



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ARTHUR REYS CARVALHO DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE SELEÇÃO DE ANTI-INCRUSTANTES
FOSFONATADOS PARA RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

FORTALEZA

2017

ARTHUR REYS CARVALHO DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE SELEÇÃO DE ANTI-INCRUSTANTES
FOSFONATADOS PARA RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

FORTALEZA

2017

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)

O45a Oliveira, Arthur Reys Carvalho de.
Avaliação de métodos de seleção de anti-incrustantes fosfonatados para reservatórios de petróleo / Arthur Reys Carvalho de Oliveira. – 2017.
84 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior.
Coorientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

1. Petróleo. 2. Incrustação. 3. Carbonato de cálcio. 4. Concentração mínima de inibidor. I. Título.

CDD 660

ARTHUR REYS CARVALHO DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE SELEÇÃO DE ANTI-INCRUSTANTES
FOSFONATADOS PARA RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Benedita Maria e José Pereira.

As minhas irmãs, Isabelly Christyne e Anny

Karolyne.

AGRADECIMENTOS

Deixo minha gratidão a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo incentivo por meio da bolsa de estudos.

Agradeço ao orientador Dr. Ivanildo José da Silva Júnior pela oportunidade e ao coorientador e amigo Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena pela confiança, ajuda e ensinamentos para vencermos juntos este desafio.

A Universidade Federal do Ceará por ter dado a oportunidade de desenvolver a pesquisa e contribuir para meu crescimento profissional e pessoal.

Grato aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior, Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna e Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, por terem aceitado o convite e contribuído para o enriquecimento do trabalho.

A Universidade Tiradentes, em especial ao professor Cláudio Dariva, coordenador do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), do ITP-UNIT em Aracaju-SE e a Marcela Meneses, Engenheira Ambiental, estudante de Doutorado da Universidade Tiradentes e membro do Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação, pela atenção, paciência e todo conhecimento passado durante os dias em que realizei os experimentos na instituição de ensino.

As minhas amigas de laboratório, Ariane Silveira e Carolina Veloso, pela amizade construída, carinho, paciência e ajuda nos momentos em que precisei.

“A ideia de perfeição constitui uma
imperfeição humana.”

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

Para reduzir os danos envolvendo a formação de incrustação durante a extração de petróleo, a aplicação de inibidores é a técnica mais difundida para tais problemas. Devido às complexas interações entre a solução salina e os inibidores, métodos empíricos são utilizados na sua seleção. Os mais usados na indústria do petróleo são: o estático, padronizado na Norma TM0374-2007 da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão ou NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), e um dinâmico, conhecido por teste do bloqueio do tubo ou TBT (*tube blocking test*). O NACE não correlaciona com o desempenho real obtido em campo, enquanto o TBT possibilita reproduzir condições de operação mais próximas. Neste estudo, os dois métodos são testados para dois anti-incrustantes à base de ácidos fosfônicos, o ácido aminotrimetilenofosfônico e ácido dietileno-triaminopentametilenofosfônico (conhecidos como tris e penta, respectivamente), na determinação da concentração mínima de inibidor (CMI). Avaliamos as vantagens e desvantagens de cada método e a sua capacidade de discriminar os dois inibidores. Para aprofundar a compreensão dos mecanismos de interação entre inibidor e salmoura, foram levantadas curvas de adsorção para os dois inibidores e aplicamos um modelo teórico de previsão da CMI para o método dinâmico. Concluímos que os métodos estudados apresentaram resultados semelhantes quanto aos valores das eficiências dos anti-incrustantes, apontando um melhor desempenho do penta. Quanto às diferenças, o método NACE destacou-se pela facilidade de realização, mas apresentou uma limitação por não considerar fatores como variações de pressão e temperatura, indicando uma concentração mínima de inibidor entre $1 \text{ ppm} < \text{CMI} < 3 \text{ ppm}$. O TBT destacou-se por incorporar variáveis mais próximas às condições do reservatório e essenciais na precipitação de CaCO_3 , mas apresentou a desvantagem de relacionar a formação do depósito com as dimensões do tubo e a composição das salmouras. Neste, verificou-se uma concentração mínima de inibidor entre $3 \text{ ppm} < \text{CMI} < 5 \text{ ppm}$. Estas diferenças encontradas são explicadas em termos de tempos de residência que são muito mais longos no método estático (algumas horas) do que no método dinâmico (alguns minutos). As curvas de adsorção mostram uma grande diferença na quantidade adsorvida dos inibidores, em que o penta adsorveu dez vezes mais que o tris. Esta diferença é muito maior que a encontrada nos métodos empíricos, indicando que a adsorção, apesar de importante, não é o mecanismo predominante na interação inibidor-salmoura. Por fim, o cálculo teórico da CMI foi de, aproximadamente, 4,6 ppm, em ótimo acordo com o resultado do ensaio TBT. O modelo teórico também prevê CMI de 77 ppm para a condição mais severa com alta concentração de Ca^{2+} .

Palavras-chave: Petróleo. Incrustação. Carbonato de cálcio. Concentração mínima de inibidor.

ABSTRACT

To reduce the damage of scaling during oil extraction, the application of inhibitors is the most widespread technique for such problems. Due to the complex interactions between saline solution and inhibitors, empirical methods are used in their selection. The most used in the oil industry are: the static, standardized of the Standard TM0374-2007 in the National Association of Corrosion Engineers (NACE), and a dynamic, known as tube block test or TBT (tube blocking test). The NACE does not correlate with actual field performance, while TBT enables the reproducibility of nearer operating conditions. In this study, the two methods are tested for two antifouling based on phosphonic acids, aminotrimethylenephosphonic acid and diethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid (known as tris and penta, respectively), in determining the minimum inhibitor concentration (MIC). We evaluated the advantages and disadvantages of each method and its ability to discriminate the two inhibitors. In order to deepen the understanding of the mechanisms of interaction between inhibitor and brine, adsorption curves were raised for the two inhibitors and we applied a theoretical prediction model of the MIC for the dynamic method. We conclude that the methods studied presented similar results regarding the values efficiencies of the antifouling, indicating a better penta performance. Regarding the differences, the NACE method was notable for its ease of execution, but it was limited because it did not consider factors such as variations in pressure and temperature, indicating a minimum inhibitor concentration between $1 \text{ ppm} < \text{MIC} < 3 \text{ ppm}$. The TBT was distinguished by incorporating variables closer to the reservoir conditions and essential in the CaCO_3 precipitation, but presented the disadvantage of relating deposit formation with the dimensions and the brine composition. In this, a minimum inhibitor concentration was found between $3 \text{ ppm} < \text{MIC} < 5 \text{ ppm}$. These differences are explained in terms of residence times that are much longer in the static method (a few hours) than in the dynamic method (a few minutes). The adsorption curves show a large difference in the adsorbed amount of the inhibitors, in which the penta adsorbed ten times more than the tris. This difference is much greater than that found in empirical methods, indicating that adsorption, although important, is not the predominant mechanism in the inhibitor-brine interaction. Finally, the theoretical calculation of MIC was, approximately, 4,6 ppm, in agreement with the TBT test result. The theoretical model also predicts WCM of 77 ppm for the most severe condition with high Ca^{2+} concentration.

Keywords: Oil. Scale. Calcium carbonate. Minimum concentration of inhibitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção.....	21
Figura 2	– Exemplos de incrustações inorgânicas: sulfato de bário (BaSO_4) (esquerda) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (direita)	28
Figura 3	– Exemplos de incrustações inorgânicas compostas: sulfato de bário e estrôncio (BaSO_4 e SrSO_4) (esquerda), e carbonato e sulfato de cálcio (CaCO_3 e CaSO_4) (direita).....	28
Figura 4	– Microscopia eletrônica. Calcita: (a) pura; (b) com a presença de impureza, Mg^{2+} ; (c) com impureza, SO_4^{2-} ; (d) com impureza, Mg^{2+} e SO_4^{2-} ; (e) com impureza, Mg^{2+} e SO_4^{2-} em menor teor.....	31
Figura 5	– Solubilidade da calcita nas temperaturas de 50 e 100 °C em função da quantidade total de CO_2 em solução.....	33
Figura 6	– Solubilidade da calcita a 100 °C em função da pressão parcial de CO_2	33
Figura 7	– Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 25 °C e 1 bar em função do pH da solução.....	35
Figura 8	– Influência do pH sobre as concentrações de diferentes espécies de carbono inorgânico (CT = carbonato total).....	36
Figura 9	– Relação entre a pressão parcial de CO_2 e o pH da solução a 25 e a 40 °C.....	37
Figura 10	– Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e a salinidade da solução na forma de NaCl	38
Figura 11	– Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e temperatura.....	41
Figura 12	– Relação entre a concentração de CO_2 dissolvido em água e a temperatura.....	41
Figura 13	– Relação entre a solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 100 °C e a pressão do sistema.....	42
Figura 14	– Dano à formação causada por <i>autoscaling</i> de carbonato de cálcio.....	43
Figura 15	– Incrustação ocasionada por <i>autoscaling</i> de carbonato de cálcio.....	43

Figura 16 – Curva de solubilidade e supersolubilidade.....	45
Figura 17 – Esquema genérico para uma complexação entre um ligante e um cátion M^{n+}	52
Figura 18 – Estrutura molecular do inibidor tris.....	53
Figura 19 – Estrutura molecular do inibidor penta.....	53
Figura 20 – Resumo simplificado das etapas de formação da incrustação.....	54
Figura 21 – Aparato experimental empregado nos ensaios com o método TBT.....	58
Figura 22 – Desempenho do inibidor tris segundo o método TBT.....	70
Figura 23 – Desempenho do inibidor penta segundo o método TBT.....	71
Figura 24 – Desempenho do inibidor tris segundo o método TBT com concentração de 6000 ppm de cálcio.....	72
Figura 25 – Desempenho do inibidor tris segundo o método proposto baseado em curva de adsorção.....	73
Figura 26 – Desempenho do inibidor penta segundo o método proposto baseado em curva de adsorção.....	74
Figura 27 – Isotermas do penta na temperatura de 25 °C, pH 8 e 0.1 M $MgSO_4$	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis que afetam a solubilidade de incrustações inorgânicos mais comuns encontrados nos reservatórios de petróleo.....	29
Tabela 2 – Caracterizações de águas produzidas do mesmo campo em épocas distintas (em ppm).....	40
Tabela 3 – Classificação proposta por Langelier (1936) para o índice de incrustação....	46
Tabela 4 – Água produzida.....	56
Tabela 5 – Água de injeção.....	56
Tabela 6 – Salmoura 1.....	59
Tabela 7 – Salmoura 2.....	60
Tabela 8 – Valores dos coeficientes necessários na obtenção dos parâmetros para o cálculo teórico da CMI.....	63
Tabela 9 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio sem inibidor (tris).....	64
Tabela 10 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de tris.....	65
Tabela 11 – Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio sem a presença de inibidor (tris).....	65
Tabela 12 – Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio com a presença de diferentes concentrações de tris.....	65
Tabela 13 – Média das eficiências com o inibidor tris e a diferença (%) calculada entre os dois ensaios realizados.....	66
Tabela 14 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio sem a presença de inibidor (penta).....	66
Tabela 15 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de penta.....	67
Tabela 16 – Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio sem a presença de inibidor (penta).....	67

Tabela 17 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de penta.....	67
Tabela 18 – Média das eficiências com o inibidor penta e a diferença (%) calculada entre os dois ensaios realizados.....	68
Tabela 19 – Resumo dos parâmetros e concentrações mínimas dos inibidores (CMI) obtidos.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

atm	Atmosfera física
b_{inh}	Eficiência do inibidor
C_a	Concentração de Ca^{2+} da mistura após a precipitação
C_b	Concentração de Ca^{2+} no branco após precipitação
C_c	Concentração de Ca^{2+} no branco antes da precipitação
C_{eq}	Concentração de equilíbrio
C_{inh}	Concentração mínima de inibidor
CMI	Concentração mínima de inibidor
CT	Carbonato total
C_0	Concentração inicial
EUA	Estados Unidos da América
g	Gramma
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma
K	Kelvin
K_{eq}	Constante de equilíbrio
L	Litro
M	Molar
m	Metro
m_{ads}	Massa utilizada no processo de adsorção
Min	Minuto
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mmol	Milimol
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NUESC	Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais
P	Pressão
P_a	Pressão (atm)
Penta	Ácido dietilenotriaminapentametilfosfônico
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
q	Quantidade adsorvida

R	Razão molar entre as concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^-
RAO	Razão água/óleo
RGO	Razão gás/óleo
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
SE	Sergipe
SI	Scaling index
SR	Saturation ratio
T	Temperatura
TBT	Tube blocking test
t_{inh}	Tempo de indução com inibidor
T_K	Temperatura em Kelvin
Tris	Ácido aminotrimetilenofosfônico
t_0	Tempo de indução sem inibidor
UFC	Universidade Federal do Ceará
UNIT	Universidade Tiradentes
V_{sol}	Volume de solução
μmol	Micromol
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
$^{\circ}\text{F}$	Grau Fahrenheit

LISTA DE SÍMBOLOS

% Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	Geral	24
2.2	Específicos	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	Problemática da incrustação	25
3.2	Tipos de incrustação	26
3.2.1	<i>Incrustação inorgânica</i>	27
3.2.1.1	<i>Carbonato de Cálcio</i>	29
3.3	Variáveis que afetam na precipitação do CaCO₃	32
3.3.1	<i>O efeito do CO₂</i>	32
3.3.2	<i>O efeito do pH</i>	34
3.3.3	<i>O efeito da força iônica</i>	37
3.3.4	<i>O efeito do Ca²⁺ e da alcalinidade</i>	39
3.3.5	<i>O efeito da temperatura</i>	40
3.3.6	<i>O efeito da pressão</i>	42
3.4	Razão de saturação e Índice de saturação	43
3.5	A incrustação sob a ótica do crescimento cristal	46
3.5.1	<i>Tempo de indução</i>	47
3.5.2	<i>Nucleação do Cristal</i>	48
3.5.3	<i>Crescimento cristal</i>	48
3.6	Técnicas e testes empregados para a predição da formação de incrustação	49
3.7	Inibidores de Incrustação	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Materiais	55
4.2	Métodos	55
4.2.1	<i>Teste estático de eficiência a partir da norma NACE</i>	55
4.2.2	<i>Teste dinâmico de eficiência a partir do método TBT</i>	57
4.2.3	<i>Obtenção de isotermas de adsorção</i>	60
4.2.4	<i>Cálculo teórico da concentração mínima de inibidor (CMI)</i>	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64

5.1	Avaliação de inibidores com base na norma NACE.....	64
5.2	Avaliação de inibidores com base no método TBT.....	69
5.3	Isotermas de adsorção dos inibidores em calcita.....	73
5.4	Cálculo teórico da concentração mínima de inibidor (CMI).....	75
6	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

A extração de petróleo no segmento *offshore* vem trazendo prejuízos e danos ao meio ambiente, assim como benefícios para a sociedade. Tal fato é a formação de incrustações nas paredes internas dos dutos de transporte do petróleo e/ou diversos pontos do sistema produtivo, como as instalações de superfície, o próprio poço, ferramentas de subsuperfície, a extensão do reservatório e/ou na região próxima ao poço (REIS *et al.*, 2011; COSMO, 2013). Estes depósitos são, na maioria dos casos, duros, aderentes e apresentam grande dificuldade para serem removidos mecanicamente (BADER, 2006).

A formação da incrustação torna-se, de fato, um problema quando leva à redução, seja ela total ou parcial, dos condutos de fluxo e reduzindo, assim, a produtividade do sistema. Dentre os fatores que influenciam a formação destes depósitos, podemos citar: pressão, temperatura, pH, mudança da razão gás/óleo (RGO) e/ou da razão água/óleo (RAO), *flash* de CO₂ e força iônica (COSMO, 2013).

As deposições por sais insolúveis que são encontradas, de forma mais comum, em ambientes de produção de petróleo são: sulfato de cálcio (CaSO₄), carbonato de cálcio (CaCO₃), sulfato de bário (BaSO₄), sulfato de estrôncio (SrSO₄), carbonato de ferro (II) (FeCO₃) e hidróxido de ferro (II) (Fe(OH)₂) (GARCIA, 2010).

Figura 1 – Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção.



Fonte: CRABTREE *et al.*, 1999.

A inibição da formação do depósito pode ser conseguida pela adição de substâncias que sequestram os cátions ou que inibem o crescimento de cristais, sendo resistentes às condições de uso em campo, apresentando elevada eficiência e atuando na inibição de incrustações. Sendo assim, os inibidores de incrustação têm a função de evitar a deposição de sais inorgânicos nas paredes das tubulações ao longo do sistema de produção,

atuando na estabilidade termodinâmica, inibindo a nucleação ou interferindo no processo de aumento do cristal, e, com isso, bloqueando o seu crescimento (BINMERDHAH, 2010).

Os inibidores de incrustação podem pertencer a diversas classes químicas. No entanto, o mais importante são os grupos funcionais responsáveis pelo processo de inibição do depósito causador do problema. Dentre alguns exemplos típicos de inibidores, podemos citar: poli(ácido acrílico sulfonado); polissacarídeo natural inulina; ácidos fosfônicos. Em um estudo, foi realizada uma análise por meio de uma medição quantitativa indireta, a potenciometria, a ação de inibidores pertencentes a diferentes classes com o carbonato de cálcio (CaCO_3) presente. Dessa maneira, foi realizada a variação da temperatura do sistema e pode-se perceber que apenas os anti-incrustantes à base de fosfonato apresentaram resultados satisfatórios no processo de inibição desse sal sob quaisquer das condições avaliadas (KETRANE *et al.*, 2009).

Há diversas técnicas e testes na literatura utilizados no processo de controle e predição das incrustações no sistema petrolífero. Uma delas é a prevenção e/ou remoção das mesmas localizadas no poço a partir de um tratamento químico. Este procedimento é realizado através da adição de ácidos que irão atuar, principalmente, sobre os depósitos de carbonato, já que são incrustações mais suaves (BELLARBY, 2009; KETRANE *et al.*, 2009). Em relação à redução das incrustações de sulfato, uma técnica utilizada são as plantas de dessulfatação (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002). Já dentre as utilizadas no combate à formação de incrustação de carbonato, destaca-se o *squeeze* de inibidor de incrustação, sendo uma das técnicas mais empregadas nas unidades produtoras de petróleo para tentar minimizar os efeitos ocasionados pela deposição de sal nestes poços (DYER e GRAHAM, 2002).

Em relação aos métodos de predição da formação de incrustações utilizados na indústria do petróleo, dois são mais usados: o teste da Norma TM0374-2007 da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão ou NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) e o teste do bloqueio do tubo capilar ou *tube blocking test* (TBT), sendo o primeiro estático e o último dinâmico. Como um único método não é suficiente para avaliar a gama de mecanismo que ocorre durante a ação do anti-incrustante, recomenda-se avaliar o inibidor com mais de um.

Portanto, estas técnicas semi-empíricas utilizadas para avaliar o grau de inibição de incrustações em condições específicas, em termos de concentração mínima de inibidor (CMI), passaram a desempenhar um papel de importância no processo de exploração do petróleo, já que a obtenção da CMI apresenta grande relevância no dimensionamento e

tratamento de poços através da técnica *squeeze*, sendo possível estimar a quantidade de reagente que será utilizado durante o processo, proporcionando uma redução dos gastos e uma maior exploração dos reservatórios.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Avaliar os dois métodos de obtenção da concentração mínima de inibidor (CMI) mais utilizados na indústria do petróleo para inibidores fosfonatados.

2.2 Específicos

- Comparar os métodos NACE e TBT por meio da obtenção da CMI, verificando suas vantagens, desvantagens e limitações encontradas através da realização do procedimento experimental;
- Avaliar a adsorção, em condições específicas, como tentativa de identificar a sua importância como mecanismo de ação dos inibidores fosfonatados, correlacionando estes resultados com os obtidos nos métodos NACE e TBT;
- Verificar a possibilidade dos compostos de anti-incrustantes fosfonatados (ácido aminotrimetilenofosfônico e ácido dietilenotriaminopentametenofosfônico) serem discriminados através dos métodos estudados (NACE e TBT);
- Analisar um modelo teórico de previsão da CMI, verificando a relação existente entre os valores obtidos por meio das equações matemáticas do modelo e os resultados obtidos experimentalmente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Problemática da incrustação

A extração de petróleo na indústria petrolífera vem trazendo inúmeros danos ao meio ambiente, assim como diversos benefícios para a sociedade. No entanto, no que diz respeito ao segmento *offshore*, um problema vem trazendo diversos prejuízos para a produção deste combustível. Tal fato mencionado é a formação de incrustações nas paredes internas dos dutos de transporte do petróleo dos poços marítimos e tem como origem diversos fatores, como, por exemplo, o contato entre águas de diferentes composições, ocorrendo reações dos sais que se encontram dissolvidas nas águas de injeção com os sais presentes na água de formação do poço (conhecido como água conata) (REIS *et al.*, 2011).

As incrustações consistem em subprodutos indesejáveis formados a partir da precipitação de sais encontrados nas águas de formação ou de injeção. A principal consequência é a diminuição do diâmetro útil do duto de transporte. Essa redução da seção reta do duto ocasiona o aumento das perdas de carga ao longo da linha de extração do óleo, o que ocasiona também na diminuição da vazão do óleo produzido no poço (ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

Diante destes problemas, a formação de incrustação pode acontecer em diversos pontos do sistema produtivo. Logo, pode afetar diversos locais, tais como as instalações de superfície, o próprio poço, ferramentas de subsuperfície, a extensão do reservatório e/ou a região próxima ao poço (COSMO, 2013).

Muitos gastos devem ser evitados, já que os custos com a perfuração são elevados, sendo mais significativos quando se tratam de poços *offshore*. Alguns fatores desfavoráveis, como o tipo de terreno, localização do poço (rios, mares, grandes profundidades), fluido de perfuração e equipamentos inadequados, por exemplo, contribuem para o aumento do custo das operações de perfuração (GAUTO, 2011).

O processo de formação da incrustação é induzido quando o equilíbrio é afetado dentro do ambiente do reservatório. Antes de dar início à perfuração e produção do petróleo, as espécies dissolvidas nos fluidos estão em equilíbrio com o ambiente do reservatório. Porém, após a perfuração e exploração, as reações para a formação das incrustações dão início devido à influência de ações externas que perturbam o sistema e alteram o equilíbrio atingido após milhares de anos de interação térmica e química entre rocha e fluidos encontrados no

ambiente. Este desequilíbrio ocasionado pela ação das forças externas acontece devido ao escoamento e suas consequências, e a mistura de fluidos, como é o caso da mistura da água do reservatório (água conata) com outras águas, como a de injeção, nas quais são incompatíveis em termos de espécies químicas (COSMO, 2013).

Dentre os fatores que influenciam na formação destes depósitos, podemos citar: pressão, temperatura, a mudança da razão gás/óleo (RGO) e/ou da razão água/óleo (RAO), pH, *flash* de CO₂ e força iônica, por exemplo (ODDO e TOMSON, 1989).

Quando ocorre o início do processo de exploração do petróleo é comum ocorrer a despressurização e, com isso, ocasionar o aumento da RGO, implicando na queda de solubilidade de alguns sais, além de proporcionar o *flash* de CO₂, favorecendo a deposição de carbonato de cálcio. Além da RGO, a variação da RAO também pode ocasionar muitos efeitos, já que a água, geralmente encontrada em abundância nos reservatórios de petróleo, é a principal responsável por manter diversas espécies dissolvidas, como é o caso de íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, OH⁻, por exemplo, e os gases O₂, CO₂, CH₄, H₂S, C₂H₆, entre outros, ou seja, os elementos necessários para proporcionar a formação da incrustação (COSMO, 2013).

Segundo Vetter e colaboradores (1987), a RGO e a RAO têm uma grande importância e apresentam efeitos bastante pronunciados no comportamento do *flash* de todo o sistema e na quantidade pertinente de CO₂ dissolvida na água a quaisquer combinações de pressão e temperatura. Com isso, chegaram à conclusão que quanto maior a RGO, maior a tendência de precipitação de CaCO₃, e quanto maior a RAO, menor a probabilidade de deposição de CaCO₃, o que condiz com o que é observado na prática com a análise nos campos pelo mundo.

Portanto, muitos estudos estão sendo realizados no que diz respeito à previsão de incrustações na indústria do petróleo em condições extremas de sais, temperatura e pressão. Com isso, diversos autores estão encontrando diversas dificuldades devido à falta de dados termodinâmicos na literatura para a determinação da ocorrência desses precipitados, além da complexidade de sais encontradas nestas regiões, o que tornam, muitas vezes, os modelos mais difíceis de serem elaborados, complexos ou, até mesmo, limitados.

3.2 Tipos de incrustação

A incrustação pode ter duas origens: orgânica ou inorgânica. Em relação aos depósitos orgânicos, podemos citar as parafinas, os asfaltenos, os hidratos e os naftenatos, por exemplo; em relação aos inorgânicos, podemos encontrar os carbonatos, sulfatos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e silicatos. Na indústria petrolífera, os carbonatos e sulfatos são os mais comuns. Cabe destacar que as incrustações podem ocorrer na forma pura, mas também é bastante comum a deposição de dois ou mais tipos distintos, inclusive com a mistura de depósitos orgânicos e inorgânicos (COSMO, 2013).

3.2.1 Incrustação inorgânica

A incrustação mineral, também conhecida como inorgânica, é causada pelo acúmulo de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água numa determinada superfície. Este fenômeno ocorre em diversos tipos de tubulações de águas industriais, tratamento de esgoto, oleodutos de poços de petróleo no mar, nas superfícies de membranas usadas em filtração de água, nos reatores de agitação e nos evaporadores de água, ocasionando diversos danos e prejuízos, como queda de produção, gastos adicionais para sua remoção, danificação em equipamentos e uso de inibidores para prevenção (COSMO, 2013).

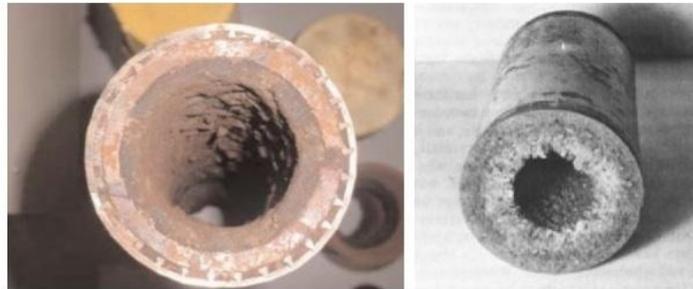
Garcia (2010) fez um extenso trabalho com intuito de caracterizar as incrustações encontradas nos tubos do sistema de produção do petróleo. Para um sistema petrolífero em que rocha, óleo, gases (CO_2 , H_2S , metano, etano, etc.) e diversos produtos injetados (água do mar, ácidos, inibidores, etc.) interagem com a água de formação, as deposições por sais insolúveis que são encontradas, de forma mais comum, nestes ambientes são: sulfato de cálcio (CaSO_4), carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4), carbonato de ferro (II) (FeCO_3) e hidróxido de ferro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Sendo assim, estes depósitos podem ser formados praticamente puros, como os encontrados na Figura 2, ou como uma aglomeração de diferentes compostos, como os da Figura 3.

Figura 2 – Exemplos de incrustações inorgânicas: sulfato de bário (BaSO_4) (esquerda) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (direita).



Fonte: BELLARBY, 2009 e ROSENBERG *et al.*, 2012.

Figura 3 – Exemplos de incrustações inorgânicas compostas: sulfato de bário e estrôncio (BaSO_4 e SrSO_4) (esquerda), e carbonato e sulfato de cálcio (CaCO_3 e CaSO_4) (direita).



Fonte: COWAN e WEINTRITT, 1976.

De forma resumida, na Tabela 1 estão apresentadas as principais variáveis que afetam a solubilidade das incrustações mais comuns encontradas nos reservatórios de petróleo.

Tabela 1 – Variáveis que afetam a solubilidade de incrustações inorgânicos mais comuns encontrados nos reservatórios de petróleo.

Composto	Fórmula Química	Variáveis principais
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Pressão parcial de CO_2 , Temperatura, pH
Sulfato de Cálcio:		
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Temperatura, Pressão
Hemi-hidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	
Anidrita	CaSO_4	
Sulfato de Bário	BaSO_4	Temperatura, Pressão
Sulfato de Estrôncio	SrSO_4	Temperatura, Pressão
Compostos com Ferro:		
Carbonato Ferroso	FeCO_3	
Sulfeto Ferroso	FeS	Gases dissolvidos, pH, Corrosão
Hidróxido Ferroso	Fe(OH)_2	
Hidróxido Férrico	Fe(OH)_3	

Fonte: MOGHADASI *et al.*, 2003.

3.2.1.1 Carbonato de Cálcio

Nos reservatórios de petróleo, a precipitação carbonática é uma das mais estudadas, principalmente porque não é regido, exclusivamente, por uma equação química de formação de sal em que o sólido é formado pela associação de um cátion com um ânion. Sendo assim, as incrustações carbonáticas são bem mais complexas e não dependem apenas disso, mas também de diversas variáveis, como temperatura, pressão e força iônica, por exemplo.

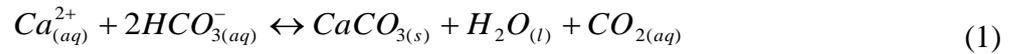
O composto carbonato de cálcio (CaCO_3) pode ser encontrado na forma de três polimorfos cristalinos (fases anidras): calcita, aragonita e vaterita; ou em três fases hidratadas: carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hexa-hidratado (ikaita) ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

No momento em que os fluidos começam a escoar, diversas transformações químicas ocorrem no sistema e um novo equilíbrio é formado através da depressurização e alterações na temperatura (RIGOBELLO, 2013).

O processo de formação inicia-se com pequenas partículas sólidas, em que as mesmas tendem a se agrupar de modo ordenado, dando origem a um mineral. Dependendo desse agrupamento, os minerais de carbonato de cálcio podem receber diferentes nomes, como calcita, aragonita e vaterita, por exemplo. Dentre os citados, a calcita pode ser considerada o mineral mais comumente encontrado (NASSER *et al.*, 2008) por possuir uma maior estabilidade dentre as demais (COWAN e WEINTRITT, 1976), além de ser a que apresenta maior entrave à garantia de escoamento. A formação das primeiras partículas sólidas no ambiente aquoso através dos íons chama-se nucleação. Logo após, estes novos íons e/ou novas partículas irão se agrupar e iniciam o processo de crescimento do sólido.

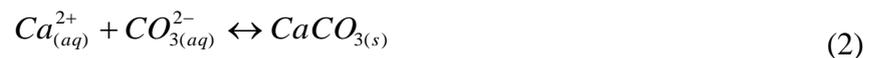
Como foi dito, diversas variáveis influenciam no processo de formação da incrustação do carbonato de cálcio, inclusive a presença de CO_2 , já que este afeta diretamente nas reações, pois este composto gasoso, em altas pressões, solubiliza-se na água e no óleo. Durante o escoamento desses fluidos no processo de produção, ocorre a depressurização e esta promove o desprendimento do CO_2 da solução (*flash*), desequilibrando o sistema e, assim, favorecendo a formação dos sais carbonáticos (como é o caso do CaCO_3 , por exemplo).

Com a perda de CO_2 da solução, sendo observado através da Equação 1, o equilíbrio irá se deslocar para a direita, por meio do Princípio de LeChatelier, o que isso favorece a formação de carbonato de cálcio (CaCO_3). Além disso, a depressurização do sistema petrolífero é a principal responsável por permitir e forçar o CO_2 dissolvido ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) a passar à fase gasosa ($\text{CO}_{2(\text{g})}$). Portanto, isto é um problema comum no processo de produção do petróleo, já que a queda de pressão estará sempre ocorrendo devido ao escoamento do fluido, partindo desde os limites do reservatório até os vasos de separação. Então, de forma resumida, a equação geral para formação do carbonato de cálcio, válida para sistemas relativamente ácidos (ambientes petrolíferos, por exemplo) e intactos (em que a perfuração e o início da produção ainda não perturbaram este equilíbrio, ou seja, a formação de CaCO_3 ainda não é favorecida) é mostrada a seguir.



Quando há a saturação do sistema com íons Ca^{2+} e HCO_3^{-} , também pelo Princípio de LeChatelier, o equilíbrio também será deslocado para a direita e, mais uma vez, favorecerá a formação de $CaCO_3$.

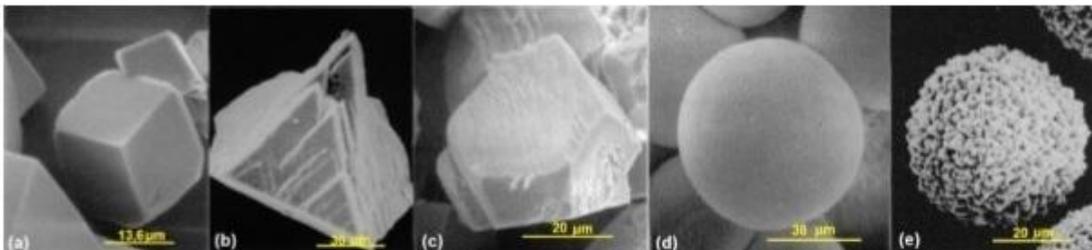
No entanto, para ambientes petrolíferos cujo pH esteja acima de 9,5, haverá um predomínio do íon carbonato (CO_3^{2-}) sobre o íon bicarbonato (HCO_3^{-}) (COSMO, 2013). Havendo este predomínio, a formação do sal carbonato de cálcio poderá ser descrita pela simples associação do cátion com o ânion, conforme representada pela Equação 2 abaixo.



Outros íons dissolvidos na fase aquosa do sistema petrolífero também influenciam a morfologia das partículas e formação dos cristais de carbonato de cálcio, tais como: Sr^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , Na^+ , Cd^{2+} , K^+ e Cl^- (COWAN; WEINTRITT, 1976; PIETRO *et al.*, 1997; TRACY, FRANÇOIS e JENNINGS, 1998; TRACY, WILLIAMS e JENNINGS, 1998; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 1999; NEHRKE, 2007).

A Figura 4 ilustra a influência da presença de alguns íons na formação de cristais de calcita observada através de experimentos realizados por Tracy, François e Jennings (1998).

Figura 4 – Microscopia eletrônica. Calcita: (a) pura; (b) com a presença de impureza, Mg^{2+} ; (c) com impureza, SO_4^{2-} ; (d) com impureza, Mg^{2+} e SO_4^{2-} ; (e) com impureza, Mg^{2+} e SO_4^{2-} em menor teor.



Fonte: Cosmo, 2013 apud TRACY; FRANÇOIS; JENNINGS, 1998.

3.3 Variáveis que afetam na precipitação do CaCO_3

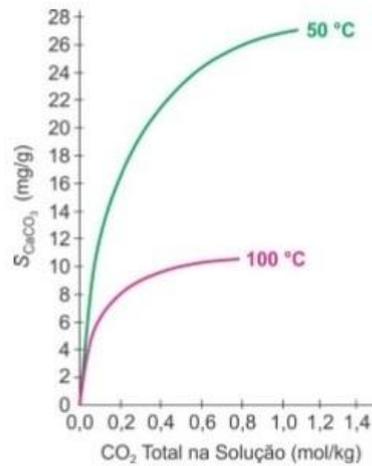
A precipitação carbonática sofre influência de diversas variáveis durante todo o processo de formação, dentre as quais podem ser destacadas: temperatura; pressão; o CO_2 e a pressão parcial de CO_2 ; pH; força iônica; teor de Ca^{2+} em solução e a alcalinidade; presença de outros íons como Mg^{2+} e SO_4^{2-} , por exemplo (BØRENG *et al.*, 2003; CHILINGAR, MOURHATCH e AL-QAHTANI, 2008; KAN e TOMSON, 2010). Visualizando a Equação 1, já mencionada, podemos compreender o efeito de algumas dessas variáveis citadas no processo de formação do precipitado (carbonato de cálcio).

Como a reação está com os fluidos e espécies em equilíbrio, a adição ou a remoção de espécies químicas implicaria no deslocamento do equilíbrio da reação, o que não é provável de ser encontrado em um reservatório de petróleo. Dessa forma, se o sistema estiver em equilíbrio, apenas a variação da pressão e/ou da temperatura afetariam a constante de equilíbrio da reação e, com isso, essa mudança daria origem à força motriz para que as outras variáveis que afetam o sistema possam impor seus efeitos sobre a deposição do CaCO_3 . O dióxido de carbono e pH, depois da alteração da pressão e/ou da temperatura, são os principais agentes que podem influenciar na precipitação do carbonato de cálcio. No que diz respeito à força iônica, teor de Ca^{2+} e a alcalinidade, seus valores alteram quando há precipitação ou quando existe injeção de fluido no reservatório de petróleo. Por fim, a presença de outros íons em solução, além de afetar na precipitação, pode alterar a estrutura romboédrica da calcita nas mais diversas formas geométricas (COSMO, 2013).

3.3.1 O efeito do CO_2

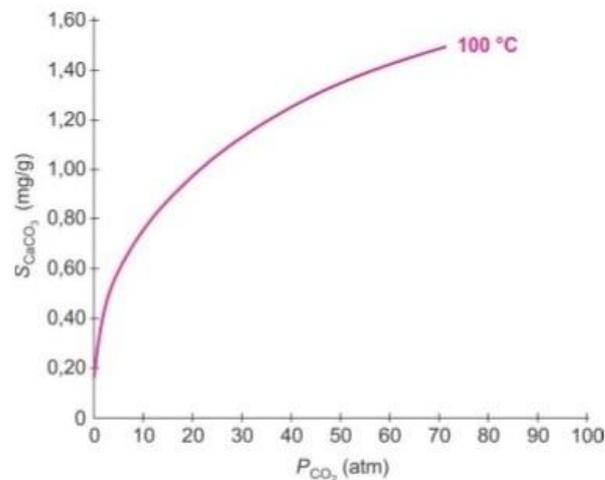
A Figura 5 mostra o efeito de CO_2 no processo de formação da incrustação de carbonato de cálcio. Com isso, pode ser visto que, aumentando a quantidade de dióxido de carbono em solução, maior será sua solubilidade e, assim, menor a precipitação de CaCO_3 . Da mesma forma, como pode ser visualizada na Figura 6, quanto maior a pressão parcial de CO_2 da fase gasosa, menor a precipitação deste sal, já que a solubilidade aumenta e a deposição diminui.

Figura 5 – Solubilidade da calcita nas temperaturas de 50 e 100 °C em função da quantidade total de CO₂ em solução.



Fonte: COSMO, 2013 apud DUAN e LI, 2008.

Figura 6 – Solubilidade da calcita a 100 °C em função da pressão parcial de CO₂.



Fonte: COSMO, 2013 apud SEGNET, HOLLAND e BISCARDI, 1962.

O composto químico que mais influencia no processo de precipitação do carbonato de cálcio é, possivelmente, o dióxido de carbono (CO₂), sendo considerado até maior que alguns íons presentes em solução, como o Ca²⁺ e o HCO₃⁻. Uma explicação para esta maior influência do dióxido de carbono em relação aos demais elementos em solução se dá pelo fato que o CO₂, em condições de altas pressões, tende a permanecer dissolvido na água. Porém, quando ocorre a exploração do petróleo e acontece o escoamento e a despressurização, o dióxido de carbono sai do estado aquoso e vai para o estado gasoso, já que a pressão diminui (LARSON e BUSWELL, 1943; JOHNSON, 1966; MOGHADASI *et*

al., 2003, 2004), sendo conhecido como *flash* de CO₂ (SATMAN, UGUR e ONUR, 1999). Portanto, o equilíbrio entre as duas fases do dióxido de carbono (aquosa e gasosa) é comumente representado pela reação seguinte:



Observando a reação acima, pode-se perceber que cada mol de CO₂ que sai da fase aquosa vai para gasosa e, assim, esse CO_{2(aq)} que deixa a solução promove a precipitação de CaCO_{3(s)}, já que o sistema tende a ficar em equilíbrio, o que é explicado através do Princípio de LeChatelier.

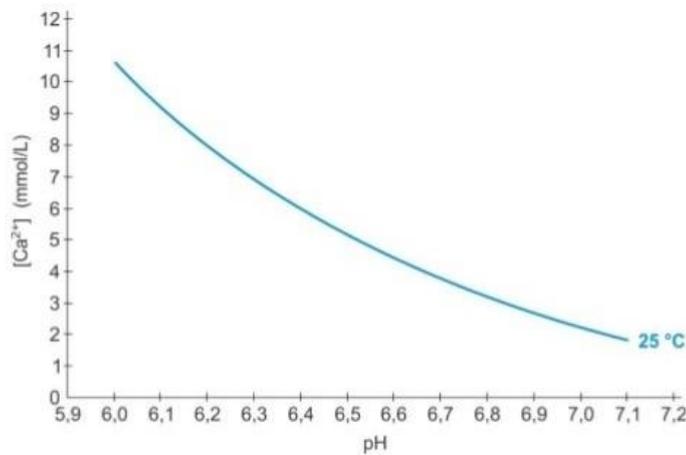
No entanto, quando a pressão parcial de dióxido de carbono na fase gasosa no reservatório é alta, a passagem de mais CO₂ da fase aquosa para gasosa (*flash*) é inibida e, com isso, o dióxido de carbono é mantido dissolvido na fase aquosa, impossibilitando a precipitação de CaCO₃ (AUERBACH *et al.*, 1983), já que esta deposição está diretamente relacionada com a passagem do CO₂ da fase aquosa para a fase gasosa (LIPUS e DOBERSEK, 2007).

3.3.2 O efeito do pH

Alguns minerais são influenciados pelo pH da solução, principalmente os relacionados à corrosão ou até mesmo os compostos carbonáticos. Estes são afetados pelo *flash* de CO₂, ocasionando um aumento do pH e redução da solubilidade e, com isso, favorecendo a formação dos cristais e a deposição. Valores de pH entre 4,0 a 5,5 são geralmente observados nos reservatórios de petróleo (ODDO e TOMSON, 1989), porém, devido as reduções nos valores de pressão e temperatura, o pH das salmouras pode ser alterado e elevado na superfície, podendo atingir valores até mesmo próximos a 8,0 (ALEXANDER, HESTON e ILER, 1954).

A figura 7 ilustra a influência do pH da solução na concentração de cálcio dissolvido na salmoura. Como pode ser visto, o aumento do pH da fase aquosa ocasiona uma maior a precipitação de CaCO₃.

Figura 7 – 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.

Dessa forma, os valores de pH e de CO₂ estão diretamente relacionados (MOGHADASI *et al.*, 2004) e proporcionam efeitos no processo de formação do carbonato de cálcio, porém, inversos. Como serão mostradas adiante, nas reações que promovem a formação do CaCO₃, muitas delas estão diretamente relacionadas com a quantidade de CO₂ na solução e os íons H⁺. Isso pode ser percebido, por exemplo, quando o *flash* de CO₂ ocorre, promovendo o desequilíbrio (já que há passagem de dióxido de carbono da fase aquosa para gasosa) e, mostrando como consequência, o aumento do pH (RAGHURAMAN *et al.*, 2007; COTO *et al.*, 2012) e a precipitação da calcita (LIPUS e DOBERSEK, 2007; KAN e TOMSON, 2010).

Em um reservatório de petróleo, quantidades de H₂O e CO₂ são geralmente esperadas, juntamente com o Ca²⁺, dissolvidos na água. Estes são os elementos principais para a formação desta incrustação (CaCO₃). De acordo com Davies e Scott (2006), inicialmente, o dióxido de carbono (CO₂) dissolve-se na água (H₂O), ambos encontrados no reservatório, para formar ácido carbônico (H₂CO₃). À medida que acontece a despressurização e o CO₂ dissolvido na salmoura sofre o *flash*, o teor de ácido carbônico na solução é reduzido (COTO *et al.*, 2012). Com isso, haverá um desequilíbrio, e assim, este forçará a dissociação do H₂CO₃ em CO_{2(aq)} e H₂O, como pode ser visto pela Equação 4. Portanto, haverá uma diminuição da concentração de H₂CO₃ na solução, e com isso, para voltar ao equilíbrio, o bicarbonato consome H⁺ dissolvido na solução (Equação 5) para formar o ácido carbônico e, por consequência, a queda de H⁺ na solução promove o aumento do pH. Por fim, com a queda da

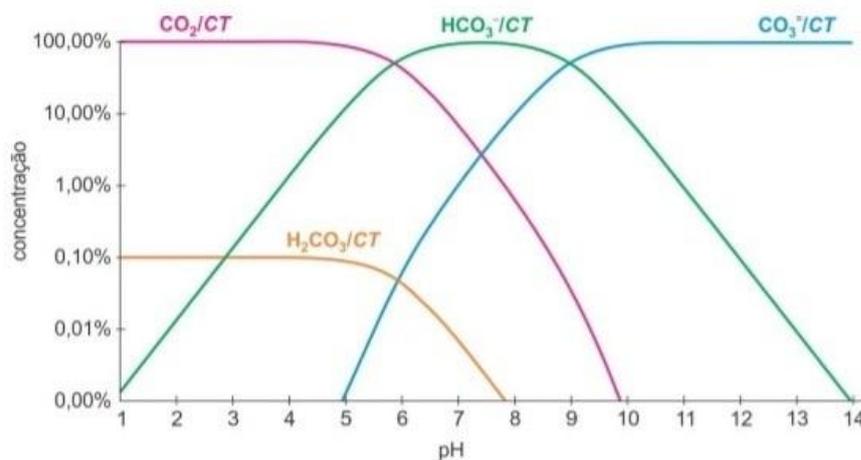
concentração de HCO_3^- em solução, o CO_3^{2-} irá se associar ao H^+ dissolvido (Equação 6), ocasionando, mais uma vez, no aumento do pH da solução.



O asterisco na Equação 5 é explicado pela Equação 4, em que H_2CO_3^* indica o conteúdo de H_2CO_3 e de $\text{CO}_{2(aq)}$ em equilíbrio numa solução.

A influência do pH nas concentrações de H_2CO_3^* , HCO_3^- e CO_3^{2-} é ilustrada através da Figura 8.

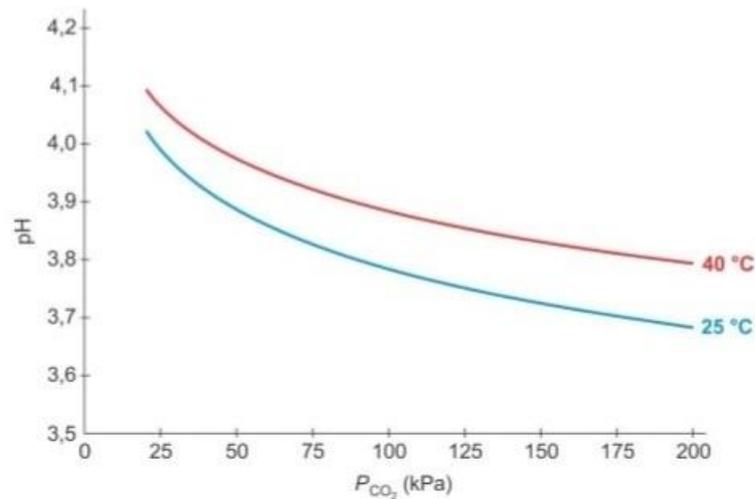
Figura 8 – Influência do pH sobre as concentrações de diferentes espécies de carbono inorgânico (CT = carbonato total).



Fonte: COSMO, 2013 apud WALY, 2011.

A relação entre o pH da solução e a variação da pressão parcial de CO_2 é mostrada através da Figura 9, em que verificamos o aumento do pH à medida que há queda de pressão.

Figura 9 – Relação entre a pressão parcial de CO₂ e o pH da solução a 25 e a 40 °C.



Fonte: MOGHADASI *et al.*, 2004.

Com isso, conforme Kan e Tomson (2010), os carbonatos são solúveis em ácido e, portanto, o pH da salmoura influencia diretamente no processo de formação da incrustação.

Segundo Oddo e Tomson (1989), o pH nos reservatórios petrolíferos varia entre 4 e 5,5 e à medida que os fluidos escoam, há a queda da pressão, liberação de CO₂ e aumento do pH. Já na superfície, o pH gira em torno de 6,5 e 8.

3.3.3 O efeito da força iônica

A força iônica é outro parâmetro que influencia na formação dos depósitos durante a exploração de petróleo. Esta é uma grandeza que, dentre outras coisas, indica o quanto os íons encontrados nesta solução estão protegidos pelos outros que estão presentes, ou seja, mostra a dificuldade dos íons em se associarem para formar um sólido e deixarem a fase aquosa como um precipitado. Sendo assim, há uma forte probabilidade de aumento da solubilidade de um mineral quando existe o aumento da força iônica. Entretanto, se a concentração de outros íons na solução for muito grande, espera-se que o comportamento seja contrário, já que haverá uma forte tendência de precipitação também destes outros íons (CRABTREE *et al.*, 1999).

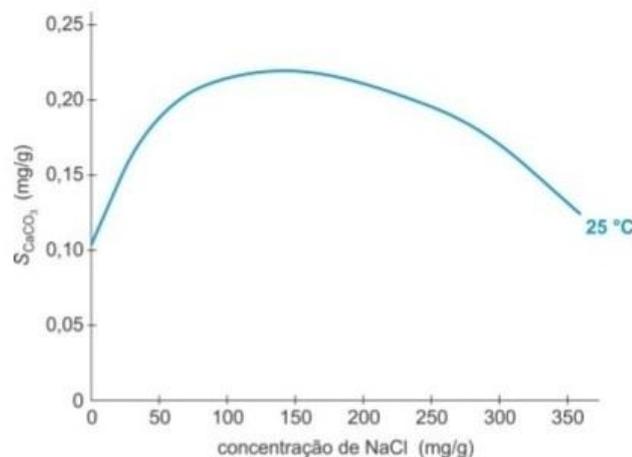
A Equação 7 permite o cálculo da força iônica (LEWIS e RANDALL, 1921, 1923):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [C_i] \cdot z_i^2 \quad (7)$$

em que I é a força iônica em mol/L; n é a quantidade de espécies iônicas diferentes na solução (Na^+ , Mg^{2+} , OH^- , por exemplo); $[C_i]$ é a concentração da espécie iônica i em mol/L; e z_i é a valência do íon (-2 para o SO_4^{2-} , $+3$ para o Al^{3+} , -1 para o Cl^- , por exemplo).

É observado, através da Figura 10, que quanto maior for a força iônica, menor a precipitação de CaCO_3 até certo limite, quando então a tendência é invertida (já que a solubilidade aumenta e depois há uma diminuição). Dessa forma, a figura abaixo ilustra este comportamento, mostrando a relação existente entre a solubilidade do carbonato de cálcio e a força iônica (representada pela concentração de NaCl).

Figura 10 – Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e a salinidade da solução na forma de NaCl .



Fonte: DAVIES e SCOTT, 2006.

Como existe a presença de outros íons na salmoura, há uma tendência natural dos mesmos formarem complexos e, com isso, ocasionando a diminuição de íons Ca^{2+} e HCO_3^- que estariam disponíveis para iniciar o processo de precipitação sob a forma de CaCO_3 . Esta seria a explicação para o fato da solubilidade aumentar até certo ponto (segundo Moghadasi e colaboradores (2004), o limite da inversão da curva está em torno de 200 g/L) e, depois disso, haver uma queda da mesma, já que um aumento exagerado na força iônica ocasiona uma redução na solubilidade, uma vez que o efeito da salinidade torna-se preponderante no pH, na solubilidade do CO_2 e, também, nas constantes de equilíbrio.

3.3.4 O efeito do Ca^{2+} e da alcalinidade

Outro fator importante é a alcalinidade. Feltre (2011) define como a medida de sua capacidade de neutralizar ácidos, ou seja, espécies H^+ . Ela ocorre devido à presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos. Para sistemas carbonáticos, a alcalinidade é frequentemente determinada pela concentração de HCO_3^- na solução. Outros íons, como cloretos, nitratos e sulfatos não contribuem para a alcalinidade. Dessa forma, a distribuição das formas de alcalinidade ocorrem em função do pH, em que:

- $\text{pH} > 9,4$: hidróxidos e carbonatos;
- $8,3 < \text{pH} < 9,4$: carbonatos e bicarbonatos
- $4,4 < \text{pH} < 8,3$: bicarbonatos

A precipitação em um sistema petrolífero ocorre, dentre outros fatores, quando há um estado de supersaturação e, para que ocorra esta formação dos depósitos é necessário haver íons em solução. Dessa forma, quanto maior a quantidade de íons Ca^{2+} e HCO_3^- em solução, maior será o estado de supersaturação, e, portanto, maior será a probabilidade de acontecer à formação do depósito.

Smith e colaboradores (2004) mostraram a caracterização de águas produzidas em mesmo campo de petróleo localizado no Texas em períodos distintos nas condições de 43 °C e 12 psig (Tabela 2). Como pode ser visto, o aumento da quantidade de cálcio e de bicarbonato ocasionou no aumento do índice de incrustação, o que está diretamente ligado com a formação do depósito.

Tabela 2 – Caracterizações de águas produzidas do mesmo campo em épocas distintas (em ppm).

Íon	30/Set/1992	30/Out/2002
Cl⁻	18500	41.000
HCO₃⁻	317	2.957
SO₄²⁻	450	289
Na⁺	9.793	20.000
Mg²⁺	243	941
Ca²⁺	1.800	4.806
Ph	6,5	6,1
SI	1,36	2,38

Fonte: Adaptada de COSMO, 2013 apud SMITH *et al.*, 2004.

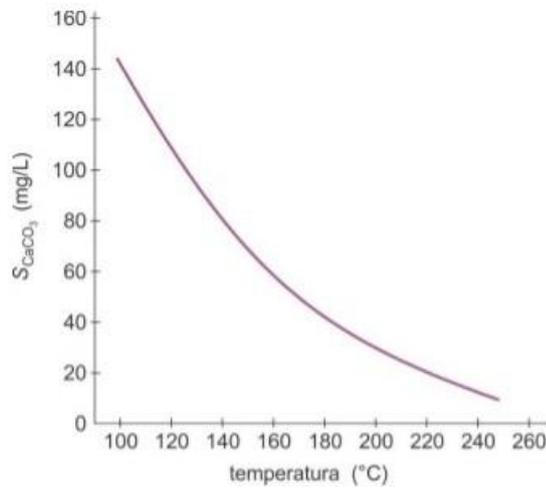
Uma das variáveis mais cruciais no processo de formação da incrustação carbonática é o bicarbonato (espécie dissolvida mais abundante nas condições da exploração nos reservatórios de petróleo) (KAN e TOMSON, 2010) e esta está diretamente relacionada com a alcalinidade da solução, podendo ser alterada com as variáveis de um escoamento (MILLERO, 2007).

3.3.5 O efeito da temperatura

Em grande parte dos dados encontrados na literatura, quanto maior o valor da temperatura, mais íons estarão dissolvidos e, assim, para uma parte dos sais, a solubilidade diminui com a diminuição da temperatura. Levando em consideração que a temperatura da salmoura nos reservatórios varia de 50 °C a 150 °C (chegando a ultrapassar os 200 °C, em alguns casos) e que a temperatura na superfície é comumente 25 °C, grandes variações de temperatura podem ser esperadas durante a produção dos fluidos do reservatório (MERDHAH e YASSIN, 2009).

Através da Figura 11 pode ser visto que o aumento da temperatura promove a queda da solubilidade, ou seja, maior a tendência de precipitação de CaCO₃.

Figura 11 – Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e temperatura.

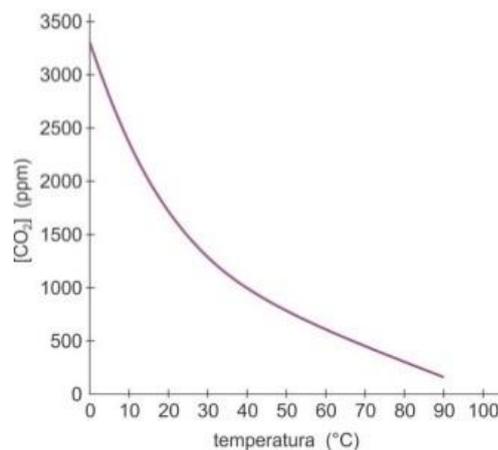


Fonte: POOL, RANEY e SHANNON, 1987.

O fato do carbonato de cálcio apresentar um comportamento distinto da maioria dos outros minerais, em que o aumento da temperatura ocasiona a redução da solubilidade (MOGHADASI *et al.*, 2004), é justificado pelo fato do CaCO_3 possuir um calor exotérmico de dissolução (LANGMUIR, 1997) ou uma entalpia negativa (RENARD *et al.*, 2005).

A solubilidade do dióxido de carbono em água também é influenciada pela temperatura, em que a mesma diminui drasticamente com o aumento da temperatura (Figura 12), ocasionando no aumento do pH e na precipitação do CaCO_3 .

Figura 12 – Relação entre a concentração de CO_2 dissolvido em água e a temperatura.

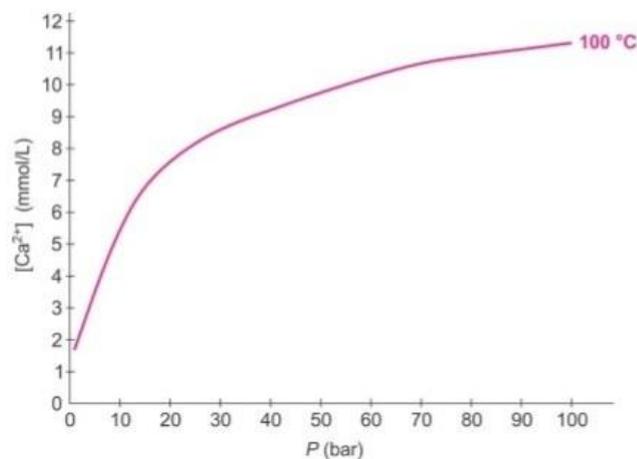


Fonte: FU, MCMAHON e BLAKLEY, 1998.

3.3.6 O efeito da pressão

A partir da Figura 13 abaixo é possível perceber a influência da pressão com o processo de formação da incrustação de carbonato de cálcio, em que o aumento da pressão do sistema ocasiona no aumento da sua solubilidade e, portanto, será menor a possibilidade de formação do precipitado (CaCO_3).

Figura 13 – Relação entre a solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 100 °C e a pressão do sistema.

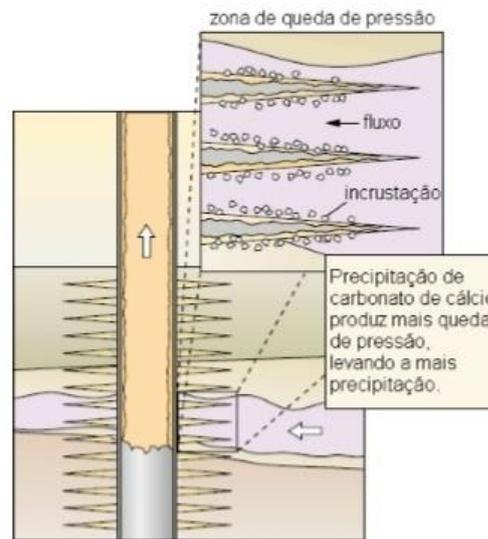


Fonte: COTO *et al.*, 2012.

A redução da solubilidade do carbonato de cálcio e o *flash* de CO_2 da solução ocasionam a formação de CaCO_3 com a diminuição da pressão (MOGHADASI *et al.*, 2004; KAN e TOMSON, 2010). O efeito da pressão no processo de formação da incrustação está diretamente relacionado com a quantidade de CO_2 que está dissolvido na solução, sendo estes de grande importância para a formação do carbonato de cálcio (COTO *et al.*, 2012).

A redução da pressão ocasiona outro efeito no processo de formação da incrustação carbonática chamado de *autoscaling* (CRABTREE *et al.*, 1999). Sabendo-se que a perda de carga pode provocar o *flash* de CO_2 e, com isso, promover a precipitação de sais carbonáticos, até mesmo uma pequena formação de depósito de CaCO_3 dificultaria o fluxo dentro do sistema. Dessa forma, isto acarretaria no aumento da perda de carga (adicional) provocada pela própria incrustação e, assim, ocasionando em mais *flash* de CO_2 e, conseqüentemente, mais formação de incrustação, tornando o processo ainda mais crítico (Figura 14).

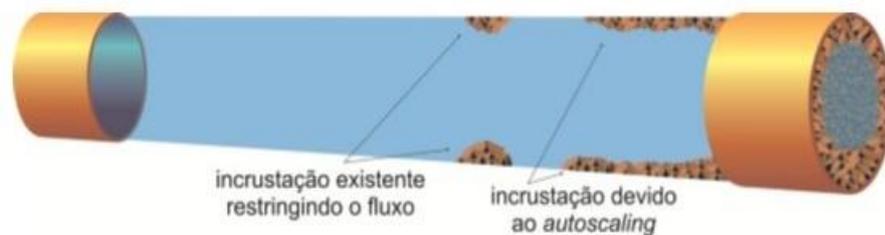
Figura 14 – Dano à formação causada por *autoscaling* de carbonato de cálcio.



Fonte: CRABTREE *et al.*, 1999.

O *autoscaling* pode ocorrer em diversos pontos do sistema, inclusive no poço (CRABTREE *et al.*, 1999), no qual há uma formação da incrustação e esta dificulta a passagem do fluxo (favorecendo a perda de carga, já que dificultará a passagem do fluido), provocando o *flash* de CO_2 e, conseqüentemente, a deposição de CaCO_3 no sistema petrolífero, sendo observada na Figura 15.

Figura 15 – Incrustação ocasionada por *autoscaling* de carbonato de cálcio.



Fonte: CRABTREE *et al.*, 1999.

3.4 Razão de saturação e Índice de saturação

A insaturação ou a supersaturação do carbonato de cálcio é medida pela razão de saturação ou *saturation ratio* (*SR*), sendo descrita da seguinte forma:

$$SR = \frac{\{Ca^{2+}\}\{CO_3^{2-}\}}{K_{eq}} \quad (8)$$

ou

$$SR = \frac{\{Ca^{2+}\}\{HCO_3^-\}^2 / \{CO_2\}}{K_{eq}} \quad (9)$$

no qual dependerá do sistema que será considerado. Os valores de $\{Ca^{2+}\}$, $\{CO_3^{2-}\}$ e $\{CO_2\}$ representam as atividades das espécies que foram medidas na solução salina e K_{eq} é a constante de equilíbrio que foi calculado a partir das condições termodinâmicas consideradas no sistema.

De acordo com Berner (1965), a razão de saturação ou *saturation ratio* (*SR*) pode ser interpretada como:

- Se $SR < 1$: solução insaturada (todo o sal dissolvido);
- Se $SR = 1$: solução saturada (o máximo possível de sal dissolvido);
- Se $SR > 1$: solução supersaturada (solução passível de precipitação).

Outra maneira de mostrar as condições de precipitação de uma solução é através do índice de incrustação ou *scaling index* (*SI*) dado pela expressão a seguir.

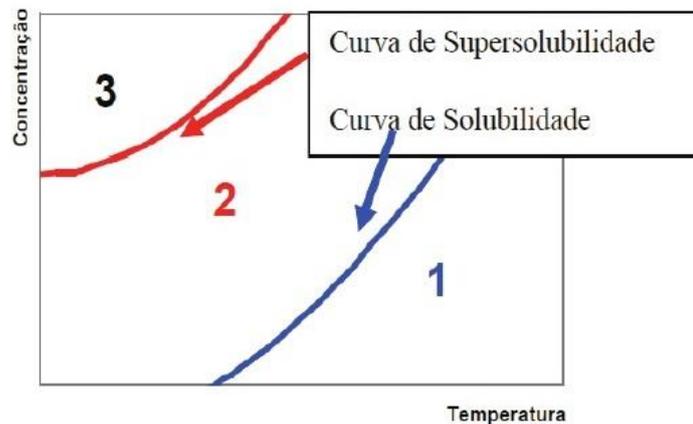
$$SI = \log(SR) \quad (10)$$

De acordo com Rigobello (2013), o valor obtido do índice de incrustação pode ser interpretado como:

- $SI = 0$: solução em equilíbrio;
- $SI > 0$: solução supersaturada, indicando uma solução capaz formar precipitado;
- $SI < 0$: solução subsaturada, indicando uma solução com capacidade de dissolver o que poderia ser precipitado.

Uma solução que apresenta $SI > 0$ não significa necessariamente que haverá formação de precipitado. Este fator indica apenas que há uma grande chance de formação deste fenômeno. Segundo Daher (2003), há a existência de dois tipos de supersaturação, em que são mostrados na figura a seguir.

Figura 16 – Curva de solubilidade e supersolubilidade.



Fonte: DAHER, 2003.

De acordo com Daher (2003), a região 1 pode ser considerada estável, sendo considerada subsaturada e não havendo possibilidade de precipitação, apresentando valores de $SI < 0$. Para a região azul (curva de solubilidade), haverá um equilíbrio, sendo considerada estável e apresentando valores de $SI = 0$. A região 2 é considerada região de supersaturação metaestável, onde haverá baixíssima possibilidade de ocorrência da precipitação. Por fim, a região 3 é outra região de supersaturação, sendo considerada uma região instável e com grande possibilidade de ocorrência de precipitação.

Diante do que foi dito por Arai (2010), a supersaturação ($SI > 0$) é um importante fator na formação das incrustações no sistema de produção do petróleo. Porém, há a existência de outros fatores que podem influenciar na solubilidade de um determinado

composto, sendo consideradas causas secundárias, como as variações no pH, pressão e temperatura.

Com isso, como já foi mostrado anteriormente, alguns pesquisadores desenvolveram modelos empíricos ou semi-empíricos para poder estimar o índice de saturação através das características do sistema aquoso ou das condições operacionais de um processo para poder facilitar a compreensão e tentar solucionar estes problemas. Com isso, destaca-se o trabalho de Langelier (1936) que foi um dos pioneiros e sua classificação ainda é utilizada, sendo mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação proposta por Langelier (1936) para o índice de incrustação.

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

Fonte: Adaptada de COSMO, 2013 apud LANGELIER, 1936.

3.5 A incrustação sob a ótica do crescimento cristal

Quando há mais íons dissolvidos em solução que o limite máximo de solubilidade do sal, a incrustação é possível de ser formada, pois o estado de supersaturação foi alcançado

e, assim, será possível a formação das primeiras células unitárias da calcita compostas por seis moléculas de CaCO_3 (COSMO, 2013).

De acordo com os professores Joseph R. Smyth e Tamsin C. McCormick (UNIVERSITY OF COLORADO, 2013), a célula unitária é a menor unidade de um mineral que possui simetria e propriedades do mineral. Dessa forma, estas, quando agrupadas, darão origem ao cristal e a forma como é feito esse agrupamento implica no reticulado característico de cada mineral. Geralmente, o hábito como os minerais se apresentam é um reflexo do reticulado do cristal, o que é observado na forma romboédrica da calcita, mas não é o que acontece com a vaterita, a qual se apresenta na forma esférica (ANDREASSEN, 2001), embora ambos minerais apresentem reticulado semelhante (FRIEDMAN e SCHULTZ, 1994).

Os cristais formados, inicialmente, podem ser encontrados em uma superfície ou dispersos na própria solução. Caso o cristal seja formado numa superfície fixa, como é o caso da parede de um duto, o processo de formação da incrustação já tem dado início. Porém, caso os cristais sejam formados na solução, eles podem ser carreados com o escoamento do fluido e jamais se tornarem um depósito.

A presença de íons, átomos, moléculas ou os próprios cristais existentes na solução podem ocasionar no aumento da incrustação ou das partículas que estão suspensas, já que estas podem se juntar aos outros cristais. Dessa forma, quanto maior for o tamanho das partículas suspensas, maior será a probabilidade de ocorrer à formação do precipitado e, caso haja a adesão dessas partículas a uma superfície sólida, haverá a formação da incrustação (COSMO, 2013).

3.5.1 Tempo de indução

O período desde o estabelecimento do estado de supersaturação da solução até a formação do primeiro cristal é chamado de tempo de indução (VERDOES, KASHCHIEV e ROSMALEN, 1992; CRABTREE *et al.*, 1999; WESTIN e RASMUSON, 2005). A partir do grau de supersaturação da solução é que se pode medir o tempo de indução. Ou seja: quanto mais estiver saturada a solução, maior será a possibilidade de formação dos primeiros cristais. Este tempo pode ser medido por meio da queda de permeabilidade de uma membrana; em soluções com eletrodos de cálcio; com o uso de ICP (Inductively Coupled Plasma); através de

espectrometria UV (ultravioleta); pela utilização de medidores de pH, condutividade ou turbidez; visualmente (WALY, 2011).

O valor do tempo de indução medido pode ter como resultado um valor nulo ou “infinito”, ou seja, a formação dos cristais pode ocorrer de imediato, assim como pode não ocorrer enquanto a solução estiver no domínio de observação.

3.5.2 Nucleação do Cristal

A síntese dos primeiros cristais através dos íons que estão presentes em uma solução supersaturada é chamada de nucleação. Dessa forma, inicia-se o processo de formação dos núcleos, sementes ou embriões e, possivelmente, poderá tornar-se uma incrustação.

Os primeiros cristais podem ser formados a partir de duas maneiras: nucleação homogênea e nucleação heterogênea (DIRKSEN e RING, 1991; CRABTREE *et al.*, 1999; MARCHISIO, BARRESI e GARBERO, 2002). A nucleação homogênea ocorre quando não há uma superfície preexistente, e a formação ocorre através do encontro dos íons que estão dispersos na solução. Já a nucleação heterogênea acontece quando há a adição de um material que contém uma composição diferente da superfície preexistente, podendo ser a parede de um tubo ou até mesmo a face de uma partícula que esteja dispersa no meio (MORSE, ARVIDSON e LÜTTGE, 2007) (a adição de material a uma superfície de mesma composição é conhecida como crescimento cristal). Tais superfícies levam o nome de sítios de nucleação, e podem ser: defeitos nas superfícies (rugosidade e corrosão); incrustações que já existam no local; ou até mesmo discontinuidades do material, por exemplo.

3.5.3 Crescimento cristal

O crescimento cristal é o fenômeno que ocorre quando há o aumento do tamanho dos núcleos, sementes ou embriões por meio da incorporação de mais matéria à sua estrutura, ou seja, é o fenômeno que permite o aumento do engradamento cristal.

Este crescimento cristal, através de soluções supersaturadas, ocorre porque o fluxo de moléculas que adere à superfície do cristal é maior que o número de moléculas despreendendo-se da superfície. Além disso, a probabilidade de uma molécula deixar o

engradamento cristal é somente determinada pelas forças das suas ligações com as vizinhanças (YOREO, 2003).

De acordo com Ohara e Reid, citados por Heinrich (2008, p. 21), os parâmetros mais importantes que afetam o processo de crescimento cristal são: supersaturação e temperatura. Ainda, segundo Yoreo (2003), também podem ser citados o pH e a força iônica. Por fim, no caso do carbonato de cálcio, especialmente para a calcita, a pressão parcial de CO₂ também terá uma contribuição na taxa de crescimento cristal.

3.6 Técnicas e testes empregados para a predição da formação de incrustação

Há diversas técnicas e testes na literatura utilizados no processo de controle e predição das incrustações no sistema petrolífero. Uma delas é a prevenção e/ou remoção das mesmas localizadas no poço a partir de um tratamento químico. Este procedimento é realizado através da adição de ácidos que irão atuar principalmente sobre os depósitos de carbonato, já que são incrustações mais suaves, reagindo facilmente com essas espécies químicas quando comparadas aos sulfatos. Sendo assim, frequentemente é utilizado o ácido clorídrico devido ao seu baixo custo e por apresentar ótimo potencial de reação. Outros ácidos podem ser utilizados, mas é necessário fazer análises do uso dos mesmos para evitar problemas, tais como corrosão, emulsões e precipitação de ferro, por exemplo (BELLARBY, 2009; KETRANE *et al.*, 2009).

Em relação à redução das incrustações de sulfato, uma técnica utilizada são as plantas de dessulfatação. Neste procedimento, trata-se a água do mar e, com isso, removem-se os íons sulfatos antes de ser injetada no poço (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002).

No entanto, como a mistura entre as águas de formação e injeção não ocasiona a formação de incrustação de carbonato, o uso de unidades de dessulfatação não seria uma técnica adequada para este tipo de depósito. Dessa forma, a técnica de *squeeze* é empregada nestes casos, sendo uma tecnologia bastante empregada nas unidades produtoras de petróleo (DYER e GRAHAM, 2002).

A técnica *squeeze* trata-se do processo de injeção de um inibidor de incrustação dentro da formação rochosa, no qual ficarão em contato. Este anti-incrustante poderá ser adsorvido ou precipitado sobre a matriz reservatório da rocha na forma de um complexo e retornará a unidade de produção de petróleo juntamente com a água de formação/injeção e,

assim, evitando a formação da incrustação (BELLARBY, 2009; ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

Dentre os testes de predição da formação de incrustações, o método estático, segundo a Norma TM0374-2007 da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão ou NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) e o teste dinâmico do bloqueio de tubo capilar ou TBT (*Tube blocking test*) podem ser citados. Diferente das técnicas que foram mostradas anteriormente, estes testes são utilizados para predizer a formação do precipitado no sistema de produção do petróleo e, com isso, contribuindo para evitar gastos durante a exploração dos reservatórios.

O método NACE é um teste de ensaio laboratorial estático utilizado para dar uma medida da capacidade de eficiência e desempenho dos inibidores de incrustações para evitar a precipitação de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio a partir de uma solução a 71 ° C (160 °F) (Norma NACE TM0374-2007).

Muitos fatores, tais como cinética de reação, velocidade e composição do fluido, variações de temperaturas e pressões, aderência da incrustação e dispersão de sólidos podem afetar significativamente a formação das incrustações em condições reais de campo e não são consideradas neste procedimento, tornando o teste limitado. Considera-se que o detalhamento destes parâmetros está fora do escopo deste teste. No entanto, as condições do campo, a composição da salmoura no reservatório e outras variáveis mencionadas acima devem ser consideradas em algum momento no processo de avaliação da seleção do inibidor para sua utilização no campo.

O TBT é utilizado na avaliação da eficiência dos inibidores químicos para evitar a formação e deposição de incrustações minerais, como carbonato de cálcio, sulfatos de cálcio, bário e estrôncio. Tem como objetivo determinar a concentração mínima de inibidor (CMI) necessária para evitar a formação de incrustação e realizar testes comparativos com diferentes inibidores sob as mesmas condições (BAZIN *et al.*, 2005).

De acordo com Bazin e colaboradores (2005), a eficiência do inibidor é medida pela razão do tempo necessária para bloquear o tubo na presença de inibidor dividido pelo tempo necessário para bloquear o tubo sem inibidor (tempo em branco). As condições para o ensaio em branco são ajustadas para induzir uma precipitação significativa num tempo experimental razoável. Os principais parâmetros experimentais deste método são a geometria capilar, comprimento e diâmetro, taxa baixa e o grau de saturação da solução de espécies de incrustação. A pressão diferencial através de um tubo de aço fino é monitorizada em função

do tempo enquanto os dois componentes da solução (isto é, soluções com cátions e ânions) são injetados na entrada do tubo.

Os resultados das medições dinâmicas, muitas vezes, dão lugar a uma classificação diferente em relação aos ensaios realizados em condições estáticas. As discrepâncias são explicadas em termos de tempos de residência que são muito mais longos no método estático (algumas horas) do que no método dinâmico (alguns minutos). Como um único método não é suficiente para avaliar a gama de mecanismo que ocorre durante a ação do anti-incrustante, recomenda-se avaliar o inibidor em mais de um. Além disso, dependendo de sua química, alguns inibidores são eficazes na prevenção do crescimento do cristal, enquanto outros são mais eficazes no retardamento da nucleação. Ambos os mecanismos dependem do tempo. Um teste estático pode favorecer produtos que impedem o crescimento de cristais, enquanto que os inibidores de nucleação são mais eficientes quando testados em condições dinâmicas (BAZIN *et al.*, 2005).

3.7 Inibidores de Incrustação

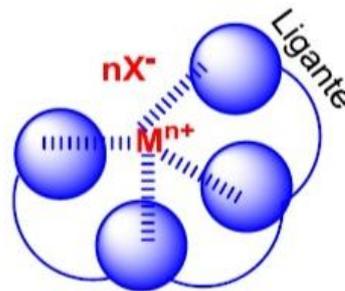
Há algumas alternativas relatadas na literatura com objetivo de resolver o inconveniente da redução de fluxo nas tubulações ocasionadas por incrustações inorgânicas. Algumas dessas medidas podem ser citadas, tais como: limpezas mecânicas, troca da linha de produção, remoção dos precipitados e dissolução das incrustações, por exemplo. Porém, estas soluções mostradas são opções muito dispendiosas, havendo a necessidade de obter medidas que possam combater tais problemas, mas com gastos menores. Com isso, pode-se dizer que o modo mais prático de se prevenir ou minimizar as incrustações inorgânicas consiste na utilização de inibidores químicos de incrustação inorgânica ou anti-incrustantes (REIS *et al.*, 2011).

Os inibidores de incrustação têm a função de evitar a deposição de sais inorgânicos nas paredes das tubulações ao longo do sistema de produção, atuando na estabilidade termodinâmica, inibindo a nucleação ou interferindo no processo de aumento do cristal e, com isso, bloqueando o seu crescimento (BINMERDHAH, 2010).

De um modo geral, podemos definir que, para que um composto seja considerado um bom inibidor de incrustação é necessário que sejam hidrofílicos, ou seja, apresente afinidade com água, sendo resistentes às condições de uso em campo, apresentando elevada

eficiência e atuando na inibição destes depósitos. Sendo assim, o anti-incrustante deve possuir grupos que possam complexar com cátions, como grupos de ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfônicos. Estes grupos podem facilitar no sequestro dos cátions metálicos, diminuindo sua concentração e, portanto, impedindo a deposição e evitando sérios problemas na exploração do petróleo.

Figura 17 – Esquema genérico para uma complexação entre um ligante e um cátion M^{n+} .



Fonte: REIS *et al.*, 2011.

Sendo assim, o tratamento de um sistema com inibidores de incrustação pode ter um custo elevado. Porém, ao se levar em conta os custos e as perdas de produção oriundas da incrustação, pode-se concluir que é significativamente mais econômico o uso dos mesmos. Além disso, estes anti-incrustantes são mais versáteis, oferecendo mais possibilidades para um tratamento eficiente da água com diferentes especificações. Portanto, há a necessidade de realizar mais estudos para a criação de inibidores visando à obtenção de novos compostos economicamente mais atraentes e eficientes (REIS *et al.*, 2011).

Dois inibidores com princípio ativo semelhante aos utilizados na indústria petrolífera foram utilizados neste projeto: ácido aminotrismetileno-fosfônico (tris) e ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfônico (penta), com massas moleculares de 299,05 g/mol e 573,20 g/mol, respectivamente.

Para que o inibidor possa, de fato, exercer sua função de inibir a formação de núcleos ou de impedir o crescimento dos cristais é necessário que este composto anti-incrustante apresente algumas características, onde estas são:

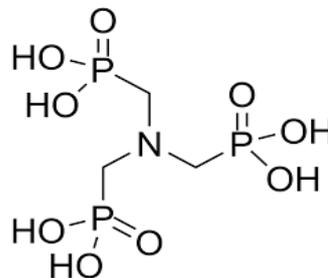
- ✓ Eficiência e estabilidade térmica;
- ✓ Faixa razoável de efetividade em função do pH;
- ✓ Compatibilidade com o íon cálcio.

A estabilidade térmica, mencionado anteriormente, é um fator importante, pois se deve ter um inibidor que possa resistir a altas temperaturas sem danificar a estrutura do composto (REIS *et al.*, 2011).

Os inibidores são difíceis de serem escolhidos, já que o mecanismo de inibição não é completamente conhecido. Sendo assim, a eficiência de inibição é outro fator importante e necessário para poder avaliar se o anti-incrustante utilizado está, de fato, exercendo sua função de evitar a formação de incrustações. Sendo assim, seu cálculo precisa ser determinado para que haja o controle do processo em estudo. A eficiência pode ser avaliada, por exemplo, através da Norma NACE TM0374-2007, formulando-se águas sintéticas (produzida e de injeção) para simular o processo, em que se adicionam diferentes concentrações dos inibidores de incrustação em estudo e pode-se fazer a análise para determinar a eficiência da inibição das incrustações.

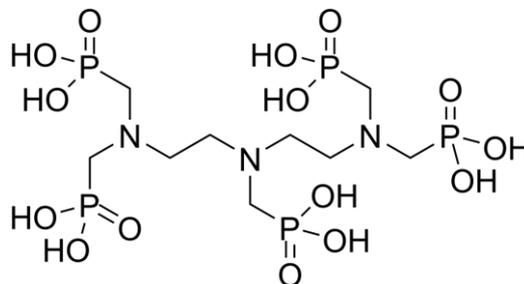
A seguir, são mostradas as estruturas moleculares dos inibidores citados anteriormente.

Figura 18 – Estrutura molecular do inibidor tris.



Fonte: www.sigma-aldrich.com.

Figura 19 – Estrutura molecular do inibidor penta.

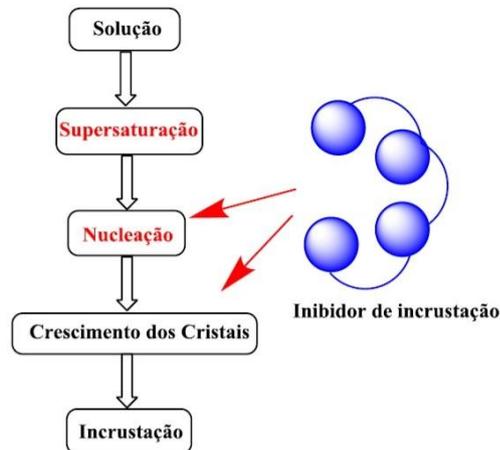


Fonte: www.sigma-aldrich.com.

Segundo Reis e colaboradores (2011), pode-se observar na figura abaixo um resumo simplificado que descreve o procedimento para a formação da incrustação no sistema

de produção de petróleo, assim como os pontos em que o inibidor pode atuar para evitar tais problemas.

Figura 20 – Resumo simplificado das etapas de formação da incrustação.



Fonte: REIS *et al.*, 2011.

De modo simplificado, pode-se perceber, através da Figura 20, que o inibidor poderá atuar na inibição da formação dos núcleos ou no impedimento do crescimento destes cristais. A mistura de dois tipos de águas de composições diferentes pode criar uma supersaturação, na qual ocorre devido à solução conter uma quantidade de soluto superior a sua solubilidade em uma dada temperatura. Logo após, surge o processo de nucleação, crescimento das partículas e, muitas vezes, aglomeração em algum ponto do sistema por onde passa o fluido. Esta incrustação é formada logo após o crescimento dos cristais, em que estes adquirem um peso considerável e precipitam na forma de depósitos, prejudicando e danificando equipamentos utilizados na exploração do petróleo, assim como gastos adicionais para sua remoção e queda de produção (REIS *et al.*, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A calcita da Islândia empregada nos ensaios foi obtida da coleção didática da Washington School Collection - EUA.

Inicialmente, esse material foi, cuidadosamente, macerado e em seguida foi realizada uma distribuição do tamanho de suas partículas por meio de um sistema de peneiras. A amostra selecionada para realização dos experimentos em batelada foi submetida a um novo ensaio para que se pudesse confirmar a granulometria padrão de 225 μm desse material. Este mesmo material apresentou uma área superficial de 0,45 m^2/g .

Os inibidores de incrustação avaliados nesse estudo, o ácido aminotrimetileno-fosfônico e ácido dietilenotriaminapentametilfosfônico (com pureza de 98% e 50%, respectivamente) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Para o preparo de todas as soluções utilizou-se a água ultrapura Mili-Q (Millipore, EUA).

A análise das amostras foi realizada no ICP-OES (Perkin Elmer, modelo Optima 8000), empregando gás Argônio, adquirido da White Martins Praxair Inc. (Brasil) e uma solução padrão de fósforo em meio aquoso de 1000 mg/L da SpecSol (Brasil).

O equipamento Scaleval (fabricado por VINCI Technologies) foi utilizado para a realização do teste dinâmico de bloqueio do tubo ou *tube blocking test* (TBT).

Foi utilizado, durante a realização dos ensaios do teste NACE e para a obtenção das isotermas de adsorção, o banho termostático com controle de agitação (QUIMIS, modelo Q226M2).

No preparo das águas de mistura para simularem o processo de formação da incrustação em um reservatório de petróleo foram produzidas duas águas com diferentes sais, dentre os quais podem ser citados: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, BaCl_2 , SrCl_2 , NaCl e NaHCO_3 .

4.2 Métodos

4.2.1 Teste estático de eficiência a partir da norma NACE

A eficiência de inibição foi avaliada conforme a norma NACE TM0374-2007 para o teste de precipitação de carbonato de cálcio. Para estes ensaios foram preparadas águas

sintéticas (produzida e de injeção) e foi possível estimar a concentração mínima de inibidor (CMI) dos anti-incrustantes.

Fatores de campo, como cinética, variações de pressão e temperatura e dispersão de sólidos não foram considerados. Os fatores considerados foram: as composições salinas das águas de mistura e a temperatura constante de 71°C.

Para a realização deste ensaio, foram preparadas duas águas de mistura com base na Norma NACE TM0374: uma denominada água produzida ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaCl) e, outra, água de injeção (NaHCO_3 e NaCl). As composições das águas sintéticas são mostradas a seguir.

Tabela 4 – Água produzida.

Íons	g/L
Na^+	12,982
Ca^{2+}	3,306
Mg^{2+}	0,939

Fonte: Norma NACE TM0374, 2007.

Tabela 5 – Água de injeção.

Íons	g/L
Na^+	12,982
HCO_3^-	5,346

Fonte: Norma NACE TM0374, 2007.

Logo após, os sais de cada água preparada foram dissolvidos na ordem mostrada anteriormente em dois béqueres de 1 litro (separadamente) e agitadas com auxílio de um agitador mecânico por 24 horas. Em seguida, as soluções foram filtradas em membrana de acetato de celulose e saturadas com gás CO_2 a uma taxa de, aproximadamente, 82 mL/min durante 1 hora e 32 minutos, para cada litro de solução.

Paralelamente, foram preparadas duas soluções dos inibidores de incrustação, nos quais foram o ácido aminotrismetileno-fosfônico (tris) e ácido dietilenotriaminapentametilfosfônico (penta) a 1, 3, 5, 10 e 20 mg/L.

Os brancos, antes do ensaio, foram obtidos a partir da solução contendo o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (água produzida). O valor de Ca^{2+} livre obtido na análise elementar foi dividido por 2 para fins de cálculo da eficiência. Além disto, foram separados 5 frascos de 125 mL e

em cada um foram adicionados os volumes de inibidor de incrustação, de tal modo a se obter valores de 1 a 20 mg/L em 100 mL de mistura (50 mL de cada solução). Também foi separado 1 frasco para receber as águas de mistura (50 mL de cada solução), mas sem adição de inibidor, para servirem como brancos após o ensaio.

Logo após, todos os 6 frascos com as misturas e adição de inibidor foram tampados imediatamente e colocados em um banho termostático com controle de agitação (QUIMIS, modelo Q226M2), imersos 75% do seu comprimento numa temperatura controlada a $71^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.

Após as 24 horas, os frascos foram esfriados até 25°C por um tempo não superior a 2 horas (sem qualquer agitação) e, em seguida, foram abertos e retiradas alíquotas de 1 mL de cada solução, evitando a transferência dos cristais de carbonato de cálcio, preservadas com HCl ($\text{pH} < 2$), diluídas e enviadas para a análise em um ICP-OES de Ca^{2+} livre nas soluções.

Estes ensaios foram realizados novamente, no qual a diferença no cálculo de eficiência entre os dois ensaios (para cada inibidor) não poderia ultrapassar 5% para que o resultado pudesse ser considerado válido e eficaz.

Por fim, para a determinação da eficiência dos inibidores, foi empregada a Equação 11 abaixo.

$$\text{Inibição}(\%) = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} * 100 \quad (11)$$

em que C_a (mg/L) representa a concentração de Ca^{2+} da mistura após a precipitação; C_b (mg/L) é a concentração de Ca^{2+} no branco após precipitação; C_c (mg/L), a concentração de Ca^{2+} no branco antes da precipitação.

4.2.2 Teste dinâmico de eficiência a partir do método TBT

A técnica experimental fundamental para estudo de inibição em altas temperaturas será baseada numa adaptação do método de precipitação dinâmica capilar. O teste dinâmico de bloqueio do tubo ou *tube blocking test* (TBT), realizado no Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação da Universidade Tiradentes (UNIT), localizada em Aracaju-SE, é usado para avaliar a eficácia de inibidores químicos para evitar a formação e deposição de incrustações, como o carbonato de cálcio. Este método tem por objetivo a determinação da

concentração mínima de inibidor (CMI) necessária para impedir a formação de incrustação e a realização de testes comparativos com uso de diferentes inibidores nas mesmas condições. Neste estudo, os inibidores de incrustação utilizados para avaliação serão o ácido nitrilotrimetilfosfônico e ácido dietilenotriaminapentametilfosfônico.

O aparato experimental utilizado durante os ensaios é ilustrado através da Figura 21 abaixo, é formado por: (1) bombas de injeção, (2) garrafas de vidro tipo schott para o armazenamento de soluções salinas e soluções de limpeza, (3) bobina capilar, (4) controlador de temperatura *airbath*, (5) regulador de pressão, (6) sistema de válvula de controle de fluxo e (7) válvula controladora de pressão.

Figura 21 – Aparato experimental empregado nos ensaios com o método TBT.



Fonte: Autoria própria (Foto tirada no Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação da Universidade Tiradentes-UNIT).

Neste método, a pressão diferencial, através de um tubo de aço fino, é monitorizada como uma função do tempo e ajustada a fim de reproduzir condições reais de campo, enquanto que os dois componentes da salmoura são injetados na entrada do tubo. Ele consiste, inicialmente, em injetar duas salmouras incompatíveis por meio de tubulações separadas até um ponto de mistura. Antes de ocorrer à mistura, as soluções de ânion e cátion são aquecidas no forno até a temperatura desejada. Caso as condições sejam favoráveis, ocorre à precipitação e há a deposição de sólido em algum ponto da bobina. O diferencial da pressão indica que ocorreu incrustação na parede do tubo capilar.

A eficiência do inibidor é medida comparando o tempo necessário para bloquear o tubo na presença de inibidor para o tempo necessário para bloquear o tubo sem inibidor, ou seja, o tempo em branco. Após o teste, uma solução ácida e/ou básica é bombeada pelo tubo a fim de realizar a limpeza de toda unidade.

Os principais parâmetros experimentais neste método são a geometria capilar, comprimento e diâmetro e a taxa de fluxo. Propomos uma adaptação no arranjo convencional

do equipamento em que agora o tubo capilar fica mergulhado em um banho com um fluido térmico onde o sistema pode ser ensaiado até temperaturas de 200 °C. Assim, será possível realizar testes comparativos da precipitação de CaCO_3 com uso de diferentes inibidores em diferentes temperaturas e concentrações salinas. Neste estudo propomos o uso de inibidores de incrustação fosfonatados por serem os mais difundidos na indústria petrolífera, como, por exemplo, o ácido nitrilotrimetilfosfônico e ácido dietilenotriaminapentametilfosfônico.

O procedimento experimental é realizado com uma pressão e temperatura controladas no dispositivo capilar, com uma temperatura de 100 °C e pressão de 80 bar e o fluxo do fluido é ajustado por meio de duas bombas, sendo uma para a solução 1 e outra para a 2 (KELLAND, 2011). As composições das salmouras utilizadas são mostradas logo adiante. A taxa total de injeção é de 10 mL/min. É utilizado um tubo capilar com comprimento de 1 m e um diâmetro de 0,25 mm.

O tempo de precipitação é determinado, inicialmente, para a mistura de água sem inibidor (ensaio em branco) e, em seguida, quantidades crescentes de inibidor (1, 2, 3 e 5 mg/L) são adicionadas a salmoura 2. A velocidade de injeção é mantida até que ocorra um aumento considerável de pressão no tubo. Após cada corrida, o tubo é limpo com solução de HCl 2 M durante um período total de limpeza de, aproximadamente, 40 minutos.

As composições das salmouras utilizadas no ensaio experimental foram preparadas com base no artigo de Kelland e são mostradas a seguir.

Tabela 6 – Salmoura 1.

Íons	g/L
Na⁺	49,594
Mg²⁺	4,432
Ca²⁺	7,484
K⁺	2,078
Sr²⁺	0,882
Ba²⁺	1,014

Fonte: KELLAND, 2011.

Tabela 7 – Salmoura 2.

Íons	g/L
Na ⁺	49,594
HCO ₃ ⁻	2,752

Fonte: KELLAND, 2011.

4.2.3 Obtenção de isotermas de adsorção

Os ensaios de retenção foram realizados em um banho termostático com controle de agitação durante 12 horas e uma temperatura de 10 °C, empregando 0,24 g de mineral com 12 mL da solução dos inibidores em estudo (tris e penta) preparados com NaCl 0,03 M. As soluções tiveram o pH ajustado (pH = 7) com HCl e NaOH 0,5 M antes de serem colocadas em contato com o mineral.

A obtenção das curvas de retenção (C_{eq} - quantidade de soluto presente na fase fluída ($\mu\text{mol/ml}$) em equilíbrio com q - quantidade de soluto retido na fase sólida ($\mu\text{mol/m}^2$)) foi realizada para diferentes condições de operação com cada erlenmeyer contendo uma solução de diferente concentração dos inibidores tris e penta (0,006; 0,02; 0,06; 0,1 mmol/L).

Ao fim do processo, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e centrifugadas em uma microcentrífuga refrigerada (CIENITEC, modelo CT-15000R) por 10 min a 15000 rpm. Em seguida, foram ajustados o pH com HNO₃ 1% (pH < 3), diluídas e armazenadas para posterior análise no ICP-OES, de forma a se determinar a concentração de fósforo após o equilíbrio.

A quantidade de inibidor retido foi calculada por meio de um balanço de massa, sendo a equação descrita a seguir:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V_{sol}}{m_{ads}} \quad (12)$$

em que q representa a quantidade de inibidor retido por área de material ($\mu\text{mol/m}^2$); C_{eq} é a concentração de inibidor na fase líquida ($\mu\text{mol/mL}$) em equilíbrio; C_0 é a concentração inicial de inibidor na fase líquida ($\mu\text{mol/mL}$); m_{ads} é a massa de calcita (g); e V_{sol} é o volume de

solução (mL) disponível para o contato com o mineral. Além disso, no cálculo da adsorção, foi considerada a área superficial da calcita de 0,45 m²/g.

4.2.4 Cálculo teórico da concentração mínima de inibidor (CMI)

O modelo de predição da dosagem da concentração mínima de inibidor para o controle da incrustação de CaCO₃ é mostrado a seguir (HE, KAN e TOMSON, 1999).

$$C_{inh} = \frac{1}{b_{inh}} [\log(t_{inh}) - \log(t_0)] \quad (13)$$

sendo C_{inh} a concentração mínima de inibidor necessária; t₀ representa o tempo necessário para a solução supersaturada formar os primeiros núcleos sem a presença de inibidor (tempo de indução sem inibidor); b_{inh} representa a eficiência do inibidor; t_{inh} é o tempo necessário para que ocorra a nucleação na presença do inibidor de incrustação (tempo de indução com inibidor). Conforme He e colaboradores (1999), este modelo reproduz satisfatoriamente os resultados obtidos nos testes dinâmicos.

O método experimental utilizado neste estudo de cinética de nucleação de CaCO₃ foi o mesmo descrito para outros minerais, como BaSO₄, por exemplo (HE, ODDO e TOMSON, 1995), em que foram realizados vários experimentos em diferentes concentrações de inibidor, pH, concentração, força iônica, temperatura e *SI*. A ocorrência de turbidez detectável em um solução supersaturada foi utilizada como indicação de precipitação. Basicamente, a solução foi preparada misturando duas soluções contendo íons Ca²⁺ e HCO₃⁻, num reator com temperatura controlada em um sistema fechado, não permitindo espaço para uma fase gasosa. As soluções iniciais foram filtradas 2 vezes com membranas de 0,45 mm e mantidas na temperatura desejada antes da mistura. O inibidor foi adicionado à solução de HCO₃⁻ nos experimentos de inibição. O período de indução (t₀) de nucleação de CaCO₃ é definido como o tempo decorrido entre a mistura de duas soluções eo início de um aumento na leitura de turvação por um turbidímetro.

Os produtos químicos utilizados neste estudo foram NaCl, CaCl₂.2H₂O e NaHCO₃, além do inibidor de incrustação tris (ácido aminotrismetilenofosfônico).

O tempo de indução da nucleação sem a presença de inibidor (t_0) foi determinado por He e colaboradores (1997) nas temperaturas de 25, 50, 70 e 90 °C em solução de 1 M de NaCl e 0,1 M de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Além disso, foram sistematicamente variadas de 3,0 a 50,0 mmol de NaHCO_3 para serem obtidos valores de SI entre 1,0 e 2,6 e o pH das soluções foram ajustados com NaOH 0,01 M entre 7,16 e 7,38.

Com uma gama limitada de intervalos de supersaturação e temperatura encontrados neste estudo, o logaritmo do período de indução de nucleação de CaCO_3 na ausência de inibidores de incrustações (t_0) é proporcional a $1/SI$ a uma dada temperatura e proporcional a $1/T$ (K) em um dado SI (NIELSEN, 1964; HE, ODDO e TOMSON, 1995). Dessa forma, o tempo de indução de nucleação (t_0) pode ser modelado como uma função simples de SI e T e calculado a partir de dados experimentais das taxas de nucleação do carbonato de cálcio na ausência de inibidores através da Equação 14, sendo um parâmetro que é função do índice de saturação e da temperatura.

$$\log t_0(s) = a_1 + \frac{a_2}{SI} + \frac{a_3}{T(K)} + \frac{a_4}{SI * T(K)} \quad (14)$$

em que a_1 a a_4 são coeficientes obtidos para o inibidor tris a partir da análise de regressão não linear de dados experimentais de t_0 realizados por He e colaboradores (1999) em uma ampla gama de índices de saturação e temperaturas (SI de 1,0 a 2,6 e T de 25 a 90 °C). Estes valores serão mostrados na Tabela 8 mais adiante.

O parâmetro b_{inh} também foi encontrado experimentalmente por He e colaboradores (1997) nas temperaturas de 25, 50, 70 e 90 °C. Os valores das concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- foram variados, sendo representados através do parâmetro R (variando de 0 a 2) que caracteriza a razão molar entre estes dois íons, respectivamente, em que foram obtidos valores de SI entre 1,22 e 2,20.

Dessa forma, o parâmetro b_{inh} , que caracteriza a eficiência do inibidor, pode ser encontrado experimentalmente a partir da regressão dos dados e modelado como função do índice de saturação (SI), temperatura (K) e da razão molar entre as concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- (R), sendo representado pela Equação 15 abaixo.

$$\log b_{inh} = a_5 + a_6 * SI + \frac{a_7}{T(K)} + a_8 * \log R \quad (15)$$

Os coeficientes a_5 a a_8 foram obtidos para o inibidor tris a partir da análise de regressão não linear de dados experimentais e, também, estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores dos coeficientes necessários na obtenção dos parâmetros para o cálculo teórico da CMI.

Inibidor	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
Tris	4,22	-13,8	-1876,4	6259,6	-0,529	-1,6106	1226	0,133

Fonte: HE, KAN e TOMSON, 1999.

O parâmetro t_{inh} foi determinado experimentalmente para a calcita por He e colaboradores (1997), baseado na teoria da nucleação e observações experimentais, em que foram realizados ensaios nas temperaturas de 70 e 90 °C, variando a concentração do inibidor tris de 0,1 a 10 mg/L e índice de saturação (SI) de 1,28 a 2,35. Portanto, os tempos obtidos foram de 4 horas (70 °C) e 20 minutos (90 °C).

Para a determinação de SI , serão utilizadas as Equações 8 e 10 já mostradas anteriormente.

Para o cálculo de K_{eq} , foi realizada uma regressão dos dados encontrados obtidos por Cosmo (2013), em que foram variados $\log K_{eq}$ de -5,514 a -4,353, temperatura de 0 a 100 °C e pressão de 1 a 100 atm. Desta forma, a Equação 16 descrita abaixo é válida para sistemas com temperaturas de 0 a 100 °C e pressões de 1 a 100 atm, podendo ser utilizada e adequando-se às condições de nosso estudo.

$$\log K_{eq}(P_a, T_K) = 118,7365 + 0,00216 P_a - 0,0067 T_K - 3,5 \times 10^{-6} P_a T_K - 41,951 \log(T_K) - \frac{5203,3}{T_K} \quad (16)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação de inibidores com base na norma NACE

O método NACE destacou-se pela simplicidade de realização. Seu uso, porém, traz algumas limitações, pois, como já foi dito, o teste não considera fatores, tais como cinética de reação, velocidade do fluido, variações de temperaturas e pressões, aderência da incrustação e dispersão de sólidos. Estas variáveis podem afetar significativamente a formação das incrustações em condições reais de campo e não são consideradas neste procedimento, tornando o método limitado.

Os resultados das análises no ICP-OES dos dois ensaios e eficiências dos inibidores tris e penta, numa temperatura de 71 °C, realizados em batelada, serão mostrados.

Nas tabelas a seguir, C_a (mg/L) representa a concentração de Ca^{2+} da mistura após a precipitação; C_b (mg/L) é a concentração de Ca^{2+} no branco após precipitação; C_c (mg/L), a concentração de Ca^{2+} no branco antes da precipitação.

Para o primeiro ensaio realizado com o inibidor tris, temos os seguintes resultados na tabela a seguir.

Tabela 9 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio sem inibidor (tris).

	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)
C_c	8,96	200	1792,07
C_b	11,14	100	1114,10

Fonte: Autoria própria.

Estes resultados serão utilizados como base de cálculo juntamente com os valores analisados das amostras com a presença de diferentes concentrações do inibidor para a determinação de sua eficiência. Logo abaixo, estão presentes os valores das concentrações de cálcio medidos nas amostras do primeiro ensaio com a presença do inibidor de incrustação.

Tabela 10 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de tris.

Tris (ppm)	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)	Eficiência (%)
1	13,11	100	1310,95	29,03
3	14,94	100	1494,20	56,06
5	15,32	100	1532,24	61,67
10	15,33	100	1532,46	61,71
20	16,06	100	1605,89	72,54

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a metodologia utilizada, é necessária a repetição dos ensaios e a diferença entre as eficiências ser inferior a 5%. Sendo assim, foi realizado um segundo experimento utilizando o mesmo inibidor nas mesmas condições adotadas no ensaio anterior. Logo abaixo estão os valores das concentrações de cálcio medidos nas amostras do segundo ensaio.

Tabela 11 – Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio sem a presença de inibidor (tris).

	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)
C_c	8,28	200	1655,98
C_b	9,85	100	984,65

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 – Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio com a presença de diferentes concentrações de tris.

Tris (ppm)	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)	Eficiência (%)
1	11,82	100	1181,90	29,38
3	13,42	100	1341,92	53,22
5	13,67	100	1367,46	57,02
10	14,19	100	1418,94	64,69
20	15,05	100	1504,85	77,49

Fonte: Autoria própria.

A partir das eficiências obtidas dos dois ensaios realizados, pode-se determinar uma média destes valores. De acordo com a metodologia NACE e como já foi mencionada, a diferença entre resultados das eficiências encontrados com o inibidor de incrustação não pode

ultrapassar um valor de 5%. De acordo com a Tabela 13, esta diferença não ficou superior ao valor descrito anteriormente, podendo ser considerado um resultado válido e eficaz.

Tabela 13 – Média das eficiências com o inibidor tris e a diferença (%) calculada entre os dois ensaios realizados.

Média das eficiências do tris (%)	Diferença nas eficiências < 5%
29,21	0,35
54,64	2,85
59,35	4,65
63,20	2,98
75,01	4,95

Fonte: Autoria própria.

O tris apresentou uma eficiência média de aproximadamente 75% numa concentração de 20 mg/L de inibidor, o que nos leva a dizer que o mesmo apresentou um bom desempenho nos ensaios realizados. Também pode ser visto que o aumento da concentração do anti-incrustante ocasionou o aumento da eficácia do mesmo, melhorando seu desempenho e cumprindo sua função de inibir a formação de incrustações. Além disto, verificou-se que a concentração mínima de inibidor de 1 ppm < CMI < 3 ppm, em que foi adotado uma eficiência acima de 50% como referência para a obtenção da CMI através deste método.

Este resultado mostra que o inibidor utilizado (tris) mostrou um bom potencial no processo de evitar a formação de incrustações, apresentando um indício de que o mesmo pode ser utilizado como um anti-incrustante.

Para os ensaios realizados com a presença do inibidor penta, nas mesmas condições, podemos obter outros resultados distintos. Estes são mostrados nas tabelas abaixo.

Tabela 14 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio sem a presença de inibidor (penta).

	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)
C_c	8,22	200	1643,87
C_b	9,53	100	952,59

Fonte: Autoria própria.

As análises de C_b e C_c (água de injeção e água produzida, respectivamente) são fundamentais para obtenção dos resultados finais, já que servirão como base de cálculo para a

determinação da eficiência nas diferentes concentrações do inibidor.

Tabela 15 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de penta.

Penta (ppm)	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)	Eficiência (%)
1	5,94	200	1188,41	34,11
3	6,90	200	1380,71	61,93
5	7,08	200	1416,97	67,18
10	7,41	200	1482,39	76,64
20	7,76	200	1552,12	86,73

Fonte: Autoria própria.

Após a realização do primeiro ensaio utilizando o inibidor penta, podemos perceber o melhor desempenho apresentado por este durante a realização do experimento. Para isso, foi necessário repetir o procedimento para haver a comprovação destes resultados obtidos inicialmente. Estes resultados são mostrados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Resultado das análises de cálcio das amostras do segundo ensaio sem a presença de inibidor (penta).

	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)
C_c	7,85	200	1569,91
C_b	8,70	100	869,93

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Resultado das análises de cálcio das amostras do primeiro ensaio com a presença de diferentes concentrações de penta.

Penta (ppm)	C_a (ICP) (ppm)	Diluição	C_a (real) (ppm)	Eficiência (%)
1	5,46	200	1091,14	31,60
3	6,53	200	1305,09	62,17
5	6,72	200	1344,84	67,85
10	7,14	200	1427,60	79,67
20	7,37	200	1473,51	86,23

Fonte: Autoria própria.

A partir das eficiências obtidas com a realização dos dois ensaios, pode-se determinar uma média destes valores. Da mesma forma que as eficiências do tris, os resultados das diferenças das eficiências do penta também precisam ser inferiores a 5%.

Como pode ser visto na tabela acima, os valores não foram superiores e, assim, os ensaios podem ser considerados válidos e eficazes para a previsão de incrustação. Com os resultados obtidos, as médias das eficiências dos dois ensaios foram obtidas e são mostradas na tabela abaixo.

Tabela 18 – Média das eficiências com o inibidor penta e a diferença (%) calculada entre os dois ensaios realizados.

Média das eficiências do penta (%)	Diferença nas eficiências < 5%
32,86	2,51
62,05	0,24
67,51	0,67
78,16	3,03
86,48	0,50

Fonte: Autoria própria.

O inibidor apresentou resultados superiores aos do composto tris, mostrando uma eficiência de, aproximadamente, 87%. Comparando os resultados obtidos dos dois inibidores em estudo, verificou-se que o penta indicou um melhor desempenho no processo de evitar a formação de incrustações, podendo ser considerado mais eficiente do que o tris.

Da mesma forma que o anterior, o inibidor penta apresentou um crescimento da eficiência com o aumento de sua concentração, em que num valor de 20 ppm mostrou um desempenho máximo de, aproximadamente, 87%. Em relação à concentração mínima de inibidor (CMI) para realizar o processo de inibição de incrustações, verificou-se que para o penta foi de $1 \text{ ppm} < \text{CMI} < 3 \text{ ppm}$ e que, também, foi adotado uma eficiência acima de 50% como referência para a obtenção da CMI através deste método.

A partir da análise realizada através do método NACE foi possível verificar a relação existente entre este teste e os parâmetros necessários para o cálculo da concentração mínima de inibidor teórica. Inicialmente, para a realização do ensaio, foram preparadas duas águas sintéticas para simularem o problema encontrado num reservatório de petróleo. Estas águas são ricas em íons cálcio e bicarbonato, o que nos leva a induzir que, além destes fazerem parte do cálculo do parâmetro R necessário para a obtenção de b_{inh} , o índice de saturação calculado através da razão entre as concentrações de cálcio e carbonato e a constante de equilíbrio nos leva a correlacionar o método NACE com as equações para a obtenção da concentração mínima de inibidor.

Da mesma forma que o índice de incrustação ou *scaling index* (*SI*), o tempo de indução sem a presença de inibidor (t_0) também depende da concentração destes íons, já que o mesmo é função de *SI*, assim como da temperatura. No que diz respeito à influência da temperatura na obtenção dos parâmetros para determinar a CMI, esta também é encontrada no ensaio, já que o mesmo é realizado com influência de uma temperatura de 71 °C. Em relação ao tipo e às concentrações do inibidor que foram utilizados nos ensaios, estes fatores também são encontrados na obtenção de outro parâmetro necessário no cálculo da concentração mínima de inibidor teórica que representa o tempo de indução na presença de inibidor (t_{inh}).

Com isso, fica fácil visualizar a importância de cada parâmetro calculado na concentração mínima de inibidor teórica e o que cada variável representa dentro do procedimento realizado através do método NACE.

5.2 Avaliação de inibidores com base no método TBT

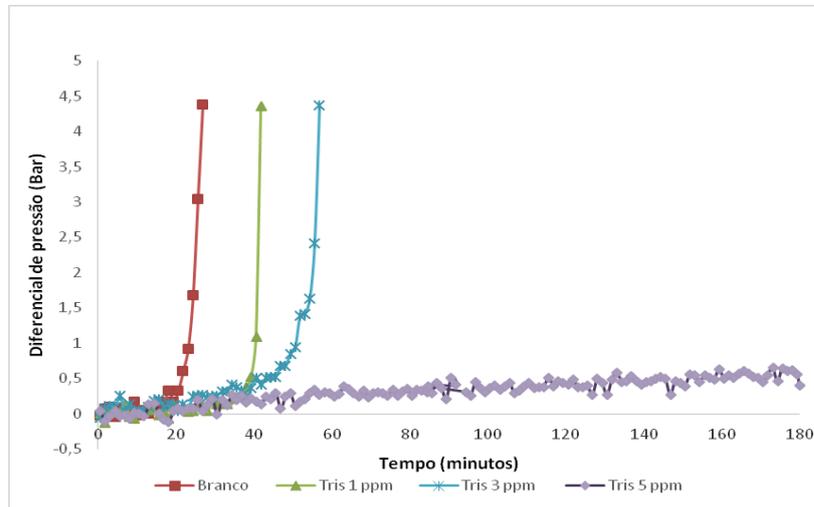
Neste método foi possível incorporar variáveis mais próximas às condições do reservatório e considerar fatores essenciais no processo de precipitação do carbonato de cálcio, como as variações de pressão e a influência da temperatura. Além destes, foi notória a percepção da importância dos parâmetros e ligação entre os mesmos na formação da incrustação, como a composição das soluções, comprimento e diâmetro do capilar, por exemplo.

No entanto, este método apresentou algumas limitações para a realização do ensaio, como a correlação existente entre o comprimento e diâmetro do capilar com as composições das salmouras utilizadas, já que a formação da incrustação só poderia ser observada e detectada caso as dimensões do capilar fossem ideais e propícias para haver a obstrução do mesmo e, assim, ser indicada através do diferencial de pressão. Com isso, caso a composição da salmoura fosse insuficiente para haver a obstrução do tubo com um diâmetro maior, seria necessário um tempo maior de espera ou gasto com reagentes para que a incrustação fosse detectada e indicada e, portanto, sendo inviável tal procedimento.

Os resultados das análises dos ensaios do método que foram realizados para avaliar a eficiência e desempenho dos inibidores tris e penta numa temperatura de 100 °C e 80 bar foram realizados com um capilar com comprimento de 1 m e 0,25 mm de diâmetro e vazão total de 10 mL/min serão mostrados adiante.

Os resultados experimentais do método TBT com o inibidor tris são mostrados na Figura 22.

Figura 22 – Desempenho do inibidor tris segundo o método TBT.



Fonte: Autoria própria.

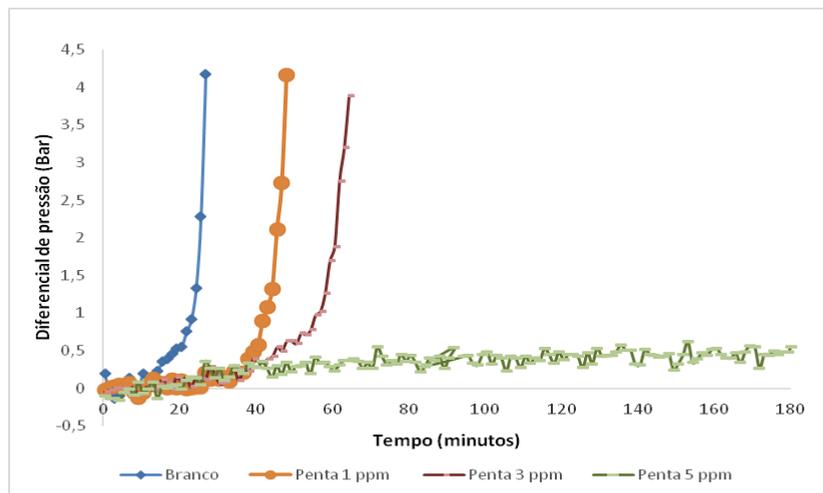
Como pode ser visto, aumentando-se a concentração do inibidor percebeu-se o aumento do tempo necessário para obstruir o capilar, o que nos leva a relacionar o desempenho da inibição com a concentração presente de anti-incrustante. Além disso, o tempo de bloqueio sem a presença do inibidor (branco) foi de, aproximadamente, 22 minutos.

Segundo Bazin e colaboradores (2004), a concentração mínima de inibidor (CMI) para um dado anti-incrustante é dada pelo tempo de bloqueio correspondente a 5 vezes o tempo de bloqueio do branco. Da mesma forma dos resultados e ensaios realizados no método anterior, o fato de aumentar a concentração e verificar um aumento da eficiência ou, como neste caso, o aumento do tempo de bloqueio do capilar, se dá pela própria função do anti-incrustante de inibir a formação do cristal de carbonato de cálcio. Com isso, observando-se a Figura 24, pode-se verificar que na concentração de 3 ppm de tris, o tempo de bloqueio foi de, aproximadamente, 1 hora; na concentração de 5 ppm, este tempo foi superior a 3 horas. Dessa forma, pode-se dizer que quanto maior for o tempo necessário para haver a obstrução do capilar melhor será o desempenho do inibidor, pois evitará a formação da incrustação. Dessa forma, verificou-se uma concentração mínima de inibidor de $3 \text{ ppm} < \text{CMI} < 5 \text{ ppm}$.

Na Figura 23 abaixo são mostrados os resultados obtidos através do inibidor penta. Assim como no ensaio anterior, notou-se que o aumento da concentração do inibidor ocasionou um aumento do tempo necessário para obstruir o capilar, o que também nos leva a

relacionar o desempenho da inibição com a concentração presente no experimento. O tempo de bloqueio sem a presença do inibidor foi de, aproximadamente, 22 minutos. Da mesma forma dos resultados e ensaios realizados anteriormente, o fato de aumentar a concentração e verificar um aumento do tempo para bloqueio do capilar se dá pela própria função do inibidor de inibir a formação do cristal de carbonato de cálcio relacionado através de sua eficiência. Com isso, pode-se dizer que quanto maior for o tempo necessário para haver a obstrução do capilar melhor será o desempenho do anti-incrustante, pois evitará a formação do depósito. Dessa forma, este tempo foi superior ao ensaio realizado com o tris, o que nos leva a concluir que o penta pode ser considerado, através deste método, mais eficiente por ter apresentado um melhor desempenho.

Figura 23 – Desempenho do inibidor penta segundo o método TBT.



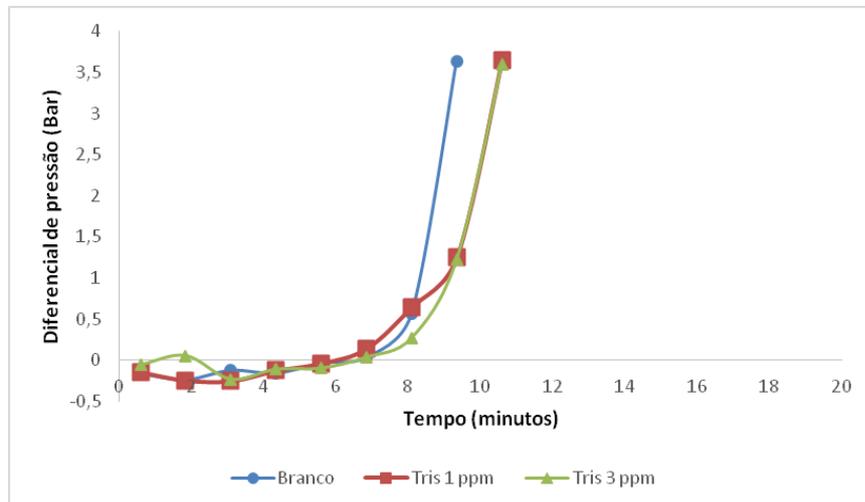
Fonte: Autoria própria.

Como já foi dito, a concentração mínima de inibidor (CMI) para um dado anti-incrustante é dada pelo tempo de bloqueio correspondente a 5 vezes o tempo de bloqueio do branco. Logo, verificou-se uma concentração mínima de inibidor de $3 \text{ ppm} < \text{CMI} < 5 \text{ ppm}$. Este resultado, então, mostra que o inibidor penta apresentou resultados de eficiência superiores ao outro tris, apresentando, assim, um melhor potencial como anti-incrustante.

Sorbie e colaboradores (1993) estudaram a influência do aumento da concentração de cálcio em soluções com até 2000 ppm, valores de pH 4, 5 e 6 e temperatura de 95 °C. Dessa forma, extrapolou-se para 6000 ppm e temperatura de 100 °C com intuito de analisar este comportamento. Diferenças entre os tempos necessários para obstruir o capilar com baixas e altas concentrações de cálcio utilizando as mesmas quantidades do inibidor tris são

perceptíveis. Estes resultados da eficiência do inibidor tris em águas com uma maior concentração de cálcio (6000 ppm) podem ser vistos através da Figura 24.

Figura 24 – Desempenho do inibidor tris segundo o método TBT com concentração de 6000 ppm de cálcio



Fonte: Autoria própria.

O comportamento das curvas na presença de inibidor foram semelhantes ao branco (sem inibidor), o que nos leva a concluir que o anti-incrustante, nestas concentrações de 1 ppm e 3 ppm, não foi eficaz neste processo de inibição do depósito com altas concentrações de cálcio. Sendo assim, pode-se dizer que a quantidade de inibidor foi insuficiente para inibir a formação da incrustação e evitar a obstrução do capilar. O tempo necessário para o bloqueio do tubo girou em torno de 10 minutos (diferente do ensaio com uma menor concentração de cálcio em que foi de 1 hora).

Assim como o método anterior, o teste de eficiência do bloqueio do tubo capilar apresenta uma correlação com o cálculo teórico da concentração mínima de inibidor (CMI). Para o preparo das soluções que serão injetadas no tubo capilar para o processo de formação da incrustação de carbonato de cálcio há a presença dos íons cálcio e bicarbonato que são fundamentais na obtenção de R e do índice de incrustação ou *scaling index* (SI) e, conseqüentemente, cálculo de outros parâmetros, como o tempo de indução sem a presença de inibidor (t_0) e eficiência do anti-incrustante (b_{inh}).

Da mesma forma que a temperatura foi considerada na obtenção de diversos parâmetros utilizados no cálculo teórico do CMI, a influência da pressão no ensaio também foi considerada para determinar a constante de equilíbrio necessária na obtenção de SI. O tipo e quantidade de inibidor utilizado para obter o parâmetro do tempo de indução na presença do anti-incrustante (t_{inh}) também foram levados em consideração durante a realização do ensaio,

já que utilizamos dois compostos de inibidores fosfonatados em diversas concentrações com objetivo de avaliar a influência no processo de formação do precipitado.

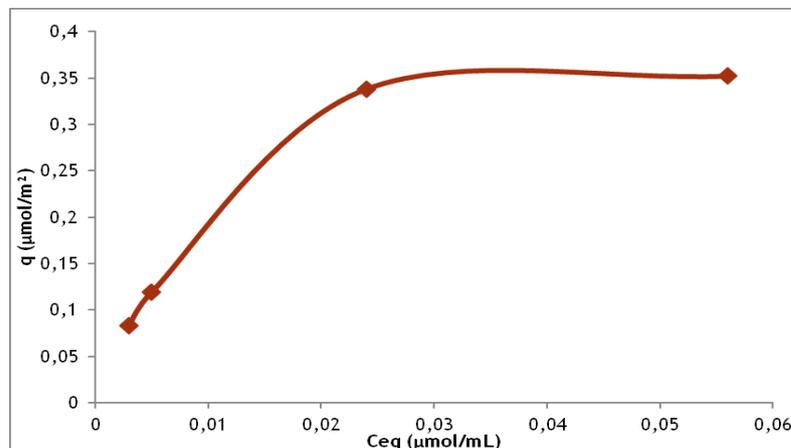
5.3 Isotermas de adsorção dos inibidores em calcita

Encontramos na literatura apenas dados qualitativos sobre a importância da adsorção no processo de inibição da incrustação. O inibidor deve difundir da solução e adsorver na superfície da semente/cristal da calcita. Sabemos que existem outros mecanismos envolvidos, como nucleação do cristal e a reação superficial em que se forma uma nova fase cristalina inibidor-Ca. Para estimar a importância da adsorção, fizemos ensaios em condições de concentração de inibidor muito baixas em cristais já formados de CaCO_3 . Assim, reduzimos ao mínimo a interferência da nucleação e da formação de novas fases inibidor-Ca. Além disso, o sistema foi mantido a baixa temperatura ($10\text{ }^\circ\text{C}$) para minimizar a ocorrência de precipitação de complexos insolúveis e maximizar a adsorção.

É razoável supor que nas condições projetadas para o ensaio ocorra apenas adsorção. Ensaios de adsorção de inibidores em baixas concentrações de inibidor também foram realizados por Yean e colaboradores (2005). Os autores chamam a atenção que este é o parâmetro individual mais importante para obter curvas de adsorção com um mínimo de interferência de outros fenômenos que ocorrem, simultaneamente, em salmouras que são aditivadas com inibidores.

Os resultados para o inibidor tris são mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Desempenho do inibidor tris segundo o método proposto baseado em curva de adsorção.

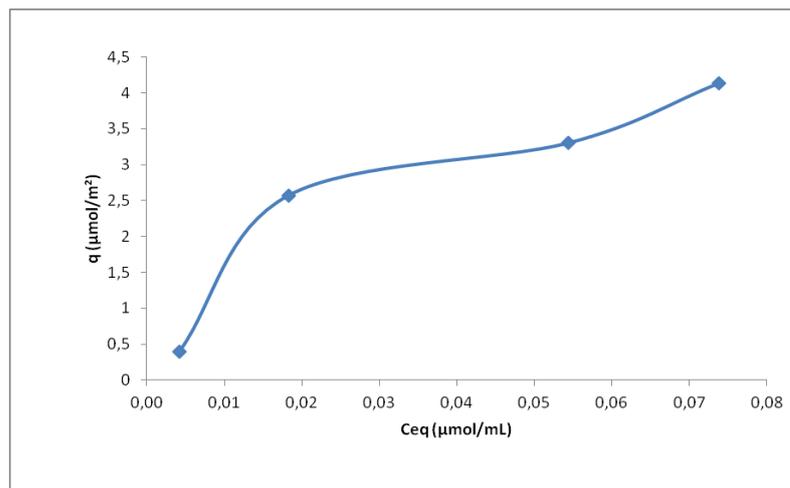


Fonte: Autoria própria.

Como pode ser visto na figura acima, o aumento da concentração proporciona um respectivo acréscimo na quantidade de ácido aminotrimetilenofosfônico (tris) retido na superfície da calcita (q). A isoterma de adsorção é do tipo favorável com rápida saturação dos sítios ativos em concentrações de inibidor muito baixas ($0,025 \mu\text{mol/mL}$). Se a adsorção for o fator predominante no processo de inibição da incrustação, pode-se dizer que quanto maior for a quantidade de inibidor retida na calcita, melhor será o desempenho do anti-incrustante, pois evitará a formação da incrustação. No ensaio realizado, o tris apresentou uma adsorção máxima de aproximadamente $0,35 \mu\text{mol/m}^2$. Yean e colaboradores (2005) também encontraram quantidades adsorvidas de tris semelhantes às medidas neste estudo.

O ensaio foi repetido utilizando-se o penta como inibidor de incrustação. Os resultados são mostrados na Figura 26 a seguir.

Figura 26 – Desempenho do inibidor penta segundo o método proposto baseado em curva de adsorção.

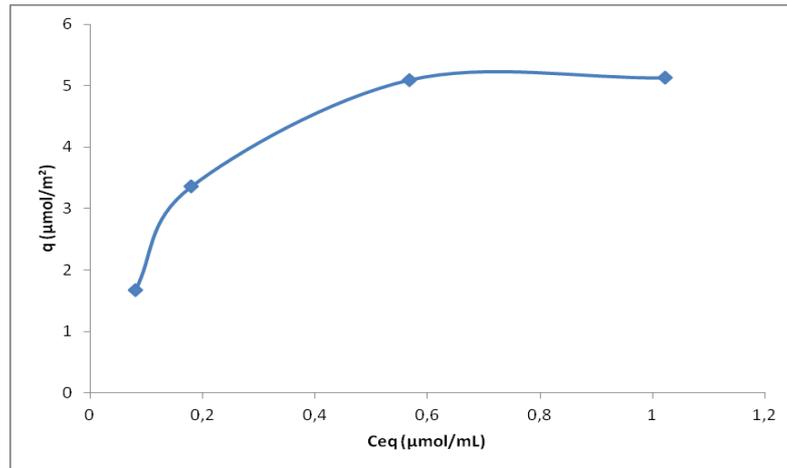


Fonte: Autoria própria.

Para o ensaio realizado com o inibidor penta, pode-se perceber que o mesmo apresentou um desempenho muito superior ao tris, já que a quantidade adsorvida na superfície da calcita (q) foi de aproximadamente $4,0 \mu\text{mol/m}^2$, mais de 10 vezes maior que o tris.

Ruiz-Agudo e colaboradores (2013) obtiveram um resultado de adsorção de penta semelhante ao nosso, apesar de ter sido feito um ensaio em salmoura com sulfato de magnésio, pH 8 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A faixa de concentrações do inibidor penta variou de 10^{-4} a 10^{-2} M e o mesmo tipo calcita com área superficial total de $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ foi utilizada. Os resultados de Ruiz-Agudo são mostrados na Figura 27.

Figura 27 – Isotermas do penta na temperatura de 25 °C, pH 8 e 0.1 M MgSO₄.



Fonte: Ruiz-Agudo *et al.*, 2012.

Podemos supor que, caso a adsorção fosse o mecanismo predominante no processo de inibição da incrustação, os ensaios empíricos deveriam mostrar também uma diferença de desempenho entre o tris e o penta da mesma ordem de grandeza (10x). Como isto não ocorreu, concluímos que, apesar de ser uma etapa fundamental do processo de inibição, outros fatores estão presentes. Acreditamos que os métodos empíricos (NACE e TBT) conseguiram discriminar os dois inibidores graças a grande diferença de desempenho de adsorção entre eles. Caso esta diferença fosse menor, não seria possível discriminá-los.

5.4 Cálculo teórico da concentração mínima de inibidor (CMI)

O modelo teórico é aplicado apenas ao método dinâmico, pois uma das condições para o desenvolvimento do modelo foi a de que não ocorresse precipitação de fases insolúveis inibidor-Ca e esta condição não pode ser garantida no método NACE. Os cálculos foram realizados apenas para o tris, porque as constantes de proporcionalidade não estão disponíveis para o penta.

Para a determinação do cálculo teórico da concentração mínima do inibidor tris necessária no processo de prevenção da incrustação utilizou-se a Equação 12 já mostrada.

Para calcular a CMI é necessário obter as variáveis necessárias. Com isso, adotamos um sistema com temperatura próxima ao TBT (90 °C e, aproximadamente, 79 atm). Como não foi possível obter a CMI no método TBT na faixa de altas concentrações de cálcio (6000 ppm), resolvemos usar o método teórico para estimar este valor.

Para o cálculo de K_{eq} , a qual é válida de 0 a 100 °C e de 1 a 100 atm, utilizamos a Equação 16 já mostrada, para $T = 90$ °C e $P = 79$ atm (condições próximas ao TBT) e TBT com alta concentração de cálcio (6000 ppm). Com isso, aplicando-se as condições adotadas nos 2 sistemas na equação, foi obtido $K_{eq} = 4,44 \times 10^{-6}$ (mol/L)² em ambas condições.

Dando continuidade ao cálculo da CMI, para obter o valor de SI , será necessário utilizar as composições dos compostos das salmouras (Ca^{2+} e CO_3^{2-}) nas Tabelas 6 a 7. Além disto, consideramos o sistema ideal, logo o coeficiente de atividade será igual a 1 (considerando que o sistema não há interferência de outros íons) e o SI poderá ser obtido através das concentrações dos íons cálcio e carbonato.

Então, agora é possível obtermos o valor da razão de saturação (SR) através da Equação 8 e depois obtermos o índice de incrustação (SI) do sistema por meio da Equação 10. Logo, os valores de SI , para cada sistema, foram de 1,97 e 2,74 ($SI > 0$), respectivamente, o que caracterizam soluções supersaturadas, indicando a possibilidade de formar precipitado.

Portanto, conhecendo-se o valor de SI , é possível calcular t_0 por meio da Equação 14 e dos coeficientes da Tabela 8 (a_1 a a_4). Esses tempos necessários para a solução supersaturada formar núcleos sem a presença de inibidor (t_0) foram de, respectivamente, 6,22 e 2,02 segundos.

Para a obtenção de b_{inh} , primeiramente, foi necessário calcular R (razão molar entre a concentração de Ca^{2+} e HCO_3^-). Os valores obtidos de R foram de 1,55 e 9,15, respectivamente. Dando continuidade ao cálculo de b_{inh} , foram utilizadas a Equação 15, os coeficientes a_5 a a_8 (Tabela 8) e os valores de R já determinados anteriormente. Com isso, os valores de b_{inh} foram de 0,49 e 0,03 L/mg, respectivamente.

O parâmetro t_{inh} foi obtido experimentalmente para a calcita na temperatura de 90 °C. Logo, temos que $t_{inh} = 1200$ segundos.

Sendo assim, com todas as variáveis obtidas, podemos determinar o valor da concentração mínima de inibidor (CMI) através da Equação 13. Portanto, os valores das concentrações teóricas de tris, em cada sistema, necessárias para prevenir e/ou mitigar a formação de incrustações de carbonato de cálcio 4,63 ppm e 77,07 ppm, respectivamente.

Portanto, de forma resumida, são mostrados na Tabela 19 todos os parâmetros que foram obtidos, assim como os valores teóricos das concentrações mínimas dos inibidores (CMI) determinados durante este estudo.

Tabela 19 – Resumo dos parâmetros e concentrações mínimas dos inibidores (CMI) obtidos.

	TBT	TBT com alta concentração de cálcio (6000 ppm)
T (°C)	90	90
P (atm)	79	79
SI	1,97	2,74
t₀ (s)	6,22	2,02
R	1,55	9,15
b_{inh} (L/mg)	0,49	0,03
t_{inh} (s)	1200	1200
CMI (ppm)	4,63	77,07

Fonte: Autoria própria.

Através das equações que foram utilizadas no cálculo teórico da concentração mínima de inibidor (CMI) é possível examinar a influência dos parâmetros no resultado obtido e compreender as causas do fenômeno. Por exemplo, aumentando-se a temperatura do sistema pode-se verificar o aumento do índice de incrustação (*SI*). Este está diretamente relacionado com a CMI e, com isso, seu valor também se eleva. Esta relação é encontrada na literatura, em que a formação do carbonato de cálcio é favorecida com a elevação da temperatura. No que diz respeito à pressão, seu aumento promove a queda de *SI* e CMI e, também, condiz com a teoria, já que, em pressões elevadas, o CO₂ permanece em solução, desfavorecendo a precipitação. Dessa maneira, *SI* será baixo, assim como a quantidade de anti-incrustante para inibir os depósitos formados. Por fim, em relação aos íons cálcio, carbonato e bicarbonato, o aumento das suas concentrações promoveu a elevação dos valores de *SI* e CMI, o que pode ser observado nos ensaios e na teoria, já que se elevando, por exemplo, o valor de cálcio em solução, verificou-se a formação de incrustação de forma mais rápida, assim como a necessidade em aumentar a quantidade de inibidor para inibir estes depósitos.

6 CONCLUSÃO

Os métodos NACE e TBT deram resultados muito semelhantes quanto à previsão da CMI para ambos os inibidores. Estes métodos também conseguiram discriminar os inibidores, com o penta apresentando desempenho superior ao tris.

O método NACE destacou-se pela simplicidade de realização e pode ser utilizado para obter a eficiência de inibidores fosfonatados, porém apresentou desvantagens por não considerar fatores como variações de pressão e temperatura, podendo ser considerado uma limitação, já que não foi possível simular de acordo com as condições reais do reservatório de petróleo.

O método do bloqueio do tubo capilar pode ser empregado para a determinação da eficiência e desempenho de anti-incrustantes fosfonatados, já que discriminou os dois compostos de inibidores, apresentando um resultado equivalente ao método NACE. Apresentou vantagens por incorporar variáveis mais próximas às condições do reservatório e considerar fatores essenciais no processo de precipitação do carbonato de cálcio, como variações de pressão e a influência da temperatura. Como desvantagem, foi perceptível algumas limitações para a realização do ensaio, como a correlação existente entre o comprimento e diâmetro do capilar com as composições das salmouras utilizadas, já que a formação da incrustação só poderia ser observada e detectada caso as dimensões do capilar fossem ideais e propícias para haver a obstrução do mesmo e, assim, ser indicada através do diferencial de pressão.

As isotermas de adsorção apresentaram capacidades de adsorção muito diferentes, já que o penta adsorveu $4,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ e o tris apenas $0,35 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Como esta grande diferença não foi observada nos testes NACE e TBT, pode-se concluir que a adsorção não é o mecanismo determinante da efetividade dos inibidores. Precipitação superficial de fases inibidor-Ca, associados à nucleação e crescimento do cristal, devem afetar consideravelmente o processo de inibição.

O cálculo teórico da concentração mínima de inibidor do tris de 4,6 ppm (situação de baixa concentração de Ca^{2+}) apresentou resultados compatíveis com o método TBT. Este resultado destaca a importância dos fenômenos avaliados nos experimentos de tempo de indução que são justamente nucleação e crescimento do cristal. Foi possível, também, prever

pelo método teórico a quantidade de tris (77 ppm) necessária para inibir a salmoura com alta concentração de Ca^{2+} (6000 ppm).

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, Go; HESTON, William; ILER, Ralph. The Solubility of Amorphous Silica in Water. **The Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 6, p.453-455, 1954.

ANDREASSEN, Jens-petter. **Growth and aggregation phenomena in precipitation of calcium carbonate**. 2001. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia, Noruega, 2001.

ANDREI, Maria; GAGLIARDI, Federica. Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [s.l.], v. 43, n. 1-2, p.35-55, 2004.

ARAI, Ary. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. 2010. 63 f. Monografia (Especialização em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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. 08, p.1546-1552, 1983.

BADER, M.s.h.. Sulfate scale problems in oil fields water injection operations. **Desalination**, [s.l.], v. 201, n. 1-3, p.100-105, 2006.

BAZIN, Brigitte; KOHLER, Norbert; ZAITOUN, Alain. Some Insights Into the Tube-Blocking-Test Method To Evaluate the Efficiency of Mineral Scale Inhibitors. **Spe Annual Technical Conference And Exhibition**, [s.l.], p.1-12, 2005.

BELLARBY, Jonathan. **Well Completion Design**. 1. ed. Oxford: Elsevier Science, 2009.

BERNER, Robert A.. Activity coefficients of bicarbonate, carbonate and calcium ions in sea water. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 29, n. 8, p.947-965, 1965.

BINMERDHAH, Amer Badr; YASSIN, Abu Azam Mohd; MUHEREI, Mazen Ahmed. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [s.l.], v. 70, n. 1-2, p.79-88, 2010.

BØRENG, Raymond et al. Downhole Measurement of pH in Oil & Gas Applications by Use of a Wireline Tool. **Spe European Formation Damage Conference**, [s.l.], p.1-12, 2003.

CHILINGAR, George; MOURHATCH, Ryan; AL-QAHTANI, Ghazi. **The fundamentals of corrosion and scaling for petroleum and environmental engineers**. 1. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2008.

COSMO, Rafael de Paula. **Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço**. 2013. 220 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

COTO, B. et al. Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 324, p.1-7, 2012.

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

CRABTREE, Mike et al. Fighting Scale: Removal and Prevention. **Oilfield Review**, [s.l.], v. 11, n. 3, p.30-45, 1999.

DAHER, José Sérgio. **Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica**. 2003. 214 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2003.

DAVIES, Michael; SCOTT, P.j.b. **Oilfield Water Technology**. 1. ed. Houston: NACE International, 2006.

DIRKSEN, J.a.; RING, T.a.. Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 46, n. 10, p.2389-2427, 1991.

DUAN, Zhenhao; LI, Dedong. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250°C, 1 to 1000bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 72, n. 20, p.5128-5145, 2008.

DYER, S.j; GRAHAM, G.m. The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [s.l.], v. 35, n. 1-2, p.95-107, 2002.

DYER, S.j; GRAHAM, G.m. Thermal stability of generic barium sulphate scale inhibitor species under static and dynamic conditions. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [s.l.], v. 37, n. 3-4, p.171-181, 2003.

FELTRE, Ricardo. **Fundamentos da Química**. 4. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1990.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Á. Concentric Zoning Patterns in Crystallizing (Cd,Ca)CO₃ Solid Solutions from Aqueous Solutions. **Mineralogical Magazine**, [s.l.], v. 63, n. 3, p.331-343, 1999.

FRIEDMAN, Gerald; SCHULTZ, Daniel. Precipitation of Vaterite (CaCO₃) During Oil Field Drilling. **Mineralogical Magazine**, [s.l.], v. 58, n. 392, p.401-408, 1994.

FU, B.; MCMAHON, Andrew James; BLAKLEY, K. **The controversy of CO₂ solubility in water**. Paper n. 39. Houston: NACE International, 1998.

GARCIA, Janaína Pinheiro Candeias. **Análise de Incrustações por Técnicas Atômicas/Nucleares**. 2010. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GAUTO, Marcelo Antunes. **Petróleo S. A.: Exploração, Produção, Refino e Derivados**. 1 ed. [s.l.]: Ciência Moderna, 2011.

HEINRICH, Jörg. **Determination of crystallization kinetics using in situ measurement techniques and model-based experimental design & analysis**. 2008. 215 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia) – Universidade de Halle-Wittenberg, Wolfen, 2008.

- HE, Shiliang; KAN, Amy T.; TOMSON, Mason B.. Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.17-25, 1999.
- HE, Shiliang; ODDO, John E.; TOMSON, Mason B.. The Nucleation Kinetics of Barium Sulfate in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 174, n. 2, p.319-326, 1995.
- JOHNSON, Edward E. **Ground water and wells: A reference book for the water-well industry**. 1. ed. Minnesota: Johnson Division, 1966.
- KAN, Amy T.; TOMSON, Mason B.. Scale Prediction for Oil and Gas Production. **International Oil And Gas Conference And Exhibition In China**, [s.l.], p.362-378, 2010.
- KELLAND, Malcolm A.. Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 50, n. 9, p.5852-5861, 2011.
- KETRANE, Rachid et al. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination**, [s.l.], v. 249, n. 3, p.1397-1404, 2009.
- LANGELIER, W. F. The analytical control of anti-corrosion water treatment. **Journal of American Water Works Association**, [s.l.], v. 28, n. 10, p. 1500-1521, 1936.
- LANGMUIR, Donald. **Aqueous environmental geochemistry**. 12. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1997.
- LARSON, T. E.; BUSWELL, A. M.. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. **Journal Of The American Water Works Association**, Illinois, v. 34, n. 11, p.1665-1679, 1943.
- LEWIS, Gilbert Newton; RANDALL, Merle. The activity coefficient of strong electrolytes. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 43, n. 5, p.1112-1154, 1921.
- LEWIS, Gilbert Newton; RANDALL, Merle. **Thermodynamics and the free energy of chemical substances**. 5. ed. Nova Iorque: Mcgraw-hill, 1923.
- 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.
- MARCHISIO, Daniele L.; BARRESI, Antonello A.; GARBERO, Mirko. Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 48, n. 9, p.2039-2050, 2002.
- MERDHAH, Amer Badr Bin Merdhah; YASSIN, Abu Azam Mohd. Solubility Of Common Oil Field Scales Of Injection Water And High–barium Concentration And High–salinity Formation Water. **Jurnal Teknologi**, [s.l.], v. 50, n. 1, p.67-77, 2009.
- MILLERO, Frank J. The Marine Inorganic Carbon Cycle. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 2, p.308-341, 2007.

MOGHADASI, J. et al. Formation Damage Due to Scale Formation in Porous Media Resulting From Water Injection. **Spe International Symposium And Exhibition On Formation Damage Control**, [s.l.], p.18-20, 2004.

MOGHADASI, J. et al. Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection. **International Symposium On Oilfield Scale**, [s.l.], p.29-30, 2003.

MORSE, John W.; ARVIDSON, Rolf S.; LÜTTGE, Andreas. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 2, p.342-381, 2007.

NACE STANDARD TM0374-2007. Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems). **Formerly TM0374-2001**, n. 21208, Texas, 2007.

NASSER, Waleed. et al. Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 63, n. 5, p.1381-1389, 2008.

NEHRKE, Gernot. **Calcite precipitation from aqueous solution: Transformation from vaterite and role of solution stoichiometry**. 2007. 144 f. Tese (Doutorado em Geowetenschappen) – Universidade Utrecht, Holanda, 2007.

NIELSEN, Arne E. **Kinetics of Precipitation**. 3. ed. New York: Pergamon Press, 1964.

ODDO, J.e.; TOMSON, M.b.. A Discussion of Calcium Carbonate Scaling Problems and Solutions With Respect to Produced Brines. **Spe Annual Technical Conference And Exhibition**, [s.l.], p.1-14, 1989.

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

PRIETO, M. et al. Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO₃, Ba(SO₄,CrO₄), (Ba,Sr)SO₄, and (Cd,Ca)CO₃ solid solutions from aqueous solutions. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 61, n. 16, p.3383-3397, 1997.

RAGHURAMAN, Bhavani et al. Real-Time Downhole pH Measurement Using Optical Spectroscopy. **Spe Reservoir Evaluation & Engineering**, [s.l.], v. 10, n. 03, p.302-311, 2007.

REIS, Marcelo I. P. et al. Mineral scale deposition in surfaces: Problems and opportunities in the oil industry. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.2-13, 2011.

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**, [s.l.], v. 60, n. 2, p.381-399, 2005.

RIGOBELLO, Ana Lúcia Godoy. **Potencial de incrustações carbonáticas no sistema de produção de petróleo**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

ROSENBERG, Yoav O. et al. The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant. **Desalination**, [s.l.], v. 284, p.207-220, 2012.

RUIZ-AGUDO, Encarnacion et al. Template-Assisted Crystallization of Sulfates onto Calcite: Implications for the Prevention of Salt Damage. **Crystal Growth & Design**, [s.l.], v. 13, n. 1, p.40-51, 2013.

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.

SEGNIT, E.r.; HOLLAND, H.d.; BISCARDI, C.j.. The solubility of calcite in aqueous solutions—I The solubility of calcite in water between 75° and 200° at CO₂ pressures up to 60 atm. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 26, n. 12, p.1301-1331, 1962.

SIGMA-ALDRICH. **Inibidores de incrustação**. Disponível em: < www.sigma-aldrich.com>. Acesso em: 17 mar. 2017.

SMITH, J.k. et al. Real-Time and In-Situ Detection of Calcium Carbonate Scale in a West Texas Oil Field. **Spe Production & Facilities**, [s.l.], v. 19, n. 02, p.94-99, 2004.

SORBIE, K.s. et al. The Effect of pH, Calcium, and Temperature on the Adsorption of Phosphonate Inhibitor Onto Consolidated and Crushed Sandstone. **Spe Annual Technical Conference And Exhibition**, [s.l.], p.949-964, 1993.

TRACY, S.I; FRANÇOIS, C.j.p; JENNINGS, H.m. The growth of calcite spherulites from solution. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 193, n. 3, p.374-381, 1998.

TRACY, S.I; WILLIAMS, D.a; JENNINGS, H.m. The growth of calcite spherulites from solution. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 193, n. 3, p.382-388, 1998.

UNIVERSITY OF COLORADO. **Symmetry and groups, and crystal structures**. Disponível em: <<http://ruby.colorado.edu/~smyth/G30102.html>>. Acesso em: 26 jan. 2017.

VERDOES, D.; KASHCHIEV, D.; VAN ROSMALEN, G.m.. Determination of nucleation and growth rates from induction times in seeded and unseeded precipitation of calcium carbonate. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 118, n. 3-4, p.401-413, 1992.

VETTER, O.j. et al. Calcium Carbonate Scale Considerations: A Practical Approach. **Spe Production Technology Symposium**, [s.l.], p.16-17, 1987.

WALY, Tarek Kamal Abdalla. **Minimizing the use of chemicals to control scaling in SWRO: Improved prediction of the scaling potential of calcium carbonate**. 1. ed. Holanda: Taylor & Francis Group, 2011.

WESTIN, K.-j.; RASMUSON, Å.c.. Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 282, n. 2, p.370-379, 2005.

YEAN, Sujin. et al. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. **Journal Of Materials Research**, [s.l.], v. 20, n. 12, p.3255-3264, 2005.

YOREO, J. J. de. Principles of Crystal Nucleation and Growth. **Reviews In Mineralogy And Geochemistry**, [s.l.], v. 54, n. 1, p.57-93, 2003.