MASSA PELA ADIÇÃO DE Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NA PRESENÇA DE INIBIDOR DE 5 PPM: (A) EDTMP; (B) DETPMP; (C) PPCA; (D) PVS E NA (E) AUSÊNCIA DE INIBIDOR.....    | 64 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 33 - RESULTADOS DO TESTE DE GARRAFA ESTÁTICA COM INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO (A) ATMP E (B) DETMP .....  | 65 |
| FIGURA 34 - CRISTAIS DE $\text{CaCO}_3$ FORMADOS NA AUSÊNCIA DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO. A) SEM ADITIVOS; B) COM POLÍMERO RAO APENAS; C) COM SURFACTANTE RAO APENAS; D) COM MISTURA SP .....  | 66 |
| FIGURA 35 - CRISTAIS DE $\text{CaCO}_3$ FORMADOS NA PRESENÇA DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE TRIFOSFONATO (A) DE 2 A 10 mg/L E (B) 20 mg/L. ....   | 66 |
| FIGURA 36 - CRISTAIS DE $\text{CaCO}_3$ FORMADOS NA PRESENÇA DE INIBIDOR DA ESCALA DE PENTA-FOSFONATO (A) DE 2 A 10 mg/L E (B) 20 mg/L.....   | 66 |
| FIGURA 37 - SÍNTESE DA CARBOXIMETILQUITOSANA.....   | 67 |
| FIGURA 38 - EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DINÂMICA DE PRECIPITAÇÃO DE $\text{CaCO}_3$ , À 1000 PSI E 70 °C (A) E EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DINÂMICA DE PRECIPITAÇÃO DE $\text{BaSO}_4$ , À 1000 PSI E 70 °C (B). ....   | 68 |
| FIGURA 39 - IMAGENS DE MEV OBTIDAS APÓS ENSAIO DE COMPATIBILIDADE ENTRE AS SALMOURAS AUTO PRECIPITANTES PARA FORMAÇÃO DE $\text{CaCO}_3$ , À 70 °C. (A) CARBONATO DE CÁLCIO NA AUSÊNCIA DE CMQ; (B E C) CARBONATO DE CÁLCIO NA PRESENÇA DE 170 $\text{mg.L}^{-1}$ DE CMQ.....   | 69 |
| FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV OBTIDAS APÓS ENSAIO DE COMPATIBILIDADE ENTRE AS SALMOURAS AUTO PRECIPITANTES PARA FORMAÇÃO DE $\text{BaSO}_4$ , À 70 °C. (A) $\text{BaSO}_4$ NA AUSÊNCIA DE CMQ; (B) $\text{BaSO}_4$ NA PRESENÇA DE 250 $\text{mg.L}^{-1}$ DE CMQ E (C) $\text{BaSO}_4$ NA PRESENÇA DE 500 $\text{mg.L}^{-1}$ DE CMQ. .... | 69 |
| FIGURA 41 - CONCENTRAÇÃO DE RETORNO DTPMP INCUMBENTE VERSOS VOLUME POROSO (VP).....   | 71 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UMA AMOSTRA TÍPICA DE ÁGUA DE FORMAÇÃO E ÁGUA DO MAR.....           | 22 |
| TABELA 2 - SOLUBILIDADE DOS SAIS INORGÂNICOS DE PRINCIPAL OCORRÊNCIA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.....   | 24 |
| TABELA 3 - TIPOS DE INCRUSTAÇÕES MAIS COMUM EM CAMPOS PETROLÍFEROS E VARIÁVEIS PRIMÁRIAS.....        | 24 |
| TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO PROPOSTA POR LANGELIER (1936) PARA O ÍNDICE DE INCRUSTAÇÃO.....             | 28 |
| TABELA 5 - INCRUSTAÇÕES MAIS COMUNS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.<br>.....                               | 36 |
| TABELA 6 - INCRUSTAÇÕES MENOS COMUM.....   | 37 |
| TABELA 7 - CARACTERIZAÇÕES DE ÁGUAS PRODUZIDAS DO MESMO COM 10 ANOS DE DIFERENÇA (EM PPM).....       | 45 |
| TABELA 8 - MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE INCRUSTAÇÃO (SI) EM DIFERENTES PONTOS DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO..... | 48 |
| TABELA 9 - INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO E SUAS CARATERÍSTICAS GERAIS.....                               | 54 |
| TABELA 10 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE INJEÇÃO E FORMAÇÃO (CASO 1).<br>.....                              | 60 |
| TABELA 11 - $SO_4^{-2}$ E $BA^{+2}$ NA ÁGUA DE INJEÇÃO E FORMAÇÃO (CASO 1)<br>.....                  | 60 |
| TABELA 12 - COMPOSIÇÃO DA SALMOURA SINTÉTICA (CASO 2).....   | 62 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                 |   |
|-----------------|---|
| atm             | Atmosférica física                            |
| ATMP            | Ácido Aminotrismetilfosfônico                 |
| Ba              | Bário   |
| Bar             | Um milhão de bares $\cong$ 1 atm              |
| EDTMP           | Ácido etilenodiamina tetrametileno fosfônico  |
| C               | Carbono                                       |
| Ca              | Cálcio  |
| Cl              | Cloro   |
| CMI             | Carboximetil-inulina                          |
| CMQ             | Carboximetilquitosana                         |
| CT              | Carbono total                                 |
| DETPMP          | Ácido dietilenotriaminopentametilenofosfônico |
| ER-DTPMP        | DTPMP de liberação estendida                  |
| F               | Flúor   |
| Fe              | Ferro   |
| H               | Hidrogênio                                    |
| IS              | Índice de Saturação                           |
| K <sub>ps</sub> | Constante termodinâmica de solubilidade       |
| L               | Litro   |
| Mg              | Magnésio                                      |
| mg              | Miligrama                                     |
| min             | minutos                                       |
| O               | Oxigênio                                      |
| PAM             | Poli (ácido maleico)                          |
| PA <sub>s</sub> | Poliaspartato                                 |
| PASP            | Poli (ácido aspártico)                        |
| pH              | Potencial hidrogeônico                        |

|                 |  |
|-----------------|--|
| PPCA            | Ácido fosfinopolicarboxílico               |
| psi             | Libra-força dividido por polegada quadrada |
| PVS             | Sulfonato de polivinila                    |
| RAO             | Recuperação avançada de óleo               |
| S               | Enxofre                                    |
| Si              | Silício                                    |
| RS              | Razão de saturação                         |
| Sr              | Estrôncio                                  |
| TBT             | Teste dinâmico de bloqueio de tubos        |
| VP              | Volume poroso                              |
| Zn              | Zinco                                      |
| $\mu\text{m}^2$ | Micrômetro quadrado                        |

## SÍMBOLOS

|    |                  |
|----|------------------|
| %  | Porcentagem      |
| °C | Graus Celsius    |
| °F | Graus Fahrenheit |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>18</b> |
| <b>2. INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS</b> .....   | <b>20</b> |
| 2.1. Mecanismo de Formação de Incrustação .....  | 25        |
| 2.2. Fatores que Influenciam na Incrustação .....  | 32        |
| 2.3. Tipos de incrustação encontrados no sistema de produção de petróleo e gás.<br>.....   | 36        |
| 2.3.1. Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) .....   | 37        |
| 2.3.2. Sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) .....  | 49        |
| 2.3.3. Sulfato de Estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ) .....  | 50        |
| 2.3.5. Sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ).....  | 51        |
| <b>3. INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO</b> .....  | <b>52</b> |
| 3.1. Mecanismo de atuação do Inibidor de incrustação .....   | 52        |
| 3.2. Principais Inibidores de incrustação .....  | 54        |
| 3.3. Inibidores “Verdes” .....   | 56        |
| <b>4. ESTUDO DE CASOS</b> .....  | <b>59</b> |
| 4.1. Caso 1 – Eficiência do inibidor PPCA .....  | 59        |
| 4.2. Caso 2 – Comparação de eficiência entre 4 inibidores comerciais.....  | 62        |
| 4.3. Caso 3 – Inibidores de incrustação de Carbonato de cálcio: Efeitos de<br>produtos químicos de Recuperação Avançada (EOR). ..... | 64        |
| 4.4. Caso 4 – Carboximetilquitosana (CMQ), um inibidor inorgânico “verde”. .....   | 67        |
| 4.5. Caso 5 – Estendendo a vida e liberação do inibidor DTPMP. ....  | 70        |
| <b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....   | <b>72</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....   | <b>74</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização do petróleo pela humanidade remonta da época da antiguidade, com os fenícios, egípcios e romanos. Os quais usavam para calefação, embalsamamentos, construção de moradias, pavimentação de estradas ou mesmo para fins bélicos. Nessa época, o petróleo era coletado por meio de exsudações, muito comum naquela região, que atualmente compreende o Oriente Médio (THOMAS, 2001).

Só na segunda metade do século XIX, com o início da exploração desse recurso pelos EUA que se inicia a indústria petrolífera que conhecemos hoje. Nessa mesma época, com o advento do motor a combustão de líquidos, que passou a usar destilados de petróleo, substituindo outras matrizes energéticas, passando a agregar valor nesse mineral, a exploração passou a ser mais eficiente e intensificada. Poços de petróleo começaram a se multiplicar nos EUA e ocorreu descoberta em outras parte do mundo como Oriente Médio.

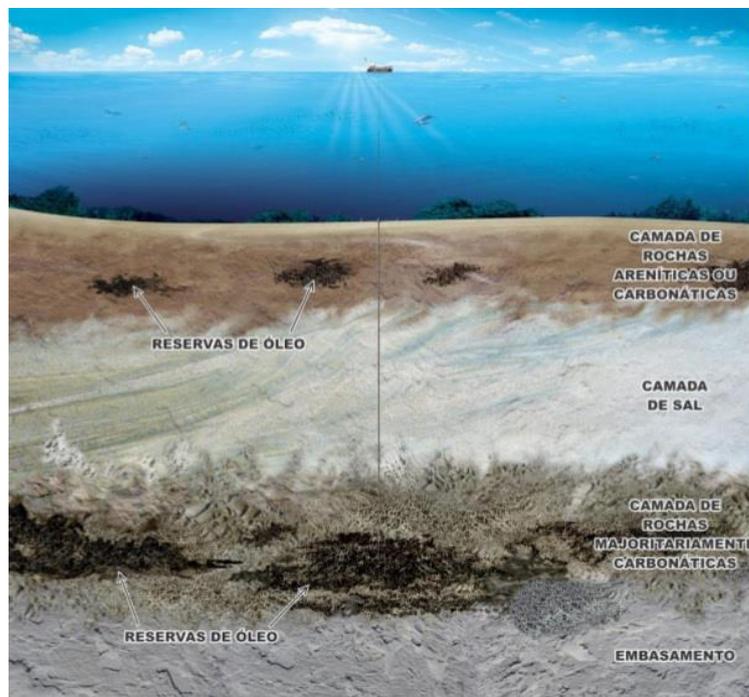
A indústria do petróleo é gigantesca, a sua exploração envolve muitas etapas operacionais e, cada etapa tem suas especificidades, que podem acarretar negativamente na produção, essas mesmas vem sendo superadas ou amenizadas o máximo possível ao longo do tempo com o alto investimento em tecnologia, que essa indústria emprega para cada vez mais intensificar a eficiência na extração. Um desses grandes problema que existe na etapa de exploração é a incrustação. (VIANA, 2018).

A incrustação pode afetar todas as etapas da extração, desde o reservatório até a estação de tratamento, podendo acarretar em: redução da produção de petróleo/gás; redução da capacidade de carregamento das tubulações afetadas, impedindo o funcionamento dos trocadores de calor; aumento dos procedimentos de segurança e custos operacionais.

Questões para manter um ótimo escoamento, como causado pela incrustação, é um assunto muito debatido, quando se trata de todas as etapas das fronteiras exploratórias do Brasil – a produção a partir de reservatórios profundos e ultra

profundos (COSMO, 2013). Na Figura 1 pode-se observar um esquema de fronteira exploratória no Brasil.

Figura 1 - Esquema da fronteira exploratória atual de petróleo e gás do Brasil.



Fonte: Petrobrás (2008).

Dados relatam que por ano a indústria do petróleo gasta para prevenir ou combater a incrustação cerca de 1,4 bilhões de dólares. Apenas na América do Norte e do Sul, são próximos de 600 milhões. Além disso, também existe a perda financeira com o declínio na produção, estima-se que a exploração do Mar do norte tem perda de 28% por ano por causa da incrustação. (FRENIER e ZIAUDDIN, 2008).

A precipitação de sais geralmente ocorre com o desequilíbrio físico/químico da água de formação (conata) ou com a união de águas incompatíveis. Essas águas incompatíveis são a água de formação e água de injeção, as duas supersaturadas, que quando interagem precipitam os sais causando incrustações inorgânicas.

A forma mais eficiente e econômica para combater a deposição inorgânica é inibindo a sua formação por meio de inibidores de incrustação. Na indústria química há diversos tipos de substâncias que agem inibindo a nucleação ou bloqueando o crescimento dos cristais.

Para ser um bom inibidor de incrustação é essencial que a substância seja hidrofílica, e que seja polar, possuindo estruturas que possam se ligar a grupos catiônicos. Exemplos desses grupos são: ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfônicos e, hidroxilas e aminas (grupos que tem pares de elétrons livres). O balanço entre esses grupos facilita o sequestro de cátion metálico, isso diminui a sua concentração e consequentemente, impedindo a sua deposição. Dentre os inibidores comerciais mais comum na indústria do petróleo destacam-se: O ácido fosfinopolicarboxílico (PPCA) e o ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfônico (DETPMP) (REIS *et al.*, 2011) (BINMERDHAH, 2012).

Um dos métodos usados na indústria para avaliar a formação de incrustações é o Teste Dinâmico de Bloqueio de Tubos (TBT), o qual faz essa avaliação por meio do diferencial de pressão de um fluxo contínuo supersaturado em tubos capilares. (SANTOS *et al*, 2017).

Esse trabalho tem por objetivo fazer um levantamento literário sobre as principais incrustações inorgânicas no mundo do petróleo, destacando a de carbonato de cálcio, bem como seus meios químicos de inibição. Explorando os principais inibidores químicos usados na indústria, sua forma de atuação, sua eficiência e novidades que existem no meio.

## **2. INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS**

Quando o reservatório tem elevada pressão causando a elevação do petróleo de forma natural, dizemos que estamos lidando com um poço surgente, com a produção do mesmo no decorrer do tempo, ele perde essa alta pressão e, consequentemente, declina na produção, necessitando de método de recuperação secundária para voltar a aumentar a sua produção. Nesse método, se faz a injeção no reservatório de um fluido (gás ou água), devolvendo a pressão, promovendo o aumento na vazão do poço (THOMAS, 2001).

Existem diversos métodos de recuperação, ao escolher deve-se levar em conta a viabilidade técnica e econômica, além das características físicas do meio poroso e dos fluidos *in situ* (CASTAÑEIRA, 2008). Uma dessas técnicas é a injeção de água, essa pode ser de origem subterrânea, com poços construídos para essa finalidade, pode ser de lagos ou rios próximos ao reservatório, água produzida pela própria

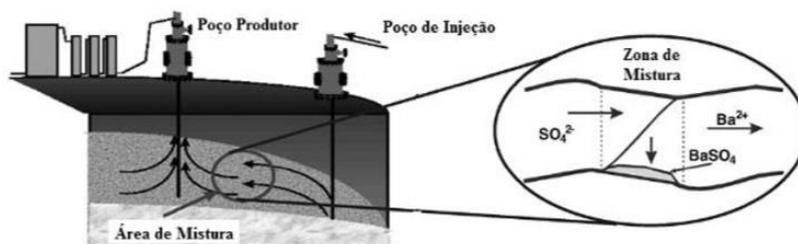
produção do poço ou a água do mar (SILVA, 2012). É natural a escolha por água para o método de recuperação, pois o mesmo possui o menor custo operacional em comparação com outros métodos de recuperação avançada (CASTAÑEIRA, 2008).

A água de formação foi confinada no reservatório no momento da deposição das rochas sedimentares junto com as rochas que armazenam o óleo. Ela reflete as características químicas dos diversos minerais que compõe o reservatório, pois absorveu estes minerais que foram lentamente dissolvidos ao longo do tempo, diante disso, as principais concentração encontradas são de metais alcalinos e alcalinos terrosos, como bário( $Ba^{+2}$ ), estrôncio( $Sr^{+2}$ ) e cálcio( $Ca^{+2}$ ), além de possuir alta salinidade, acima de 30.000 ml/L (ZANDONADE; SANJOMBI, 2015) (REIS *et al.*, 2011).

Durante o tempo de confinamento, esta água alcançou o equilíbrio com relação a estes minerais dissolvidos (o conceito de equilíbrio significa que por tempo suficiente as condições foram constantes, dessa forma, tudo tende a ficar num estado balanceado). Quando há a alteração do equilíbrio físico (pressão, temperatura), ou até mesmo alguma mudança química, o que ocorre com o início da exploração, o equilíbrio é deslocado e os minerais dissolvidos podem precipitar. (AFFONSO; ANDRADE, 2017).

A água de injeção, como próprio nome já diz, é injetada no reservatório para manter a pressão hidrostática no local e com isso promover o aumento do fator de recuperação. Essa água é, principalmente, em poços *offshore* oriunda do mar, a mesma é rica em sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) e Carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ). A principal causa de incrustação nesses poços é pela união dessas águas ditas incompatíveis, essa união precipita:  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$  e  $CaCO_3$  (SENTHILMURUGAN *et al.*, 2010) (KODEL *et al.*, 2012) (OLAJIRE, 2015). Vemos na Figura 2 a seguir um esquema do que ocorre com a injeção de água e sua incompatibilidade com a água de formação.

Figura 2 - Precipitação de sulfato de bário na zona de mistura na formação rochosa durante a injeção de água do mar.



Fonte: Adaptada de Bedrikovetsky *et al.* (2009).

Tabela 1 - Composição química de uma amostra típica de água de formação e água do mar.

| Íons      | Água de Formação, mg/L | Água do Mar, mg/L |
|-----------|------------------------|-------------------|
| Sódio     | 31                     | 11                |
| Potássio  | 654                    | 460               |
| Magnésio  | 379                    | 1368              |
| Bário     | 269                    | -                 |
| Estrôncio | 771                    | -                 |
| Sulfato   | -                      | 2960              |
| Cloreto   | 60                     | 20                |
| Cálcio    | 5038                   | 428               |

Fonte: Adaptado de Reis *et al.* (2011).

A deposição de sais inorgânicos só ocorrerá em salmouras de baixa solubilidade para uma determinada espécie de sal, por essa razão é de fundamental importância conhecer a solubilidade do sal para conhecer seu potencial de incrustação (ARAI, 2010). O  $BaSO_4$  é um exemplo de incrustação (Figura 3) de baixa solubilidade, apresentando maior resistência a remoção química e mecânica, o que acarreta perda significativa na produção. (RIGOBELLO, 2013).

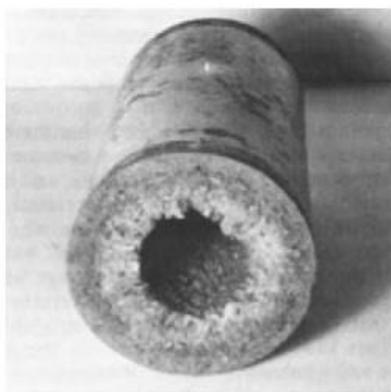
Figura 3 - Exemplo de incrustação por Sulfato de Bário.



Fonte: Bellarby(2009).

As deposições de  $\text{CaCO}_3$  (Figura 4), tem a solubilidade influenciada pelas variações de pressão, temperatura e pH. Ele é resultado da formação do cátion bivalente do cálcio com o ânion carbonato, essa ligação iônica é altamente estável, formando um sal concentrado e alto potencial incrustante. Tanto a água de formação como a de injeção possuem  $\text{CO}_2$  dissolvidos. No processo de extração há alteração de pressão e pH, acarretando a precipitação deste sal nas tubulações.

Figura 4 - Exemplo de incrustação por Carbonato e Sulfato de Bário ( $\text{BaCO}_3$  e  $\text{BaSO}_4$ ).



Fonte: Cowan; Weintritt, (1976).

Nas Tabela 2 e 3 a seguir, vemos a solubilidade dos principais sais causadores de incrustação na indústria do petróleo e temos de forma resumida as principais variáveis que afetam a solubilidade das incrustações de ocorrência mais comum na indústria do petróleo, respectivamente (REIS et al., 2011).

Tabela 2 - Solubilidade dos sais inorgânicos de principal ocorrência na indústria do petróleo.

| <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> )    | 200   |

Fonte: Adaptada de Reis et al. (2011).

Tabela 3 - Tipos de incrustações mais comum em campos petrolíferos e variáveis primárias.

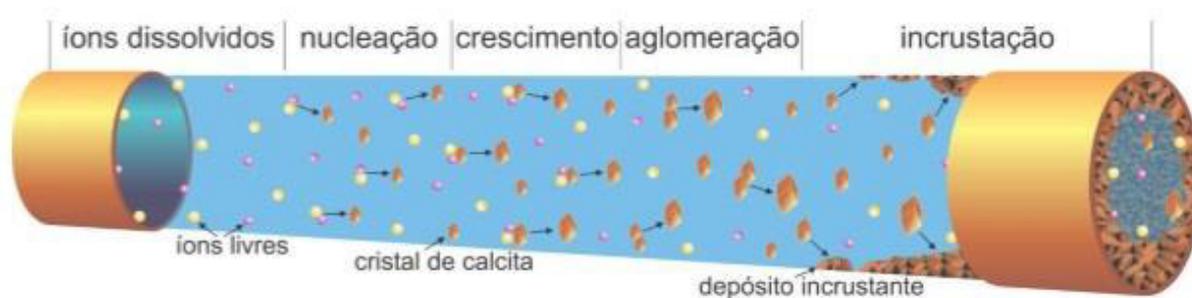
| <b>Nome</b>  | <b>Fórmula Química</b>   | <b>Variáveis Primárias</b>   |
|--|--|--|
| Carbonato de Cálcio(Calcita).  | CaCO <sub>3</sub>  | Pressão Parcial de CO <sub>2</sub> ,<br>Temperatura, Total de<br>sais dissolvidos, pH. |
| Sulfato de Cálcio:<br>Gipsita(mais comum).<br>Hemidrato.<br>Anidrato.  | CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O<br>CaSO <sub>4</sub> .1/2 H <sub>2</sub> O<br>CaSO <sub>4</sub> | Temperatura, Total de<br>sais dissolvidos, Pressão.                                    |
| Sulfato de Bário   | BaSO <sub>4</sub>  | Temperatura, Pressão   |
| Sulfato de Estrôncio   | SrSO <sub>4</sub>  | Total de sais dissolvidos  |
| Compostos de Ferro:<br>Carbonato Ferroso.<br>Sulfeto Ferroso.<br>Hidróxido Ferroso(II).<br>Hidróxido Ferroso(III). | FeCO <sub>3</sub><br>FeS<br>Fe(OH) <sub>2</sub><br>Fe(OH) <sub>3</sub>                               | Corrosão, gases<br>dissolvidos, pH.  |

Fonte: Moghadasi et al., (2006)

## 2.1. Mecanismo de Formação de Incrustação

Faz-se necessário entender o mecanismo que leva a incrustação: nucleação, crescimento de grão, a agregação, transporte e deposições dos seus aglomerados. A Figura 5 a seguir demonstra as principais etapas que levam a incrustação de calcita em um duto (COSMOS, 2013).

Figura 5 - Principais fenômenos envolvidos na incrustação de calcita em um duto.



Fonte: Cosmos (2013)

Um dos principais fatores determinantes pra haver incrustação é a saturação, essa por sua vez pode ser alcançada por meio da solubilidade ou pelo índice de saturação do meio (REBESCHINI, 2010).

A solubilidade é uma parâmetro que dimensiona a quantidade de soluto que pode estar dissolvido em uma solvente sem que haja precipitado, sob condições físico-químicas (pressão, temperatura, pH, etc.), essas condições alteram a solubilidade. Diante disso, o fator de solubilidade diz que quanto maior for a solubilidade de uma substância, maior é a capacidade dessa substância ser dissolvida em uma solução sem que haja precipitação (CASTRO, 2015).

A solubilização pode ser dividida em duas etapas as quais são: a separação dos íons do retículo cristalino, e a posterior solvatação desses íons livre separadamente. O processo de solvatação se caracteriza pela ligação das moléculas de água a esses íons livre que foram separados do reticulo cristalino (ARAI, 2010).

De acordo com Rigobello (2013), fazendo um balanço de energia se consegue mensurar a capacidade de solubilidade do sal em água, basta quantificar a energia final e inicial do sistema. A baixa solubilidade de um sal pode ser entendida como um resultado de uma baixa energia liberada no processo de solvatação e uma alta energia reticular para quebra de ligações.

O  $K_{ps}$  é a constante termodinâmica de solubilidade, pode ser vista na equação 1 a seguir, onde  $x_b$  e  $x_a$  representam as atividades dos cátions b e a respectivamente (RIGOBELLO, 2013). Como já foi dito anteriormente o  $K_{ps}$  vai depender de todos os parâmetros físico-químicos como, temperatura, pressão, pH e salinidade.

$$K_{ps} = [x_b] \cdot [x_a] \quad \text{(equação 1)}$$

A diferença entre a concentração do sal dissolvido em uma solução aquosa e aquela que estaria presente no equilíbrio é o Índice de Saturação (IS) de um composto. É uma medida termodinâmica da força determinante da precipitação. Este índice também é afetado pela mudança de temperatura, pH, pressão e composição da água que comumente ocorre no decorrer da produção do óleo (CASTRO 2015).

$$IS = \log \frac{[Me] \cdot [An]}{K_{ps}(T,P, Si)} \quad \text{(equação 2)}$$

Onde:

$Me$  = atividade química do cátion.

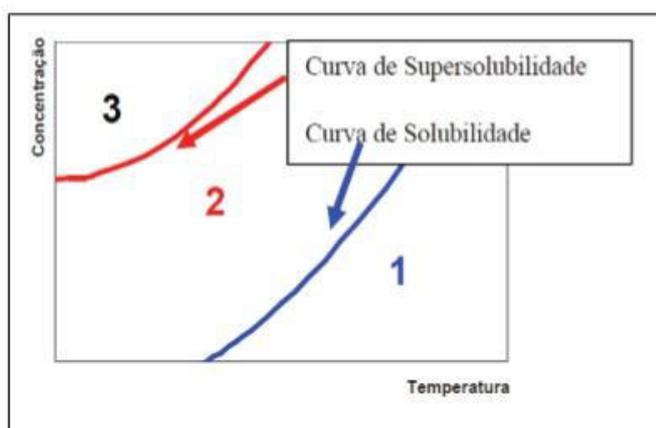
$An$  = atividade química do ânion.

$K_{ps}$  = produto de solubilidade do composto.

Quando o  $IS < 0$ , é a condição de subsaturação, na qual poderá haver dissolução e a precipitação é improvável; já  $IS = 0$ , a solução está em equilíbrio é saturada, não há precipitação, mas qualquer mudança no estado de equilíbrio pode provocar precipitação; já  $IS > 0$ , indica uma supersaturação ou condição de incrustação, nessa condição a precipitação poderá ocorrer (CASTRO, 2015) (RIGOBELLO, 2013).

Uma solução supersaturada não significa necessariamente que nela já se encontra precipitado, indica na verdade, que as chances dela sofrer o fenômeno da precipitação são muito altas. Na Figura 6 a seguir pode-se observar a existência de 2 tipos de supersaturação (DAHER, 2003).

Figura 6 - curva de solubilidade e supersolubilidade.



Fonte: Daher (2003).

Região 1 em azul é estável, subsaturada, não podendo haver precipitação, com valores de  $IS < 0$ ; na região azul da curva de solubilidade, é uma região estável, encontra-se em equilíbrio, com valores de  $IS = 0$ ; na região 2 apresenta supersaturação metaestável, onde a possibilidade de ocorrer precipitação é baixíssima; por fim, a região 3 é outra de supersaturação, instável e com alta probabilidade de ocorrer precipitação com  $IS > 1$  (DAHER, 2003) (OLIVEIRA, 2017).

Diante disso, alguns pesquisadores vieram a desenvolver modelos empíricos ou semi-empíricos, para poder estimar o índice de saturação por meio das

características do sistema aquoso ou das condições operacionais de um processo para facilitar o entendimento e buscar solução para o problema (OLIVEIRA, 2017). Como pioneiro nesse tipo de pesquisa, pode destacar-se Langelier (1936), cuja sua classificação é utilizada até hoje, mostrada a seguir na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação proposta por Langelier (1936) para o índice de saturação.

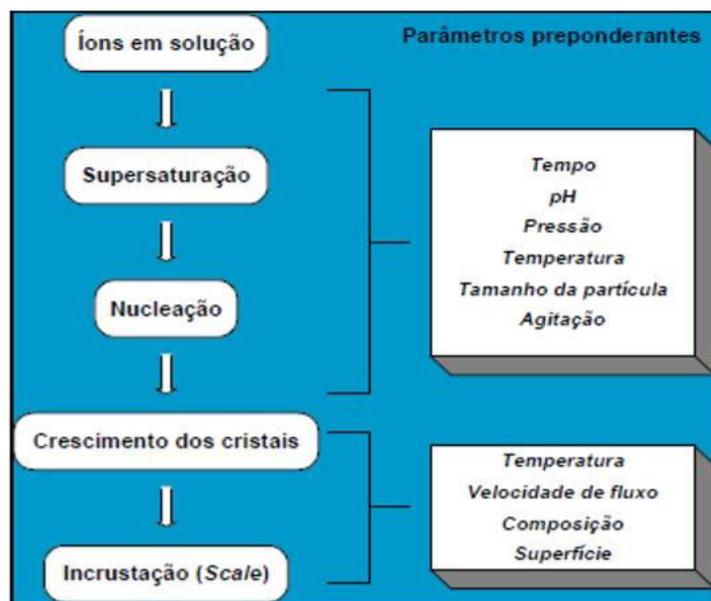
| <b>IS</b>   | <b>Tendência para depositar</b>                                 |
|-------------|---|
| <b>3,0</b>  | Extremamente severa   |
| <b>2,0</b>  | Muito severa  |
| <b>1,0</b>  | Severa  |
| <b>0,5</b>  | Moderada  |
| <b>0,2</b>  | Leve  |
| <b>0,0</b>  | Água estável, sem tendência de formar ou dissolver incrustação  |
| <b>-0,2</b> | Sem incrustação, muito leve tendência de dissolver incrustação  |
| <b>-0,5</b> | Sem incrustação, leve tendência de dissolver incrustação        |
| <b>-1,0</b> | Sem incrustação, moderada tendência de dissolver incrustação    |
| <b>-2,0</b> | Sem incrustação, forte tendência de dissolver incrustação       |
| <b>-3,0</b> | Sem incrustação, muito forte tendência de dissolver incrustação |

Fonte: Adaptada de COSMO, 2013 apud LANGELIER (1936)

Para Santana e Manzela (2016) incrustação se caracteriza por um processo complexo de deposição. Em geral, as águas naturais possuem impurezas dissolvidas, estas nas formas de íons. A combinação desses íons formam compostos que possuem baixa solubilidade em água. Quando a água se torna incapaz de dissolver esse íons, pois o seu fator de solubilidade foi excedido, temos uma solução supersaturada com precipitado sólido(sais).

Para que aconteça a cristalização, é necessária que três fatores ocorram simultaneamente: a supersaturação, a nucleação e tempo de contato para que ocorra o crescimento do cristal e adesão do mesmo a superfície (FINK, 2011) (CASTRO, 2015). Temos na Figura 7 a seguir um esquema do processo de incrustação e os parâmetros que devem ser considerados.

Figura 7 - Mecanismos de formação de incrustação e variáveis influentes.



Fonte: Adaptada de Daher, et al. (2003).

### A supersaturação da solução

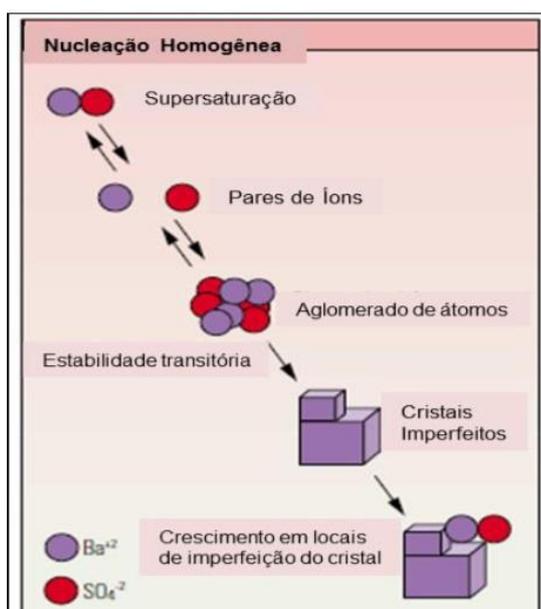
A precipitação de sais incrustantes ocorre quando a solução contém concentrações maiores de sais dissolvidos, do que no seu estado de equilíbrio. Ocorrendo sob influência da mudança de temperatura da água, alteração de pH, alteração da pressão, mudança na agitação, mistura de diferentes tipos de água, evaporação e mudança na concentração do soluto (AFFONSO, ANDRADE, 2013) (CASTRO, 2015).

### Nucleação e desenvolvimento dos cristais

A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Na homogênea, não necessita da ocorrência de um componente estranho, é resultado da interação entre íons. Esses íons encontram-se livres e se movem para zonas de outros íons, estes são carregados eletricamente, conseqüentemente atraídos pela carga oposta, se

ligam formando aglomerados, esses aglomerados continuam a se formar até se romperem. Caso eles cresçam consideravelmente, eles se tornam estáveis e, ao invés de quebrarem, eles se tornam um cristais. Uma vez que a nucleação chegou a cristalização (Figura 8) ela irá continuar a cristalização, reduzindo a supersaturação do sistema. (AFFONSO, ANDRADE, 2013) (CASTRO, 2015).

Figura 8 - Processos de Nucleação das Incrustações.



Fonte: Adaptada de Crabtree, *et al.* (1999).

A nucleação heterogênea ocorre quando há a existência de um corpo estranho, como uma partícula em suspensão, grão de areia, microrganismos e dentre outros, esses corpos diminuem a energia necessária para desencadear o início da incrustação (RIBEIRO, 2013). A nucleação heterogênea é mais provável de ocorrer (CRABTREE *et al.*, 1999).

Existem superfícies que são mais susceptíveis a nucleação em detrimento de outras. Tais superfícies são chamadas de sítio de nucleação, elas podem ser: defeitos nas superfícies (rugosidade, corrosão e avarias); incrustações preexistentes; descontinuidades do material (juntas e costuras em tubulações, perfurações e fendas em *liners*, canhoneados, dentre outros); telas; *gravel pack*; válvulas e *chokes*; dentre outras (COSMO, 2013).

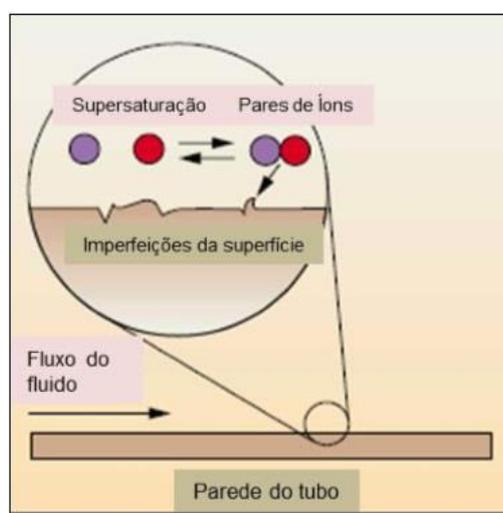
## Aderência da incrustação

A aderência da incrustação está relacionada ao crescimento de cristal em uma determinada superfície. Na superfície metálica, a formação da incrustação é influenciada pela morfologia, hidrodinâmica e tamanhos dos cristais formados, características físicas das superfícies e propriedades mecânicas da incrustação (LABILLE, et al., 2002).

A forma cristalina que o sólido adota, causa variação na taxa de precipitação da formação de uma incrustação. Também é muito importante levar em consideração que a deposição da incrustação varia com o tempo. Existe continuamente um processo de dissolução e re-precipitação na superfície, tornando uma deposição gradual mais difícil de acontecer (AFFONSO, ANDRADE, 2013).

Locais com imperfeições na superfície do material sólido, rugosidades, incrustações já existentes, orifícios em revestimento de produção e até mesmo em conexões e junções de tubulações aceleram a adesão, pois favorecem a formação de uma superfície aderente inicial, facilitando a formação de cristais. A próxima Figura 9 demonstra esse processo (FRENIER, ZIAUDDIN, 2008)

Figura 9 - Ancoramento dos íons nas irregularidades da superfície (nucleação heterogênea).



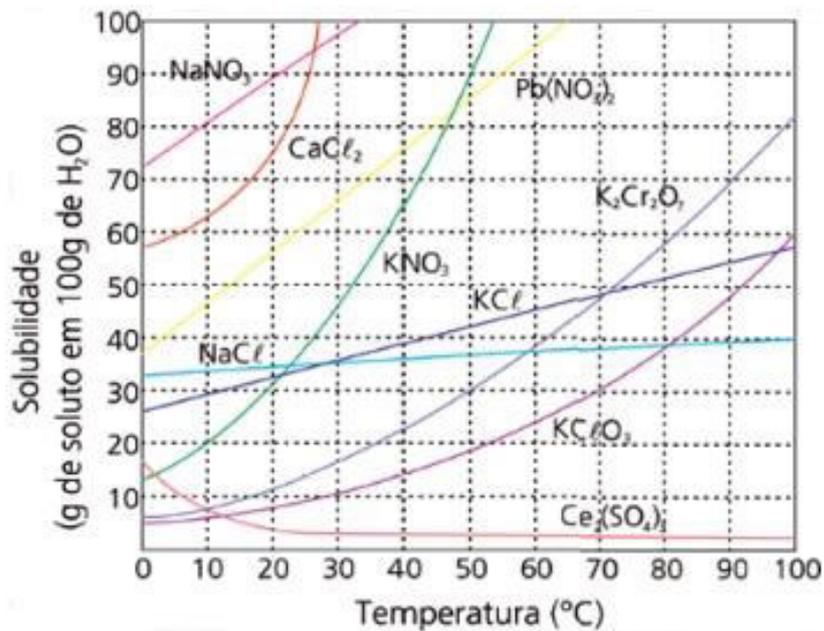
Fonte: Adaptada de Crabtree, et al. (1999).

## 2.2. Fatores que Influenciam na Incrustação

### Efeito da Temperatura

Nos sais em geral, geralmente os íons estão mais dissolvidos quanto maior a temperatura, ou seja, para maioria dele a solubilidade diminui com a diminuição da temperatura. Nos reservatórios essas salmouras costumam ter entre 50°C e 150°C, em alguns casos passam de 200°C, bem diferente da temperatura da superfície, que é por volta de 25°C, isto demonstra que ocorre uma variação muito grande de temperatura nos fluidos quando há produção (COSMO, 2013).

Figura 10 - Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.



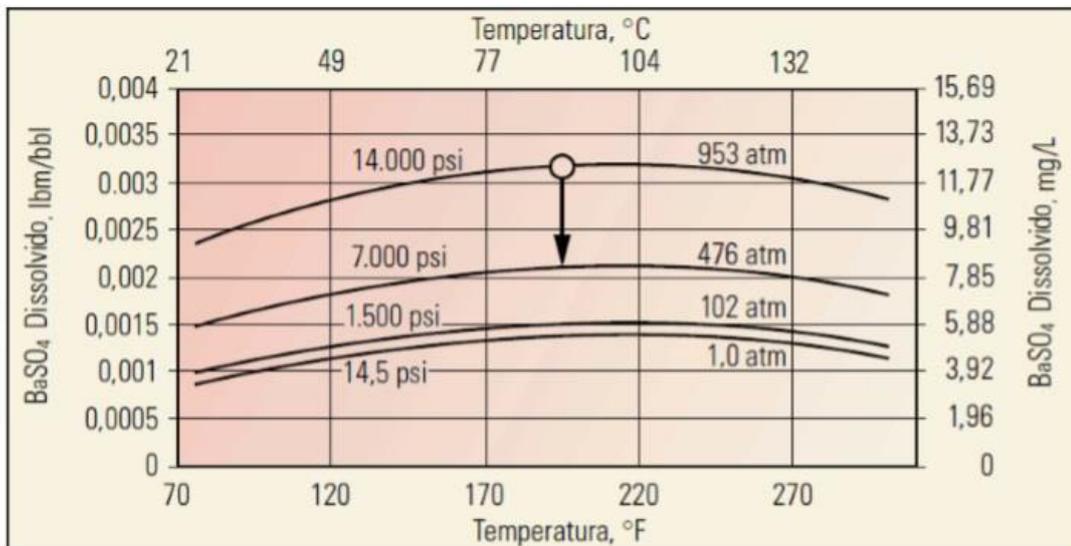
Fonte: querobolsa (2018).

## Efeito da Pressão

A variação de pressão também é um fator importantíssimo na influência da solubilidade, podendo ocasionar uma cristalização dos sais ainda mais acentuada, pois esses fluidos estão em reservatório sujeitos a pressões muito extremas, cerca de 19,7 a 493,5 atm, ou até mais, isto em comparação com a pressão superficial. Na cadeia de extração do petróleo, algumas regiões sofrem mais com incrustação exatamente por conta da variação de pressão que ali ocorre, como a região próxima ao poço, canhoneios, válvulas e *chokes* (BARROS, 2012).

Na próxima figura 11, podemos ver para diferentes temperaturas o efeito da pressão sobre o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ).

Figura 11 - Teor de  $\text{BaSO}_4$  dissolvido (solubilizado) em função da pressão.



Fonte: Adaptada de Crabtree et al. (1999)

### Efeito da Salinidade

Nos carbonatos e sulfatos o alto teor de sal no meio aumenta solubilidade, ou seja, reduz a precipitação, pois pode ocorrer a formação de outros compostos, os quais limitam a solubilidade desses sais (LIU *et al.*, 2009) (BINMERDHAH, YASSIN E MUHEREI, 2010).

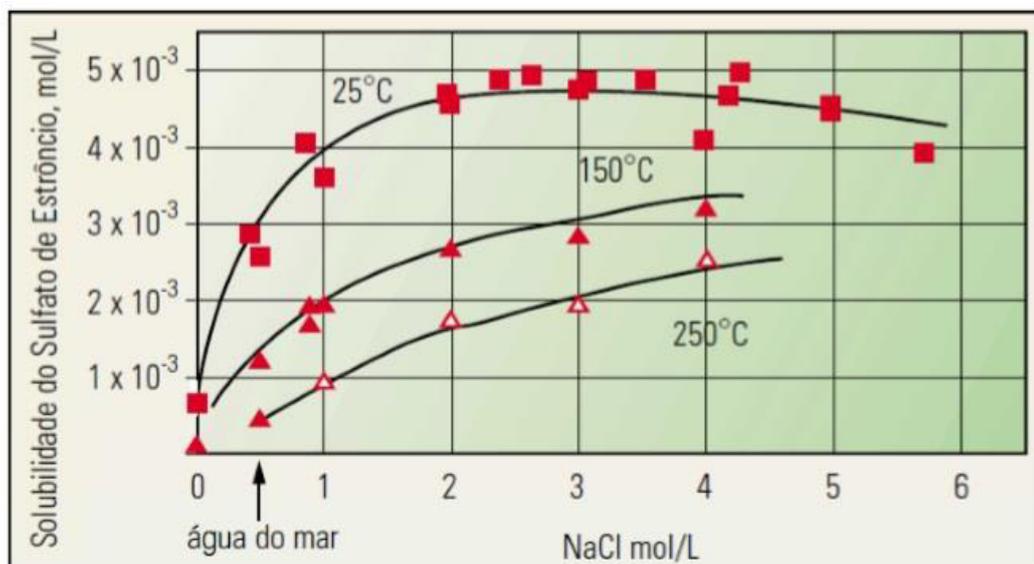
Foi observado que os íons magnésio ( $Mg^{2+}$ ) foram responsáveis pela inibição da precipitação do carbonato de cálcio em uma razão molar de  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  superior a 0,5. A inibição ocorreu pois o íon magnésio incorporou ao carbonato de cálcio, modificou a morfologia do cristal e, conseqüentemente. Inibiu o seu crescimento (LIN, SINGER, 2009).

### Efeito da Força iônica

A força iônica de uma substância é uma grandeza que indica o quanto de íons dessa substância estão envolvidos, protegido, ligados pelos outros íons presente, ou seja, indica a dificuldade que é romper essa ligação e se associarem a outros íons formando um composto sólido, deixando a sua fase aquosa formando precipitado. Diante disso, percebe-se que a solubilidade aumenta proporcionalmente com o aumento da força iônica (COSMO, 2013).

No entanto se a concentração de outros íons forem muito elevadas, é esperado um comportamento ao contrário, pois esses íons em grande concentração tende a precipitar. A concentração de sais dissolvidos esperada em reservatórios de petróleo é de 10.000 a 400.000 mg/L. diante disso a força iônica varia muito e, com isso também a solubilidade. Na Figura 12 a seguir pode-se observar a solubilidade do sulfato de estrôncio ( $SrSO_4$ ) em diferentes temperaturas em função da concentração do cloreto de sódio (NaCl) (COSMO, 2013).

Figura 12 - Solubilidade do SrSO<sub>4</sub> em função de sólidos dissolvidos (representada pela concentração de NaCl puro), com a indicação da concentração média da água do mar.



Fonte: Adaptada de Crabtree et al. (1999).

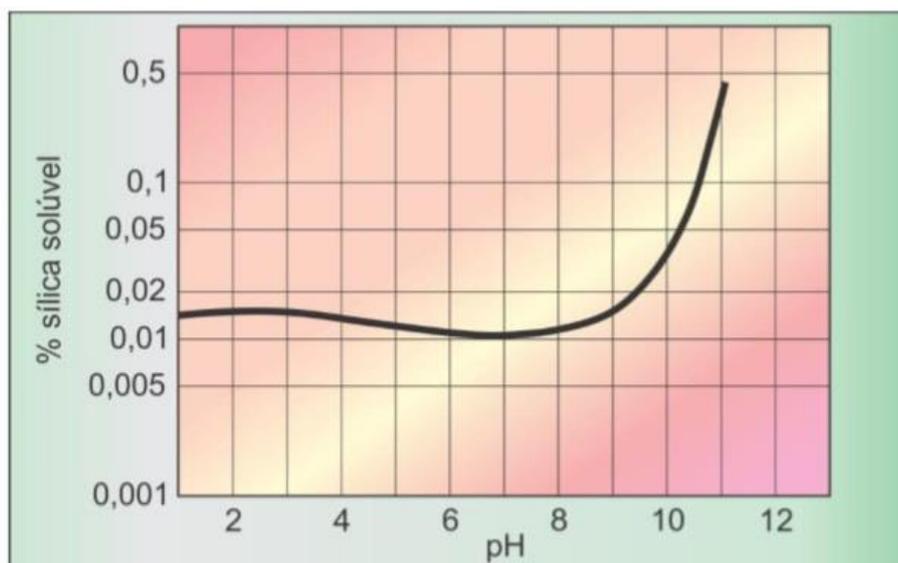
### Efeito do pH

O pH também influencia a solubilidade de alguns minerais. Compostos carbonáticos são afetados pelo *flash* de CO<sub>2</sub>, o que acarreta em um aumento do pH e reduzindo a solubilidade, estimulando o crescimento de cristais e sua deposição. Nos reservatórios, o pH varia de 4,0 a 5,5, no entanto, devido a produção e com isso a variação de pressão e temperatura, o pH na superfície tende a ser maior, podendo atingir valores próximos de 8,0 (ODDO; TOMSON, 1989) (COSMO, 2013).

Rosenberg *et al.* (2012) observou que em relação ao sulfato de Cálcio, ao reduzir o pH de uma salmoura de 7 para 2, aumentou a precipitação do cristal, constatando que em meio ácido o sulfato de cálcio tende a se precipitar.

A Figura 13 a seguir ilustra o efeito do pH na solubilidade da sílica amorfa (SiO<sub>2</sub>).

Figura 13 - Percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>) solúvel na água a 25°C em função do pH.



Fonte: Adaptada de Alexander; Heston; Iler (1954).

### 2.3. Tipos de incrustação encontrados no sistema de produção de petróleo e gás.

Os tipos de incrustações mais encontrados:

Tabela 5 - Incrustações mais comuns na indústria do petróleo.

| Incrustações comuns                  | Nomenclatura                |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| <u>CaCO<sub>3</sub></u>              | <u>Carbonato de Cálcio</u>  |
| <u>BaSO<sub>4</sub></u>              | <u>Sulfato de Bário</u>     |
| CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O | Gipsita                     |
| FeCO <sub>3</sub>                    | Carbonato de Ferro          |
| FeS                                  | Sulfeto de Ferro            |
| NaCl                                 | Cloreto de Sódio            |
| <u>CaSO<sub>4</sub></u>              | <u>Sulfato de Cálcio</u>    |
| <u>SrSO<sub>4</sub></u>              | <u>Sulfato de Estrôncio</u> |

Fonte: Affonso, Andrade (2013).

Tabela 6 - incrustações menos comum.

| <b>Incrustações menos comuns.</b> | <b>Nomenclatura</b> |
|-----------------------------------|---------------------|
| ZnS                               | Sulfeto de Zinco    |
| PbS                               | Sulfeto de chumbo   |
| CaF <sub>2</sub>                  | Fluoreto de Cálcio  |
| SiO <sub>2</sub>                  | Dióxido de silício  |

Fonte: Affonso, Andrade (2013).

### 2.3.1. Carbonato de Cálcio (CaCO<sub>3</sub>)

O carbonato de cálcio é umas das incrustações mais presente na indústria do petróleo, resultado da combinação dos íons cátion de cálcio (Ca<sup>2+</sup>) com os ânions de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Essas incrustações são bem complexas e depende de diversas variáveis para ocorrer como, temperatura, pressão, pH e força iônica.

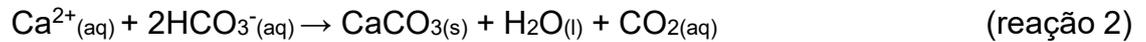
O composto carbonato de cálcio (CaCO<sub>2</sub>) pode ser encontrado na forma de três polimorfos cristalinos (fases anidras): calcita, aragonita e vaterita; ou em três fases hidratadas: carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) (CaCO<sub>3</sub>·H<sub>3</sub>O) e hexahidratado (ikaita) (CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) (OLIVEIRA, 2017).

Os reservatórios são formados de rochas, que podem ser arenito, calcária ou dolomita, os quais podem ser cimentados por carbonato de cálcio. Bactérias presentes no reservatório produzem ácido carbônico a partir da matéria orgânica existente no local, que por sua vez dissolve o carbonato de cálcio das rochas formando o bicarbonato de cálcio solúvel (CASTRO, 2015).



O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) está presente no campo de petróleo e gás em equilíbrio com esses fluidos, com a produção e, conseqüentemente a diminuição da pressão, esse equilíbrio é perturbado e o dióxido de carbono migra da água para as fases do óleo e do gás. Diante disso, o pH da solução aquosa aumenta, e a

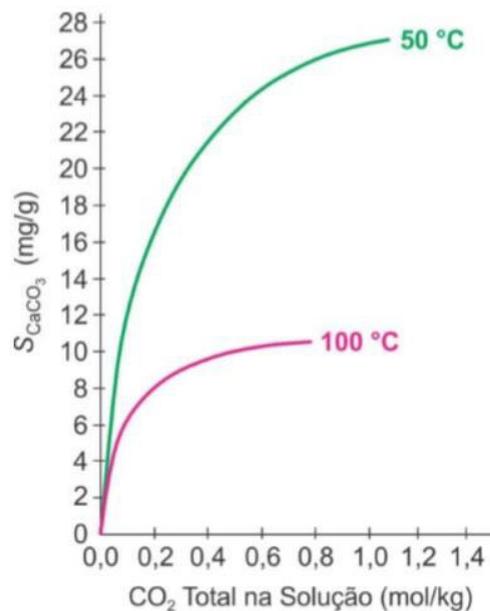
solubilidade, com relação ao carbonato diminui drasticamente, levando à precipitação do carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ).



### Efeito do $\text{CO}_2$

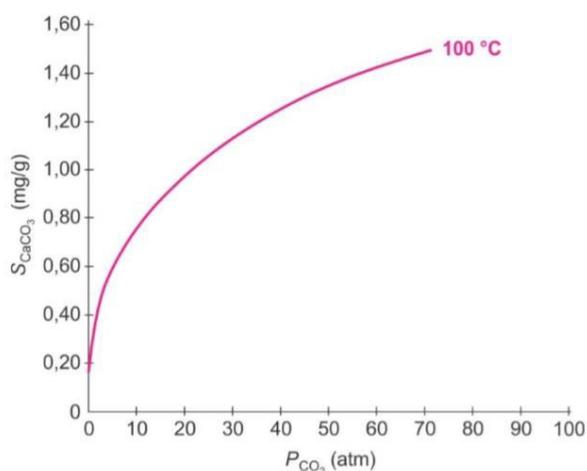
Na figura 14, pode-se observar o efeito na formação de  $\text{CaCO}_3$ . Pelo gráfico, pode ser observado que quanto maior o teor de  $\text{CO}_2$  na fase aquosa, maior será a solubilidade e, conseqüentemente, menor vai ser a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Já na Figura 15, pode ser visto que quanto maior a pressão de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa, menor será a precipitação, pois isto também aumenta a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  (COSMO, 2013).

Figura 14 - Solubilidade da calcita nas temperaturas de 50 e 100 °C em função da quantidade total de  $\text{CO}_2$  em solução.



Fonte: Cosmo, 2013 apud Duan e Li (2008).

Figura 15 - Solubilidade da calcita a 100 °C em função da pressão parcial de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Cosmo, 2013 apud Segnit, Holland e Biscardi (1962).

A espécie química que provavelmente mais afeta a precipitação do CaCO<sub>3</sub> é o CO<sub>2</sub>, assumindo significância até mesmo maior que Ca<sup>+2</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Esse fato tende a acontecer, pois o CO<sub>2</sub> em altas pressões permanece dissolvido na fase aquosa, com o início da exploração há a despressurização, o dióxido de carbono sai as fase aquosa e migra para o estado gasoso (LARSON; BUSWELL, 1943; JOHNSON, 1966; MOGHADASI et al., 2003, 2004), isto é conhecido como flash de CO<sub>2</sub> (SATMAN; UGUR; ONUR, 1999). O equilíbrio entre essas duas fases (aquosa e gasosa) do dióxido de carbono é comumente representado pela reação seguinte:



Observando a reação balanceada acima, observa-se que cada mol de CO<sub>2(aq)</sub> migra pra fase gasosa formando um mol desta, diante disso, quando o CO<sub>2(aq)</sub> deixa a fase aquosa, promove a precipitação de CaCO<sub>3(s)</sub>, visto que o sistema tende a ficar em equilíbrio, fato esse que segue o Princípio de LeChatelier.

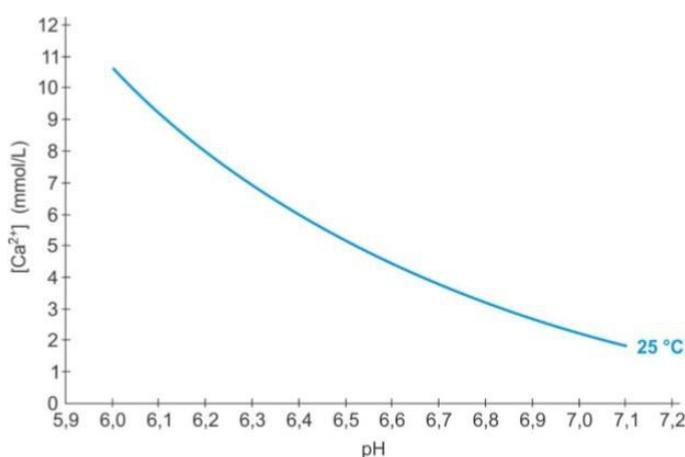
Todavia, com a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa mantida alta, há uma impossibilidade que mais  $\text{CO}_2$  passe a compor a fase gasosa, ou seja, o *flash* é inibido e, conseqüentemente o dióxido de carbono permanece dissolvido na fase aquosa, impedindo a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Resumindo, diminuição de dióxido de carbono aquoso é o que impulsiona a formação de incrustação de carbonato de cálcio (AUERBACH et al., 1983).

A migração do  $\text{CO}_2$  da fase aquosa para a gasosa, é essencial para que haja precipitação de carbonato de cálcio (LIPUS; DOBERSEK, 2007), então, fazer a verificação da concentração de  $\text{CO}_2$  na corrente de gás que o poço de petróleo está produzindo, pode ser um forte indicio operacional que se está ocorrendo precipitação de carbonato de cálcio. Duedall e Weyl (1967), constataram, por meio de experimentos, que a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  vem logo após a uma evolução do  $\text{CO}_2$  gasoso.

### Efeito do pH

Quanto maior for o pH na fase aquosa, maior será a precipitação de carbonato de cálcio. Pode-se observar na Figura 16 a seguir a relação do pH com a concentração de cálcio diluído na salmoura.

Figura 16 - Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 25 °C e 1 bar em função do pH da solução.



Fonte: cosmo, 2013 apud Coto et al. (2012).

O dióxido de carbono e o pH estão profundamente relacionado (MOGHADASI *et al.*, 2004) e, provocam efeito contrário em relação a precipitação do carbonato de cálcio. Existe algumas reações que dominam o equilíbrio carbonático, estas estão diretamente relacionadas ao H<sup>+</sup> e CO<sub>2</sub>. Quando ocorre a passagem de CO<sub>2</sub> aquoso para gasoso (*flash* de CO<sub>2</sub>) essa reação tende a desequilibrar e, como consequência tende a ter um aumento do pH (RAGHURAMAN *et al.*, 2007; COTO *et al.*, 2012) e a precipitação da calcita (LIPUS; DOBERSEK, 2007; KAN; TOMSON, 2012).

A reação 4 tem seu equilíbrio perturbado pelo *flash* de CO<sub>2</sub>, na qual o dióxido de carbono associa-se a água para formar ácido carbônico. Este ácido por sua vez se mantém em equilíbrio com H<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, representado na reação 5. Já na reação 6 percebe-se que o bicarbonato, por sua vez se mantém em equilíbrio com H<sup>+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (COSMO, 2013).

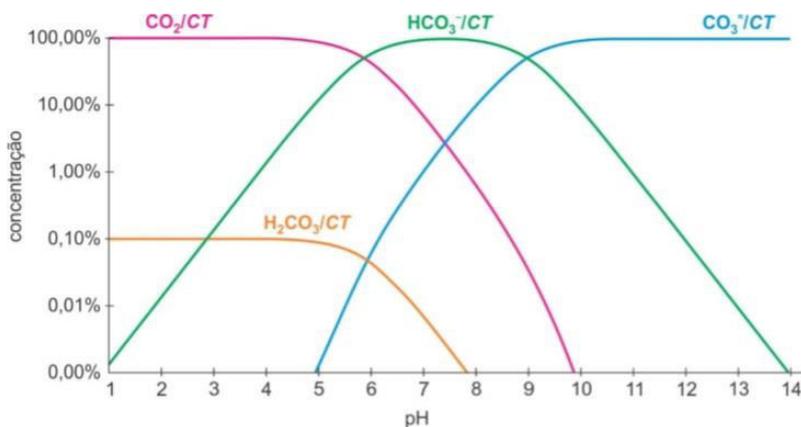


O asterisco na Equação 5 é explicado pela Reação 4, em que H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> indica o conteúdo de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e de CO<sub>2(aq)</sub> em equilíbrio numa solução na qual o solvente é H<sub>2</sub>O.

Quando há uma queda de pressão, e o dióxido de carbono aquoso sofre o *flash*, há consequente redução do teor de ácido carbônico na solução (COTO *et al.*, 2012), ou seja, o desequilíbrio força a dissociação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em CO<sub>2(aq)</sub> e H<sub>2</sub>O (reação 4). Com a queda da concentração do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o bicarbonato vai consumir H<sup>+</sup> dissolvido na solução (reação 5), e a consequente diminuição da concentração do H<sup>+</sup> implicará no aumento do pH. Para compensar a queda na concentração do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> associa-se ao H<sup>+</sup> dissolvido (reação 6), elevando novamente o pH.

A influência do pH nas concentrações de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  é ilustrada na figura 17 a seguir.

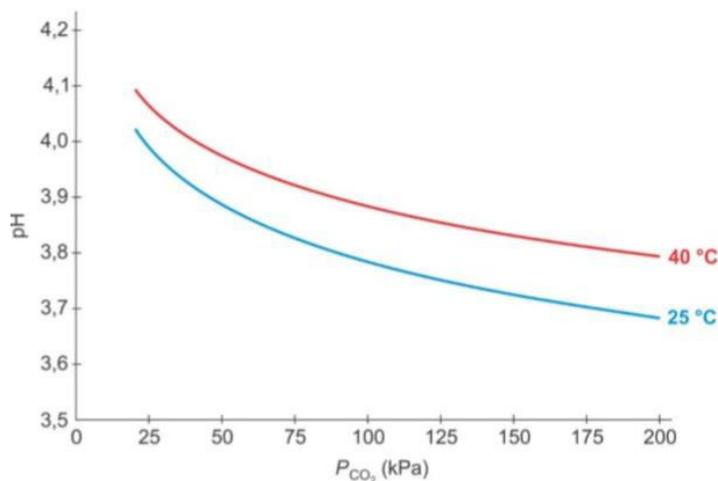
Figura 17 - Relação entre as concentrações de diferentes espécies de carbono inorgânico em função do pH (CT = Carbonato Total).



Fonte: Cosmo, 2013 apud Waly (2011).

A Figura 18 abaixo mostra a relação direta entre o pH da solução e a variação da pressão (pressão parcial de  $\text{CO}_2$ ), em que é possível verificar o aumento do pH à medida que a pressão diminui.

Figura 18 - Relação entre a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e o pH da solução a 25 e a 40 °C.



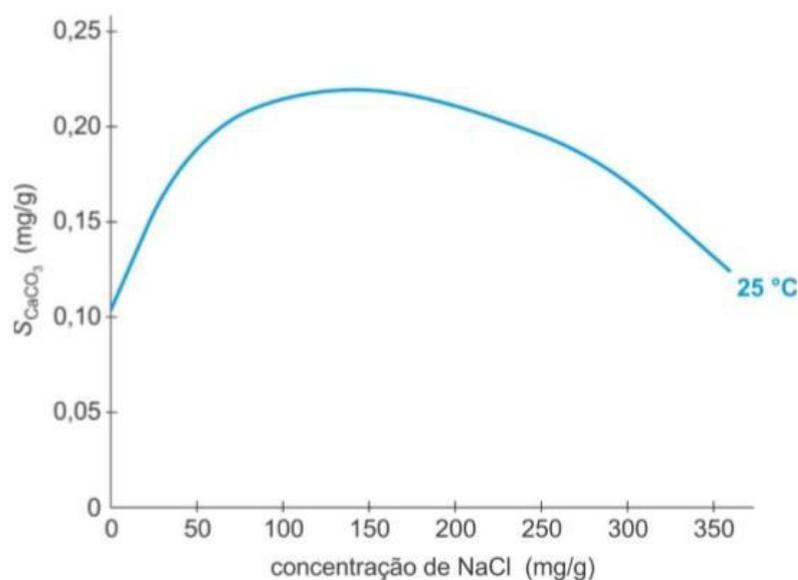
Fonte: Cosmo, 2013 apud Moghadasi et al. (2004).

Sabe-se que o pH no reservatório tem valores em torno de 4,0 e 5,5 (ODDO; TOMSON, 1989), e a medida que vai ocorrendo a extração, há a despressurização, o dióxido de carbono é liberado da fase aquosa, e o pH elevado. Já na superfície é mais comum valores de pH em torno de 6,5 a 8,0, embora já tenha registros de 5,5 e até 5,3 reportado por (MOGHADASI, 2003).

### Efeito da Força Iônica.

Quanto maior for a força iônica na fase aquosa, menor será a precipitação de carbonato de cálcio. Isso ocorre até um certo ponto, depois a tendência é se inverter. Na próxima Figura 19, podemos observar o comportamento da solubilidade do carbonato de cálcio em função da força iônica (representada pela concentração de NaCl), bem como o ponto limite onde ocorrer a inversão.

Figura 19 - Relação entre a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  e a salinidade da solução na forma de NaCl.



Fonte: Davies e Scott (2006).

A curvatura no gráfico da Figura 19 reflete a tendência por Langelier (1936) para o cálculo de Índice saturação (IS), conforme foi mostrado na Tabela 4.

A grande concentração de outros íons na solução, tende a formar complexo e pares de íons, deixando menos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , isso ocorre até um limite, mas especificamente 200mg/L determinou (MOGHADASI e colaboradores, 2004).

Com o grande aumento da força iônica, a solubilidade inverte e passa a diminuir, já que o efeito da salinidade torna-se dominante no pH, na solubilidade do  $\text{CO}_2$ , e nas constantes de equilíbrio. A solubilidade do dióxido de carbono diminui pela metade quando a concentração de uma solução NaCl em relação a água pura é de 300ppm (COSMO, 2013).

#### Efeito do $\text{Ca}^{2+}$ e da alcalinidade

Alcalinidade é uma medida da capacidade da água para neutralizar os ácidos e reflete sua assim chamada capacidade de tamponar (IRLANDA, 2001). A alcalinidade total de uma água é dada pelo somatório das diferentes formas de alcalinidade existentes, ou seja, é a concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, expressa em termos de carbonato de cálcio. Pode-se dizer que a alcalinidade mede a capacidade da água em neutralizar os ácidos (BRASIL, 2009).

Como já foi dito anteriormente, a supersaturação é o fator mais importante para a ocorrência de precipitação mineral (MERDHAH, 2007), e quanto maior for a concentração dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , mais saturada se encontra a solução e mais provável será a incrustação.

Smith e colaboradores (2004) apresentaram a caracterização de águas produzidas do mesmo campo no Texas com 10 anos de diferença (Tabela 7).

Tabela 7 - Caracterizações de águas produzidas do mesmo com 10 anos de diferença (em mg.L<sup>-1</sup>).

| Íons                          | 30/setembro/1992 | 30/setembro/2002 |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| Cl <sup>-</sup>               | 18.500           | 41.000           |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 317              | 2.957            |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | 450              | 289              |
| Na <sup>+</sup>               | 9.793            | 20.000           |
| Mg <sup>+2</sup>              | 243              | 941              |
| Ca <sup>+2</sup>              | 1.800            | 4.806            |
| pH                            | 6,5              | 6,1              |
| <b>IS</b>                     | <b>1,36</b>      | <b>2,38</b>      |

Fonte: Adaptada de Cosmo, 2013 apud Smith et al. (2004).

Uma variável muito importante para haver incrustação carbonática é o bicarbonato (KAN; TOMSON, 2012), e ela está muito ligada com alcalinidade. Pela tabela percebe-se como o *S*/ aumentou mais de 1 ponto em concomitância do aumento drástico do bicarbonato.

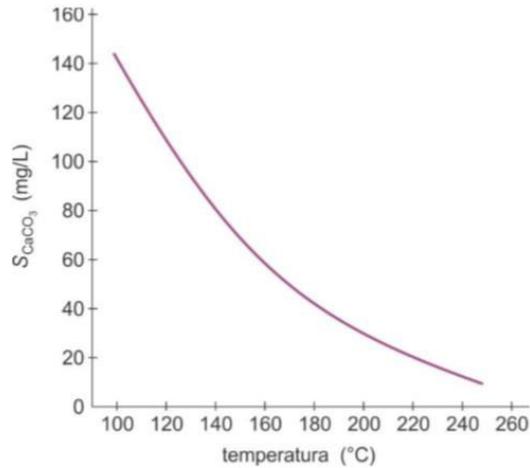
A alcalinidade é o parâmetro mais importante de controle do pH nas soluções aquosas, isso a torna um parâmetro significativo para analisar a precipitação carbonática (KAASA; SANDENGEN; ØSTVOLD, 2005), e isso é devido a capacidade que ele tem em abrandar o pH das salmouras (KAN; TOMSON, 2012).

#### Efeito da temperatura

Como já foi dito anteriormente, grande parte dos estudos encontrado na literatura demonstram que os sais tendem a diminuir a solubilidade com a diminuição da temperatura, ou seja, a tendência de incrustação aumenta com a diminuição da temperatura. Já com o carbonato de cálcio, devido apresentar um calor exotérmico de dissolução (LANGMUIR, 1997); ou uma entalpia negativa (RENARD et al., 2005), o seu comportamento em relação a temperatura é diferente, sendo contrário da maioria dos minerais (MOGHADASI et al., 2004).

Pode-se observar o comportamento de quanto maior a temperatura do sistema aquoso, maior a tendência de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  na curva da Figura 20 a seguir.

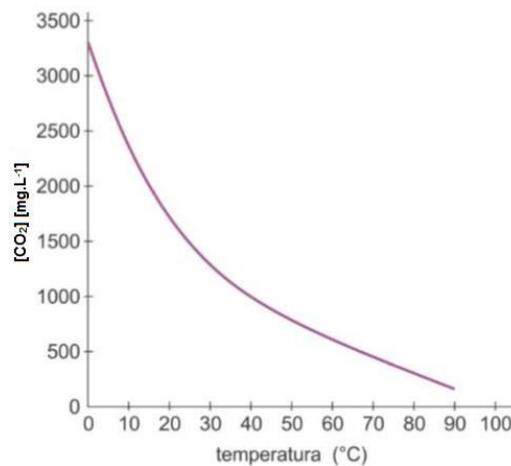
Figura 20 - Relação entre a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  e a temperatura.



Fonte: Pool, Raney e Shannon (1987).

Somando-se a isso a solubilidade do  $\text{CO}_2$ , tende a diminuir muito com o aumento da temperatura, o que acarreta em um aumento do pH e conseqüentemente, a precipitação do carbonato de cálcio, fato esse que pode ser observado na curva da Figura 21 a seguir.

Figura 21 - Relação entre a concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido na água e a temperatura.



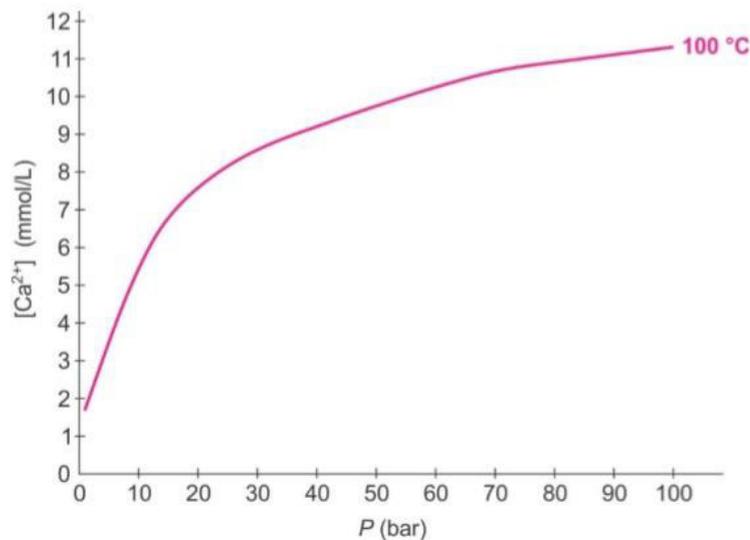
Fonte: Fu; McMahon; Blakley (1998).

## Efeito da pressão

Pela Figura 22 a seguir podemos perceber como a pressão age na precipitação de carbonato de cálcio. Pela curva do gráfico, constata-se que quanto maior a pressão, maior é a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$ .

A precipitação do carbonato de cálcio com a diminuição da pressão tende a ocorrer por dois motivos: um é a própria redução da solubilidade do mineral com a queda da pressão e, o segundo é em relação ao *flash* de  $\text{CO}_2$  (MOGHADASI et al., 2004; KAN; TOMSON, 2012). O efeito da pressão é muito importante em relação ao  $\text{CO}_2$  dissolvido.

Figura 22 - Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 100 °C em função da pressão do sistema.



Fonte: Coto *et al.* (2012).

Para dimensionar o efeito da pressão na incrustação de carbonato de cálcio, Smith e colaboradores (2004), fizeram medições do índice de incrustação ( $S_I$ ) em diferentes pontos de produção em um poço no Texas, resultando na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Medição do índice de saturação (IS) em diferentes pontos de uma planta de produção.

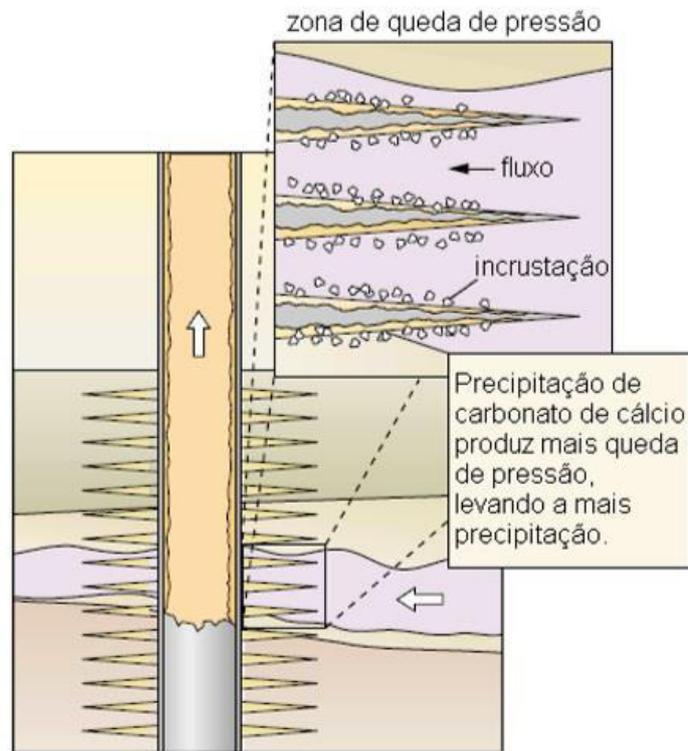
| <b>Localização</b>                             | <b>T<sub>c</sub>(°C)</b> | <b>P<sub>p</sub>(psig)</b> | <b>IS</b> |
|--|--------------------------|----------------------------|-----------|
| Poço produtor<br>(maior pressão)               | 43                       | 300                        | 1,38      |
| Poço produtor<br>(menor pressão)               | 43                       | 100                        | 1,84      |
| <i>Header</i> de produção                      | 43                       | 42                         | 2,20      |
| Linha de transferência<br>para estação de água | 43                       | 32                         | 2,31      |
| Entrada da estação de<br>água.                 | 43                       | 12                         | 2,71      |
| Tanque de coleta                               | 43                       | 1                          | 3,84      |

Fonte: Smith et al. (2004).

Ao analisar os dados do IS. Constata-se que ele tem um aumento do poço produtor ao tanque de coleta de praticamente 2,5 ponto, esse valor de 3,84 na escala *SI* de Langelier (1936), já coloca a região na zona de precipitação de carbonato de cálcio “extremamente severa”

Levando em consideração que na região próxima ao poço a perda de carga tende a ser maior do que na extensão do reservatório (BARROS, 2012), o flash de CO<sub>2</sub> pode ser induzido e, conseqüentemente, a precipitação de minerais carbonáticos tende a ser favorecida. Considerando que a menor quantidade de precipitado possível pode restringir o fluxo no mesmo, perdas aumentariam pela própria incrustação, o que induziria ainda mais o *flash* de CO<sub>2</sub> e a conseqüente precipitação de mais carbonato de cálcio. Isso pode ser observado na Figura 23 a seguir.

Figura 23 - Dano à formação causada por depósito de carbonato de cálcio.

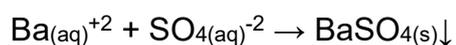


Fonte: Crabtree et al. (1999).

Embora o efeito da temperatura e pressão sejam inversos na precipitação do carbonato de cálcio, no sistema de produção de petróleo é esperado que o efeito da despressurização seja superior a da queda de temperatura dos fluídos (COSMO, 2003).

### 2.3.2. Sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ )

O sulfato de bário ocorre geralmente com a mistura de água incompatíveis, comumente a água do mar, rica em sulfato com a água de formação, que é composta por bário. Essa mistura acarreta na reação a seguir.



(reação 7)

Dentre as incrustações inorgânica na indústria do petróleo, o sulfato de bário é considerado a menos solúvel. Em água, ela é considerada 25 vezes menos solúvel que carbonato de cálcio e 1000 vezes menos solúvel que sulfato de cálcio. E diferente da maioria das outras incrustações, sua remoção química é bastante difícil. A exceção é quando sua incrustação vem junta com de outro mineral, como pode ocorrer junto ao carbonato de cálcio, já nesse caso a remoção do  $\text{CaCO}_3$  com ácido provoca enfraquecimento na matriz do  $\text{BaSO}_4$ , permitindo uma remoção mecânica posteriormente (AFFONSO, ANDRADE, 2017).

Efeito da temperatura: Com o aumento da temperatura a solubilidade tende a aumentar levemente.

Efeito da salinidade: A solubilidade tende a aumentar com a presença de outros sais.

Efeito da pressão: O aumento da pressão age no sulfato de bário melhorando a sua solubilidade.

Incrustação radioativa: É comum que se encontre o elemento químico rádio em baixas proporções na água de formação. Este pode vir a precipitar como sulfato de rádio e com o sulfato de bário, gerando incrustações radioativas. Estas incrustações (denominadas NORM ou LSA) quando acontece na superfície, como no separador de topo, pode causar danos à saúde. Quando isso ocorre, tratamento para retirar são indispensáveis, junto com equipamentos de segurança apropriado. (VIDAL, 2015)

### 2.3.3. Sulfato de Estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ )

Os íons de estrôncio, como os de bário, são encontrados em água de formação, isso faz com que a incrustação do estrôncio tenha o mesmo mecanismo que a do bário, formada a partir de águas incompatíveis rica em sulfato. Essa característica faz com que seja comum que a incrustação de sulfato de estrôncio venha associada com a de sulfato de bário. A seguir a sua reação de formação.



Diante disso, o sulfato de estrôncio vai apresentar características de solubilidade semelhantes ao do sulfato de bário, no entanto, possui uma solubilidade em água significativamente superior a do sulfato de bário.

Efeito da temperatura: a solubilidade do sulfato de estrôncio aumenta até um temperatura de 40°C, passou desta temperatura, tende a diminuir.

Efeito dos sais dissolvidos: como o sulfato de bário, a solubilidade aumenta com a presença de sais (AFFONSO, ANDRADE, 2017).

### 2.3.5. Sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>)

Nos campos de petróleo, o sulfato de cálcio se precipita na forma de gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) a temperaturas baixas, até por volta de 50°C e na forma de anidrido (CaSO<sub>4</sub>) a temperaturas acima disso. A reação de formação do sulfato de cálcio é



Efeito da temperatura: a solubilidade da gipsita aumenta até 38°C, depois tende a diminuir.

Efeito dos sais dissolvidos: excetuando-se os íons Ca<sup>+2</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, sais dissolvidos em uma concentração de até 15%, promovem o aumento da solubilidade da gipsita e do anidrido. Concentrações mais altas que 15%, inverte o efeito diminuindo a solubilidade.

Efeito da pressão: a queda da pressão tende a diminuir a solubilidade do CaSO<sub>4</sub>, causando sua conseqüente precipitação (AFFONSO, ANDRADE, 2017).

### 3. INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO

Com o propósito de prevenir ou mesmo abrandar a incrustações inorgânicas, substâncias orgânicas e inorgânicas vem sendo desenvolvidas pela indústria para essa finalidade. Essas substâncias são os inibidores de incrustação (*mineral scale inhibitors*) e atuam em concentrações na ordem de dezenas de  $\text{mg.L}^{-1}$ .

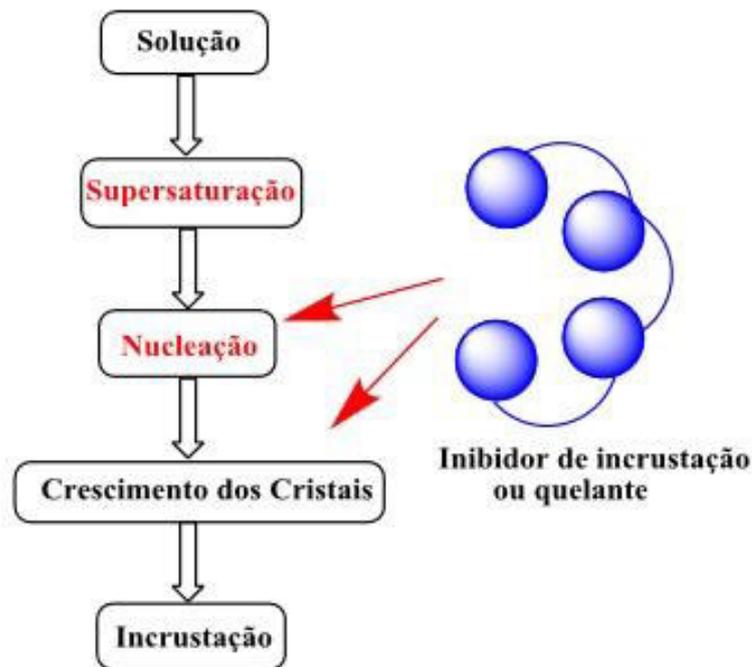
Os tratamentos com esses produtos químicos são muito caros, mas se comparado as perda de produção causada pela incrustação, é significativamente mais econômico o uso desses produtos. Inclusive, esses inibidores tem a vantagem da sua versatilidade, pois os mesmos são capazes de atuarem em águas com diferentes especificações (REIS *et al.*, 2011).

A aplicação de inibidores é uma tecnologia utilizada para minimizar a formação das incrustações em muitos processos industriais. Na produção de petróleo, por exemplo, estes produtos podem ser aplicados de diversas formas no decorrer do processo ou conforme a necessidade e conveniência da localidade em que se deseja evitar as incrustações (JORDAN, M.M. *et al.*, 2002).

#### 3.1. Mecanismo de atuação do Inibidor de incrustação

Pela visão da termodinâmica, em geral o inibidor trabalha com o sequestro de cátion ou inibindo o crescimento do cristal, no entanto também pode agir no processo de nucleação ou modificando a superfície do cristal (esquema na Figura 24). Para que uma substância orgânica seja considerada um bom inibidor de incrustação por quelação com cátions metálicos é essencial que seja hidrofílica, ou seja, tenha uma forte afinidade com água. Um inibidor de incrustação deve ter grupos que possam complexar com cátions, como grupos ácidos carboxílico, sulfônicos ou fosfônicos e grupos que tenham pares de elétrons livres (hidroxilas e aminas) (REIS *et al.*, 2011).

Figura 24 - Resumo simplificado para as etapas da formação da incrustação.



Fonte: Reis *et al.* (2011).

Os inibidores de massa molecular menor são mais eficientes na inibição de nucleação, por ter maior disposição de adsorção na estrutura do núcleo. Já os de massa maior, tem mais eficiência na interferência do crescimento do cristal devido a maior área recoberta dos cristais pela adsorção do inibidor, diminuindo assim o número de locais de crescimento (DUARTE, 2010).

A inibição durante a nucleação é resultado da adsorção endotérmica do inibidor sobre a superfície dos cristais em início de crescimento, dispersando seus núcleos embrionários. Provavelmente isso é resultado da interação com inibidor, ocasionando o aumento da energia livre do núcleo do cristal, isso acarreta uma instabilidade do mesmo, ocasionando em uma menor probabilidade de crescimento do cristal (ROSA, 2017).

Já a atuação da inibição no crescimento do cristal consiste na adsorção do inibidor sobre a superfície ativa do cristal precipitado em formação. A interação eletrostática, força de ligação e configuração dos cristais são essenciais nesse processo (ROSA, 2017). Nesse caso, o inibidor não vai atuar na nucleação e nem no

crescimento do cristal, seu mecanismo baseia-se em criar “imperfeição” no cristal, diante disso, incapazes de criar incrustações severas.

### 3.2. Principais Inibidores de incrustação

As principais classes de inibidores incluem: Polifosfatos inorgânicos, fosfatos de ésteres orgânicos, fosfonatos orgânico e polímeros orgânicos. Na Tabela 9 a seguir podemos observar algumas características deles.

Tabela 9 - Inibidores de incrustação e suas características gerais.

| Tipo                          | Estabilidade Hidrolítica | Estabilidade Térmica | Detecção  |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------|
| Polifosfatos Inorgânicos      | Baixa                    | Baixa                | Boa       |
| Fosfatos de Ésteres Orgânicos | Boa                      | Média                | Boa       |
| Fosfonatos Orgânico           | Excelente                | Boa                  | Muito Boa |
| Polímeros Orgânicos           | Excelente                | Excelente            | Difícil   |

Fonte: Duarte (2010).

Os ésteres tem uma relação custo-benefício boa, porém não são recomendados para temperaturas acima de 175°F(79°C), pois acima disso podem hidrolisar em pouco tempo. Os fosfonatos tem uma boa eficiência até 300°F (149°C), já os polímeros até 400°F (204°C). Um fator relevante que se deve considerar é em altas temperaturas, quanto tempo o inibidor deve agir. Inibidores menos instáveis, os mais baratos devem ser evitados para tratamentos de longa duração, como de squeeze, no qual deve agir na formação durante meses (DUARTE, 2010).

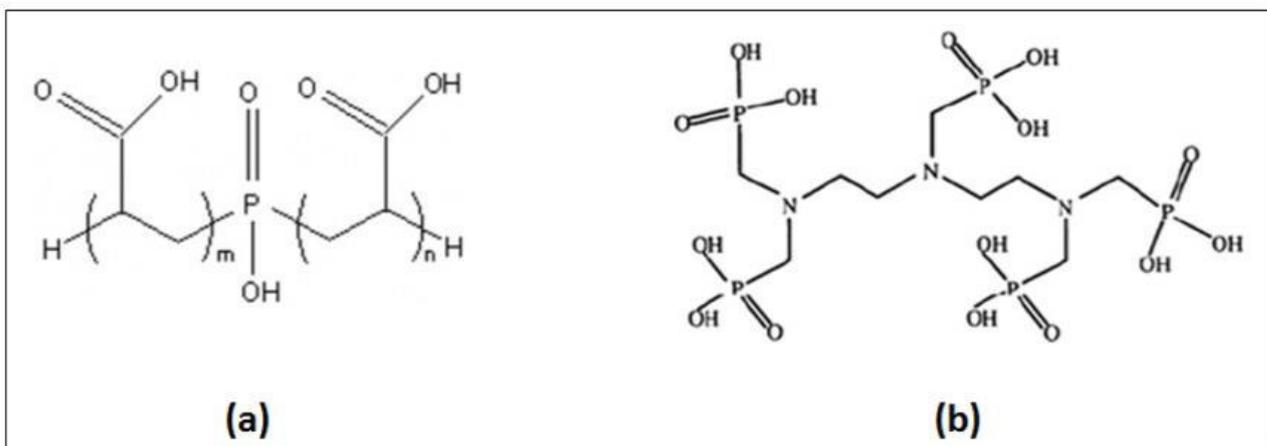
Os polifosfanatos inorgânicos são sólidos não cristalinos, por ele se apresentar no estado sólido dificulta seu manuseio, eles também são suscetíveis a degradação.

Podem se decompor rapidamente por hidrólise em ambientes de pH baixo ou altas temperaturas (DUARTE, 2010).

Chen *et al.*, 2004 afirma que o ácido fosfinopolicarboxílico (PPCA) e o ácido dietilenotriaminopentametilenofosônico (DETPMP) são os dois inibidores de incrustação comercial mais usado na indústria de petróleo e gás. O fosfinopolicarboxílico (PPCA) é considerado um inibidor de nucleação, já que o mesmo é incapaz de atuar no crescimento do cristal, devido a sua incorporação na rede cristalina. De acordo com Binmerdhah (2012), O PPCA é um polímero formado por dois segmentos de poli (ácido acrílico) ligado por um grupo de fósforo (Figura 25a)

Diferente do PPCA, o DETPMP (Figura 25b) tem a função de retardar o crescimento do cristal, não sendo eficaz em prevenir/retardar a nucleação inicial. Uma vez que a nucleação tenha começado, seu mecanismo de atuação interrompe o crescimento adicional do cristal, adsorvendo os locais de crescimento ativos na escala do cristal (CHEN *et al.* 2004).

Figura 25 - Estrutura química de inibidores comerciais: (a) PPCA; (b) DETPMP.



Fonte: Binmerdhah (2012).

### 3.3. Inibidores “Verdes”

Como já foi demonstrado, os inibidores comerciais são formados essencialmente por fósforo, enxofre e nitrogênio, pois estas substâncias são muito eficientes contra incrustação. No entanto, o uso desses compostos afetam o meio ambiente de uma forma negativa, pois podem gerar modificações biológicas nos seres vivos e, conseqüentemente, um desequilíbrio ambiental (MARTINOD *et al.*, 2009). Um dos problemas ambientais que o fósforo pode causar, é que aliado com metais pesados provoca o fenômeno de eutrofização, que é muito prejudicial ao meio ambiente.

Leis ambientais internacionais vem colocando diretrizes na indústria do petróleo para restringir o uso e descarte de produtos químicos potencialmente tóxico no mar. Diante disso, faz necessário a substituição dos inibidores convencionais urgentemente (Macedo, 2016). Diante disso a indústria vem investindo e desenvolvendo inibidores ecologicamente corretos, biodegradáveis e de baixa toxicidade, conhecidos como inibidores “verdes”, para substituir os convencionais, os quais causam danos ambientais.

A utilização de inibidores de incrustação considerados ecologicamente corretos não causam prejuízo ao meio ambiente e demonstram alta solubilidade, esta característica permite que sejam aplicados em ambientes salinos supersaturados. Somado a isto, inibidores de incrustação de polímeros orgânicos são relativamente baratos, pois são provenientes de precursores baratos e bastante acessíveis, os quais seguem rotas sintéticas diretas e econômicas (TOMSON *et al.*, 2003) (SORBIE *et al.*, 2004).

Raja *et al.*, 2013 estudaram compostos orgânicos de origem naturais, que são aplicáveis como inibidores de incrustações. Entre as vantagens observadas por eles estão: fácil acessibilidade, não toxicidade e biodegradabilidade. Polímeros naturais como a celulose, o amido e a quitosana podem ser usados com essa finalidade por meio de modificações químicas que os transformam em hidrogeis, floculantes e agentes encapsulados de liberação lenta.

Há variados relatos na literatura do uso de biopolímeros como inibidores de incrustação, como a carboximetil-inulina (CMI), poliaspartato (PAs), poli (ácido maleico) (PAM), derivados de quitosana, dentre outros (MARTINOD *et al.*, 2009).

Xantana é uma molécula de polissacarídeo obtido das bactérias denominadas de *Xanthomonas campestris*. Essa bactéria é muito usada em produtos farmacêuticos e alimentos. E vem sendo estudada também como inibidora de incrustação de  $\text{CaCO}_3$ , diante dos bons resultados como inibidor, foi proposto que os grupos de carboxila presentes em moléculas de xantana dispersam as partículas de  $\text{CaCO}_3$ , o que os impede de formar um agregado, originando a incrustação (YANG *et al.*, 2011).

Dalas *et al.*, 2006 estudaram a eficiência do peptídeo Mdm2 rico em cisteína como inibidor de crescimento de cristal de calcita. Os resultados demonstraram que o peptídeo Mdm2 é capaz de atuar inibindo formação de incrustação. O peptídeo Mdm2 possui habilidade de ser adsorvido bloqueando o crescimento de sítios ativos na superfície do cristal de calcita. Substancialmente, os fragmentos de Mdm2 interagem com os íons  $\text{Ca}^{+2}$  na superfície do cristal de calcita.

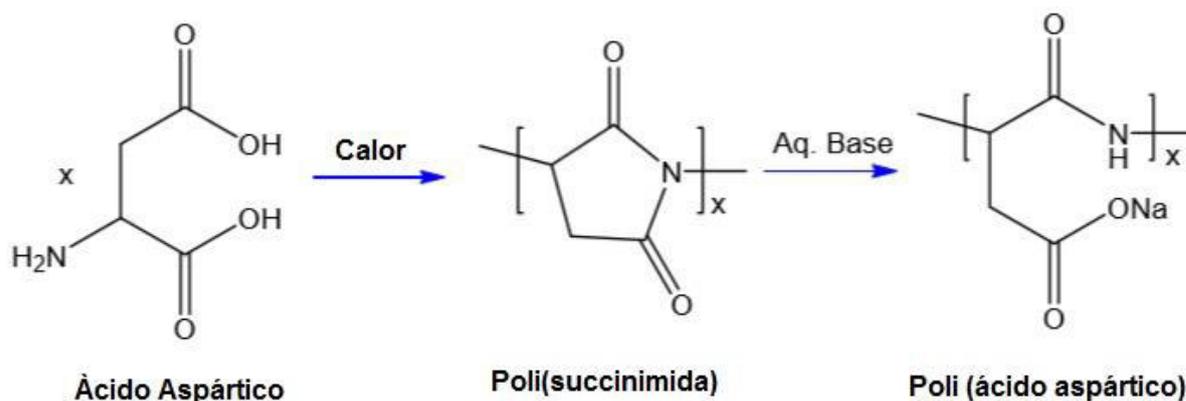
Pesquisas foram elaboradas testando o desempenho do ácido fólico como inibidor de incrustação e relataram que foi obtido uma inibição de incrustação de 100%. Os testes foram feitos por meio de garrafa estática, usando uma concentração de ácido de  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  em uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e  $160\text{-}200 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração de inibidor em temperaturas mais elevadas de  $70 - 110^\circ\text{C}$ , usando salmoura ricas em  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Diante disso, foi concluído que o ácido fólico pode ser considerado um potencial inibidor verde usado nos reservatórios de petróleo (KUMAR *et al.*, 2018).

O poli (ácido aspártico) (PASP) é um polímero considerado um inibidor de incrustação biodegradável sem átomo de fósforo e apresenta excelente desempenho em incrustações de sulfato e carbonatos. O mecanismo para a reação de polimerização do PASP é mostrado na Figura 26.

Liu *et al.*, 2012 realizaram teste utilizando o PASP como inibidor, o sítio ativo de deposição diminui a taxa de crescimento dos cristais de  $\text{CaCO}_3$ . O trabalho foi realizado para mostrar o efeito de PASP sobre a eficiência da inibição de incrustação

a 80°C sob condições de teste estático em água mineral contendo íons  $\text{Ca}^{+2}$  em concentração  $253 \text{ mg.L}^{-1}$ , e eles encontraram a eficiência  $\approx 80\%$ , o que confirma uma boa performance do PASP.

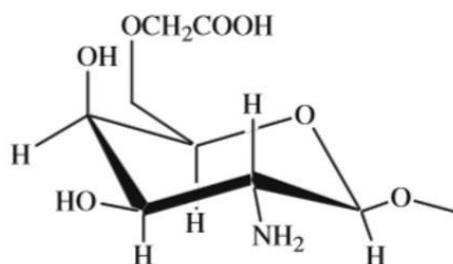
Figura 26 - Via sintética típica de poli (ácido aspártico) (PASP) a partir de ácido aspártico



Fonte: Liu *et al.*, (2012).

Outro inibidor considerado “verde”, é a carboximetilquitosana (CMQ), a qual é um polieletrólito derivado da quitosana. A CMQ apresenta atividades bioquímicas, biodegradabilidade, além de apresentar baixa toxicidade (DE ABREU e CAPAMPANA FILHO, 2009). Abaixo, na Figura 27, sua estrutura química. Este vem demonstrando ser um potencial inibidor de incrustações causadas por carbonato de cálcio.

Figura 27 - Estrutura da carboximetilquitosana (CMQ).



**O-Carboximetil Quitosana**

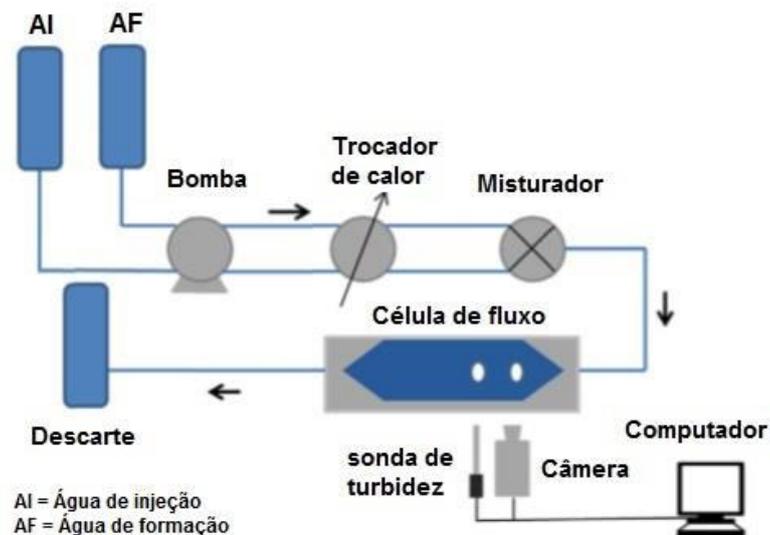
Fonte: modificada de Jayakumar *et al.* (2010).

## 4. ESTUDO DE CASOS

### 4.1. Caso 1 – Eficiência do inibidor PPCA

Bukuaghangin *et al.* (2016) avaliaram o efeito do PPCA como inibidor de sulfato de bário em superfícies de aço inoxidável. Para isso foi projetado uma célula de fluxo contínuo em um sistema fechado (Figura 28), para operar sob pressão atmosférica, podendo ser ajustado para manter as condições experimentais (por exemplo, razão de saturação, concentração de inibidor).

Figura 28 - Set-up do esquema experimental.



Fonte: modificada de Bukuaghangin *et al.* (2016).

O esquema com câmera e sonda de turbidez permitiu que a incrustação na área de superfície e a precipitação em massa fossem avaliadas simultaneamente. A câmera avalia a deposição na superfície de sulfato de bário, as imagens foram processadas para avaliar o número de partículas, tamanho e área superficial. A sonda é capaz de avaliar a deposição em massa em tempo real (BUKUAGHANGIN *et al.*, 2016).

As condições de supersaturação para que ocorra a incrustação por sulfato de bário foram adquiridas pela união de águas incompatíveis: água de injeção (rica em  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e água de formação (rica em cátion  $\text{Ba}^{2+}$ ). A composição dessas salmouras é apresentada nas Tabelas 10 e 11. A mistura foi feita na proporção 50:50 a uma temperatura de 50°C.

Tabela 10 - composição da água de injeção e formação (caso 1).

|                               | <b>Água de injeção</b> | <b>Água de formação</b> |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------|
| íon                           | mg L <sup>-1</sup>     | mg L <sup>-1</sup>      |
| Na <sup>+</sup>               | 10866                  | 31747                   |
| Ca <sup>2+</sup>              | 428                    | 2000                    |
| Mg <sup>2+</sup>              | 1368                   | 739                     |
| K <sup>+</sup>                | 460                    | 654                     |
| Ba <sup>2+</sup>              | 0                      | Tabela 11               |
| Sr <sup>2+</sup>              | 0                      | 771                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Tabela 11              | 0                       |

Fonte: Bukuaghangin *et al.* (2016).

Tabela 11 - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ba<sup>2+</sup> na água de injeção e formação (caso 1)

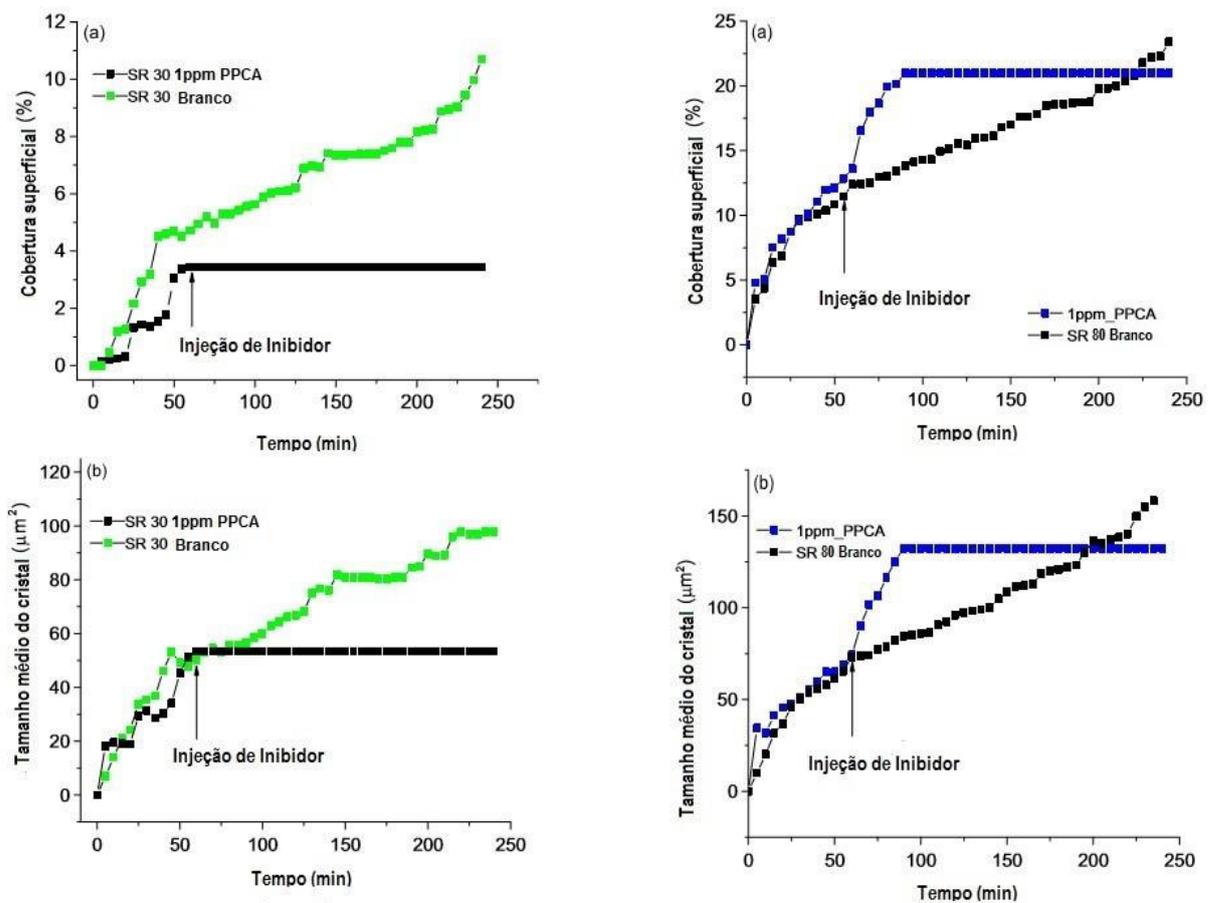
|           | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | <b>Ba<sup>2+</sup></b> |
|-----------|------------------------------------|------------------------|
| <b>SR</b> | mg L <sup>-1</sup>                 | mg L <sup>-1</sup>     |
| <b>30</b> | 500                                | 65                     |
| <b>80</b> | 800                                | 110                    |

Fonte: Bukuaghangin *et al.* (2016).

Foi injetado continuamente PPCA na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> em salmouras com razão de saturação baixa (SR=30) e alta (SR=80). Constatou-se que em baixa razão de saturação o crescimento superficial e o tamanho do cristal cessaram imediatamente. PPCA é conhecido por ter boas propriedades de adsorção em minerais, logo essa inibição instantânea pode ser atribuída a molécula do inibidor sendo adsorvida e bloqueando os sítios ativos do cristal (BUKUAGHANGIN *et al.*, 2016).

Quando o PPCA foi injetado na razão de saturação mais alta, o crescimento da superfície ainda perdurou por cerca de 60 minutos antes de atingir o patamar e cessar. Isso leva a sugerir que, o processo de adsorção da molécula do inibidor em locais de crescimento ativos e a incorporação de ions à rede cristalina ocorrem simultaneamente, ocasionando uma competição e logo atrasando o tempo em que as moléculas do PPCA sejam adsorvidas e bloquei os locais de crescimento ativo. Diante disso, pode-se concluir que a inibição da incrustação promovida pelo PPCA ocorreu apenas por nucleação heterogênea e subsequente crescimento e, foi fortemente afetada pela razão de saturação (BUKUAGHANGIN *et al.*,2016).

Figura 29 - Efeito de 1 mg L<sup>-1</sup> PPCA em SR=30 e SR=50 em 50 °C no (a) área superficial e (b) tamanho do cristal.



Fonte: Bukuaghangin *et al.* (2016).

#### 4.2. Caso 2 – Comparação de eficiência entre 4 inibidores comerciais.

Sousa e Bertran (2014) fizeram estudos para avaliarem a eficiência de quatro inibidores comerciais no crescimento do cristal de  $\text{CaCO}_3$ . Para isso foi usado novo procedimento para avaliação do inibidor de incrustação de carbonato de cálcio, baseado na medição contínua da distribuição do tamanho das partículas pela técnica de difração a laser e registro simultâneo do pH. A partir dos dados obtidos durante o monitoramento em tempo real da nucleação homogênea e do crescimento das partículas de  $\text{CaCO}_3$ .

Foram usados nos ensaios água de formação sintética com concentrações encontrada em alguns poços no Brasil e solução precipitante de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,038 M).

Tabela 12 - composição da salmoura sintética (caso 2).

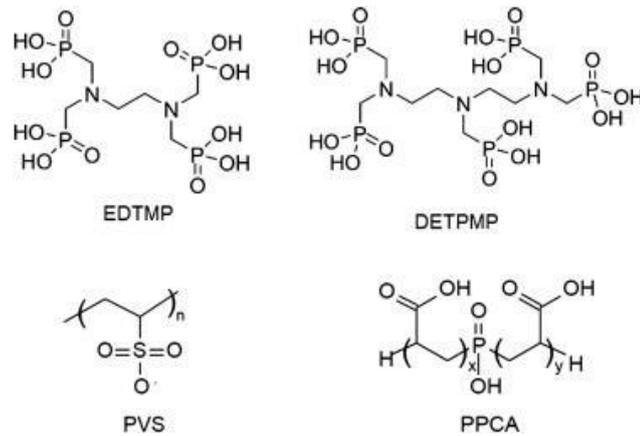
| Ion              | Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | Concentração (mol L <sup>-1</sup> ) |
|------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Na <sup>+</sup>  | 52,552                             | 2,286                               |
| K <sup>+</sup>   | 1794                               | 0,046                               |
| Mg <sup>+2</sup> | 2361                               | 0,097                               |
| Ca <sup>+2</sup> | 14,194                             | 0,354                               |
| Sr <sup>+2</sup> | 2246                               | 0,026                               |
| Ba <sup>+2</sup> | 138                                | 0,001                               |
| Cl <sup>-</sup>  | 116,556                            | 3,288                               |

Fonte: Sousa e Bertran (2014).

Para inibição foram usados 5 ppm de cada inibidor separadamente (PVS, PPCA, DETPMP e EDTMP), conduzidos a 25°C, estes foram divididos em duas categorias apresentados na Figura 30, inibidores de fosfonato (ácido etilenodiamina tetrametileno fosfônico, EDTMP; ácido dietilenotriamina pentametileno fosfônico, DETPMP) e inibidores poliméricos (ácido fosfino policarboxílico, PPCA ; sulfonato de polivinila, PVS). As eficiências de inibição seguiram a seguinte ordem: EDTMP < DETPMP < PVS  $\cong$  PPCA. No estudo além da eficiência dos inibidores foi capaz de detectar o mecanismo de inibição destes compostos. Os fosfonatos foram capazes de inibir crescimento cristal, logo foram classificados como inibidores de crescimento, já

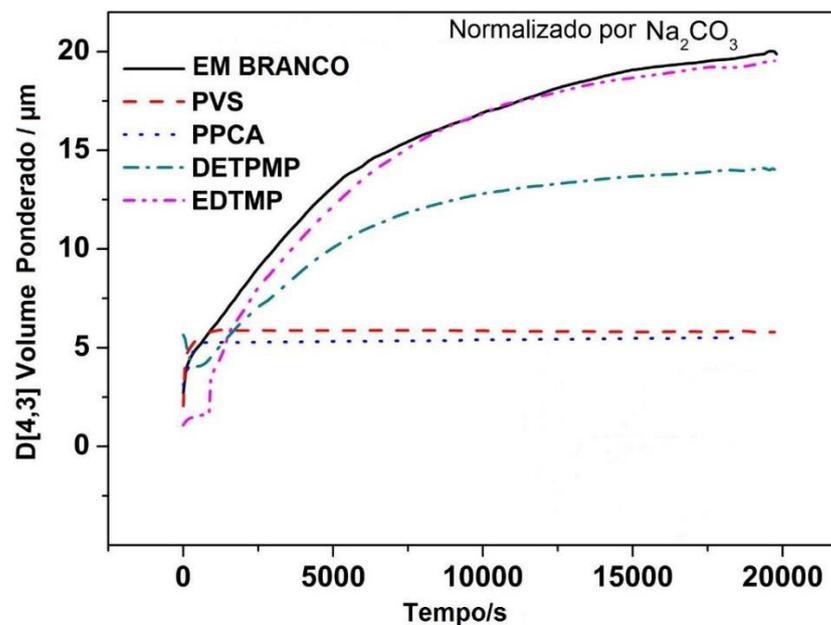
os inibidores poliméricos foram classificados como inibidores de nucleação e crescimento, pois foi capaz de atuar em ambos os mecanismos, impedindo e/ou reduzindo processo de nucleação e minimizando o crescimento dos cristais de  $\text{CaCO}_3$ .

Figura 30 - estrutura o EDTMP, DETPMP, PVS e PPCA



Fonte: Sousa e Bertran (2014).

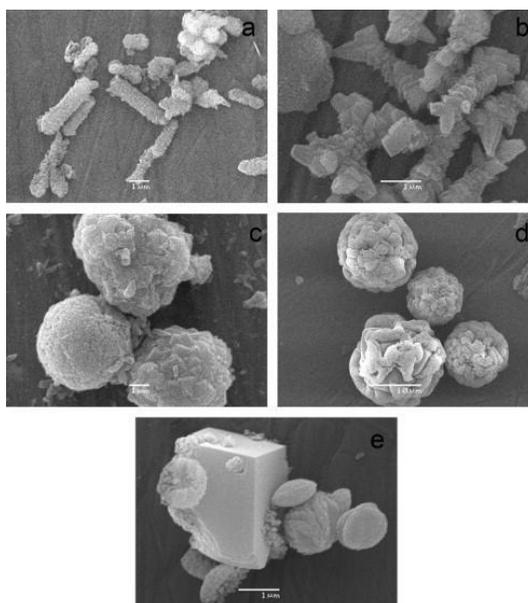
Figura 31 - Variação da média ponderada do volume da partícula,  $D[4,3]$  em função do tempo, após a adição lenta da solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de salmoura não inibida e na presença de inibidores ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ).



Fonte: modificada de Sousa e Bertran (2014).

Quando é analisado a ação dos inibidores de crescimento (EDTMP e DETPMP), observa-se que o carbonato de cálcio tende a se cristalizar na forma de alongadas que consistem em pilhas de calcita distorcida (Figura 32 - micrografia a,b). Já no caso de inibidores predominantes de nucleação (PVS e PPCA), predomina estrutura esféricas, agregados semelhantes a rosetas (Figura 32 – micrografias c, d). Sem nenhum inibidor (Figura 32 – micrografia e), observam-se os polimorfos vaterita e calcita (SOUSA E BERTRAN, 2014).

Figura 32 -Imagens do carbonato de cálcio cristalizado em massa pela adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na presença de inibidor de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ : (a) EDTMP; (b) DETPMP; (c) PPCA; (d) PVS e na (e) ausência de inibidor



Fonte: Sousa e Bertran (2014).

#### 4.3. Caso 3 – Inibidores de incrustação de Carbonato de cálcio: Efeitos de produtos químicos de Recuperação Avançada (RAO).

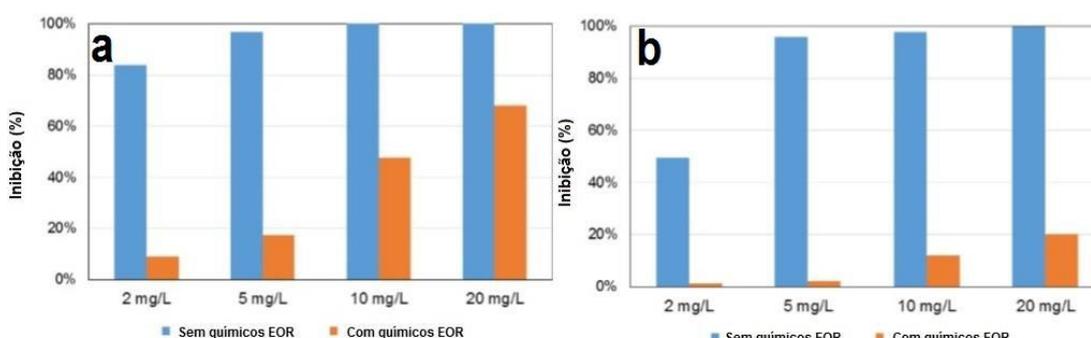
Wang *at al.* (2018) investigaram os impactos que produtos químicos usados na recuperação avançada de óleo (RAO), surfactante e polímeros, podem acarretar na formação e inibição de incrustações inorgânicas. Para isso foram usadas águas

incompatíveis sinteticamente produzidas e o método da garrafa estática para a avaliação. As águas simulando água de injeção e de formação foram mituradas em volumes iguais adquirindo a seguinte concentração iônica: 19047 mg L<sup>-1</sup> de sódio, 703 mg L<sup>-1</sup> de potássio, 3942 mg L<sup>-1</sup> de cálcio, 1286 mg L<sup>-1</sup> de magnésio, 62 mg L<sup>-1</sup> de estrôncio, 500 mg L<sup>-1</sup> de bicarbonato, 1847 mg L<sup>-1</sup> de sulfato e 39119 mg L<sup>-1</sup> cloreto. Já os produtos químicos EOR usados foram 200 mg L<sup>-1</sup> para polímeros e 150 mg L<sup>-1</sup> para surfactantes. Os teste foram mantidos a 71°C.

Para calcular o desempenho do inibidor, foi usada a medida da alcalinidade da solução. A escolha de usar a alcalinidade e não o cálcio, é porque salmouras de reservatório de carbonato, geralmente têm uma alta proporção de cálcio para bicarbonato, e a mudança na alcalinidade devido à precipitação de CaCO<sub>3</sub> é mais fácil de medir com precisão do que a mudança no cálcio dissolvido. Para inibição foram usados os inibidores ácido dietilenotriamina pentametileno fosfônico (DETMP) e ácido Aminotrismetilfosfônico (ATMP). Os precipitados são caracterizados com microscópio eletrônico de varredura e técnicas de difração de raios-X (Wang *et al.*, 2018).

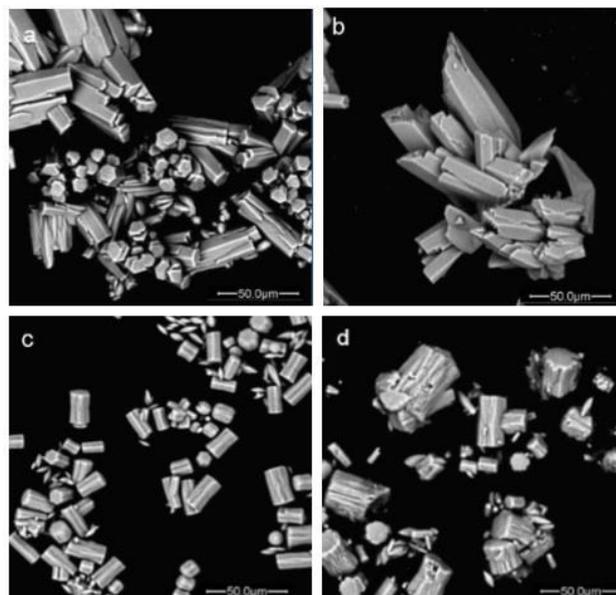
Os resultados dos testes de garrafa são demonstrados na Figura 33 a seguir, constaou-se que para o inibidor ATMP foi > 80% a 2 mg L<sup>-1</sup> e 100% a 10 mg L<sup>-1</sup> e 20 mg L<sup>-1</sup> sem a mistura de SP. Quando a mistura de SP foi adicionada, sua inibição (%) foi reduzida para <10% a 2 mg L<sup>-1</sup> e <70% a 20 mg L<sup>-1</sup> (Figura 33a). Já com o uso do DETMP também foi constatado um comportamento semelhante, sua inibição foi próxima a 50% a 2 mg L<sup>-1</sup> e > 95% a 5 mg L<sup>-1</sup> em salmouras livres da mistura SP. Na presença da mistura de SP, a inibição (%) é desprezível a 2 mg L<sup>-1</sup> e 5 mg L<sup>-1</sup>, e 20% a 20 mg L<sup>-1</sup> (Figura 31b) (Wang *et al.*, 2018).

Figura 33 - Resultados do teste de garrafa estática com inibidor de incrustação (a) ATMP e (b) DETMP



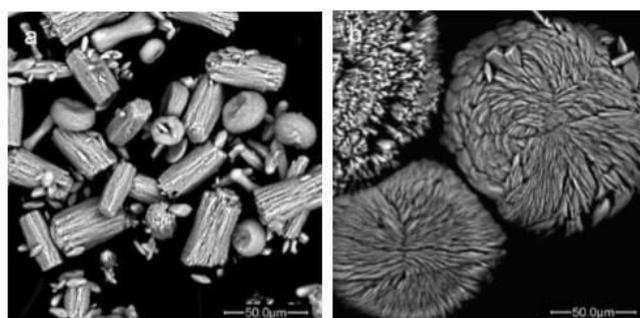
Fonte: Modificada de Wang *et al.* (2018).

Figura 34 - Cristais de  $\text{CaCO}_3$  formados na ausência de inibidores de incrustação. a) sem aditivos; b) com polímero EOR apenas; c) com surfactante RAO apenas; d) com mistura SP



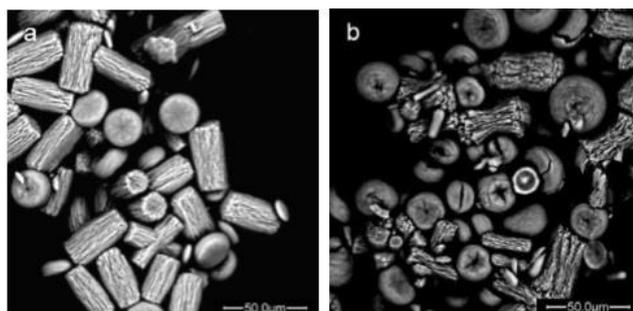
Fonte: Wang *et al.* (2018).

Figura 35 - Cristais de  $\text{CaCO}_3$  formados na presença de inibidor de incrustação à base de trifosfonato (a) de 2 a 10  $\text{mg L}^{-1}$  e (b) 20  $\text{mg L}^{-1}$ .



Fonte: Wang *et al.* (2018).

Figura 36 - Cristais de  $\text{CaCO}_3$  formados na presença de inibidor da escala de penta-fosfonato (a) de 2 a 10  $\text{mg L}^{-1}$  e (b) 20  $\text{mg L}^{-1}$ .



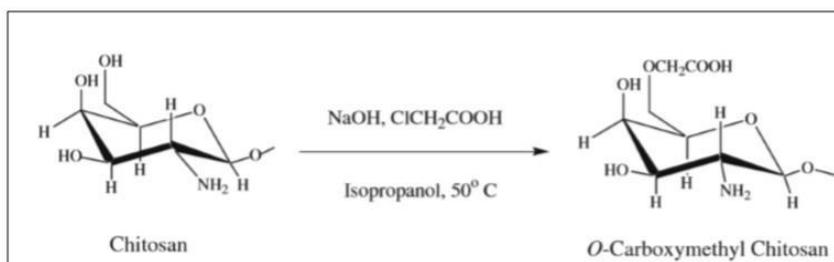
Fonte: Wang *et al.* (2018).

Os resultados indicaram que a presença de produtos químicos RAO tem influência significativa no desempenho do inibidor, diminuindo a eficiência deles cerca de 10 vezes. Os produtos RAO atuam principalmente modificando a morfologia dos cristais formados (Wang *et al.*, 2018).

#### 4.4. Caso 4 – Carboximetilquitosana (CMQ), um inibidor inorgânico “verde”.

Macêdo (2016) fez estudos sobre a eficiência da carboximetilquitosana (CMQ). A CMQ pode ser sintetizada por meio de uma reação de condensação entre a quitosana e ácido monocloroacético. (JAYAKUMAR *et al.*, 2010). O esquema da síntese de CQM pode ser visto na Figura 37 a seguir:

Figura 37 - síntese da carboximetilquitosana.



Fonte: Jayakumar *et.* (2010).

É de conhecimento que algumas características estruturais dos inibidores, como grau de acetilação, grau de substituição e massa molar são capazes de influenciar diretamente nas características físico-química, como a solubilidade e nas atividades fisiológicas (MUZZARELLI *et al.*, 1994; MOURYA e INAMAR, 2008).

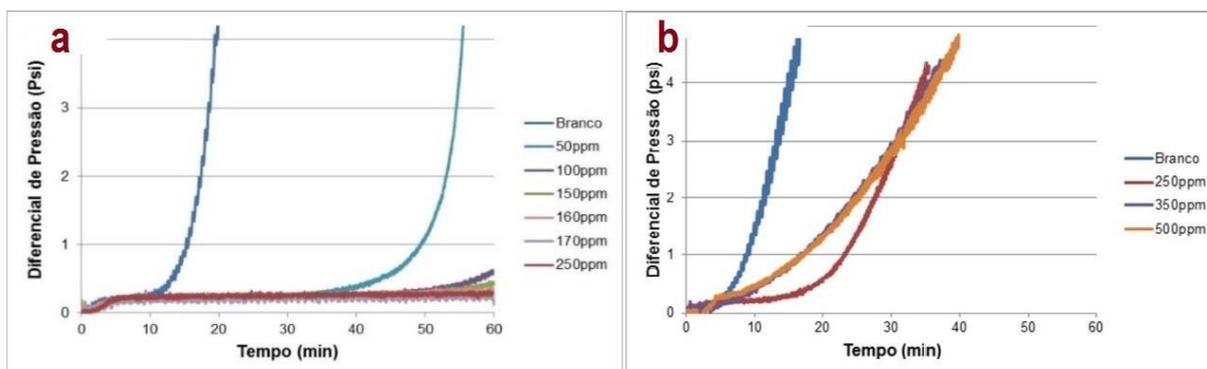
A quitosana apresenta solubilidade em pH menor que 6,5, mas não pode ser aplicada em situações que provoquem variações significativa de pH, pois a mesma sofrerá uma modificação conformacional e perderá o efeito para que foi destinada. Por isso, faz necessário a modificação química por meio da carboximetilação, tornando a quitosana solúvel em água em uma grande faixa de pH. As condições reacionais e a carboximetilação são fundamentais para a solubilidade da CMQ (MACEDO, 2016).

A CMQ possui também propriedades adsortiva e quelantes, estas propriedades são favorecidas por algumas características como: alta hidrofiliçidade, por possuir vários grupos hidroxilas; quantidade significantes de aminos primárias, as quais tem a capacidade de elevar a atividade dos sítios ativos e uma cadeia flexível, isto permite adotar uma configuração apropriada para a complexação de íons metálicos (MOURYA e INAMDAR, 2008).

Foram preparadas 2 salmoras, uma catiônica rica em  $\text{Ca}^{+2}$ , simulando as concentrações iônicas de poços encontrados no Nordeste do Brasil e uma salmora aniônica, rica em  $\text{HCO}^{-3}$ , simulando as condições iônica da água de injeção. Outra salmora foi preparada, no entanto na salmora catiônica foi usado  $\text{Ba}^{+}$  e o ânionica o  $\text{SO}_4^{-2}$ , para ensaio de incrustações do sulfato de bário.

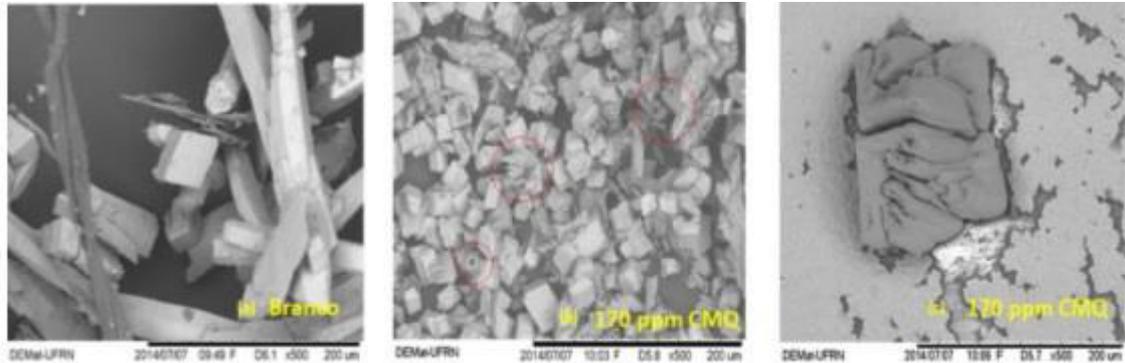
Na Figura 38(a) é mostrado o resultado obtido com os ensaios realizado com a salmora de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{BaSO}_4$ , com carbonato de cálcio, percebe-se que a solução em branco precipita com cerca de 15 minutos, com o diferencial de pressão ultrapassando 1 psi. Já com a CMQ na concentração de  $50 \text{ mgL}^{-1}$ , o tempo de precipitação é deslocado pra cerca de 50 minutos, demonstrando a eficiência da inibição de incrustação carbonática da CMQ. Quando a concentração do inibidor é elevada ainda mais, ele demonstra mais eficiente, demonstrando um valor de concentração efetiva a partir de  $170 \text{ mgL}^{-1}$ . Já na Figura 38(b), os ensaios com sulfato de bário demonstraram incompatibilidade com a CMQ para inibir esse tipo de incrustação, já que em poucos minutos há um diferencial de pressão muito acentuado em todas as concentrações do polímero (MACÊDO, 2016).

Figura 38 - Eficiência de inibição dinâmica de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , à 1000 psi e  $70^\circ\text{C}$  (a) e Eficiência de inibição dinâmica de precipitação de  $\text{BaSO}_4$ , à 1000 psi e  $70^\circ\text{C}$  (b).



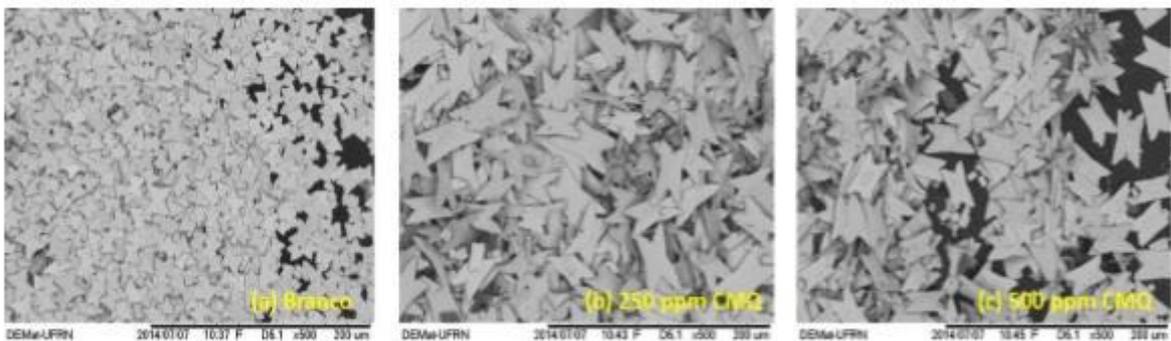
Fonte: modificada de Macêdo (2016).

Figura 39 - Imagens de MEV obtidas após ensaio de compatibilidade entre as salmouras auto precipitantes para formação de  $\text{CaCO}_3$ , à 70 °C. (a) Carbonato de cálcio na ausência de CMQ; (b e c) Carbonato de cálcio na presença de 170  $\text{mg L}^{-1}$  de CMQ.



Fonte: modificada de Macêdo (2016).

Figura 40 - Imagens de MEV obtidas após ensaio de compatibilidade entre as salmouras auto precipitantes para formação de  $\text{BaSO}_4$ , à 70 °C. (a)  $\text{BaSO}_4$  na ausência de CMQ; (b)  $\text{BaSO}_4$  na presença de 250  $\text{mg L}^{-1}$  de CMQ e (c)  $\text{BaSO}_4$  na presença de 500  $\text{mg L}^{-1}$  de CMQ.



Fonte: modificada de Macêdo (2016).

De acordo com a literatura alguns inibidores “verdes” que inibem incrustações de  $\text{CaCO}_3$ , possuem dificuldade de atuar da mesma forma em incrustações de  $\text{BaSO}_4$ , provavelmente devido as características físico-química que esse cristal apresenta, as quais dificultam a interação com o inibidor (MACÊDO, 2016).

O que pode também contribuiu para essa ineficácia de inibição é o pH da solução (7.2). nessa faixa de pH os íons sulfatos de maior atividade que os carboxilatos que estão presentes na CMQ, diante disso a interação do  $\text{Ba}^{+2}$  com

$\text{SO}_4^{2-}$  irá prevalecer diante da interação  $\text{Ba}^{+2}$  com os carboxilatos presentes no polímero, favorecendo a precipitação de  $\text{BaSO}_4$ . Embora os policarboxilatos sejam inibidores eficazes em uma grande faixa de pH, para que atue, a sua forma iônica precisar estar disponível, isso ocorre em valores de pH alto (VAN DER LEEDEN e VAN ROSMALEN, 1995; FÜREDI-MILHOFER e SARIG, 1996).

#### **4.5. Caso 5 – Estendendo a vida e liberação do inibidor DTPMP.**

Jayawickramage (2020) e colaboradores fizeram estudos de estender a vida e liberação do inibidor DTPMP. Convencionalmente, a injeção periódica de DTPMP é necessária para manter a concentração mínima do inibidor, o que custa muito dinheiro, tempo e produtos químicos. Diante disso, uma plataforma de transporte é desenvolvida para aumentar a capacidade dos inibidores de DTPMP de aderir ao material do reservatório, permitindo uma liberação de longa duração em taxas de concentrações eficazes. O novo DTPMP de liberação estendida (ER-DTPMP) tem uma capacidade de compressão maior e tempo de vida de liberação prolongado.

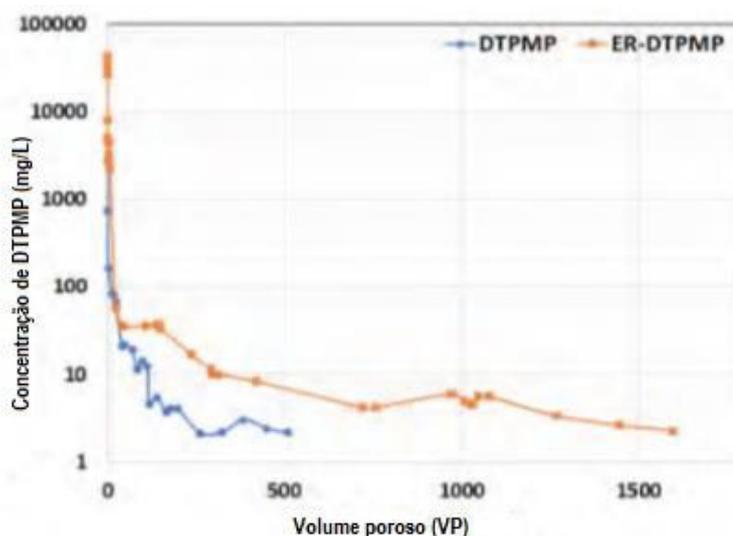
A síntese do ER-DTPMP é feita a partir do DTPMP (~50% ativo, pH <1) e das partículas de plataforma transportadora pré-formadas, as quais foram adquiridas a ~40% em peso com pH ~1. O DTPMP foi neutralizado com a finalidade de desprotonar seus grupos fosfonatos e preparar a molécula para ligação ideal à plataforma de transporte e agentes de ligação. Os íons da plataforma transportadora serão atraído por esses fosfanatos desprotonados. A plataforma transportadora reage com o agente de ponte para anexar eletrostaticamente. Portanto, a superfície da plataforma portadora deve ser carregada negativamente para fazer interações eletrostáticas com cátions positivo (JAYAWICKRAMAGE, 2020).

Após a síntese a solução ER-DTPMP se apresentou com uma coloração amarelada sem precipitado e nem partículas suspensas. A formulação é um componente de 5% da solução DTPMP ligado a plataforma de transporte, apresentando um pH na faixa de 2,8-3,0. A plataforma transportadora apresenta um tamanho 150 nm e mostrou uma única distribuição na medição DLS. O ER-DTPMP foi submetido a todas condições físico-química encontrada em poços offshore,

incluindo salmouras sintéticas e teve ótima compatibilidade. O mesmo também foi submetido a testes em núcleo de arenito e não foi constatado dano a formação (JAYAWICKRAMAGE, 2020).

Para o teste de comparação e eficiência, o ER-DTPMP e o DTPMP foram injetados em um núcleo de arenito, uma solução de salmoura foi usada para refluxo do produto e 2% de KCl foi usado durante a injeção. Os resultados podem ser vistos na Figura 41 a seguir (JAYAWICKRAMAGE, 2020).

Figura 41 - concentração de retorno DTPMP incumbente versus volume poroso (VP).



Fonte: modificada de Jayawickramage, (2020).

Pela comparação de volume poroso atingido pelas duas substâncias demonstrado na Figura 41, é perceptível que o ER-DTPMP apresenta desempenho cerca de 3 vezes maior em relação ao DTPMP. Isto ocorre devido a vários fatores, como o efeito combinado da conexão aprimorada da plataforma da operadora, além dos mecanismos tradicionais de compressão DTPMP. Devido essa permanência prolongada, uma quantidade maior de produto permanece na formação após o período de refluxo inicial, viabilizando a liberação prolongada por longos períodos de tempo (JAYAWICKRAMAGE, 2020).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O problema causado por incrustações inorgânica é bastante pesquisado e estudado devido ao grande impacto negativo que causa na indústria do petróleo, principalmente financeiro. Muitos artigos, trabalhos de conclusão de curso e teses foram abordados para embasarem este trabalho. A solubilidade do sal é determinante para a intensidade da incrustação e, esta é alterada por diversos fatores físico-químicos.

As precipitações de carbonatos são causadas principalmente pela queda de pressão no reservatório, essa leva a uma dissolução do gás carbônico, elevando o pH da salmoura levando a queda de solubilidade dos carbonatos. No Brasil, pesquisas sobre incrustações causadas por carbonatos estão sendo bastante exploradas, pois o pré-sal é formado fundamentalmente de rochas carbonáticas. Já a incrustação com menor solubilidade, se tornando uma das mais complicadas de remoção de pois de instalada é a de sulfato de bário, que tem sua formação a partir da união do sulfato da água de injeção com íons bários da água de formação.

No primeiro estudo de caso, o PPCA inibiu quase que instantaneamente a salmoura com baixa razão de saturação, já na salmoura com razão de saturação alta, só depois de 1hr foi percebido a inibição. Provavelmente, a alta saturação provocou uma competitividade entre incorporação dos íons de incrustação na rede cristalina e a adsorção do inibidor. Fazer teste com uma taxa mínima maior de inibidor em saturações provavelmente daria um resultado melhor.

No segundo caso, a precipitação do carbonato de cálcio ou de qualquer outro sal resulta de três processos mútuos: supersaturação, nucleação e crescimento de cristal. É importante observar como cada inibidor atua em cada uma dessas fases para definir um melhor para cada situação. Os fosfonatos DETPMP e EDTMP, os quais são classificados como inibidores de crescimento, apresentou uma eficiência inibitoria menor que os inibidores poliméricos, que atuam por ambos mecanismos de inibição. Isso leva a considerarmos um melhor resultado de inibição usando 2 tipos de inibidores juntos (nucleação e crescimento).

Com relação ao terceiro estudo de caso, foi demonstrado claramente que os surfactantes e polímeros influenciam de forma a barrar a atuação dos inibidores de

incrustação. Nos testes, a eficiência de inibição caiu cerca de 10 vezes em relação ao teste sem agentes RAO. Diante disso, para se ter uma melhor eficiência em um tratamento de incrustação, é melhor que estes sejam feitos antes, separadamente, da recuperação avançada.

No quarto estudo de caso, a CMQ, o inibidor “verde” sintetizado, demonstrou eficaz evitando a incrustação de carbonato de cálcio na concentração mínima de inibidor de 170 ppm, mas se demonstrou ineficiente com relação as salmouras de sulfato de bário, isso pode estar relacionado a atividade do íon  $Ba^{+}$ , que se demonstra maior que a do íon carboxilato no pH testado de 7,2.

O quinto caso, para atuar em incrustações de poços de petróleo e gás, sintetizado ER-DTPMP, o produto foi testado em condições de poço como temperatura, pressão e alto cisalhamento, obtendo ótimos resultados. Após a injeção do produto a formação permaneceu estável e o mesmo teve um incremento de 300% de extensão de vida útil se comparado ao DTPMP.

Existe uma grande variedade de inibidores químicos, cada um tem especificidades, é de fundamental importância levar em conta na hora da aplicação essas especificidades de acordo com o objetivo que se quer alcançar e, as características físico-química do local da aplicação.

Como já foi descrito, os inibidores convencionais ricos em fósforos e nitrogênio são tóxicos.. Diversos trabalhos vem sendo publicados sobre polímeros e extrato vegetais, os quais vem apresentando ótima eficiência na inibição, revelando uma alternativa renovável, biodegradável e ecologicamente aceita. É essencial cada vez mais estudos, descobrindo mais inibidores “verdes” de boa eficiência para, que haja um gradual substituição desses convencionais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, Fernanda Raimunda de.; CAMPANA-FILHO, Sérgio P. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 214-221, jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.06.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861708002890?via%3Dihub>. Acesso em: 31 jul. 2020.
- AFFONSO, Bernardo Fernandes; ANDRADE, Caetano Pinheiro Saramago. **Estudo sobre corrosão e incrustação inorgânica na indústria de petróleo com ênfase no desenvolvimento de um combo comercial para tratamento químico**. Orientador: João Crisóstomo de Queiroz Neto. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/4000>. Acesso em: 20 jul. 2020.
- ALEXANDER, G. B.; HESTON, W. M.; ILER, R. K. The solubility of amorphous sílica in water. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 6, p. 453-455, 1 jun. 1954. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150516a002>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150516a002>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- ARAI, Ary; DUARTE, Leandro Rocha. **Estudo de formação de incrustações carbonáticas**. Orientador: Alexandre Mussumeci. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10000123.pdf>. Acesso em: 6 set. 2020.
- AUERBACH, Michael H. *et al.* A Calcium Carbonate Scale Inhibitor for Direct-Contact Binary Geothermal Service. **Journal of Petroleum Technology**, [s. l.], v. 35, n. 8, p. 1546-1552, ago. 1983. DOI: <https://doi.org/10.2118/10607-PA>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-10607-PA>. Acesso em: 5 set. 2020.
- BARROS, W. Q. **Estudo do impacto da incrustação inorgânica na permeabilidade de meios porosos carbonáticos**. [Projeto de Graduação]. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), São Mateus, 2012.
- BELLARBY, Jonathan. **Well Completion Design: Developments in Petroleum Science**. 1. ed. [s. l.] Elsevier Science, v. 41, 2009. 726 p. ISBN: 9780080932521
- BEDRIKOVETSKY, P. G. *et al.* Well-data-based prediction of productivity decline due to sulphate scaling. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 68, n. 1-2, p. 60-70, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.06.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410509001375>. Acesso em: 10 dez. 2020.
- BINMERDHAH, Amer Bar. Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 90–91, p. 124-130, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.005>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410512000885>. Acesso em: 10 dez. 2020.

BINMERDHAH, Amer Bar; YASSIN, Abu Azam M; MUHEREI, Mazen Ahmed. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, n. 1-2, p. 79-88, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.10.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410509002198>. Acesso em: 15 out. 2020.

BUKUAGHANGIN, Ogbemi *et al.* Kinetics study of barium sulphate surface scaling and inhibition with a once-through flow system. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, v. 147, p. 699-706. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092041051630434X>. Acesso em: 13 nov. 2020.

CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M. Effect of PPCA and DETPMP Inhibitor Blends on CaCO<sub>3</sub> Scale Formation. *In*: SPE International Symposium on Oilfield Scale, 2004, Aberdeen, Reino Unido. DOI: <https://doi.org/10.2118/87442-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-87442-MS>. Acesso em: 10 out. 2020.

CASTIÑEIRA, Paula Panaro. **Estudo da Viabilidade Econômica de Projetos de Recuperação Suplementar para Campos com Alto Grau de Exploração**. Orientador: Paulo Couto. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10000158.pdf>. Acesso em: 4 nov. 2020.

CRABTREE, Mike. *et al.* Fighting scale—removal and prevention. **Oilfield Review**, p. 30-45, 1999. Disponível em: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/fighting>. Acesso em: 30 set. 2020.

COTO, Baudilio. *et al.* Effects in the solubility of CaCO<sub>3</sub>: Experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 324, p. 1-7, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381212001331?via%3Dihub>. Acesso em: 15 nov. 2020.

COWAN, Jack. C.; WEINTRITT, Donald. J. Water-formed scale deposits. 1. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1976.

DAHER, José Sérgio. **Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica**. Orientador: José Adilson Tenório Gomes. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2003. Disponível em: [http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&coobra=41643](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&coobra=41643). Acesso em: 10 nov. 2020.

DAHER, J.S., ROSÁRIO, F.F., BEZERRA, M.C.M., et al., 2003, **Avaliação de Incrustação no Campo de Marlim**, Comunicação Interna Petrobras.

DALAS, E.; CHALIAS, A.; GATOS, D.; BARLOS, K. The inhibition of calcium carbonate crystal growth by the cysteine-rich Mdm2 peptide. **J. Colloid Interface Sci.** 2006, 300, 536–542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979706002906?via%3Dihub>. Acesso em: 30 Mar. 2021.

DAVIES, Michael; SCOTT, P. J. B. **Oilfield water technology**. Houston, Texas, EUA: NACE Press, 2006. 614 p. ISBN: 1575902044.

DUEDALL, I. W.; WEYL, P. K. The partial equivalent volumes of salts in seawater. *Limnology and Oceanography*, Vol. 12, Issue 1, p. 52-59, 1967. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1967.12.1.0052>. Disponível em: <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.4319/lo.1967.12.1.0052>. Acesso em: 16 ago. 2020.

FINK, Johannes Karl. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. [s. l.], Gulf Professional Publishing, 2012. 808 p. ISBN: 978-0-12-383844-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-61871-7>

FRENIER, Wayne W.; ZIAUDDIN, Murtaza. **Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment**. Richardson, Texas, EUA: Society of Petroleum Engineers, 2008. 230 p. ISBN: 9781555631406.

FU, Bob.; MCMAHON, Andrew James; BLAKLEY, Kevin. **The controversy of CO2 solubility in water**. Houston, Texas, EUA: NACE International, 1998. ISBN: 98039 1998. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/NACE-98039>. Acesso em: 20 nov. 2020.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual prático de Análise de Água**. 4. ed. Brasília: FUNASA, 2013. Disponível em: [http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files\\_mf/manual\\_pratico\\_de\\_analise\\_de\\_agua\\_2.pdf](http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manual_pratico_de_analise_de_agua_2.pdf). Acesso em: 15 ago. 2020.

FÜREDI-MILHOFER, H.; SARIG, S. Interactions between polyelectrolytes and sparingly soluble salts. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 32, n. 1–3, p. 45-74, // 1996. ISSN 0960-8974. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096089749600006X> >. Acesso em: 20 ago. 2020.

IRLANDA. Environmental Protection Agency. **Parameters Of Water Quality: Interpretation and Standards**. Dublin: EPA, 2001. 133 p.

JAYAKUMAR, Rangasamy. *et al.* Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 7, p. 675-709, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.03.001>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642510000162>. Acesso em: 16 ago. 2020.

JAYAWICKRAMAGE, R. *et al.* Extended Release Phosphonate Scale Inhibitor for Enhanced Squeeze Application. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 200685, 2020. Trabalho apresentado no SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2020. Virtual. DOI: <https://doi.org/10.2118/200685-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-200685-MS>. Acesso em: 10 dez. 2020.

JOHNSON, Edward E. **Ground water and wells: A reference book for the water-well industry**. 6. ed. Minnesota: Johnson Division, 1980. 440 p.

JORDAN, M.M. *et al.* The Design and Deployment of Enhanced Scale Dissolver/Squeeze Treatment in Subsea Horizontal Production Wells, North Sea Basin. **Society Of Petroleum Engineers (SPE)**, [s. l.], n. 73717, 2002. Trabalho apresentado no International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2002, Lafayette, Louisiana, EUA. DOI: <https://doi.org/10.2118/73717-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-73717-MS>. Acesso em: 12 out. 2020.

KAASA, B.; SANDENGEN, K.; ØSTVOLD, T. Thermodynamic predictions of scale potential, pH and gas solubility in glycol containing systems. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 95075, 2005. Trabalho apresentado na SPE International Symposium on Oilfield Scale, 2005, Aberdeen, Reino Unido. DOI: <https://doi.org/10.2118/95075-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-95075-MS>. Acesso em: 13 out. 2020.

KAN, Amy T.; TOMSON, Mason B. Scale prediction for oil and gas production. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 132237, p. 362-378, 2010. Trabalho apresentado na International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 2010, Beijing, China. DOI: <https://doi.org/10.2118/132237-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-132237-MS>. Acesso em: 13 out. 2020.

KODEL, K. A. *et al.* Study on the composition of mineral scales in oil wells. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, p. 1-6, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410511002841>. Acesso em: 25 out. 2020.

KUMAR, S.; NAIYA, T.K.; KUMAR, T. **Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review**. J. Pet. Sci. Eng. 2018, 169, 428–444. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.068>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410518304625?via%3Dihub>. Acesso em: 31 Mar. 2021.

LABILLE, S. *et al.* An Assessment of Adhesion of Scale and Electrochemical Pre-treatment for the Prevention of Scale Deposition on Metal Surfaces. **Society of**

**Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 74676, 2002. DOI: <https://doi.org/10.2118/74676-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-74676-MS>. Acesso em: 14 ago. 2020.

LANGELIER, W. F. The analytical control of anti-corrosion water treatment. **Journal American Water Works Association**, [s.l.] v. 28, n. 10, p. 1500-1521, 1936. DOI: 10.1002/J.1551-8833.1936.TB13785.X. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Analytical-Control-of-Anti%20%80%90Corrosion-Water-Langelier/ad388913e85904b498707a7bf20562c949628eb8>. Acesso em: 20 set. 2020.

LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. Nova Jérsei: Prentice Hall, 1997. 600 p. ISBN: 0023674121

LARSON, T. E.; BUSWELL, A. M. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. **Journal The American Water Works Association**, Illinois, v. 34, n. 11, p.1665-1679, 1943. Disponível em: <https://www.isws.illinois.edu/pubdoc/C/ISWSC-22.pdf>. Acesso em: 20 set. 2020.

Liu, D.; Dong, W.; Li, F.; Hui, F.; Lédion, J. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods. **Desalination** 2012, 304, 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.032>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916412004031?via%3Dihub> Acesso em: 31 Mar. 2021.

LIU, X. *et al.* The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 66, n. 3, p. 161-164, 2009. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.02.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410509000710>. Acesso em: 15 nov. 2020.

LIN, Yi-Pin; SINGER, Philip C. Effect of Mg<sup>2+</sup> on the kinetics of calcite crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 312, n. 1, p. 136-140, 2009. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.09.041. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024809008781>. Acesso em: 12 set. 2020.

LIPUS, L. C.; DOBERSEK, D. Influence of magnetic field on the aragonite precipitation. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 62, n. 7, p.2089-2095, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.051>. Acesso em: 17 ago. 2020.

MARTINOD, Aurelie. *et al.* Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 64, n. 10, p. 2413-2421, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.024> Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250909000025>. Acesso em: 20 ago. 2020.

MERDHAH, Amer Badr. **The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water.** [Master Thesis]. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2007

MERDHAH, A. B. B.; YASSIN, A. A. M. **Solubility of common oil field scales of injection water and high-barium concentration and high-salinity formation water.** *Jurnal Teknologi*, 50(F), Jun 2009, p. 6777. Universiti Teknologi Malaysia, 2009.

MOGHADASI, J. *et al.* Formation Damage Due to Scale Formation in Porous Media Resulting From Water Injection. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 86524, p. 18-20, 2004. Trabalho apresentado na SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, EUA. DOI: <https://doi.org/10.2118/86524-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-86524-MS>. Acesso em: 15 jul. 2020.

MOGHADASI, J. *et al.* Prediction of scale formation problems in oil reservoirs and production equipment due to injection Waters. **Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing**, v. 14. n. 3-4. p. 545-566. 2006. DOI: 10.1002/apj.5500140319. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/224997308\\_Prediction\\_of\\_Scale\\_Formation\\_Problems\\_in\\_Oil\\_Reservoirs\\_and\\_Production\\_Equipment\\_due\\_to\\_Injection\\_of\\_Incompatible\\_Waters](https://www.researchgate.net/publication/224997308_Prediction_of_Scale_Formation_Problems_in_Oil_Reservoirs_and_Production_Equipment_due_to_Injection_of_Incompatible_Waters). Acesso em: 31 set. 2020.

MOGHADASI, J. *et al.* Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 80406, p. 29-30, 2003. Trabalho apresentado na International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Reino Unido. DOI: <https://doi.org/10.2118/80406-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-80406-MS>. Acesso em: 14 ago. 2020.

MOURYA, V. K.; INAMDAR, Nazma N. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 6, p. 1013-1051, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.03.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381514808000461>. Acesso em: 14 set. 2020.

MUZZARELLI, Riccardo. A. A.; ILARI, Pierluca; PETRARULO, Michele. Solubility and structure of N- carboxymethylchitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 16, n. 4, p. 177-180, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(94\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0141-8130(94)90048-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0141813094900485>. Acesso: 15 jul. 2020.

ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. A discussion of calcium carbonate scaling problems and solutions with respect to produced brines. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 19763, 1989. Trabalho apresentado na 64th SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, EUA. DOI: <https://doi.org/10.2118/19763-MS>.

Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-19763-MS>. Acesso em: 15 jul. 2020.

OLAJIRE, Abass A. A review of oilfield mineral scale deposits management technology for oil and gas production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 723-737, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410515301066>. Acesso em: 25 jul. 2020.

POOL, K. H.; RANEY, P. J.; SHANNON, D. W. Calcite solubility in simulated geothermal brines. Richland: Pacific Northwest Laboratory, 1987.

RAGHURAMAN, B. *et al.* Real-Time Downhole pH Measurement Using Optical Spectroscopy. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 93057, 2005. Trabalho apresentado na SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, EUA. DOI: <https://doi.org/10.2118/93057-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-93057-MS>. Acesso em: 14 set. 2020.

RAJA, P.B.; FADAEINASAB, M.; QURESHI, A.K.; RAHIM, A.A.; OSMAN, H.; LITAUDON, M.; AWANG, K. Evaluation of green corrosion inhibition by alkaloid extracts of ochrosia oppositifolia and isoreserpiline against Mild Steel in 1 M HCl Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 10582–10593. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie401387s>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie401387s>. Acesso em: 31 Mar. 2021.

REBESCHINI, Jordani. **Avaliação de aditivos químicos para dissolver incrustação inorgânica de sulfato de bário em poços de petróleo**. Orientador: Denis José Schiozer. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. Disponível em: [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/263712/1/Rebeschini\\_Jordani\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/263712/1/Rebeschini_Jordani_M.pdf). Acesso em: 20 set. 2020.

REIS, M. I. P. *et al.* Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 1, p. 2-13, 2011. DOI: 10.5935/1984-6835.20110002. Disponível em: <http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/125>. Acesso em: 21 jul. 2020.

RENARD, F. *et al.* Numerical modeling of the effect of carbon dioxide sequestration on the rate of pressure solution creep in limestone: preliminary results. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 381-399, 2006. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2005023>. Disponível em: [https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2005/02/renard\\_vol60n2/renard\\_vol60n2.html](https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2005/02/renard_vol60n2/renard_vol60n2.html). Acesso em: 18 set. 2020.

RIBEIRO, Leonardo. **Estudo da formação de incrustações – Sulfato de Bário**. Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Espírito Santo, ES. 2013.

ROSA, K. R. S. A. **Estudos de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007. [http://www.bdt.d.ndc.uff.br/tde\\_arquivos/13/TDE-2008-09-05T160604Z-1653/Publico/Katia%20Regina%20%20Rosa.pdf](http://www.bdt.d.ndc.uff.br/tde_arquivos/13/TDE-2008-09-05T160604Z-1653/Publico/Katia%20Regina%20%20Rosa.pdf). Acesso em 30 de jul. 2020.

ROSENBERG, Y. O. *et al.* The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant. **Desalination**, v. 284, p. 207-220, 2012. DOI: 10.1016/j.desal.2011.08.061. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001191641100779X>. Acesso em: 2 dez. 2020.

SANTANA, Carolina Jordão; MANZELA, André Aleixo. Incrustações Inorgânicas em Campos do Pré-Sal. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana**, n. 4, p. 22-31, 2016. Disponível em: [http://www.fsma.edu.br/RESA/Edicao4/FSMA\\_RESA\\_2016\\_2\\_03.pdf](http://www.fsma.edu.br/RESA/Edicao4/FSMA_RESA_2016_2_03.pdf). Acesso em: 20 out. 2020.

RAGHURAMAN, B. *et al.* Real-Time Downhole pH Measurement Using Optical Spectroscopy. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 93057, 2005. Trabalho apresentado na SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, EUA. DOI: <https://doi.org/10.2118/93057-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-93057-MS>. Acesso em: 2 out. 2020.

Santos, H. F. L. *et al.* A Physical Model for Scale Growth during the Dynamic Tube Blocking Test. **Offshore Technology Conference**, Rio de Janeiro, n. 27956, 2017. Trabalho apresentado na OTC Brasil, 2017, Rio de Janeiro. DOI: <https://doi.org/10.4043/27956-MS>. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/OTC-27956-MS>. Acesso em: 5 dez. 2020.

SATMAN, Abdurrahman; UGUR, Zuleyha; ONUR, Mustafa. The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance. **Geothermics**, [s. l.], v. 28, n. 3, p.425-444, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(99\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(99)00016-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375650599000164>. Acesso em: 15 jul. 2020.

SENTHILMURUGAN, B. *et al.* Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 75, n. 1-2, p. 189-195, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.11.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410510002469>. Acesso em: 17 out. 2020.

REBESCHINI, Jordani. **Avaliação de aditivos químicos para dissolver incrustação inorgânica de sulfato de bário em poços de petróleo**. Orientador: Denis José Schiozer. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. Disponível em:

[http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/263712/1/Rebeschini\\_Jordani\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/263712/1/Rebeschini_Jordani_M.pdf). Acesso em: 13 out. 2020.

SILVA, Ciro Rodolfo Santos Silva. **Estudo comparativo entre a injeção de água e de gás em um reservatório com óleo leve**. Orientador: Wilson da Mata; Carla Wilza Souza de Paula Maitelli. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

Disponível:

[http://arquivos.info.ufrn.br/arquivos/20121771979c9611106807d85e22c6143/TCC\\_Ciro\\_Final.pdf](http://arquivos.info.ufrn.br/arquivos/20121771979c9611106807d85e22c6143/TCC_Ciro_Final.pdf). Acesso em: 19 jul. 2020.

Santos, H. F. L. *et al.* A Physical Model for Scale Growth during the Dynamic Tube Blocking Test. **Offshore Technology Conference**, Rio de Janeiro, n. 27956, 2017. Trabalho apresentado na OTC Brasil, 2017, Rio de Janeiro. DOI:

<https://doi.org/10.4043/27956-MS>. Disponível em:

<https://www.onepetro.org/conference-paper/OTC-27956-MS>. Acesso em: 15 nov. 2020.

SMITH, J. K. *et al.* Real-time and in-situ detection of calcium carbonate scale in a west Texas oilfield. **Society of Petroleum Engineers**, [s. l.], n. 80372, 2003.

Trabalho apresentado na International Symposium on Oilfield Scale, 2003,

Aberdeen, Reino Unido. DOI: <https://doi.org/10.2118/80372-MS>. Disponível em:

<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-80372-MS>. Acesso em: 17 nov. 2020.

SORBIE, K.S.; LAING, N. How scale inhibitors work: Mechanisms of selected barium sulphate scale inhibitors across a wide temperature range. **In Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Scale (SPE-87470-MS)**, Aberdeen, UK, 26–27 May 2004. DOI: <https://doi.org/10.2118/87470-MS>. Disponível em:

<https://onepetro.org/SPEOSS/proceedings-abstract/04OSS/All-04OSS/SPE-87470-MS/70809>. Acesso em: 30 Mar. 2021.

SOUSA, Maria F. B.; BERTRAN, Celso A. New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk CaCO<sub>3</sub> crystallization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p. 57-64, 2014. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.01.001>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979714000095>. Acesso em: 12 ago. 2020.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 272 p. ISBN: 8571930996

VIANA, Fernando Luiz E. Petróleo e gás natural. **Caderno Setorial ETENE**, São Paulo, v. 3, n. 23, p. 1-22, jan. 2018. Mensal. Disponível em:

[https://www.bnb.gov.br/documents/80223/2984292/23\\_petrogas\\_01-2018\\_V2.pdf/347b84a8-bfb5-5ed6-ae9-0236be42b3d5](https://www.bnb.gov.br/documents/80223/2984292/23_petrogas_01-2018_V2.pdf/347b84a8-bfb5-5ed6-ae9-0236be42b3d5). Acesso em: 17 jul. 2020.

TOMSON, M.; FU, G.; WATSON, M.; KAN, A. **Mechanisms of mineral scale inhibition**. SPEProd. Facil. 2003, 18, 192–199. DOI: <https://doi.org/10.2118/84958-PA>.

Disponível em: <https://onepetro.org/PO/article->

[abstract/18/03/192/110430/Mechanisms-of-Mineral-Scale-Inhibition?redirectedFrom=fulltext](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.158). Acesso em 31 Mar. 2021.

VAN DER LEEDEN, M. C.; VAN ROSMALEN, G. M. Adsorption Behavior of Polyelectrolytes on Barium Sulfate Crystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 171, n. 1, p. 142-149, 4// 1995. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979785711605>>. Acesso em: 20 ago. 2020.

WANG, Qiwei. *et al.* Calcium carbonate scale inhibition: effects of eor chemicals. **NACE International**, [s. l.], n. 10546, 2018. Trabalho apresentado no CORROSION, 2018, Phoenix, Arizona, EUA. Disponível em: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/NACE-2018-10546?id=conference-paper%2FNACE-2018-10546>. Acesso em: 30 nov. 2020.

YANG, X.; XU, G. The influence of xanthan on the crystallization of calcium carbonate. **J. Cryst. Growth** 2011, 314, 231–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.158>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024810011401?via%3Dihub>. Acesso em: 30 Mar. 2021.

ZANDONADE, Tatiana Andrião; SANJOMBI, Bernabé Alfredo. Gerenciamento de injeção de água: análise qualitativa a partir dos resultados da salinidade da água produzida e testes com traçadores. **Latin American Journal Of Energy Reserarch**, [s. l.], v. 2, n. 1, p 1-7, 2015. DOI: <https://doi.org/10.21712/lajer.2015.v2.n1.p1-7>. Disponível em: <https://periodicos.ufes.br/lajer/article/view/10074>. Acesso em: 10 set. 2020.

NAHRA, sara. **Quero Bolsa**, c2018. Disponível em: <<https://tecnoblog.net/247956/referencia-site-abnt-artigos/>> Acesso em: 28 de mar. de 2021.