



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

JULYETH KARYMEN CABALLERO ABRIL

**ESTUDOS DE MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE E DO
DESEMPENHO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS**

FORTALEZA

2022

JULYETH KARYMEN CABALLERO ABRIL

ESTUDOS DE MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE E DO
DESEMPENHO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

A147e Abril, Julyeth Karymen Caballero.
Estudos de métodos de avaliação da compatibilidade e do desempenho de inibidores de
incrustação de sais inorgânicos / Julyeth Karymen Caballero Abril. – 2023.
97 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
Coorientação: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior.

1. Incrustações. 2. Inibidor. 3. Compatibilidade. 4. Célula de incrustação. I. Título.

CDD 660

JULYETH KARYMEN CABALLERO ABRIL

ESTUDOS DE MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE E DO
DESEMPENHO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 10/11/2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Junior

Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dr. Maria Carmen Bezerra Moreira

CENPES/PETROBRAS

Dedico aos meus pais.
Aos meus irmãos.
Ao Giovanni.

AGRADECIMENTOS

À vida, por me dar esta oportunidade.

Aos meus pais, pela educação que me deram, pelos conselhos e esforços.

Ao Giovanni, pelo apoio incondicional, amor, compreensão e paciência.

Ao professor Dr. Murilo Luna, pela orientação, experiência e conhecimento compartilhado.

À professora Dra. Maria Alexandra Rios, pela sua participação na banca e pelas contribuições prestadas a este trabalho.

A todos os professores, que durante este processo de aprendizagem, compartilharam seus conhecimentos comigo.

A todos os colegas, alunos e pessoas que fazem parte ou trabalham no NPL, que sempre estiveram lá tirando minhas dúvidas e fizeram parte desse caminho de grande aprendizado.

Ao Programa de Bolsas Brasil – CAPES- OEA, por permitir que estrangeiros como eu realizem nossos sonhos de fazer uma pós-graduação neste país.

À Universidade Federal do Ceará e a todo o grupo de pesquisa GPSA e NPL, que me fizeram sentir em casa, me auxiliaram e me orientaram ao longo deste processo.

“El futuro pertenece a aquellos que
Creen en la belleza de sus sueños”
(Eleanor Roosevelt)

RESUMO

Atualmente, ainda existe uma demanda por produtos derivados de hidrocarbonetos, essa demanda há gerando a necessidade de aumentar e aprimorar os métodos de recuperação de petróleo. Um método amplamente utilizado é a injeção de água do mar, que naturalmente gera efeitos secundários como a formação de incrustações salinas. Essas incrustações se acumulam e bloqueiam os equipamentos como tubulações e válvulas e também podem causar danos a formação porosa do reservatório. A injeção de inibidores é um método utilizado para prevenir a formação de incrustações, esses agentes químicos trabalham prevenindo a nucleação e/ou o crescimento dos cristais. Neste trabalho, foram estudados métodos rápidos de avaliação da compatibilidade e do desempenho de três produtos: Dietilenotriaminapentaquis(ácido metilfosfônico) (DETPMP), Tritolil fosfato (TF) e líquido da casca da castanha de caju natural (LCC natural). Para os experimentos de desempenho foi projetado e montado um sistema-modelo, com uma célula de incrustação impressa em 3D e um sistema de aquisição de dados de variação de pressão. Os experimentos de compatibilidade foram realizados com a preparação de salmouras sintéticas e os ensaios foram realizados a uma temperatura de 90°C. Os resultados foram avaliados por meio das análises de turbidez em diferentes tempos. Utilizou-se também a técnica de microscopia óptica para visualizar a formação dos cristais de incrustação e o efeito que os produtos têm no tamanho e forma dos cristais formados. Na avaliação dos inibidores no sistema-modelo foi observado que o TF e o DETPMP retardaram o tempo de incrustação, obtendo-se um tempo de 120 minutos para o DETPMP e um tempo de 987 minutos para o TF utilizados a uma concentração de 2000 ppm, sendo o TF o inibidor com melhor eficiência. Para o LCC natural também foi observado variação no tempo de incrustação, entretanto devido a sua baixa solubilidade na salmoura os resultados foram inferiores aos inibidores sintéticos.

PALAVRAS-CHAVES: Incrustações, Inibidor, Compatibilidade, Célula de incrustação.

ABSTRACT

The demand for products derived from hydrocarbons is still currently being high, this demand has generated the need to increase and improve oil recovery methods. A widely used method is the injection of seawater, which naturally generates secondary effects such as the formation of saline scale. These scales build up and block equipment such as pipes and valves and can also damage the porous formation of the reservoir. Inhibitor injection is a method used to prevent the formation of scale, these chemical agents work by preventing nucleation and/or crystal growth. In this study, rapid methods of evaluating the compatibility and performance of three products were evaluated: Diethylenetriamine-pentakis(methylphosphonic acid) (DETPMP), Tritulyl phosphate (TF) and liquid from natural cashew nut shell (LCC). For the experiments, a model system was designed and assembled, with a 3D printed incrustation cell and a pressure variation data acquisition system. The compatibility experiments were carried out with the preparation of synthetic brines and the tests were carried out at a temperature of 90°C. The results were evaluated through turbidity analysis at different times. The optical microscopy technique was also used to visualize the formation of crystals and the effect that the products have on the size and shape of the crystals formed. In the evaluation of the inhibitors in the model system, it was observed that TF and DETPMP delayed the scale time, obtaining a time of 120 minutes for DETPMP and a time of 987 minutes for TF used at a concentration of 2000 ppm, TF being the inhibitor with the best efficiency. For the natural LCC, variation in the scale time was also observed; however, due to its low solubility in brine, the results were lower than synthetic inhibitors.

KEYWORDS: scale, inhibitor, compatibility, incrustation cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Incrustação em tubulação de descarte de água.....	18
Figura 2. Esquema representativo da precipitação de sais que acontecem pela mistura da água de injeção e formação no fundo do poço.....	20
Figura 3. Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.	21
Figura 4. Teor de $BaSO_4$ dissolvido (solubilizado) em função da pressão.	22
Figura 5. Solubilidade do $SrSO_4$ em função de sólidos dissolvidos (representada pela concentração de $NaCl$ puro), com a indicação da concentração média da água do mar.....	24
Figura 6. Efeito do pH na solubilidade da sílica amorfa.....	25
Figura 7. Mecanismos de formação de incrustação e variáveis influentes.....	26
Figura 8. Processos de nucleação homogênea.....	29
Figura 9. Processos de nucleação heterogênea.	30
Figura 10. Solubilidade de $CaCO_3$ nas temperaturas de 50 e 100 °C em função da quantidade total de CO_2 em solução.....	34
Figura 11. Solubilidade da $CaCO_3$ a 100 °C em função da pressão parcial de CO_2	34
Figura 12. Incrustação da escala inorgânica em um tubo de produção.	39
Figura 13. Resumo simplificado para as etapas da formação da incrustação.....	40
Figura 14. Estrutura do ácido dietilenotriamina pentametileno fosfônico (DETPMP).....	45
Figura 15. Estrutura do ácido fosfino-policarboxílico (PPCA).....	45
Figura 16. Estrutura do ácido amino-trimetileno-fosfônico (ATPM).	45
Figura 17. Estrutura do Polivinilsulfonato de Sódio (PVS).	46
Figura 18. Estrutura do poliaspartato de sódio (PAsp).....	46
Figura 19. Retenção do inibidor na formação por adsorção ou precipitação.	47
Figura 20. Tubulação com incrustação de $BaSO_4$	53
Figura 21. Tubulação com incrustação $BaSO_4$	53
Figura 22. Tubulação depois da remoção.....	54
Figura 23. Desenho da célula de incrustação no <i>SketchUp</i> e dimensões.	56
Figura 24. Desenho final da célula de incrustação no <i>Tronxy Slice 3D</i>	56
Figura 25. Foto da célula de incrustação impressa.....	57
Figura 26. Microscópio ótico OLYMPUS SZ61.....	59

Figura 27. Esquema do sistema-modelo; 1.Computador, 2. Sensores de pressão, 3. Célula de incrustação, 4.Agitador magnético e 5. Bomba de 12V.	60
Figura 28. Sistema-modelo real; 1.Computador, 2. Sensores de pressão, 3. Célula de incrustação, 4.Agitador magnético e 5. Bomba de 12V.	61
Figura 29. Testes de Avaliação da eficiência da salmoura sem inibidor (teste em branco).	77
Figura 30. Tempo de incrustação salmoura sem inibidor.....	78
Figura 31. Testes de Avaliação da eficiência de DETPMP.....	79
Figura 32. Tempo de incrustação da salmoura com o inibidor DETPMP nas diferentes concentrações.....	79
Figura 33. Testes de Avaliação da eficiência de Tritolil fosfato.....	81
Figura 34. Tempo de incrustação da salmoura com o inibidor Tritolil fosfato nas diferentes concentrações.....	81
Figura 35. Testes de Avaliação da eficiência de LCC natural.....	83
Figura 36. Tempo de incrustação da salmoura com o inibidor LCC natural nas diferentes concentrações.....	83
Figura 37. Avaliação dos tempos mínimos para cada inibidor.....	84
Figura 38. Avaliação dos tempos máximos para cada inibidor.....	85
Figura 39. Resumo dos tempos máximos e mínimos de cada inibidor.	85
Figura 40. Estrutura química do Tritolil fosfato.....	88
Figura 41. Principais constituintes do LCC natural.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de uma amostra típica de água de formação e água do mar.	20
Tabela 2. Classificação proposta por Langelier (1936) para o índice de saturação.	28
Tabela 3. Incrustações mais comuns na indústria do petróleo.	31
Tabela 4. Incrustações menos comuns.	32
Tabela 5. Tipos de inibidores de incrustação e características gerais.	43
Tabela 6. Composição das salmouras catiônica e aniônica utilizadas nos estudos.	58
Tabela 7. Avaliação da compatibilidade de DETPMP com salmoura sintética.	62
Tabela 8. Aspecto visual do teste de compatibilidade química entre o DETPMP e a salmoura sintética.	63
Tabela 9. Aspecto da compatibilidade DETPMP com salmoura sintética.	64
Tabela 10. Avaliação da compatibilidade de Tritolil fosfato com salmoura sintética.	65
Tabela 11. Aspecto visual do teste de compatibilidade química entre o Tritolil fosfato e a salmoura sintética.	65
Tabela 12. Aspecto da compatibilidade Tritolil fosfato com salmoura sintética.	66
Tabela 13. Avaliação da compatibilidade do LCC natural com salmoura sintética.	67
Tabela 14. Aspecto visual do teste de compatibilidade química entre o LCC natural e a salmoura sintética.	67
Tabela 15. Aspecto da compatibilidade do LCC natural com salmoura sintética.	68
Tabela 16. Micrografia dos cristais de incrustação presente na salmoura sintética.	69
Tabela 17. Micrografia dos cristais de incrustação presente na mistura de salmoura sintética com o inibidor DETPMP.	71
Tabela 18. Micrografia dos cristais de incrustação presente na mistura de salmoura sintética com o inibidor Tritolil fosfato.	73
Tabela 19. Micrografia dos cristais de incrustação presente na mistura de salmoura sintética com o inibidor LCC natural.	75
Tabela 20. Resumo dos resultados da avaliação dos fosfonatos DETPMP no sistema-modelo. ...	87
Tabela 21. Resumo dos resultados da avaliação dos fosfatos TF no sistema-modelo.	88
Tabela 22. Resumo dos resultados da avaliação do LCC natural no sistema-modelo.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EOR	Recuperação avançada
IS	Índice de saturação
PPCA	Ácido fosfinopolicarboxílico
DETPMP	Ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfônico
TF	Tritolil fosfato
CMI	Carboximetilulose
PAs	Poliaspartano
PAM	Poli (ácido maleico)
CMQ	Carboximetilquitosana
ATPM	Ácido amino-trimetileno-fosfônico
PVs	Polivinilsulfonato
LCC natural	Líquido da casca da castanha de caju
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
TBT	Dynamic tube Blocking

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Fatores que influenciam a formação.....	18
2.1.1	Efeito da temperatura.....	21
2.1.2	Efeito da pressão.....	22
2.1.3	Efeito da salinidade	22
2.1.4	Efeito da força iônica.....	23
2.1.5	Efeito do <i>pH</i>	24
2.2	Mecanismos de formação de incrustação	25
2.2.1	Índice de saturação	26
2.2.2	Supersaturação da solução.....	28
2.2.3	Nucleação e desenvolvimento dos cristais	28
2.2.3	Crescimento dos cristais.	31
2.3	Tipos de incrustações.....	31
2.3.1	Carbonatos de cálcio (<i>CaCO3</i>).....	32
2.3.2	Sulfato de bário (<i>BaSO4</i>).....	35
2.3.3	Sulfato de estrôncio (<i>SrSO4</i>)	36
2.3.4	Sulfato de cálcio (<i>CaSO4</i>).....	37
2.4	Localizações das incrustações	37
2.5	Inibidores de incrustação	39
2.5.1	Principais inibidores	41
2.5.2	Tempos de utilidade do inibidor.....	46
2.6	Tratamentos para prevenir e remediar incrustações	48

2.6.1	Métodos preventivos.....	49
2.6.2	Injeção contínua.....	49
2.6.3	<i>Squeeze</i> de inibidor.....	50
2.6.4	Filtração da água injetada.....	50
2.6.5	Métodos corretivos	51
2.6.6	Remoção química	51
2.6.7	Remoção mecânica.....	52
3	MATERAIS E MÉTODOS	55
3.1	Materiais	55
3.2	Projeto do sistema-modelo	55
3.3	Preparações das Salmouras sintéticas.....	57
3.4	Testes de compatibilidade de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural.....	58
3.5	Aplicação da técnica de microscopia óptica.....	59
3.6	Avaliação da eficiência de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural como inibidores. .	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Avaliação da compatibilidade dos inibidores de incrustação com salmouras sintéticas.	61
4.2	Técnicas de microscopia óptica.....	68
4.3	Avaliação da eficiência de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural como inibidores de incrustação.....	77
4.4	Análise da natureza química.....	86
5	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o consumo de derivados do petróleo aumentou drasticamente, atualmente a humanidade depende do petróleo como forma de energia e como matéria prima aos diversos produtos que de ele são refinados como, plásticos, pinturas, cosméticos, têxteis, gasolina, diesel, etc. No entanto, essa crescente demanda tem gerado a necessidade da indústria incorporar novas reservas e atender a demanda mundial (VAZQUEZ, 2008).

Uma das formas de aumentar reservas é por meio de técnicas que permitem recuperar volumes adicionais de petróleo dos reservatórios que se encontram já em produção, a injeção de água é a técnica mais utilizada nos processos de recuperação avançada (EOR), devido a sua facilidade e a sua economia, sabendo que a água pode ser captada de diferentes reservas hídricas. Nas plataformas offshore, por exemplo, a água utilizada para EOR é água do mar, no entanto devido a que a água do mar é rica em íons sulfato e no processo de injeção no reservatório é misturada com a água de formação, rica em íons de cálcio, bário e estrôncio, a precipitação de sais é esperada (AVILA, 2017).

A precipitação de sais é um dos problemas que está sendo pesquisado pelos cientistas da indústria do petróleo e química, principalmente porque sua aparição e remoção custam à indústria milhões de dólares por ano. Atualmente existem vários inibidores de incrustação comerciais que mostraram bons resultados nas pesquisas, mas ainda a indústria precisa de inibidores mais versáteis que possam ser utilizados em diferentes contextos e também que sejam amigáveis com o meio ambiente (CRABTREE *et al.*, 1999).

As consequências da formação de incrustações são inúmeras, a saber: diminuição da eficiência de transferência de calor, aumento dos custos de bombeamento, bloqueio total ou parcial do fluxo de água e necessidade de limpeza frequente do sistema. A incrustação mineral às vezes limita a produção de petróleo e gás obstruindo a matriz de formação produtora de petróleo ou fraturas e intervalos perfurados. Como resultado, muitos problemas ocorrem como danos na formação, perda de produção, aumento do *workover* em produtores e injetores e baixa qualidade da água de injeção. Seu impacto econômico é importante para diversos processos industriais, como produção de petróleo e dessalinização da água. As variáveis mais importantes que influenciam as taxas de incrustação e a eficiência de inibição são a composição química da água,

índice de saturação (SI), temperatura, pH , tipo de incrustação e concentração do inibidor (MORIZOT *et al.*, 2000).

A fim de desenvolver uma técnica de inibição eficaz para prevenir a formação de incrustações, é necessário estudar o mecanismo de inibição do crescimento de cristais para que esforços consideráveis possam ser feitos para o desenvolvimento, desempenho e análise de aditivos químicos. Esses inibidores químicos geralmente retardam ou previnem a formação de incrustações mesmo em concentrações muito pequenas (ABDEL-AAL *et al.*, 2003).

Os inibidores comumente usados na indústria do petróleo incluem fosfatos e polifosfatos, ésteres de fosfato, fosfonatos orgânicos, poliacrilatos e vários outros polímeros e copolímeros de fosfonatos, carboxilatos e sulfonatos, muitos dados indicam que os inibidores de fosfonato oferecem uma boa chance de estabilizar a água e controlar as incrustações de forma eficiente (STAMATAKIS *et al.*, 2006).

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi investigar metodologias de avaliação da compatibilidade e do desempenho de inibidores de incrustação de sais.

Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- a. Projeto e montagem de sistema-modelo, utilizando impressão 3D, com sistema de aquisição de dados de diferença de pressão para monitoramento da formação das incrustações.
- b. Preparação de salmouras sintéticas, uma catiônica rica em íons (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e K^+) para simular a água de formação e outra com ânions (SO_4^{2-} , HCO_3^- e Cl^-) para simular a água do mar.
- c. Avaliação da compatibilidade química entre os produtos utilizados no presente estudo e a mistura das duas salmouras sintéticas contendo os íons presentes nas águas de formação e injeção para simular as condições de extração do petróleo.
- d. Aplicação da técnica de microscopia óptica para visualização da formação e tamanho dos cristais de incrustação e o efeito dos produtos inibidores.
- e. Monitoramento e avaliação da formação da incrustação no sistema-modelo com salmoura sintética e com diferentes concentrações dos potenciais inibidores de incrustação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As incrustações são definidas como depósitos minerais inorgânicos insolúveis. As incrustações inorgânicas são precipitados químicos que podem ocorrer em suspensão na água e aderirem-se as superfícies metálicas ou rochosas. Uma vez aderidos, formam uma camada densa e fortemente compactada de estrutura cristalina (total ou parcialmente) ou amorfa (MUÑOZ *et al.*, 2010; CRISTOBAL, 2009). Na Figura 1 está representado um exemplo de uma tubulação com uma camada de cristais incrustados.

Figura 1. Incrustação em tubulação de descarte de água.



Fonte: GOMES *et al.* (2009).

2.1 Fatores que influenciam a formação

A formação de incrustações começa quando o estado de qualquer fluido natural é perturbado de tal forma que o limite de solubilidade de um ou mais de seus componentes é excedido. Nos reservatórios, além do óleo e do gás, há também água denominada conata ou de formação, e aquíferos, que ficam próximos ao poço. Ao injetar água do mar no reservatório, através do poço injetor, a mistura entre a água de formação e a água de injeção é inevitável (SORBIE *et al.*, 2000).

No processo de produção de petróleo são comuns as variações de pressão e temperatura ao longo do seu trajeto (ARAI *et al.*, 2010).

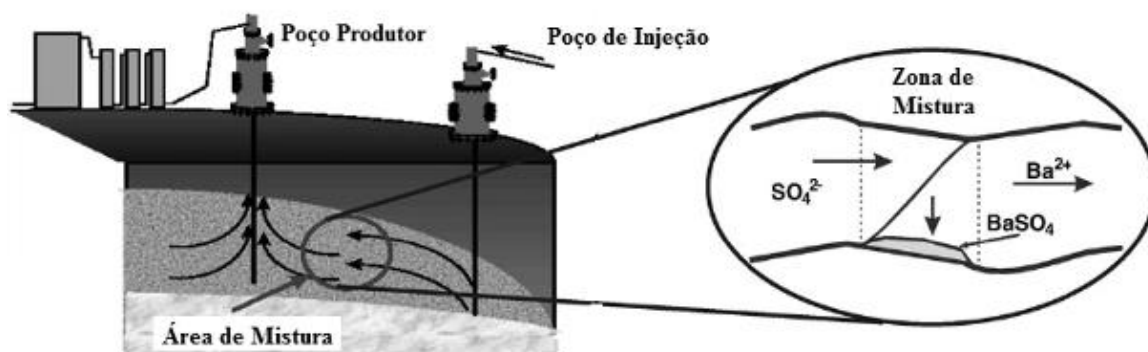
As principais variáveis que influenciam a deposição de incrustações são:

- a. Variações de condições termodinâmicas como pressão, temperatura, concentração, *pH*, etc. que ocorrem ao longo do processo de produção do petróleo.
- b. Reação química decorrente da mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si, sob condições físicas favoráveis. A água de formação encontra-se inicialmente em equilíbrio químico com a rocha e com os hidrocarbonetos presentes, possui relativa dureza, isto é, uma concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de outros como HCO_3^{-} , e a água de injeção, normalmente utiliza-se água do mar, possui ânions como o SO_4^{-2} além de outra concentração de íons. Quando há a mistura entre as duas águas pode haver incompatibilidade e assim precipitação de compostos insolúveis como o sulfato de bário, estrôncio ou cálcio. Dentre estes compostos o mais complexo é o $BaSO_4$, por ter menor solubilidade e maior dificuldade de remoção;
- c. Uma fração de gás dissolvido (CO_2 , por exemplo) se separa da água/óleo na pressão de bolha, durante o fluxo ascendente dos fluidos desde o reservatório, como consequência disso o sistema se desloca para um novo ponto de equilíbrio (mudança de *pH*) mediante a precipitação de sais na fase aquosa;
- d. Evaporação da água.
- e. Reações químicas microbiológicas no qual bactérias sulfato-redutoras liberam gás sulfídrico como resultado de sua metabolização. Este gás ataca os equipamentos e produzem a deposição de sulfeto de ferro;

A água de injeção como próprio nome já diz, é injetada no reservatório para manter a pressão hidrostática no local, e com isso promover o aumento do fator de recuperação, geralmente a água de injeção utilizada nas plataformas *offshore* é água do mar, que contém uma alta concentração de íons sulfato (SO_4^{-2}) e carbonatos (CO_3^{-2}) pelo menos 4.000 ppm, ao misturar-se com a água de formação, que contém altas concentrações de cálcio, bário e estrôncio (pode ser maior que 30.000 ppm) vai causar a precipitação de sulfato de cálcio, sulfato de bário e

/ ou sulfato de estrôncio (MAHMOUD, 2014). Na Figura 2, está representado o esquema do que ocorre com a injeção de água e sua incompatibilidade com a água de formação e a Tabela 1 representa a Composição química de uma amostra típica de água de formação e água do mar.

Figura 2. Esquema representativo da precipitação de sais que acontecem pela mistura da água de injeção e formação no fundo do poço.



Fonte: Adaptado de BEDRIKOVETSKY *et al.* (2009).

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

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

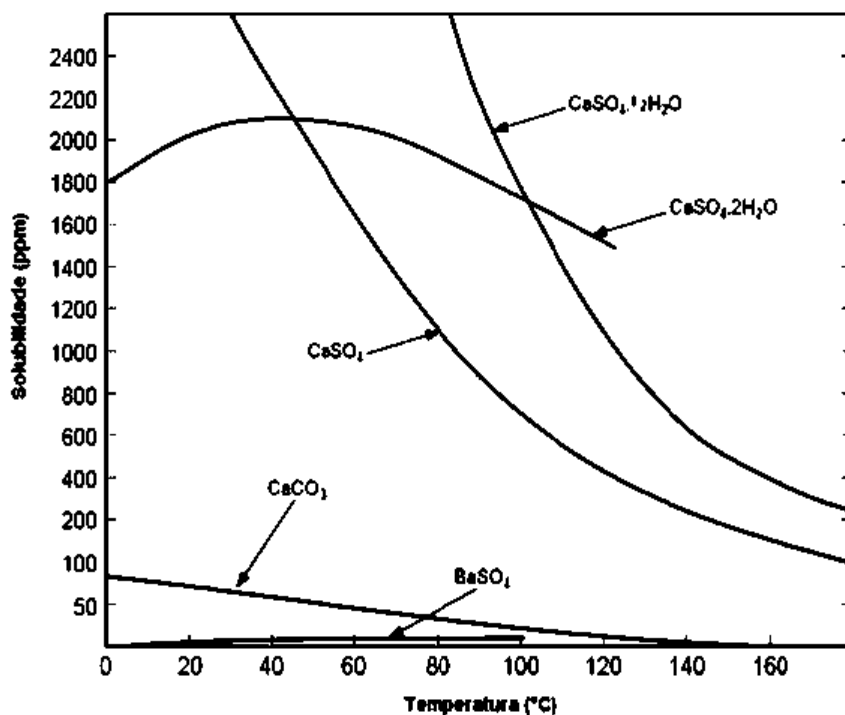
Fonte: Adaptado de REIS *et al.* (2020).

2.1.1 Efeito da temperatura.

Geralmente quanto maior a temperatura mais íons estarão dissolvidos, ou seja, para a maioria dos sais a solubilidade diminui com a diminuição da temperatura. Considerando que nos reservatórios a salmoura assume 50 a 150 °C em alguns casos ultrapassa os 200 °C e que na superfície é comumente 25 °C, variações expressivas da temperatura podem ser esperadas quando da produção dos fluidos do reservatório (COSMOS, 2013).

Dentro da formação não é comum a ocorrência de grandes variações de temperatura, nem mesmo dentro do poço, mas em *flowlines* e *risers*, e principalmente nas instalações de superfície, variações de temperatura significativas podem ser experimentadas pelos fluidos sendo produzidos. A Figura 3 apresenta a solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.

Figura 3. Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.



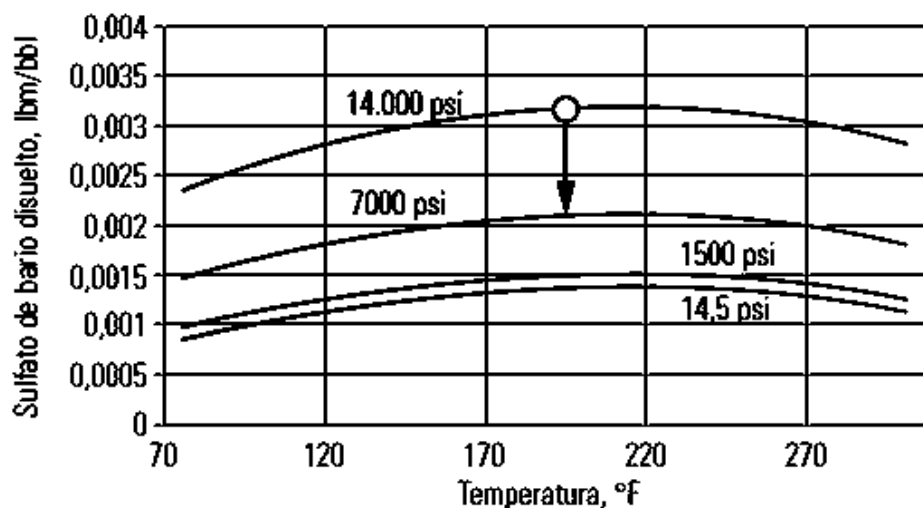
Fonte: Adaptada de MERDHAH *et al.* (2009).

2.1.2 Efeito da pressão

A variação de pressão também é um fator importantíssimo na influência da solubilidade, podendo ocasionar uma cristalização dos sais ainda mais acentuada, pois esses fluidos estão em reservatórios sujeitos a pressões extremas, cerca de 20 a 493,5 atm, ou até mais, isto em comparação com a pressão superficial. Na cadeia de extração do petróleo, algumas regiões sofrem mais com incrustação exatamente por conta da variação de pressão que ali ocorre, como a região próxima ao poço, canhoneios, válvulas e *chokes* (BARROS, 2012).

Na Figura 4 está representado o efeito da pressão sobre o sulfato de bário $BaSO_4$ para diferentes temperaturas.

Figura 4. Teor de $BaSO_4$ dissolvido (solubilizado) em função da pressão.



Fonte: Adaptada de CRABTREE *et al.* (1999).

2.1.3 Efeito da salinidade

Nos carbonatos e sulfatos o alto teor de sal no meio aumenta a solubilidade, ou seja, reduz a precipitação, pois pode ocorrer a formação de outros compostos, os quais limitam a solubilidade desses sais (LIU, L. *et al.*, 2009; BINMERDHAH, 2012).

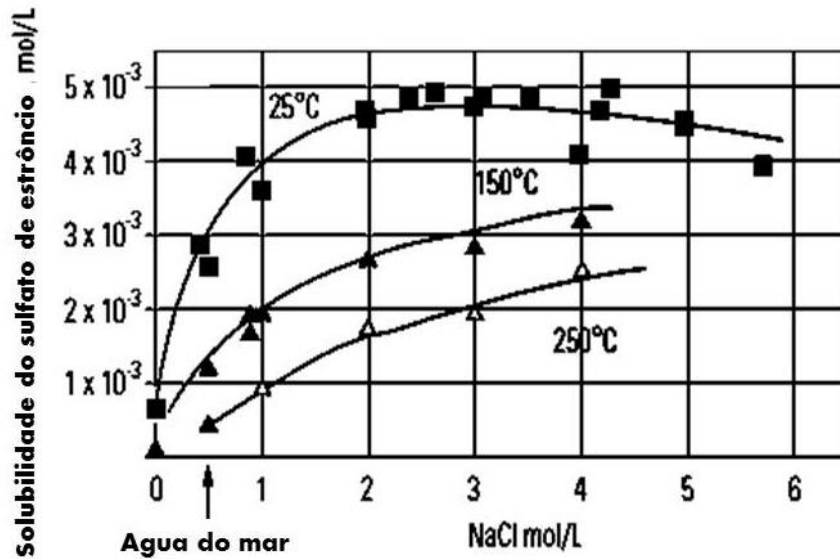
Foi observado que os íons magnésio (Mg^{2+}) foram responsáveis pela inibição da precipitação do carbonato de cálcio em uma razão molar de (Mg^{2+}/Ca^{2+}) superior a 0,5. A inibição ocorreu, pois o íon magnésio incorporou ao carbonato de cálcio, modificou a morfologia do cristal e, conseqüentemente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

2.1.4 Efeito da força iônica

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

No entanto se a concentração de outros íons for muito elevada, é esperado um comportamento ao contrário, pois esses íons em grande concentração tende a precipitar. A concentração de sais dissolvidos esperada em reservatórios de petróleo é de 10.000 a 400.000 (mg/L). Diante disso a força iônica varia muito e, com isso também a solubilidade. Na Figura 5 a seguir pode-se observar a solubilidade do sulfato de estrôncio ($SrSO_4$) em diferentes temperaturas em função da concentração do cloreto de sódio ($NaCl$) (COSMOS, 2013).

Figura 5. Solubilidade do $SrSO_4$ em função de sólidos dissolvidos (representada pela concentração de $NaCl$ puro), com a indicação da concentração média da água do mar.



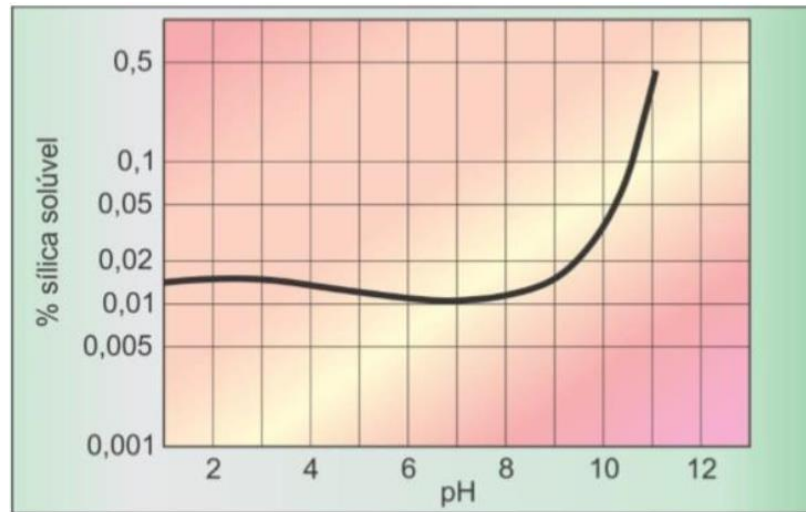
Fonte: Adaptada de CRABTREE *et al.* (1999).

2.1.5 Efeito do pH

O pH também influencia a solubilidade de alguns minerais. Compostos carbonáticos são afetados pelo flash de CO_2 , o que acarreta em um aumento do pH e reduzindo a solubilidade, estimulando o crescimento de cristais e sua deposição. Nos reservatórios, o pH varia de 4,0 a 5,5, no entanto, devido à produção e com isso a variação de pressão e temperatura, o pH na superfície tende a ser maior, podendo atingir valores próximos de 8,0 (COSMOS, 2013; ODDO *et al.*, 1989).

Rosenberg *et al.*,(2012) observou que em relação ao sulfato de Cálcio, ao reduzir o pH de uma salmoura de 7 para 2, aumentou a precipitação do cristal, constatando que em meio ácido o sulfato de cálcio tende a se precipitar. A Figura 6 a seguir representa o efeito do pH na solubilidade da sílica amorfa (SiO_2).

Figura 6. Efeito do pH na solubilidade da sílica amorfa.



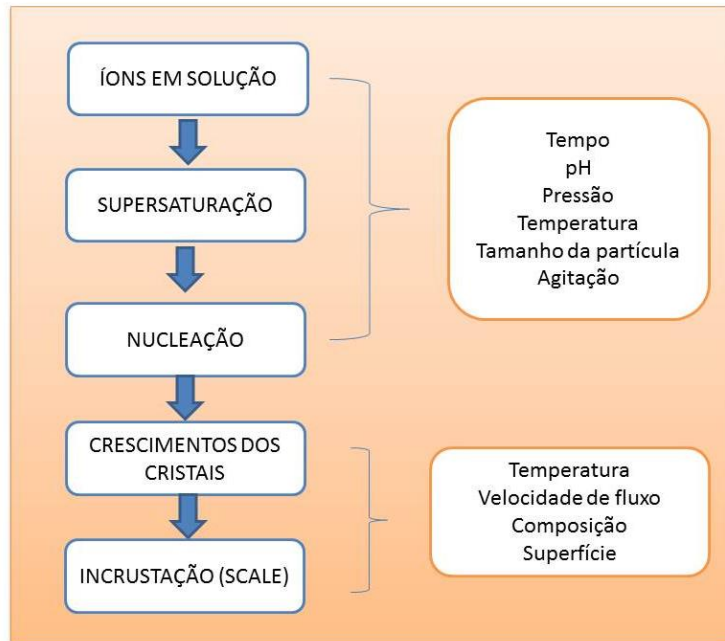
Fonte: CRABTREE *et al.* (1999).

2.2 Mecanismos de formação de incrustação

A cristalização e a formação de uma incrustação requerem a ocorrência de três fatores simultâneos: supersaturação, nucleação e tempo de contato (RIBEIRO, 2013).

A supersaturação é a causa primária da formação de incrustação sendo as alterações de pressão, temperatura, pH etc. consideradas causas secundárias, pois estes fatores influenciam na solubilidade de um dado composto. Por definição a nucleação é o início de um processo de precipitação. Podem existir dois tipos de nucleação, com mecanismos distintos: nucleação homogênea e heterogênea. A nucleação heterogênea ocorre quando há substâncias estranhas como, por exemplo, partículas em suspensão, microrganismos e outros que reduzem a energia necessária para a formação de uma superfície inicial para crescimento da incrustação. Para que ocorra o processo de crescimento do cristal e uma incrustação possa se formar, é necessário que haja um tempo de contato entre as soluções e os núcleos formados (RIBEIRO, 2013). Na Figura 7 está representado o esquema dos mecanismos de formação de incrustações e as variáveis influentes.

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



Fonte: Adaptada de DAHER (2013).

2.2.1 Índice de saturação

Índice de Saturação de uma solução (IS) é a medida da relação entre a quantidade de sal dissolvida na água e a concentração máxima de equilíbrio (PETROBRAS, 2013). O IS depende da temperatura, da pressão, do pH e da composição da água (presença de outros sais dissolvidos) (Equação 1).

$$IS = \frac{aA \cdot aC}{K_{spCA}} = \frac{[A] \cdot \gamma_A \cdot [C] \cdot \gamma_C}{K_{spCA}} \quad (1)$$

Em que:

aA - atividade do ânion A (adimensional)

aC : atividade do cátion C (adimensional)

K_{spCA} : produto de solubilidade do composto CA

iônica e temperatura da solução

$[A]$: concentração molar de A

γ_A : coeficiente de atividade de A (adimensional)

$[C]$: concentração molar de C

γ_C : coeficiente de atividade de C (adimensional)

Os possíveis estados de uma solução salina são:

Se $a_A \cdot a_C > K_{spCA} \rightarrow IS > 1$, então a solução é supersaturada e há risco de precipitação.

Se $a_A \cdot a_C = K_{spCA} \rightarrow IS = 1$, então a solução está saturada em equilíbrio e não há precipitação.

Se $a_A \cdot a_C < K_{spCA} \rightarrow IS < 1$, então a solução está subsaturada e não há precipitação.

De acordo com Neves (2011) e Daher (2003), o Índice de Saturação reflete o grau de supersaturação, sendo uma relação entre o produto das concentrações, ou atividades, dos íons formadores do precipitado em questão e a constante de solubilidade nas condições da reação.

O Índice de Saturação necessário para que haja precipitação, denominado Índice de Saturação Crítico, vai ser função de todos os fatores capazes de afetar a cinética molecular, tornando muito imprecisa a sua estimativa para casos práticos, apesar de numerosos esforços (SANTANA *et al.*, 2016).

Diante disso, alguns pesquisadores vieram a desenvolver modelos empíricos ou semi-empíricos, para poder estimar o índice de saturação por meio das características do sistema aquoso ou das condições operacionais de um processo para facilitar o entendimento e buscar solução para o problema (OLIVEIRA, 2017).

Como pioneiro nesse tipo de pesquisa, pode destacar-se Langelier (1936) cuja sua classificação é utilizada até hoje, mostrada a seguir na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação proposta por Langelier (1936) para o índice de saturação.

IS	Tendência para depositar
3.0	Extremadamente 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 COSMOS (2013) e LANGELIER (1936).

2.2.2 Supersaturação da solução

A supersaturação é a principal força que promove o crescimento e nucleação dos cristais. A precipitação de sais incrustantes ocorre quando a solução contém concentrações maiores de sais dissolvidos, do que no seu estado de equilíbrio. Ocorrendo sob influência da mudança de temperatura da água, alteração de pH , alteração da pressão, mudança na agitação, mistura de diferentes tipos de água, evaporação e mudança na concentração do soluto (AFFONSO *et al.*, 2017).

Ordens de supersaturação baixas significam taxas de precipitação baixas (longos tempos para atingir o equilíbrio). Deve-se levar em consideração que qualquer mudança repentina de pressão local e / ou temperatura pode levar a altos níveis de supersaturação (risco de precipitação espontânea) (MUÑOZ *et al.*, 2010).

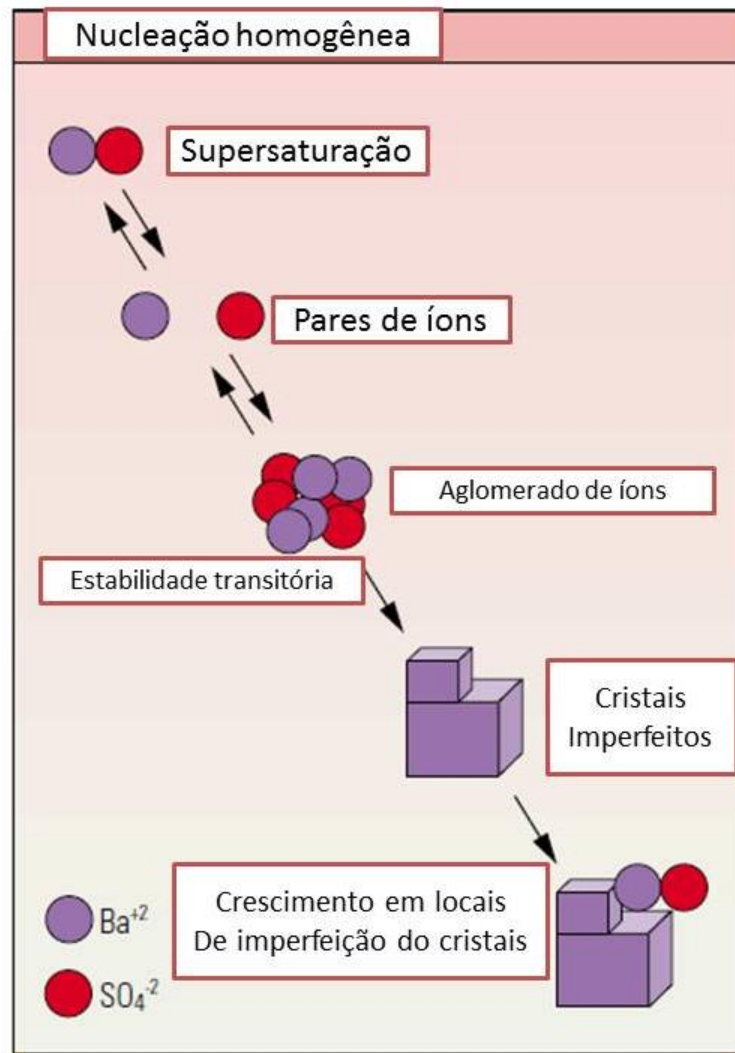
2.2.3 Nucleação e desenvolvimento dos cristais

O processo de nucleação começa com a associação de íons formando pares e grupos moleculares instáveis que constituem pequenos cristais individuais. Por sua vez, esses cristais

formam agregados e crescem, dando origem a núcleos, que se ultrapassam um tamanho crítico, torna-se estáveis, iniciando a fase de nucleação (PERTIERRA, 2010).

Existem dois tipos de nucleação: homogênea (Figura 8) e heterogênea (Figura 9). A nucleação homogênea é aquela que ocorre em fase uniforme, na ausência de cristais e de qualquer outra heterogeneidade (CRABTREE *et al.*, 1999).

Figura 8. Processos de nucleação homogênea.



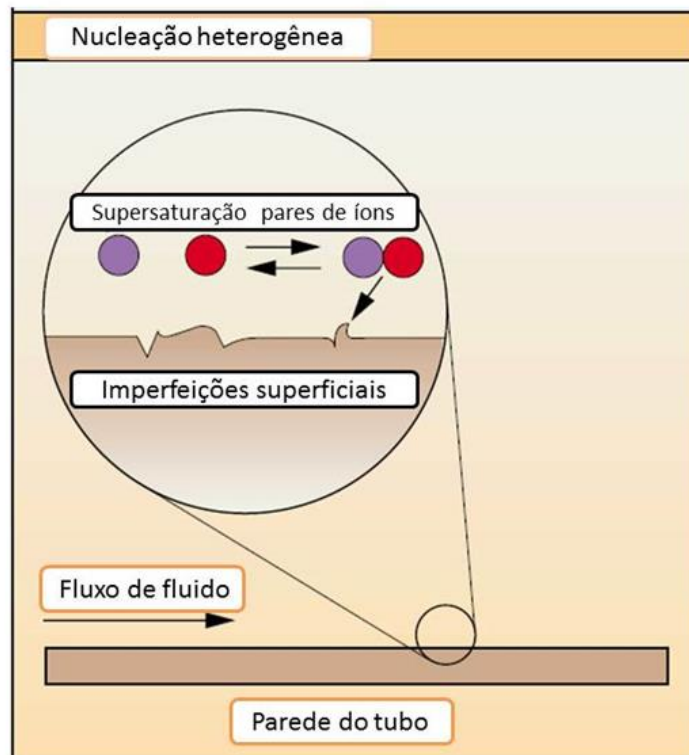
Fonte: Adaptada de CRABTREE *et al.* (1999).

Na homogênea, não necessita da ocorrência de um componente estranho, é resultado da interação entre íons. Esses íons encontram-se livres e se movem para zonas de outros íons,

estes são carregados eletricamente, conseqüentemente atraídos pela carga oposta, se ligam formando aglomerados, esses aglomerados continuam a se formar até se romperem. Caso eles cresçam consideravelmente, eles se tornam estáveis e, ao invés de quebrarem, eles se tornam uns cristais. Uma vez que a nucleação chegou, processo representado na Figura 8 irá continuar a cristalização, reduzindo a supersaturação do sistema (AFFONSO *et al.*, 2017).

A nucleação heterogênea é a nucleação decorrente do contato com outros cristais já formados e até mesmo com as paredes dos tubos em contato com o líquido. O crescimento do cristal, neste caso, tende a começar em uma superfície de limite de fluido pré-existente. Locais onde ocorre nucleação heterogênea incluem defeitos de superfície, como rugosidade na superfície de tubos ou barris de tubulação de produção e tubos de linha. A Figura 9 mostra os estágios de formação de escamas por nucleação heterogênea (CRABTREE *et al.*, 1999; CRISTOBAL, 2009; PERTIERRA, 2010).

Figura 9. Processos de nucleação heterogênea.



Fonte: Adaptada de CRABTREE *et al.* (1999).

2.2.3 Crescimento dos cristais.

É o processo de crescimento de um núcleo cristalino até o tamanho macroscópico. Geralmente, o crescimento do cristal ocorre em uma superfície sólida devido a fatores termodinâmicos. Uma vez formados, os cristais crescem por adsorção de íons nas zonas preferenciais, principalmente nas imperfeições da superfície dos mesmos. A energia necessária para o crescimento do cristal vem de uma redução na energia livre da superfície do cristal, que diminui rapidamente à medida que o raio aumenta, uma vez que um raio crítico foi excedido, portanto, grandes cristais tendem a crescer continuamente, enquanto pequenos cristais podem ser redissolvido. Portanto, dado certo grau de supersaturação, a formação de qualquer sementeira de cristal favorecerá o aumento do crescimento da escala mineral (CRABTREE *et al.*, 1999; CRISTOBAL, 2009; PERTIERRA, 2010; LEON *et al.*, 2016).

2.3 Tipos de incrustações

Das diversas incrustações formadas pela água, só um pequeno grupo são comumente encontradas nos sistemas de produção de petróleo e gás. Na Tabela 3 estão apresentados os tipos de incrustações inorgânicas mais frequentes e na Tabela 4 mostrada as incrustações menos comuns (AFFONSO *et al.*, 2017).

Tabela 3. Incrustações mais comuns na indústria do petróleo.

Nome	Fórmula
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$
Sulfato de Bário	$BaSO_4$
Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Carbonato de Ferro	$FeCO_3$
Sulfeto de Ferro	FeS

Cloreto de Sódio	$NaCl$
Sulfato de Cálcio	$CaSO_4$
Sulfato de Estrôncio	$SrSO_4$

Fonte: AFFONSO *et al.* (2017).

Tabela 4. Incrustações menos comuns.

Nome	Fórmula
Sulfeto de Zinco	ZnS
Sulfeto de chumbo	PbS
Fluoreto de Cálcio	CaF_2
Dióxido de silício	SiO_2

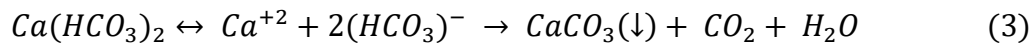
Fonte: AFFONSO *et al.* (2017).

2.3.1 Carbonatos de cálcio ($CaCO_3$)

O carbonato de cálcio é umas das incrustações mais presentes na indústria do petróleo, resultado da combinação dos íons cátion de cálcio (Ca^{2+}) com os ânions de carbonato CO_3^{2-} . Essas incrustações são bem complexas e depende de diversas variáveis para ocorrer como, temperatura, pressão, *pH* e força iônica (OLIVEIRA, 2017).

O composto carbonato de cálcio ($CaCO_2$) pode ser encontrado na forma de três polimorfos cristalinos (fases anidras): calcita, aragonita e vaterita; ou em três fases hidratadas: carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) ($CaCO_3 \cdot H_3O$) e hexahidratado (ikaita) $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ (OLIVEIRA, 2017).

A incrustação de carbonato de cálcio pode ser formada principalmente por decomposição térmica (na ausência de dióxido de carbono) de espécies de bicarbonato de cálcio, como segue (BARBA *et al.*, 2009):



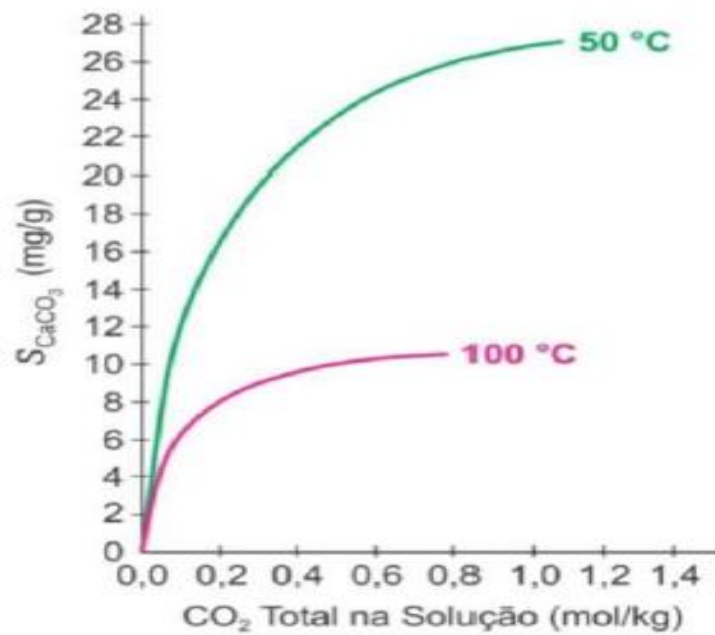
O dióxido de carbono (CO_2) está presente no campo de petróleo e gás em equilíbrio com esses fluidos, com a produção e, conseqüentemente a diminuição da pressão, esse equilíbrio é perturbado e o dióxido de carbono migra da água para as fases do óleo e do gás. Diante disso, o pH da solução aquosa aumenta, e a solubilidade, com relação ao carbonato diminui drasticamente, levando à precipitação do carbonato ($CaCO_3$).

Barba *et al.* (2009) e Lopez *et al.* (2002) descrevem as seguintes causas da formação de incrustações de ($CaCO_3$):

- a. A quantidade de (CO_2) presente na água afeta o *pH* da água e a solubilidade do carbonato de cálcio. À medida que o *pH* aumenta, é mais provável que ocorra precipitação.
- b. O aumento da pressão aumenta a pressão parcial do (CO_2) e aumenta a solubilidade do ($CaCO_3$) na água.
- c. Ao contrário do comportamento de muitos minerais, o carbonato de cálcio se torna menos solúvel com o aumento da temperatura.
- d. A solubilidade do carbonato de cálcio aumenta com o aumento do teor de sal.

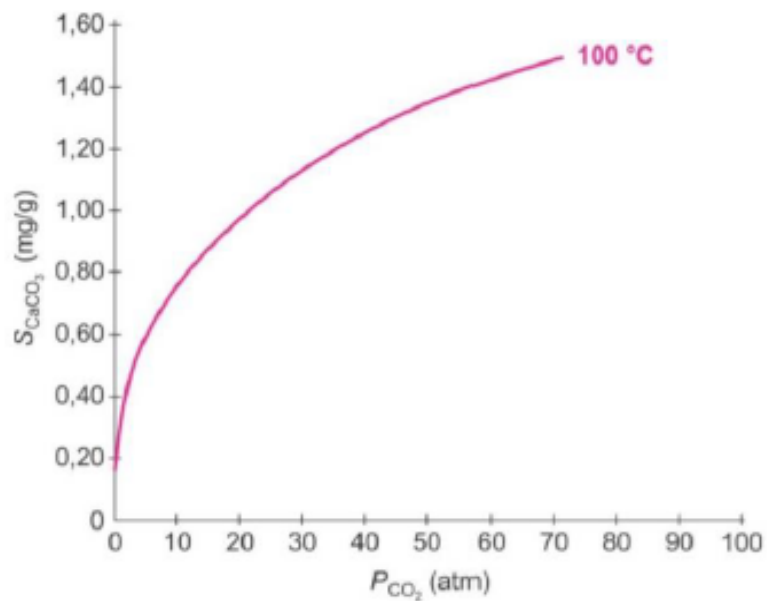
A Figura 10 representa a solubilidade de $CaCO_3$ nas temperaturas de 50 e 100 °C em função da quantidade total de CO_2 em solução. No gráfico, pode ser observado que quanto maior o teor de CO_2 na fase aquosa, maior será a solubilidade e, conseqüentemente, menor vai ser a precipitação de $CaCO_3$. Já a Figura 11 representa Solubilidade de $CaCO_3$ a 100 °C em função da pressão parcial de CO_2 , pode ser visto que quanto maior a pressão de CO_2 na fase gasosa, menor será a precipitação, pois isto também aumenta a solubilidade do $CaCO_3$ (COSMOS, 2013).

Figura 10. Solubilidade de CaCO_3 nas temperaturas de 50 e 100 °C em função da quantidade total de CO_2 em solução.



Fonte: COSMOS (2013).

Figura 11. Solubilidade da CaCO_3 a 100 °C em função da pressão parcial de CO_2 .

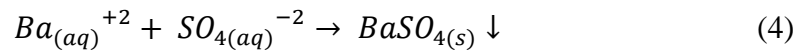


Fonte: COSMOS (2013).

A espécie química que provavelmente mais afeta a precipitação do $CaCO_3$ é o CO_2 , assumindo significância até mesmo maior que Ca^{+2} e HCO_3^- . Esse fato tende a acontecer, pois o CO_2 em altas pressões permanece dissolvido na fase aquosa, com o início da exploração há a depressurização, o dióxido de carbono muda da fase aquosa e migra para a fase gasosa, isto é conhecido como flash de CO_2 (LARSON *et al.*, 1943; JOHNSON, 1980; MOGHADASI *et al.*, 2004)

2.3.2 Sulfato de bário ($BaSO_4$).

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



Dentre as incrustações inorgânicas na indústria do petróleo, o sulfato de bário é considerado a menos solúvel. Em água, ela é considerada 25 vezes menos solúvel que carbonato de cálcio e 1000 vezes menos solúvel que sulfato de cálcio e diferente da maioria das outras incrustações, sua remoção química é bastante difícil. Uma exceção é quando a incrustação de sulfato de bário acontece junto com de outro mineral, como pode ocorrer junto ao carbonato de cálcio, já nesse caso a remoção do $CaCO_3$ com ácido provoca enfraquecimento na matriz do $BaSO_4$, permitindo uma remoção mecânica posteriormente (AFFONSO *et al.*, 2017).

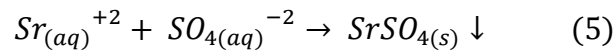
De acordo com Barba *et al.*, (2009) e Lopez *et al.*, (2002) as incrustações de $BaSO_4$ são geradas por:

- a. O aumento da temperatura, a solubilidade tende a aumentar levemente.
- b. A solubilidade tende a aumentar com a presença de outros sais.
- c. O aumento da pressão age no sulfato de bário melhorando a sua solubilidade.
- d. É comum que se encontre o elemento químico rádio em baixas proporções na água de formação. Este pode vir a precipitar como sulfato de rádio e com o

sulfato de bário, gerando incrustações radioativas. Estas incrustações (denominadas NORM ou LSA) quando acontece na superfície, como no separador de topo, pode causar danos à saúde. Quando isso ocorre, tratamento para retirar são indispensáveis, junto com equipamentos de segurança apropriado.

2.3.3 Sulfato de estrôncio ($SrSO_4$)

Os íons de estrôncio, como os de bário, são encontrados em água de formação, isso faz com que a incrustação do estrôncio tenha o mesmo mecanismo que a do bário, formada a partir de águas incompatíveis rica em sulfato. Essa característica faz com que seja comum que a incrustação de sulfato de estrôncio venha associada com a de sulfato de bário. A seguir a sua reação de formação (AFFONSO *et al.*, 2017).



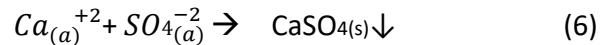
Diante disso, o sulfato de estrôncio vai apresentar características de solubilidade semelhantes ao do sulfato de bário, no entanto, possui uma solubilidade em água significativamente superior a do sulfato de bário (AFFONSO *et al.*, 2017).

De acordo com Barba *et al.*, (2009) e Lopez *et al.*, (2002) as causas da formação da incrustação de $SrSO_4$ incluem:

- a. A solubilidade de $SrSO_4$ diminui com a temperatura. Em água pura, a solubilidade diminui para 68 (mg/L) a 257 ° F (125 ° C).
- b. A solubilidade de $SrSO_4$ aumenta conforme o teor de $NaCl$ presente na água aumenta.
- c. A solubilidade de $SrSO_4$ em salmouras com $NaCl$ aumenta com a pressão. No entanto, estudos mostraram que o aumento é pequeno, até 3.000 psig.

2.3.4. Sulfato de cálcio ($CaSO_4$)

Nos campos de petróleo, o sulfato de cálcio se precipita na forma de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a temperaturas baixas, até por volta de 50°C e na forma de anidrido ($CaSO_4$) a temperaturas acima disso. A reação de formação do sulfato de cálcio é



De acordo com Affonso *et al.*, (2017) os seguintes efeitos influem na formação de $CaSO_4$:

- a. Efeito da temperatura: a solubilidade da gipsita aumenta até 38°C, depois tende a diminuir.
- b. Efeito dos sais dissolvidos: excetuando-se os íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} , sais dissolvidos em uma concentração de até 15%, promovem o aumento da solubilidade da gipsita e do anidrido. Concentrações mais altas que 15%, inverte o efeito diminuindo a solubilidade.
- c. Efeito da pressão: a queda da pressão tende a diminuir a solubilidade do $CaSO_4$, causando sua consequência precipitação.

2.4 Localizações das incrustações

A localização dos pontos críticos de incrustação é importante para a eficiência do tratamento de prevenção ou remediação dos depósitos minerais. As áreas de uma plataforma de perfuração de petróleo onde há uma maior probabilidade de formação de incrustações são as seguintes (MUÑOZ *et al.*, 2010; ROBUSTILLO, 2009):

a. Em poços de injeção:

A água injetada começa a se misturar com a água de formação do reservatório. Quando a água de injeção entra em contato com água incompatível na região próxima ao poço,

podem-se formar incrustações que diminuem a permeabilidade da formação e reduzem a eficácia da estratégia de inundação de água.

b. No poço do reservatório:

Neste local, a mistura de água de injeção e água de formação está prestes a atingir a faixa de produção ou onde a água injetada desloca a água de formação. As incrustações de carbonato e sulfato típicas da área próxima ao poço possuem partículas menores em comparação com as encontradas nas tubulações. Estes obstruem os blocos de cascalho, malhas e poros na rocha de armazenamento, causando uma perda de permeabilidade. Eles geralmente se formam após longos períodos de desligamento do poço, pois o fluxo cruzado faz com que águas incompatíveis de camadas diferentes se misturem. Sua eliminação pode contribuir para aumentar significativamente as taxas de produção de petróleo bruto.

c. Na tubulação e equipamentos de superfície:

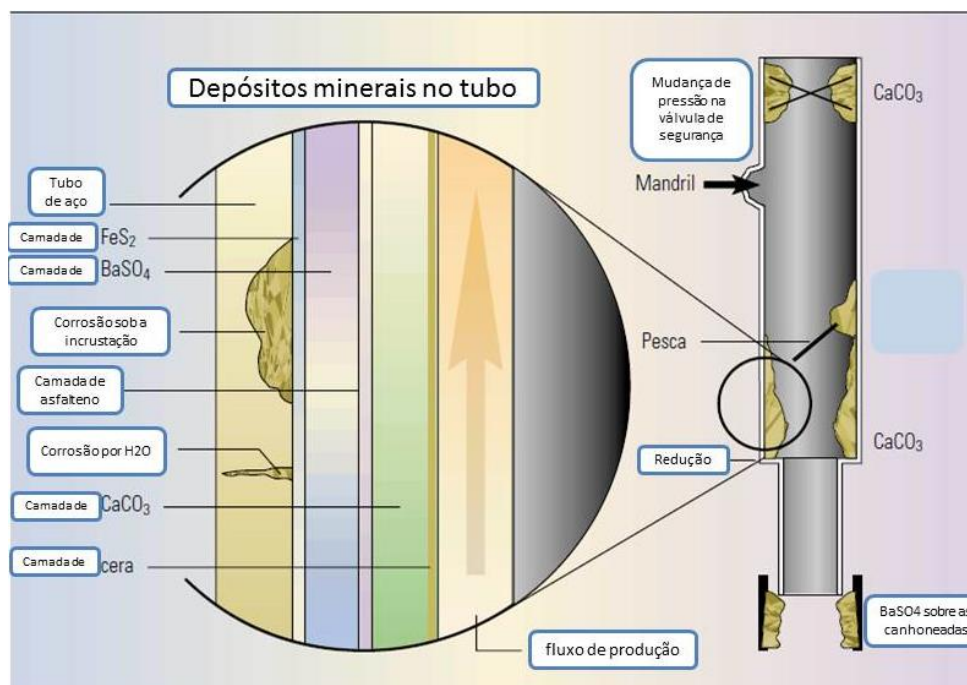
As incrustações podem aparecer como uma camada espessa aderindo às paredes internas dos tubos. Eles geralmente têm vários centímetros de espessura e cristais de até 1 cm ou mais. O principal efeito da formação de incrustações em tubos é reduzir a taxa de produção, aumentando a rugosidade na superfície do tubo e reduzindo a área de efluente.

Isso acarreta um aumento na queda de pressão e, conseqüentemente, diminui a produção, finalmente a incrustação acaba bloqueando o fluxo de produção. A composição química da escama em tubos pode variar normalmente entre o asfalteno ou escama de cera, e as camadas de escama mais próximas ao tubo podem conter sulfetos de ferro, carbonatos ou corrosivos. Na Figura 12 está representado o esquema dos depósitos minerais em uma tubulação, evidenciando que estas incrustações causam restrições do fluxo.

d. Nas partes superiores da instalação.

Onde os fluidos produzidos são misturados a partir de diferentes zonas de produção para separar o óleo e o gás das águas de formação, ou nas tubulações que transportam os fluidos produzidos.

Figura 12. Incrustação da escala inorgânica em um tubo de produção.



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

2.5 Inibidores de incrustação

O método mais comum para prevenir a formação de incrustações na indústria do petróleo é por meio do uso de inibidores de incrustação. Os inibidores trabalham prevenindo a nucleação e/ou o crescimento dos cristais (KELLAND, 2011).

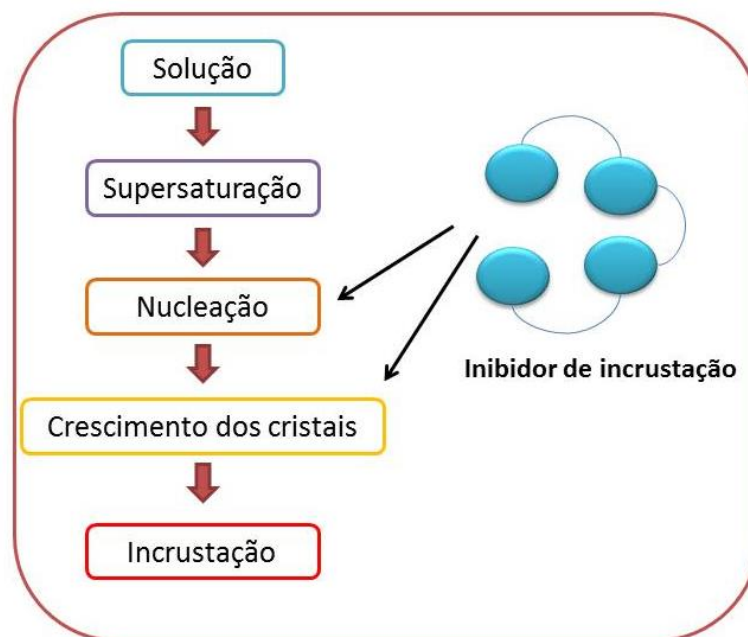
Os inibidores de incrustações são agentes químicos que geralmente atuam reduzindo o tamanho das partículas e bloqueando o desenvolvimento de núcleos de incrustações (CRISTOBAL, 2009). Eles são projetados para cumprir três funções:

- Atraso ou bloqueio do processo de precipitação.
- Modificação da forma e propriedades dos cristais.
- Impedir a adesão dos sólidos às paredes e não permitir que eles "percorram" o fluxo até a sua disposição final.

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

Em geral o inibidor trabalha com o sequestro de cátion ou inibindo o crescimento do cristal, no entanto também pode agir no processo de nucleação ou modificando a superfície do cristal, como pode ser observado na Figura 13. O inibidor 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 (REIS *et al.*, 2011).

Figura 13. Resumo simplificado para as etapas da formação da incrustação.



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

Na Figura 13 pode-se observar um esquema que descreve o mecanismo de formação da incrustação inorgânica. A atuação do inibidor pode ocorrer na inibição da formação de núcleos

ou no impedimento do crescimento dos cristais. Para um inibidor atuar em campo no processo de inibição, eles precisam apresentar certas características como eficiência e estabilidade térmica, faixa razoável de efetividade em função do *pH* e compatibilidade com o íon cálcio (SANTANA *et al.*, 2016).

A estabilidade térmica é um fator importante, pois dependendo do local de aplicação, as condições de atuação dos inibidores diferem consideravelmente. Por exemplo, para ser aplicado no reservatório (tratamento de squeeze), o inibidor deve resistir à elevada temperatura do reservatório sem sofrer alteração em sua estrutura. (SANTANA *et al.*, 2016). Os inibidores de massa molecular menor são mais eficientes na inibição de nucleação, por ter maior disposição de adsorção na estrutura do núcleo. Já os de massa maior, tem mais eficiência na interferência do crescimento do cristal devido a maior área recoberta dos cristais pela adsorção do inibidor, diminuindo assim o número de locais de crescimento (ROSA, 2007).

A inibição durante a nucleação é resultado da adsorção endotérmica do inibidor sobre a superfície dos cristais em início de crescimento, dispersando seus núcleos embrionários. Provavelmente isso é resultado da interação com inibidor, ocasionando o aumento da energia livre do núcleo do cristal, isso acarreta de uma instabilidade do mesmo, ocasionando em uma menor probabilidade de crescimento do cristal. Já a atuação da inibição no crescimento do cristal consiste na adsorção do inibidor sobre a superfície ativa do cristal precipitado em formação. A interação eletrostática, força de ligação e configuração dos cristais são essenciais nesse processo (ROSA, 2007).

2.5.1 Principais inibidores

A maioria dos inibidores comerciais usados para tratar incrustações de carbonato e sulfato contém um ou mais dos seguintes grupos funcionais: Polifosfatos inorgânicos, fosfatos de ésteres orgânicos, fosfonatos orgânico e polímeros orgânicos, conforme mostrado na Tabela 5 (KELLAND, 2011; MUÑOZ *et al.*, 2010; CRISTOBAL, 2009).

Dentre os fatores que influenciam a eficiência de atuação do inibidor destacam-se o *pH*, a compatibilidade de íons cálcio, a presença de agentes quelantes, a massa molecular e, principalmente, a estabilidade química e térmica. As propriedades pra aplicação dos inibidores de incrustação podem variar em termos de (DUCCINI, 1997):

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

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

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

Tabela 5. Tipos de inibidores de incrustação e características gerais.

Tipo	Ação	Caraterísticas	Sais inibidos	Temperatura de estabilidade no processo (°C)
ÉSTERES FOSFATOS	Quelante	Produtos de reação de ácido fosfórico com álcoois.	$CaSO_4$	Até 130
	Inibidor de nucleação	Variando a cadeia do grupamento alquila, podem ser tanto solúveis em água como em óleo.	$BaSO_4$	
	Modificador de crescimento do cristal	Mais tolerantes a condições ácidas do que os polifosfatos e são geralmente compatíveis com salmoura de alta concentração de cálcio.	$CaCO_3$	
POLIFOSFATOS	Quelante	Relativamente baratos.	$CaSO_4$	Até 100
	Inibidor de nucleação	Baixa solubilidade em salmouras de alta concentração de cálcio	$BaSO_4$	
	Modificador de crescimento do cristal	Íons polifosfatos encontrados em tripolifosfato de sódio ou hexametáfosfato de sódio		
FOSFONATOS	Quelante	Inibem a maioria dos tipos de incrustações	$BaSO_4$ $CaSO_4$	Até 200
	Inibidor de nucleação	Há certo número de inibidores de incrustação com um grupo fosfônico e vários grupos de ácido carboxílico..	$CaCO_3$	
	Modificador de crescimento do cristal	A introdução de um grupo amina a uma molécula de fosfonato para obter um grupo $-NH_2-C-PO(OH)_2$ aumenta a capacidade de ligação do metal da molécula pela amina e pelas interações de fosfonato.	$SrSO_4$ $MgSO_4$	
POLÍMEROS ORGÂNICOS	Modificador de crescimento do cristal	Compostos mais comuns são poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, polimaleatos e ácidos carboxílicos polifosfônicos.	$CaSO_4$ $BaSO_4$	Até 250
		Normalmente são mais caros. Boas características de adsorção e dessorção.	$CaCO_3$ $SrSO_4$ $MgSO_4$	
		Devido a massa molar elevada, costumam ter baixa solubilidade.		

Fonte: DUCCINI (1997).

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

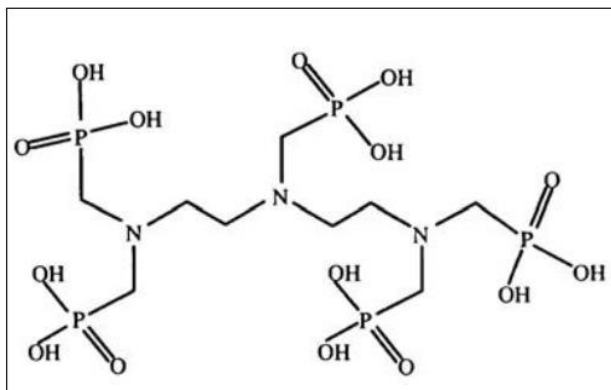
Os polifosfatos inorgânicos são sólidos não cristalinos, por ele se apresentar no estado sólido dificulta seu manuseio, eles também são suscetíveis a degradação. Podem se decompor rapidamente por hidrólise em ambientes de pH baixo ou altas temperaturas (ARAI *et al.*, 2010).

Como apresentado, os inibidores comerciais são formados essencialmente por fósforo, enxofre e nitrogênio, pois estas substâncias são muito eficientes contra incrustação. No entanto, o uso destes compostos afeta o meio ambiente de uma forma negativa, pois podem gerar modificações biológicas nos seres vivos e, conseqüentemente, um desequilíbrio ambiental (MARTINOD, 2020).

Leis ambientais internacionais vêm colocando diretrizes na indústria do petróleo para restringir o uso e descarte de produtos químicos potencialmente tóxicos no mar. Isso faz necessária a substituição dos inibidores convencionais, diante disso a indústria vem investindo e desenvolvendo inibidores ecologicamente corretos, biodegradáveis e de baixa toxicidade, conhecidos como inibidores “verdes”, para substituir os convencionais, os quais causam danos ambientais, conhecidos como “não verdes”. Há variados relatos na literatura do uso de biopolímeros como inibidores de incrustação, como a carboximetil-inulina (CMI), poliaspartato (PAs), poli (ácido maleico) (PAM), derivados de quitosana, dentre outros (MARTINOD, 2020).

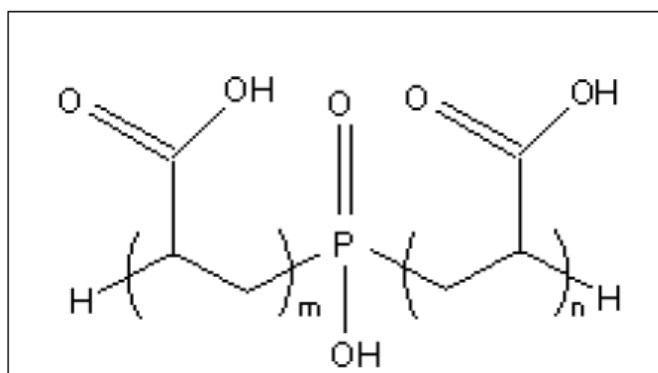
Um inibidor considerado “verde” é a carboximetilquitosana (CMQ), a qual é um polieletrólito derivado da quitosana. A CMQ apresenta atividades bioquímicas, biodegradabilidade, além de apresentar baixa toxicidade (MARTINOD, 2020). As estruturas químicas dos inibidores comerciais mais comuns são representadas nas Figuras 14 até 18.

Figura 14. Estrutura do ácido dietilenotriamina pentametileno fosfônico (DETPMP).



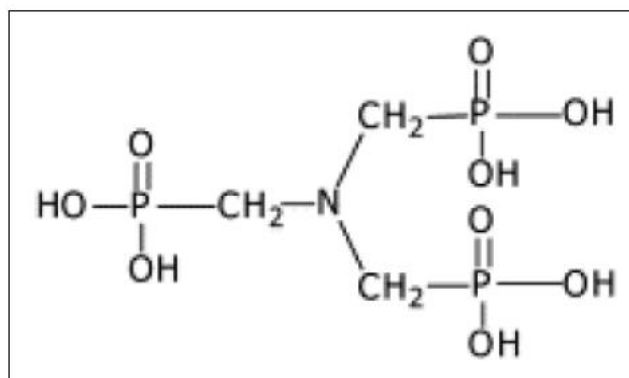
Fonte: CHEN *et al.* (2004).

Figura 15. Estrutura do ácido fosfino-policarboxílico (PPCA).



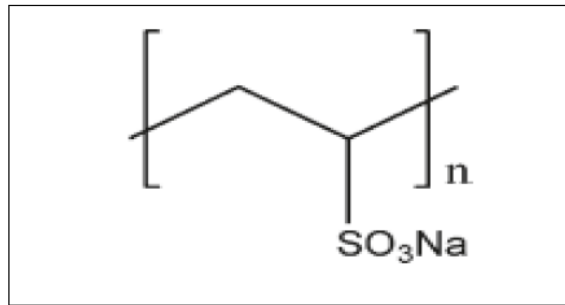
Fonte: CHEN *et al.* (2004).

Figura 16. Estrutura do ácido amino-trimetileno-fosfônico (ATPM).



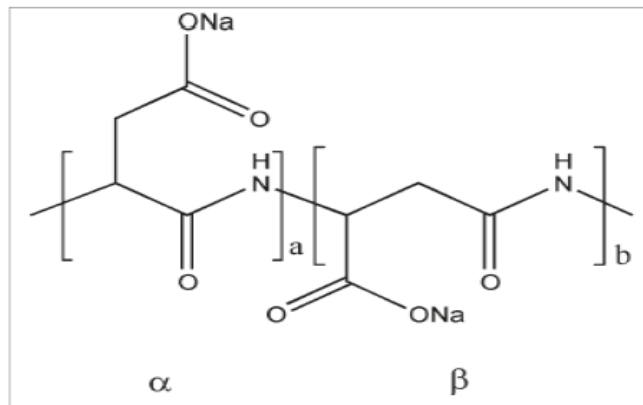
Fonte: CRISTOBAL (2009).

Figura 17. Estrutura do Polivinilsulfonato de Sódio (PVS).



Fonte: KELLAND (2011).

Figura 18. Estrutura do poliaspartato de sódio (PAsp).



Fonte: KELLAND (2011).

2.5.2 Tempos de utilidade do inibidor.

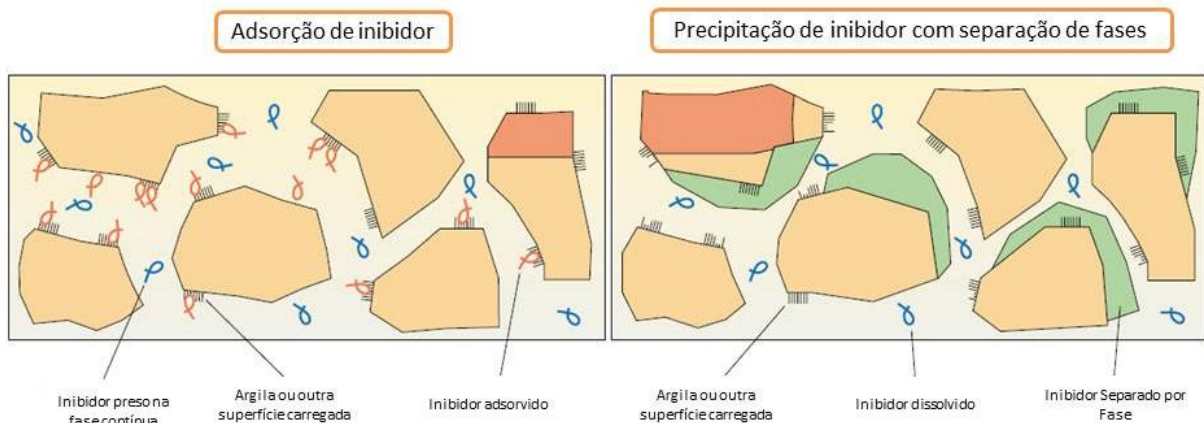
De acordo com Muñoz *et al.*, (2010) um inibidor de incrustação deve satisfazer várias condições de utilidade em longo prazo, incluindo:

- a. Ser compatível (não formar produtos de reação com outros produtos químicos do sistema, o que leva à sua inativação).
- b. Ser termicamente estável (especialmente em condições de fundo de poço) e hidroliticamente estável por longos períodos.

- c. Bacteriologicamente não sensível.
- d. Modifique o tamanho dos cristais (têm tendência a se dispersar).
- e. Atrasar ou bloquear processos de precipitação em baixa concentração.
- f. Não deve promover emulsões.
- g. Seja monitorável nos fluidos de retorno.

Os inibidores de incrustação são retidos na formação por adsorção nas paredes dos poros ou precipitação no espaço poroso, proporcionando a melhor vida útil do tratamento, na Figura 19 está representado o esquema da Retenção do inibidor na formação por adsorção ou precipitação (CRABTREE *et al.*, 1999).

Figura 19. Retenção do inibidor na formação por adsorção ou precipitação.



Fonte: Adaptada de CRABTREE *et al.* (1999).

A vida útil do tratamento depende fundamentalmente da química da superfície, da temperatura e do *pH* do líquido que está em contato com a formação, e costuma ser curta (3 a 6 meses), devido à capacidade de adsorção das formações rochosas é limitado nas condições do reservatório. Em certas circunstâncias especiais, como formações com alta capacidade de adsorção e baixas taxas de produção de água, podem durar até dois anos.

Normalmente, a vida útil do tratamento é de mais de um ano no caso de tratamentos adequadamente planejados, nos quais a precipitação atua como mecanismo de retenção do

inibidor, mesmo quando são encontradas altas taxas de produção de água (CRABTREE *et al.*, 1999).

Os íons de cálcio são frequentemente liberados quando os inibidores são colocados em formações de carbonato, e a precipitação é o mecanismo dominante de retenção de longo prazo em formações de carbonato. Em reservatórios que não contêm naturalmente cálcio solúvel suficiente para precipitar o inibidor, uma salmoura de cloreto de cálcio é frequentemente bombeada para induzir a precipitação do inibidor e prolongar a vida útil do tratamento (CRABTREE *et al.*, 1999).

2.6 Tratamentos para prevenir e remediar incrustações

A seguir são apresentadas as técnicas mais utilizadas pela indústria petrolífera no que tange ao controle de incrustações inorgânicas (SANTANA *et al.*, 2016):

- Compressão do inibidor de incrustação por jateamento (*bullheading*) ou com auxílio de tubulação em espiral (*coiled tubing*);
- Injeção contínua, por intermédio de sistema de *gas lift*, dos inibidores de incrustação formulados em meio aquoso ou oleoso, que permanecerão na fase líquida quando aplicados com *gas lift*;
- Inibição com ácidos ou quelantes: soluções com estimulação ácida que quando se dissolve permeia a matriz, ocorrendo a adsorção do inibidor posteriormente;
- Intervenção mecânica com jateamento ou trituração;
- Remoção de sulfatos: sistemas de membranas do tipo nanofiltração ou controle do índice de qualidade da água do mar, resultando em níveis reduzidos de sulfato entre 40 e 120 mg/L. Na ausência de uma unidade de dessulfatação, inibidores de incrustação podem ser requeridos.

O custo de remoção de incrustações de um poço pode ser de mais de 2 milhões de dólares e a perda de receita com a queda de produção é ainda maior. Assim como a prevenção é melhor que a cura em práticas médicas, manter a produção nos poços saudáveis é a mais eficiente forma de produzir hidrocarbonetos (ARAI *et al.*, 2010).

Na maior parte dos casos, a prevenção por meio de inibidores químicos é o método preferido de manutenção de produtividade. Técnicas de inibição podem variar desde métodos básicos de diluição, até os mais avançados e de melhor custo-benefício tais como inibidores de baixa dosagem (*threshold*) (SANTANA *et al.*, 2016).

2.6.1 Métodos preventivos

A prevenção é melhor que a remediação em relação ao custo. Na maior parte dos casos, a prevenção por meio de inibidores químicos é o método preferido de manutenção de produtividade. Técnicas de inibição podem variar desde métodos básicos de diluição, até os mais avançados e de melhor custo-benefício tais como inibidores de baixa dosagem (*threshold*) (DAHER S. , 2013).

Diluição é comumente empregado para controle de precipitação de halita em poços de alta salinidade. A diluição reduz a saturação no poço por estar sempre enviando água a todo o sistema de produção, inclusive para dentro da formação, e este é o método mais simples utilizado para prevenção de incrustação na coluna de produção. Além da diluição, existem milhares de inibidores para diversas aplicações. A maioria destes bloqueia o crescimento da incrustação por meio de envenenamento do núcleo. Alguns inibidores têm ação de quelante ou mantêm os reagentes numa forma solúvel. (SANTANA *et al.*, 2016).

2.6.2 Injeção contínua

O inibidor de incrustação pode ser transportado através da água injetada de forma contínua no reservatório de petróleo. Entretanto, este método não previne a deposição de incrustação nos canhoneados ou na própria formação. Por serem mais complexos tais sistemas requerem atenção (manutenção) para operar apropriadamente. Todas as técnicas têm a desvantagem de precisar de equipamentos extras (custo de capital e de operação) se comparados com o tratamento por bateladas.

De acordo com Rebeschini (2010) o sistema de injeção química baseia-se no bombeamento contínuo do aditivo químico até o ponto onde se deseja remediar o problema. Estes sistemas geralmente são acompanhados de sensores e monitoramento digital.

2.6.3 *Squeeze* de inibidor

Tratamento de *squeeze* de inibidor é outra maneira comum de aplicar o inibidor no poço produtor. A maior vantagem desta técnica consiste no fato que o inibidor é colocado dentro do reservatório, provendo proteção a começar de dentro da formação. (SANTANA *et al.*, 2016).

Geralmente o poço é tratado primeiro para remover a incrustação existente acidificação, após o tratamento ocorre o *pré-flush* químico onde desemulsificante é injetado. Este é seguido pela solução de inibidor e depois por um *overflush* (geralmente água de formação) para empurrar o inibidor a alguns metros dentro da formação. O poço é fechado por algumas horas para permitir que o inibidor seja retido pela formação por adsorção nas superfícies das rochas ou por precipitação na formação. Finalmente, a produção é reiniciada (ARAI *et al.*, 2010).

A água de produção penetra a zona tratada próxima da parede do poço e se mistura com o inibidor. Enquanto há produto químico suficiente para unir-se a água de produção, não há incrustação na formação, canhoneados, equipamentos de sub-superfície, ou colunas de produção. O poço inteiro está protegido (SANTANA *et al.*, 2016).

2.6.4 Filtração da água injetada

Na indústria de petróleo e gás, a tecnologia de ultrafiltração pode ser utilizada nas refinarias para geração de água potável, pré-tratamento da osmose reversa e reuso de água. Para facilitar a extração do petróleo, as companhias injetam água nos poços para forçar a saída do líquido (petróleo) e esta água é extraída do próprio mar, tratada e retornada ao poço. Este tipo de membrana é seletivo e consegue com suas propriedades retirar somente algumas impurezas da água e manter outras propriedades que deverão permanecer na água ou que não prejudiquem o processo (LEGNER, 2013).

O sistema de filtração das membranas é composto de dois estágios para um maior aproveitamento da quantidade de água. Consideramos que da vazão total de água do mar na entrada nas membranas, 75% sai especificado no teor de sulfato desejado e será usado para a injeção nos poços, enquanto que 25% serão descartados para o mar. Tendo especificado a água com relação ao teor de sulfato e teor de sólidos, a água do mar é direcionada para a injeção (LEGNER, 2013).

2.6.5 Métodos corretivos

Durante o planejamento da operação de remoção da incrustação deve ser avaliado qual o tipo de incrustação se deseja remover para seleção correta do tipo do agente químico que deverá ser aplicado (DAHER S. , 2013).

As técnicas usadas para remover e corrigir a incrustação deve atender a certas condições: ser rápidas, não danificar o poço, a tubulação ou o ambiente de formação e ser eficazes na prevenção de precipitação futura (CRABTREE *et al.*, 1999).

2.6.6 Remoção química

A remoção química é geralmente o primeiro método e o de menor custo a ser utilizado, especialmente quando a incrustação não é facilmente acessível ou quando os métodos mecânicos não são efetivos ou caros demais para o uso. A maior parte dos tratamentos químicos é controlada segundo a sua acessibilidade à superfície de incrustação. Conseqüentemente, a razão de área de superfície por volume, ou de forma equivalente, razão área de superfície pela massa é um parâmetro importante no processo de desincrustação (*descale*). Na coluna de produção muitas vezes ocorre que a deposição se dá em grandes volumes, porém com uma área de superfície pequena, dificultando o tratamento químico (SANTANA *et al.*, 2016).

Embora o tratamento com solução de *HCl* seja a primeira opção para a incrustação por carbonato de cálcio, a rápida reação do ácido pode mascarar um problema: o gasto de solução de ácido nos sub-produtos da incrustação são excelentes iniciadores do processo de reformação dos depósitos incrustantes. Para resolver esse problema, o dispersante além de dissolver o carbonato de cálcio deve ter ação quelante. Já existem alguns dispersantes de base EDTA (etileno

diamino tetra acético) que promovem o efeito quelante para prender íons indesejados na solução, efeito este muito utilizado para a inibição de sulfato de bário, por exemplo (SANTANA *et al.*, 2016).

2.6.7 Remoção mecânica

A remoção mecânica pode ser feita através de uma variada gama de ferramentas e técnicas aplicáveis na coluna de produção e nos canhoneados, levando em consideração, na preservação da integridade do duto, eficácia de remoção, capacidade de avançar no duto. Como as técnicas químicas, a maior parte das técnicas mecânicas tem um intervalo limitado de aplicabilidade, então o método correto depende do poço e do depósito incrustado (DAHER S. , 2013; GUIMARAES, 2007).

Quando a camada é espessa (Figura 20), o recomendado são as técnicas de perfuração de rochas ou trituradores de aço. Brocas de impacto e tecnologia de trituração foram desenvolvidas para serem usadas em flexitubos dentro da configuração da coluna. É possível combinar a remoção química com a remoção mecânica com broca no interior das telas de contenção de areia (*gravel pack*) e na coluna de produção. Neste caso, a primeira etapa é a remoção mecânica seguida da remoção química. Representado nas Figuras 21 e 22 “o antes e o depois” (SANTANA *et al.*, 2016).

Figura 20. Tubulação com incrustação de $BaSO_4$.



Fonte: PETROBRAS (2013).

Figura 21. Tubulação com incrustação $BaSO_4$



Fonte: PETROBRAS (2013).

Figura 22. Tubulação depois da remoção.



Fonte: PETROBRAS (2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para este estudo foram utilizados dois inibidores sintéticos e comerciais: DETPMP (Diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid) 50% (T) e o Tritolil fosfato (TF) (90%) da Sigma-Aldrich (USA). Para estudo comparativo, foi avaliado o Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC natural). As soluções aquosas salinas foram preparadas com os reagentes cloreto de sódio cristal da Êxodo Científica (Brasil), cloreto de cálcio dihidratado, cloreto de magnésio hexahidratado, cloreto de bário dihidratado, cloreto de estrôncio hexahidratado, cloreto de potássio, sulfato de sódio anidro e bicarbonato de sódio da VETEC (Brasil), visando simular as concentrações salinas tipicamente encontradas na produção de petróleo. Todos os produtos foram utilizados na forma recebida, sem nenhum processo de purificação ou alteração de suas características originais. Para impressão do sistema-modelo foi utilizado filamento de ABS (acrilonitrila butadieno estireno da Voolt 3D).

3.2 Projeto do sistema-modelo

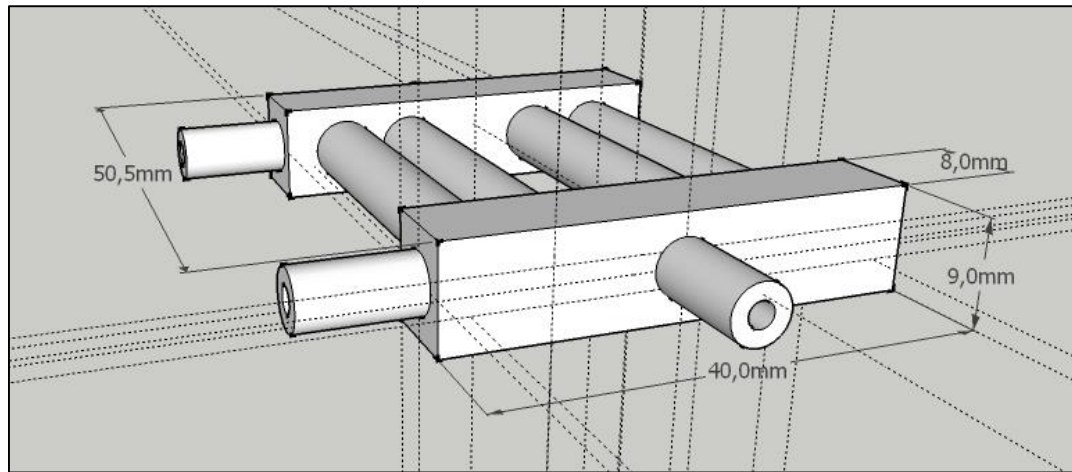
Para o estudo da formação e inibição de incrustações minerais, uma célula de incrustação foi projetada e impressa em 3D.

O primeiro passo na construção do dispositivo foi projetá-lo no *software SketchUp*, como pode ser visto na Figura 23. Vários projetos foram esboçados e testados, mas a iteração final, usada para o experimento, é mostrada na Figura 24.

O segundo passo foi imprimir a projeção da célula de incrustação utilizando o *software Tronxy Slice 3D*, o material utilizado foi filamento ABS PREMIUM 1,75 mm com espessura de camada de 0,1 mm, a temperatura de impressão foi 225°C, velocidade média de impressão foi de 30 mm/segundo e o tempo total de impressão foi 1 hora e 50 minutos.

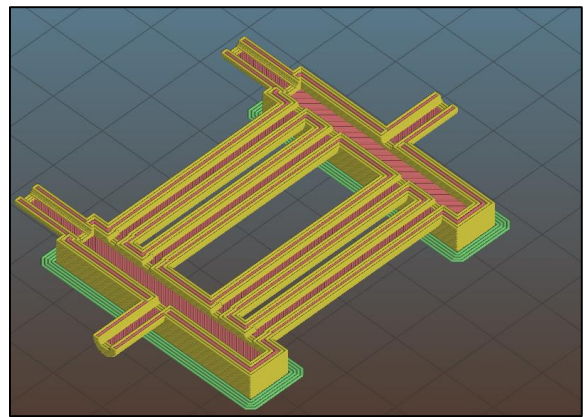
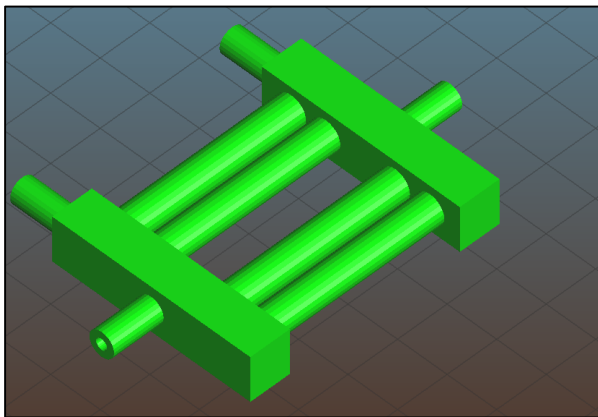
A célula de incrustação é composta por uma única peça impressa com dimensões 40 mm x 9 mm x 50,5 mm, possui 4 canais com diâmetro externo de 5 mm e diâmetro interno de 2,2 mm como pode-se observar na Figura 25, na parte externa a peça possui 4 entradas, 2 ao lados através onde a salmoura entra e sai e 2 frontais que são conectados ao sensor que lê a pressão dentro do protótipo em Pascal.

Figura 23. Desenho da célula de incrustação no *SketchUp* e dimensões.



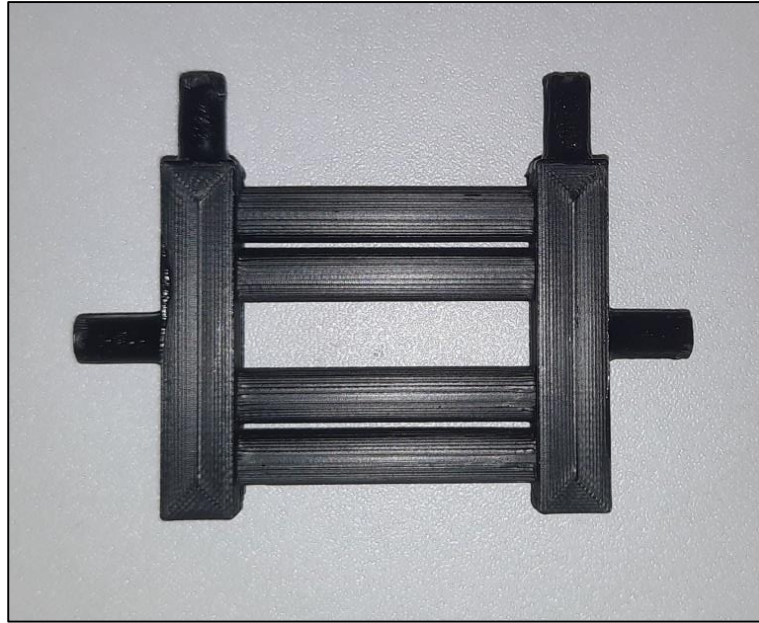
Fonte: Autor.

Figura 24. Desenho final da célula de incrustação no *Tronxy Slice 3D*.



Fonte: Autor.

Figura 25. Foto da célula de incrustação impressa.



Fonte: Autor

3.3 Preparações das Salmouras sintéticas

No momento dos estudos foram preparadas as soluções aquosas salinas (salmouras), sendo uma com cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e K^+) para simular as águas de formação e outra com ânions (SO_4^{2-} , HCO_3^- e Cl^-) para simular as águas de injeção que estão presentes nas operações. A Tabela 6 representa as concentrações utilizadas nestas soluções.

Tabela 6. Composição das salmouras catiônica e aniônica utilizadas nos estudos.

Salmoura	Composição	Concentração (g)
Catiônica: água de formação	<i>NaCl</i>	126,06
	<i>CaCl₂·2H₂O</i>	27,44
	<i>MgCl₂·6H₂O</i>	37,08
	<i>BaCl₂·2H₂O</i>	1,8
	<i>SrCl₂·6H₂O</i>	2,68
	<i>KCl</i>	3,96
Aniônica: água de injeção	<i>NaCl</i>	123,44
	<i>NaHCO₃</i>	3,78
	<i>Na₂SO₄</i>	4

Fonte: Autor.

3.4 Testes de compatibilidade de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural.

O teste de compatibilidade consiste em verificar visualmente mudanças físicas como precipitado, formação de grumos e turvação na solução resultante da mistura entre os inibidores de incrustação (em diferentes concentrações) e a mistura das duas salmouras (água de injeção e água de formação). A compatibilidade e eficiência foram investigadas segundo as metodologias descritas por (KLIPPEL, 2015).

Para a realização destes testes foram preparadas duas soluções salinas distintas, uma contendo os cátions incrustantes e outra os ânions incrustantes, os testes foram realizados adicionando-se 50 mL da salmoura catiônica e 50 mL da salmoura aniônica, em frasco de vidro homogeneizado através de 15 inversões manuais. Este procedimento foi repetido em diferentes frascos variando-se a dosagem dos produtos inibidores (100 ppm, 200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm e 2000 ppm).

Os frascos foram colocados em banho-maria a uma temperatura de 90°C e foram avaliados em diferentes tempos: momento da mistura, após uma hora, duas horas e 24 horas. Foi realizada análise de turbidez em turbidímetro marca DEL LAB DLM – 2000 B. As interações entre o inibidor com os íons presentes nas salmouras poderão fazer com que a amostra fique

turva, e ocorra precipitação dos sais em algumas horas ou a dificuldade de solubilização do inibidor nas salmouras pode causar o aspecto turvo e/ou aparecimento de grumos.

3.5 Aplicação da técnica de microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica foi aplicada para visualizar a formação de cristais de incrustação e o efeito que tem os produtos inibidores no tamanho dos cristais formados, para esta metodologia foram preparadas diferentes amostras com a mistura das salmouras sintéticas e diferentes amostras com a mistura entre a salmoura sintética e os inibidores (DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural).

As amostras foram secadas por meio de uma estufa a uma temperatura de 85°C durante diferentes tempos; uma hora, duas horas e três horas com o fim de evaporar a salmoura e obter os cristais dos sais. O mesmo procedimento foi repetido utilizando cada inibidor nas amostras, foi utilizado um microscópio ótico OLYMPUS SZ61, representado na Figura 26.

Figura 26. Microscópio ótico OLYMPUS SZ61



Fonte: (<https://www.olympus-lifescience.com/>, s.f.).

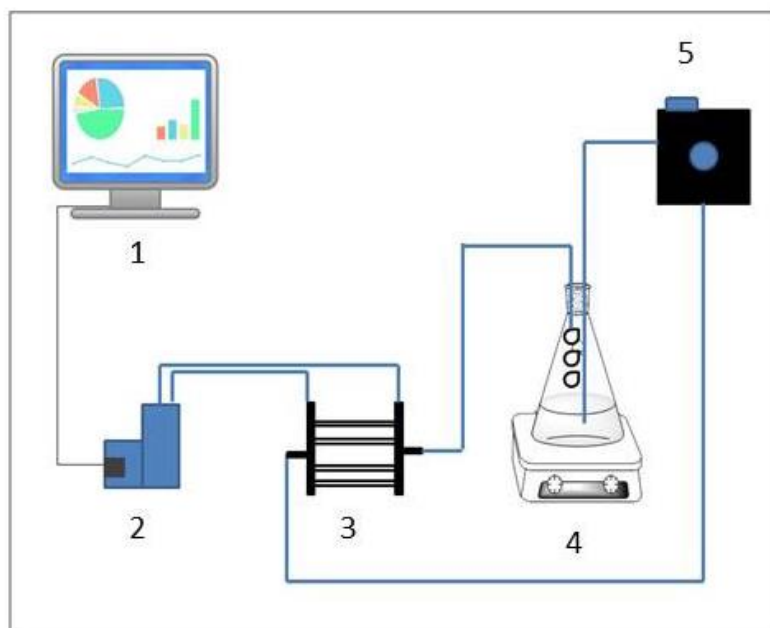
3.6 Avaliação da eficiência de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural como inibidores.

A célula de incrustação foi construída com filamento de ABS, conforme o projeto apresentado. Os sensores diferenciais de alta precisão (XGZP040DB1R, Brasil) foram acoplados nos pontos previstos para medir a perda de carga gerada ao longo dos testes. Os dados foram coletados através do Arduino que foi configurado com um macro do Excel. Os experimentos foram executados em um sistema fechado composto por uma bomba de 12V, um agitador magnético com um béquer com a mistura das duas soluções salinas, como representado na Figura 27. Os parâmetros usados nos experimentos foram vazão da bomba 30 ml/min e temperatura da mistura de teste de 35°C.

É importante mencionar que após de cada teste o sistema foi limpo com água destilada que foi bombeada a vazão de 90 ml/min para tirar os possíveis sais e impurezas incrustadas no sistema-modelo e nas mangueiras de conexão.

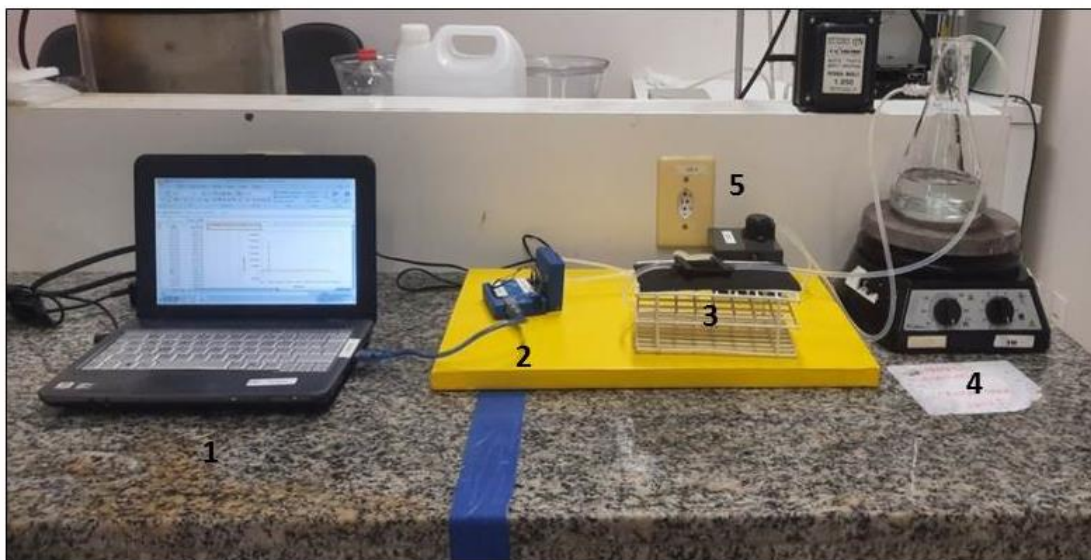
A primeira parte dos testes consistiu na avaliação do tempo de incrustação da mistura de salmouras (catiônica e aniônica), após disso foi avaliado o tempo de incrustação de cada produto inibidor (DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural), variando a concentração de cada um, as concentrações usadas foram 100, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm. Na Figura 28 pode-se observar o sistema real.

Figura 27. Esquema do sistema-modelo; 1.Computador, 2. Sensores de pressão, 3. Célula de incrustação, 4.Agitador magnético e 5. Bomba de 12V.



Fonte: Autor

Figura 28. Sistema-modelo real; 1.Computador, 2. Sensores de pressão, 3. Célula de incrustação, 4.Agitador magnético e 5. Bomba de 12V.



Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da compatibilidade dos inibidores de incrustação com salmouras sintéticas.

O teste de compatibilidade foi conduzido utilizando como referência a composição da água produzida em poços de petróleo. O principal objetivo deste teste rápido foi a avaliação da capacidade de o inibidor manter-se solúvel na presença dos íons e inibir a formação de precipitado. Esta propriedade depende de fatores, tais como:

- a. Estrutura do inibidor e a dosagem aplicada,
- b. Temperatura,
- c. Tempo de contato,
- d. Concentração de íons.

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

A legenda abaixo representa o comportamento das formulações neste teste:

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

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

Os resultados para cada produto inibidor são apresentados nas Tabelas 7-8, 10-11 e 13-12 e nas Tabelas 9, 11 e 14 o aspecto da salmoura sintética nas dosagens aplicadas pode ser visualizado.

Tabela 7. Avaliação da compatibilidade de DETPMP com salmoura sintética.

Dosagem ppmv	IMEDIATO (25°C)		1 HORA (90°C)		2 HORAS (90°C)		24 HORAS (90°C)	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
0	T	180	T-G	32,72	G-P	7,61	G-P	0,09
100	T	124	T	25,43	P	6,94	P	1,17
200	T	128	T	35,23	P	8,17	P	3,57
500	T	88,4	T-P	26,84	P	6,16	P	5,10
1000	T-P	97,2	T-P	39,19	T-P	16,34	P	7,50
2000	T-P	92,8	T	20,88	P	3,97	P-L	0,08

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

Fonte: Autor

Tabela 8. Aspecto visual do teste de compatibilidade química entre o DETPMP e a salmoura sintética.

Concentração do inibidor (ppm)	Aspecto visual			
	Imediato 25°C	1 hora 90°C	2 horas 90°C	24 horas 90°C
0	Turvo	Turvo	Grumo	Grumo
100	Turvo	Turvo	Precipitado	Precipitado
200	Turvo	Turvo	Precipitado	Precipitado
500	Turvo	Turvo	Precipitado	Precipitado
1000	Turvo	Precipitado	Turvo	Precipitado
2000	Turvo	Precipitado	Precipitado	Precipitado

Límpido
 Grumo
 Precipitado
 Turvo

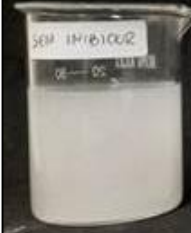











Fonte: Autor

A partir destes resultados (Tabela 7 e 8) foi possível observar que existiu uma mudança significativa nos valores de turbidez com a adição do DETPMP na salmoura. Nas dosagens de 0 até 500 ppmv, as soluções apresentaram inicialmente turvação e nas dosagens de 1000 e 2000 além de as soluções apresentaram turvação também exibiram precipitado de sais.

Com relação à turbidez, o inibidor DETPMP apresentou uma diminuição nos valores desde o início até o término do teste, alcançando valores menores que 10,0 NTU para todas as concentrações após 24 horas. Sendo 2000 ppm a dosagem com melhor resultado e com aspecto de solução mais límpido observada (Tabela 9). Esses valores indicam uma boa compatibilidade com as salmouras e, portanto, uma boa interação eletrostática e solubilidade do inibidor nas condições investigadas.

Ao término destes estudos foi observada uma leve precipitação nos frascos. Este fato, possivelmente, decorreu da baixa concentração do inibidor que foi insuficiente para evitar o completo mecanismo de precipitação dos sais. Adicionalmente, é importante salientar que houve turbidez nas amostras sem inibidor (0 ppm) em decorrência da supersaturação das soluções nas concentrações de salmouras preparadas.

Tabela 9. Aspecto da compatibilidade DETPMP com salmoura sintética.

Dosagem (ppmv)	Sem inibidor	100	200	500	1000	2000
Imediato 25 °C						
24 horas 90 °C						

Fonte: Autor.

Neste caso (Tabela 10 e 11) foi possível observar que também aconteceu uma mudança significativa nos valores de turbidez com a adição do Tritolil fosfato na salmoura. Nas dosagens de 0 até 200 ppmv, as soluções apresentaram inicialmente turvação e nas dosagens de 500 até 2000 além das soluções apresentarem turvação também exibiram precipitado.

Os resultados obtidos com relação à turbidez durante o teste do inibidor Tritolil fosfato apresentaram uma diminuição nos valores desde o início até o término do teste, com exceção da concentração de 100 ppm que apresentou um aumento no valor de turbidez no início, mas após 1 hora do teste diminuiu-o.

Após 24 horas todas as concentrações alcançaram valores menores que 10,0 NTU. Esses valores indicam uma boa compatibilidade com as salmouras e, portanto, uma boa interação eletrostática e solubilidade do inibidor nas condições investigadas.

Tabela 10. Avaliação da compatibilidade de Tritolil fosfato com salmoura sintética.

Dosagem ppmv	IMEDIATO (25°C)		1 HORA (90°C)		2 HORAS (90°C)		24 HORAS (90°C)	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
0	T	133	P	0.8	P	0.7	P	0.06
100	T	168	P	0.12	P	0.08	P	0.09
200	T	135	P	0.12	P-G	0.09	P	0.07
500	T-P	126	P-G	0.93	P-G	0.22	P	0.06
1000	T-P	157	P-G	2.26	P-G	0.11	P	0.06
2000	T-P	147	T-P-G	19.66	P-G	3.59	P	0.11

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

Fonte: Autor

Tabela 11. Aspecto visual do teste de compatibilidade química entre o Tritolil fosfato e a salmoura sintética.

Concentração do inibidor (ppm)	Aspecto visual			
	Imediato 25°C	1 hora 90°C	2 horas 90°C	24 horas 90°C
0	Turvo	Precipitado	Precipitado	Precipitado
100	Turvo	Precipitado	Precipitado	Precipitado
200	Turvo	Precipitado	Precipitado	Precipitado
500	Turvo	Precipitado	Grumo	Precipitado
1000	Turvo	Precipitado	Grumo	Precipitado
2000	Turvo	Precipitado	Grumo	Precipitado









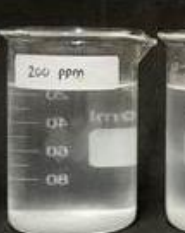



■ Límpido
 ■ Grumo
 ■ Precipitado
 ■ Turvo

Fonte: Autor

Ao término destes estudos foi observada uma leve precipitação nos frascos (Tabela 12). Este fato, possivelmente, decorreu da baixa concentração do inibidor que foi insuficiente para evitar o completo mecanismo de precipitação dos sais. Adicionalmente, é importante

salientar que houve turbidez nas amostras sem inibidor (0 ppm) em decorrência da supersaturação das soluções nas concentrações de salmouras preparadas.

Tabela 12. Aspecto da compatibilidade Tritolil fosfato com salmoura sintética.

Dosagem (ppmv)	Sem inibidor	100	200	500	1000	2000
Imediato 25 °C						
24 horas 90°C						

Fonte: Autor

A partir destes resultados (Tabela 13 e 14) foi possível observar que houve mudança significativa nos valores de turbidez, com a adição do LCC natural na salmoura. Nas dosagens de 100 até 2000 as soluções apresentaram turvação e exibiram grumos no início e após 1 hora do teste, depois além de turvação e grumos as soluções apresentam precipitado. Com relação à turbidez, o LCC natural apresentou valores instáveis e maiores que 10,0 NTU. Esses valores indicam uma baixa compatibilidade com as salmouras e, portanto, uma baixa interação eletrostática e solubilidade do inibidor nas condições investigadas. Ao início e término destes estudos foi observado uma precipitação nos frascos e aparecimento de grumos (Tabela 10). Este fato, possivelmente, decorreu da pouca solubilidade que tem o LCC natural na salmoura.

Tabela 13. Avaliação da compatibilidade do LCC natural com salmoura sintética.

Dosagem ppmv	IMEDIATO (25°C)		1 HORA (90°C)		2 HORAS (90°C)		24 HORAS (90°C)	
	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU	Aspecto	Turbidez NTU
0	T	138	T	9.37	P	2.20	P	0.11
100	T-G	243	T-G	13.06	P-G	6.16	P-G	3.86
200	T-G	262	T-G	15.55	T-P-G	13.37	P-G	8.95
500	T-G	246	T-G	15.60	T-P-G	14.59	T-P-G	10.92
1000	T-G	225	T-G	14.23	T-P-G	13.08	T-P-G	12.07
2000	T-G	224	T-G	13.76	T-P-G	13.52	T-P-G	12.63

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

Fonte: Autor







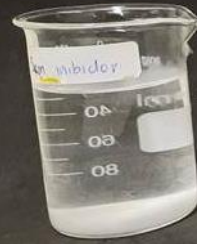





Tabela 14. Aspecto visual do teste de compatibilidade química entre o LCC natural e a salmoura sintética.

Concentração do inibidor (ppm)	Aspecto visual									
	Imediato 25°C		1 hora 90°C		2 horas 90°C		24 horas 90°C			
0	Turvo		Turvo		Precipitado		Precipitado			
100	Turvo	Grumo	Turvo	Grumo	Precipitado	Grumo	Precipitado	Grumo	Precipitado	Grumo
200	Turvo	Grumo	Turvo	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo	Precipitado	Grumo	Precipitado
500	Turvo	Grumo	Turvo	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo
1000	Turvo	Grumo	Turvo	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo
2000	Turvo	Grumo	Turvo	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo	Turvo	Precipitado	Grumo


 Límpido Grumo Precipitado Turvo

Fonte: Autor

Tabela 15. Aspecto da compatibilidade do LCC natural com salmoura sintética.

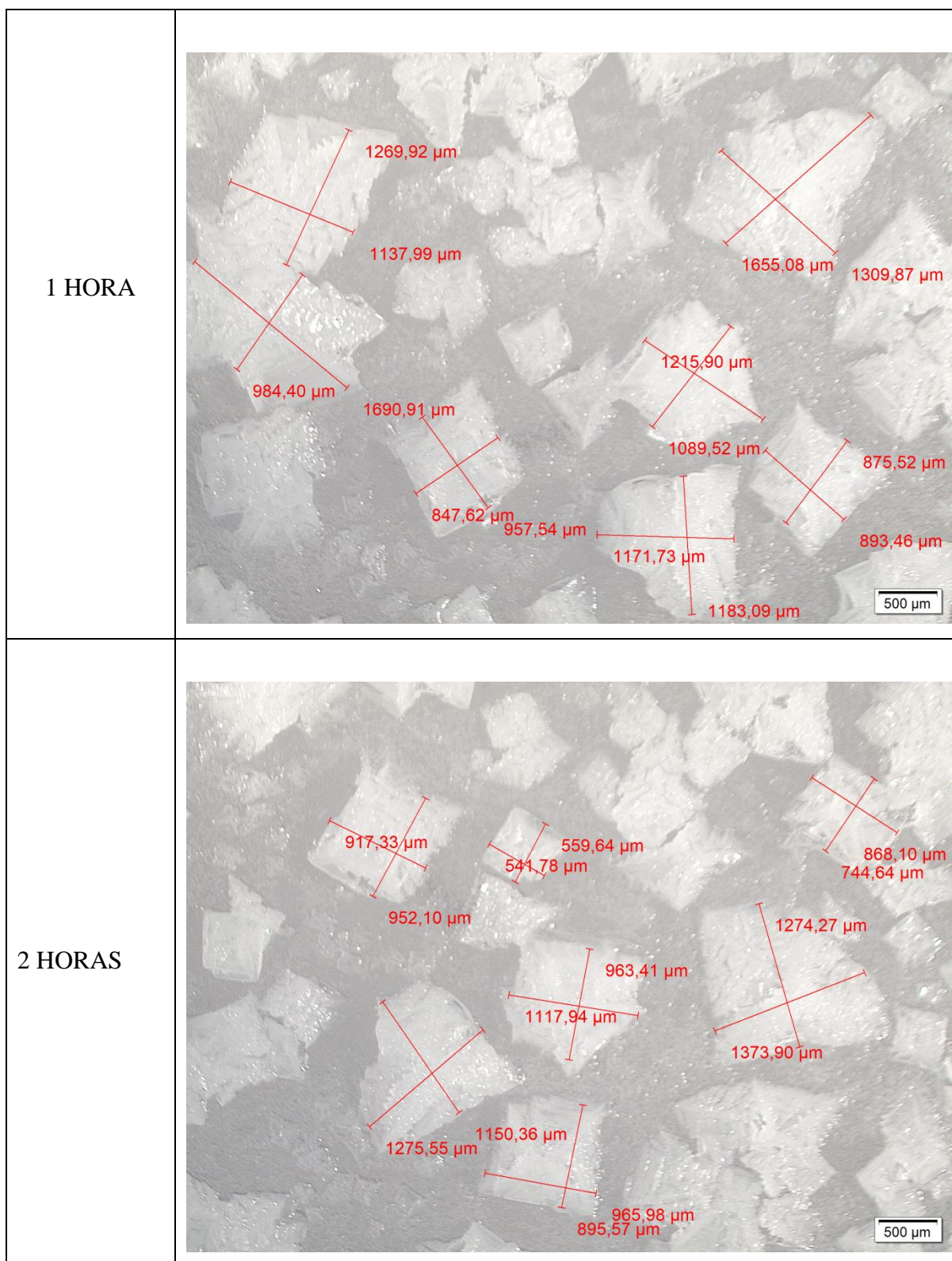
Dosagem (ppmv)	Sem inibidor	100	200	500	1000	2000
Imediato 25 °C						
24 horas 90°C						

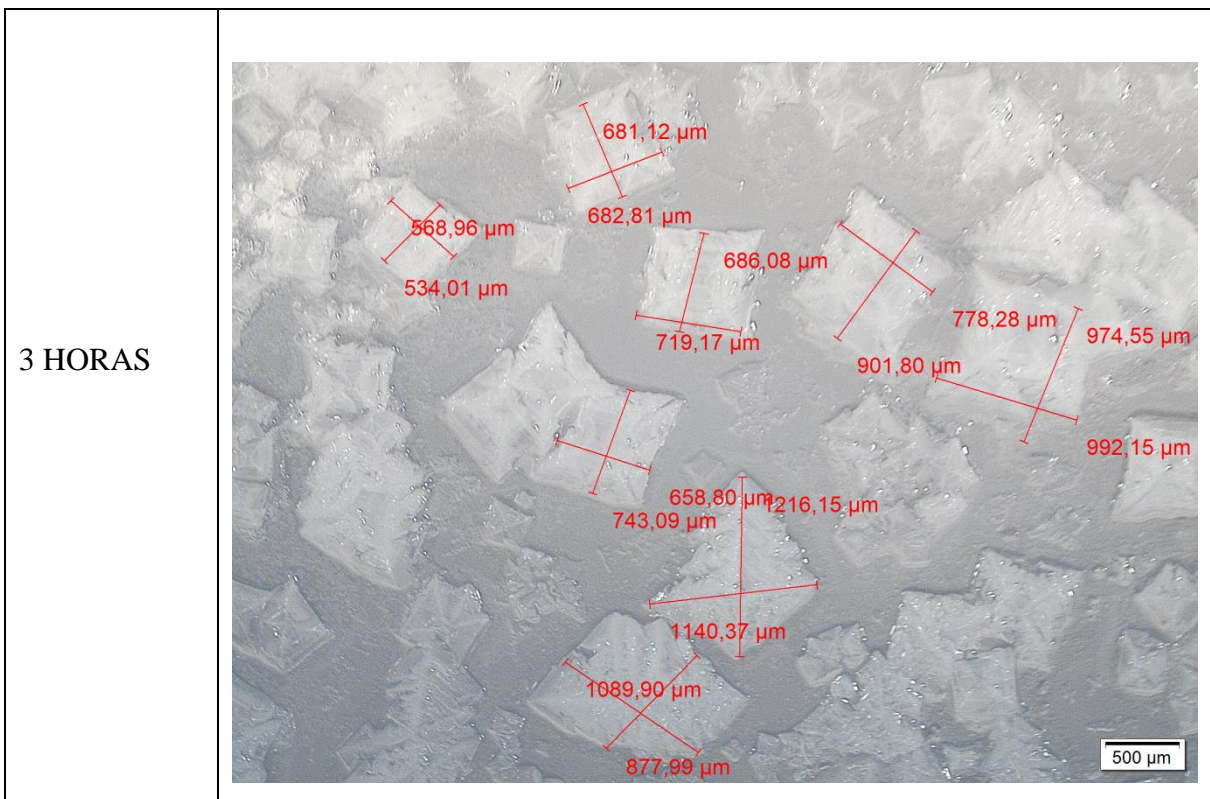
Fonte: Autor

4.2 Técnicas de microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica foi aplicada para visualizar e analisar as partículas incrustantes antes e após o uso do inibidor. Na tabela 16 mostra as micrografias dos cristais de incrustação presentes na salmoura sintética sem tratamento inibidor nos diferentes tempos estudados, pode-se observar que para as amostras que foram secas na estufa por 1 hora apresentaram cristais com maior tamanho, entre 847 μm e 1655 μm . No caso das amostras de 2 e 3 horas de secagem, o tamanho dos cristais diminuiu formando cristais de dimensões entre 500 μm mas ainda as amostras de salmoura sintética apresentam alguns cristais com tamanhos acima de 1000 μm , cristais que podem causar rapidamente problemas de incrustação.

Tabela 16. Micrografia dos cristais de incrustação presente na salmoura sintética



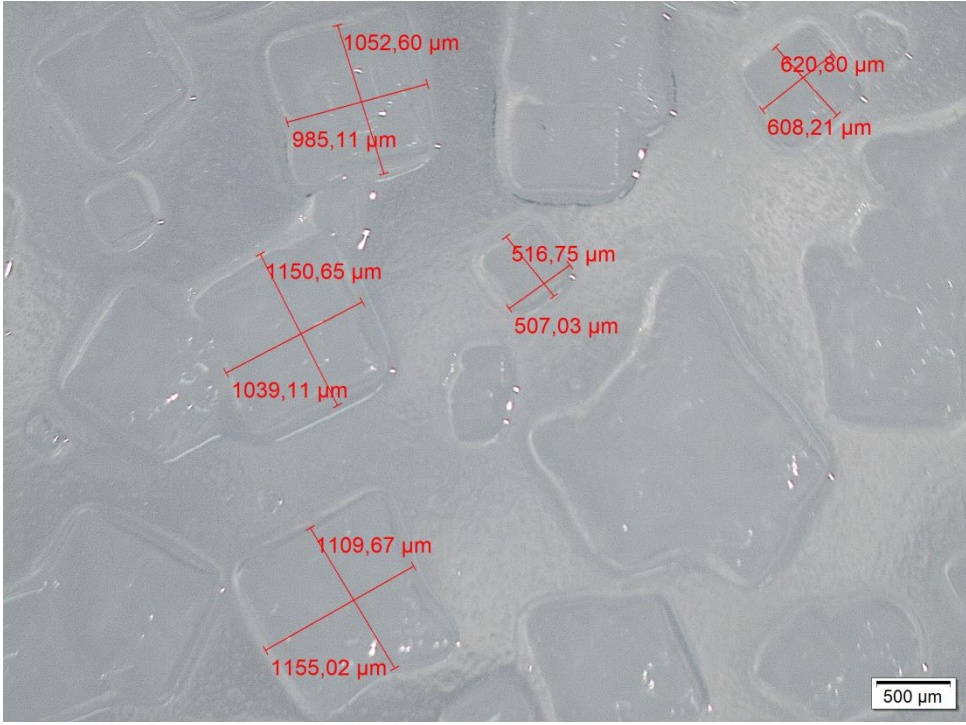
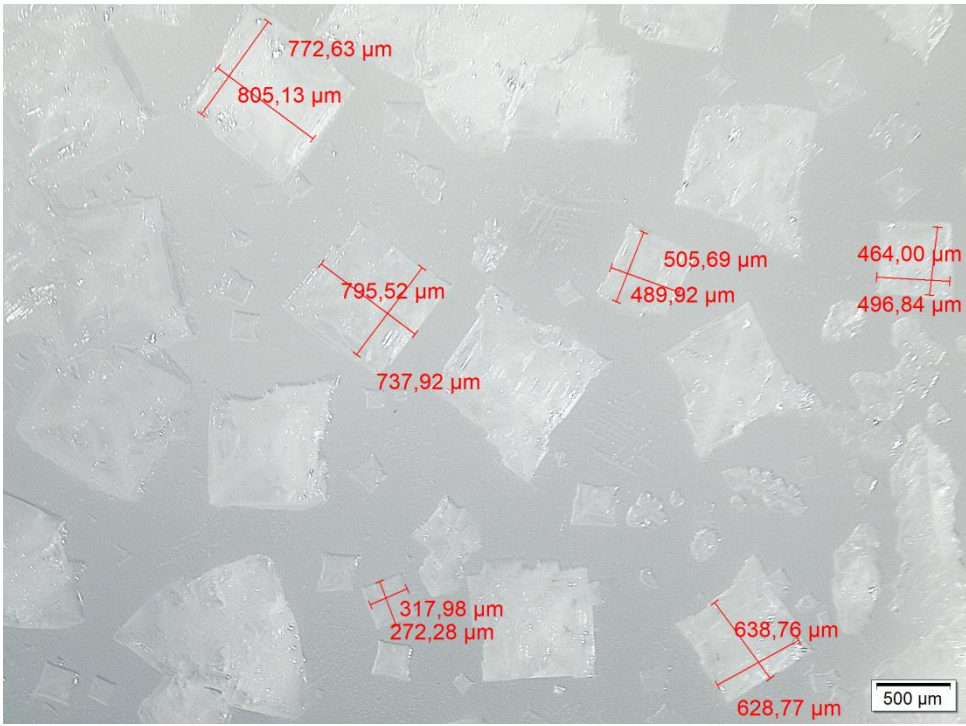


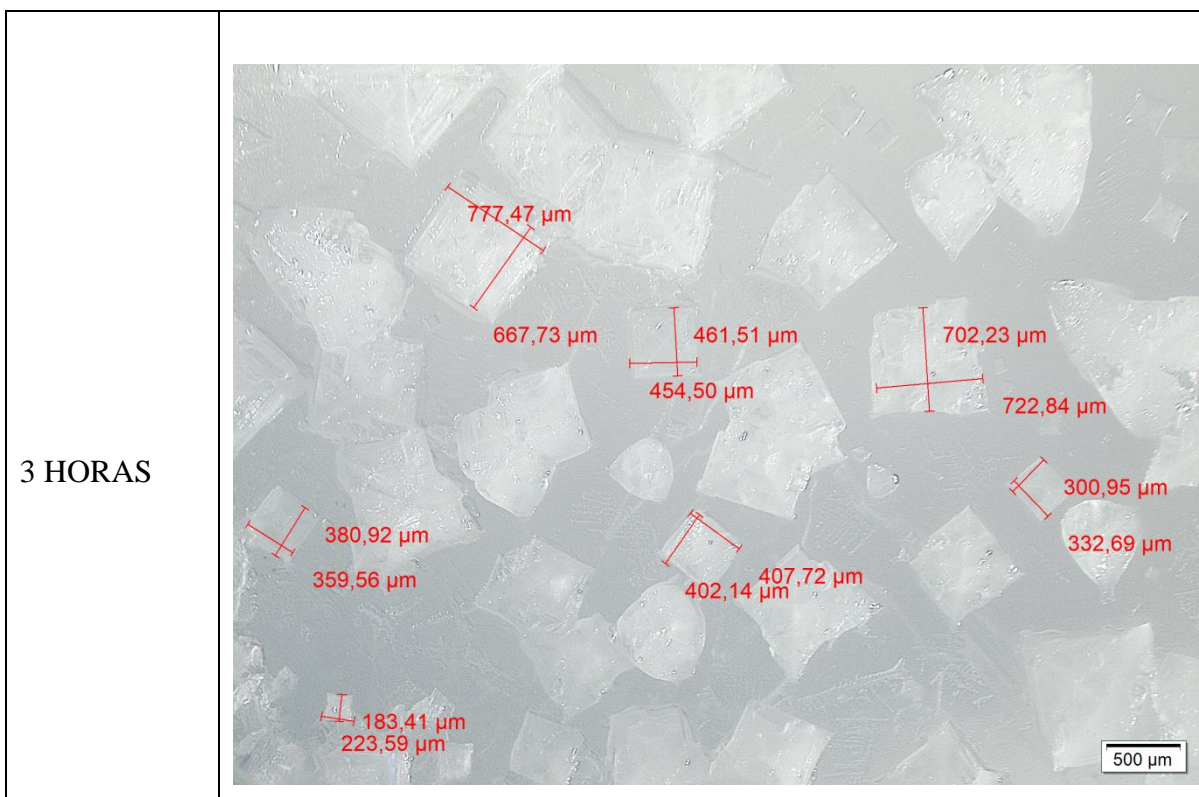
Fonte: Autor

Na tabela 17 pode-se observar a micrografia dos cristais de incrustação que são formados após da aplicação do inibidor DETPMP na salmoura sintética nos diferentes tempos estudados. Neste caso para as amostras de 1 hora de secagem o tamanho dos cristais variou entre 1155 μm e 507 μm, causando uma diminuição no tamanho das partículas comparado ao resultado anterior, para as amostras com 2 e 3 horas de secagem o tamanho dos cristais também diminuiu apresentando cristais com dimensões abaixo de 800 μm.

O resultado pode ser devido ao fato de que o uso do DETPMP como inibidor atua reduzindo o tamanho das partículas e bloqueando o desenvolvimento de núcleos de escamas.

Tabela 17. Micrografia dos cristais de incrustação presente na mistura de salmoura sintética com o inibidor DETPMP.

1 HORA	 <p>Micrograph showing crystals of incrustation at 1 hour. The crystals are mostly square or rectangular in shape. Several crystals are labeled with their dimensions in micrometers (µm):</p> <ul style="list-style-type: none">1052,60 µm985,11 µm620,80 µm608,21 µm1150,65 µm516,75 µm1039,11 µm507,03 µm1109,67 µm1155,02 µm <p>A scale bar in the bottom right corner indicates 500 µm.</p>
2 HORAS	 <p>Micrograph showing crystals of incrustation at 2 hours. The crystals are smaller and more irregular in shape compared to the 1-hour sample. Several crystals are labeled with their dimensions in micrometers (µm):</p> <ul style="list-style-type: none">772,63 µm805,13 µm795,52 µm737,92 µm505,69 µm489,92 µm464,00 µm496,84 µm317,98 µm272,28 µm638,76 µm628,77 µm <p>A scale bar in the bottom right corner indicates 500 µm.</p>



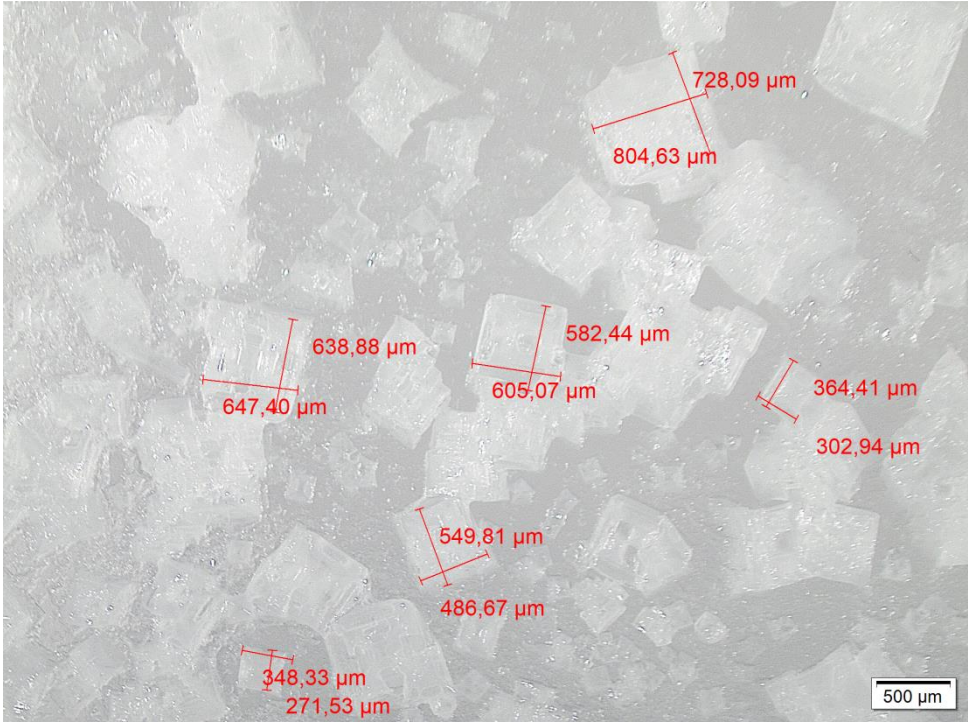
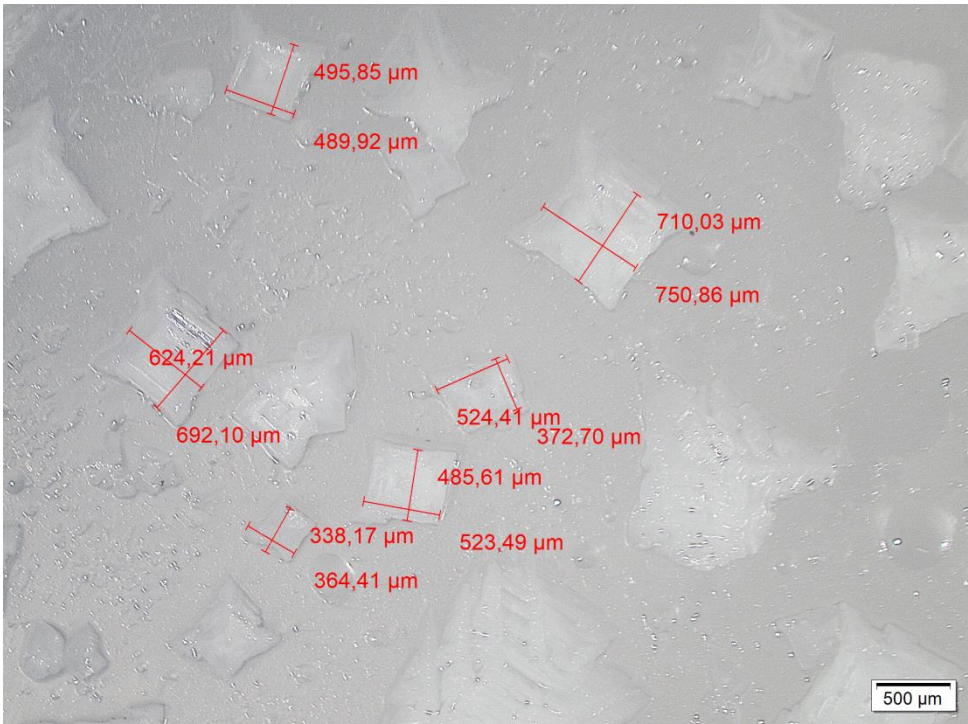
Fonte: Autor

O resultado da micrografia dos cristais de incrustação formados após da aplicação do inibidor Tritolil fosfato pode-se observar na tabela 18, aqui o tamanho dos cristais diminuiu inicialmente quando a amostra foi mantida na estufa por 1 hora, os tamanhos variaram entre 271,53 µm e 804,63 µm, apresentando-se também uma diminuição no tamanho das partículas para 2 e 3 horas, pois neste caso o Tritolil também atua na modificação do tamanho e crescimento dos cristais.

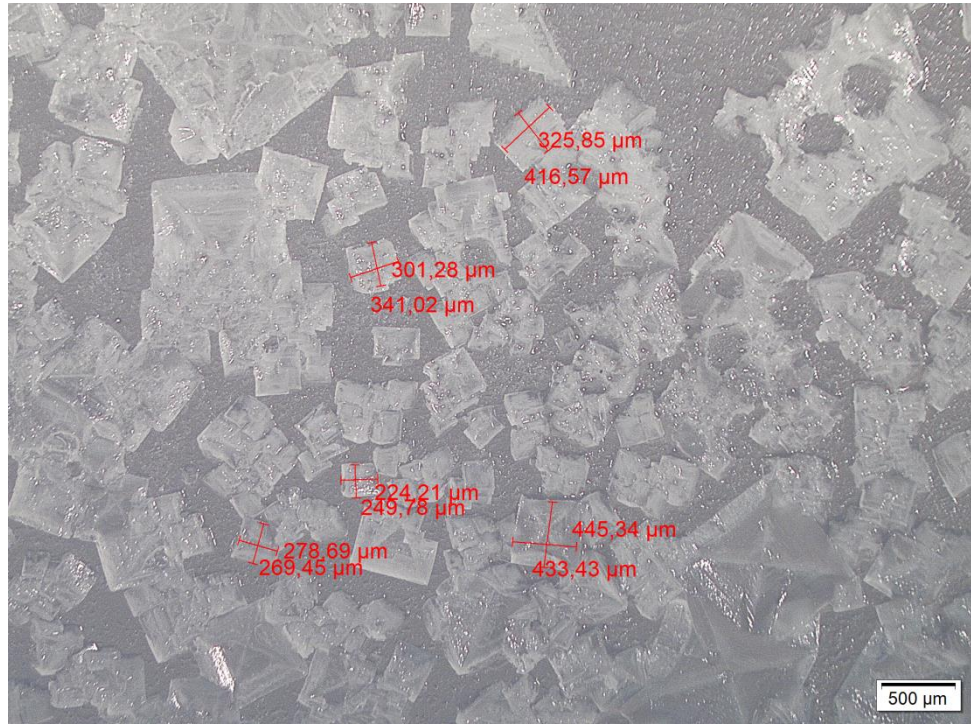
Por fim, a tabela 19 apresenta a micrografia da formação dos cristais precipitados após o uso do LCC natural como produto inibidor, pode-se observar que para as amostras com secagem de 1 hora, os tamanhos dos cristais atingiram dimensões de até 1369,18 µm, apenas ligeiramente inferior às amostras com salmoura (tabela 16) e superior às amostras com os inibidores utilizados anteriormente (tabelas 17 e 18).

No entanto, para as amostras de 2 e 3 horas de secagem, os tamanhos diminuem abaixo de 1000 µm, gerando também uma diminuição no tamanho das partículas incrustantes.

Tabela 18. Micrografia dos cristais de incrustação presente na mistura de salmoura sintética com o inibidor Tritolil fosfato.

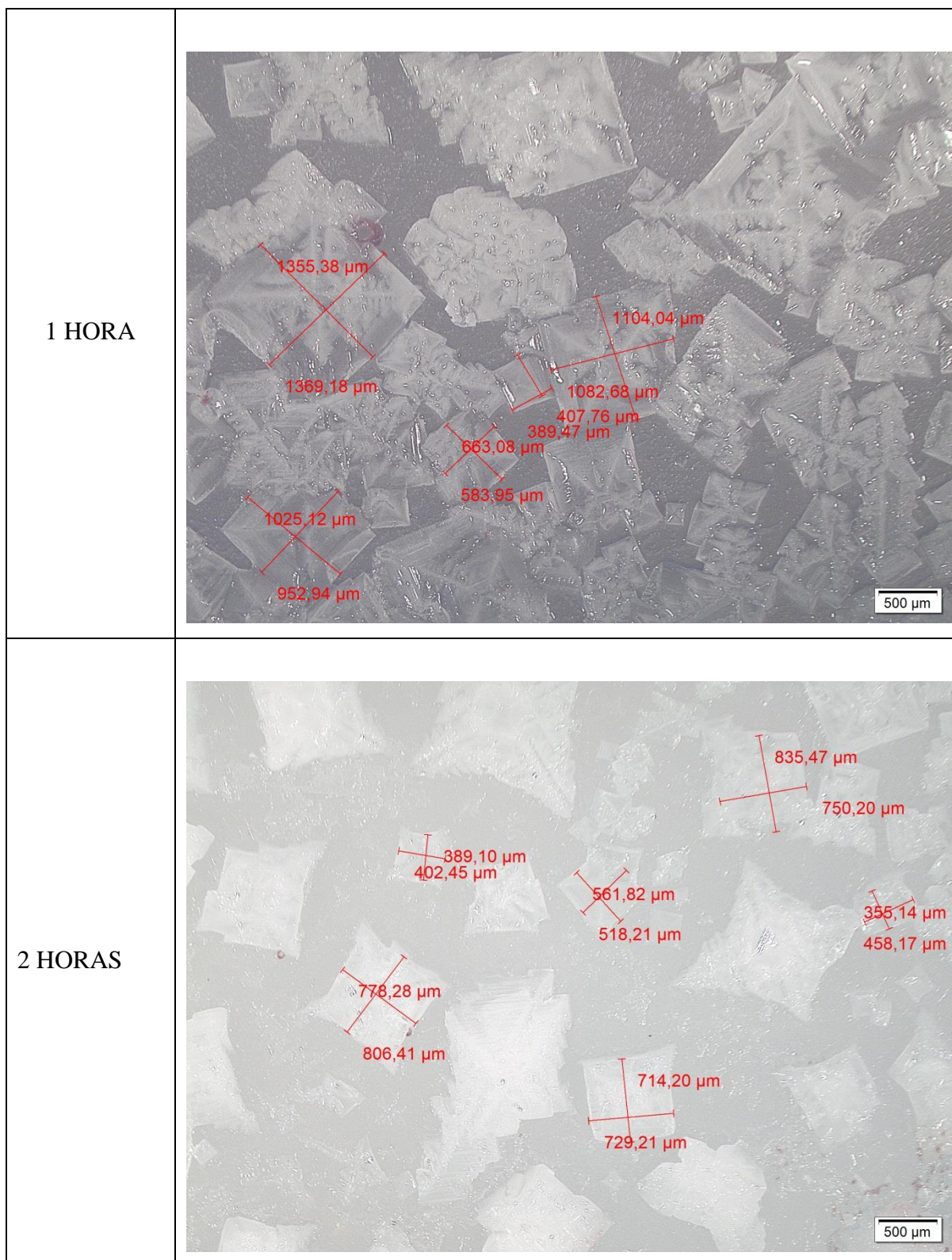
1 HORA	 <p>Micrograph showing crystals of scale present in a synthetic brine mixture with the inhibitor Tritolil phosphate after 1 hour. The crystals are irregular in shape and size. Dimensions are measured in micrometers (µm). A scale bar indicates 500 µm.</p> <table border="1"><thead><tr><th>Crystal Dimension (µm)</th></tr></thead><tbody><tr><td>728,09</td></tr><tr><td>804,63</td></tr><tr><td>638,88</td></tr><tr><td>582,44</td></tr><tr><td>647,40</td></tr><tr><td>605,07</td></tr><tr><td>364,41</td></tr><tr><td>302,94</td></tr><tr><td>549,81</td></tr><tr><td>486,67</td></tr><tr><td>348,33</td></tr><tr><td>271,53</td></tr></tbody></table>	Crystal Dimension (µm)	728,09	804,63	638,88	582,44	647,40	605,07	364,41	302,94	549,81	486,67	348,33	271,53
Crystal Dimension (µm)														
728,09														
804,63														
638,88														
582,44														
647,40														
605,07														
364,41														
302,94														
549,81														
486,67														
348,33														
271,53														
2 HORAS	 <p>Micrograph showing crystals of scale present in a synthetic brine mixture with the inhibitor Tritolil phosphate after 2 hours. The crystals are irregular in shape and size. Dimensions are measured in micrometers (µm). A scale bar indicates 500 µm.</p> <table border="1"><thead><tr><th>Crystal Dimension (µm)</th></tr></thead><tbody><tr><td>495,85</td></tr><tr><td>489,92</td></tr><tr><td>710,03</td></tr><tr><td>750,86</td></tr><tr><td>624,21</td></tr><tr><td>692,10</td></tr><tr><td>524,41</td></tr><tr><td>372,70</td></tr><tr><td>485,61</td></tr><tr><td>338,17</td></tr><tr><td>523,49</td></tr><tr><td>364,41</td></tr></tbody></table>	Crystal Dimension (µm)	495,85	489,92	710,03	750,86	624,21	692,10	524,41	372,70	485,61	338,17	523,49	364,41
Crystal Dimension (µm)														
495,85														
489,92														
710,03														
750,86														
624,21														
692,10														
524,41														
372,70														
485,61														
338,17														
523,49														
364,41														

3 HORAS

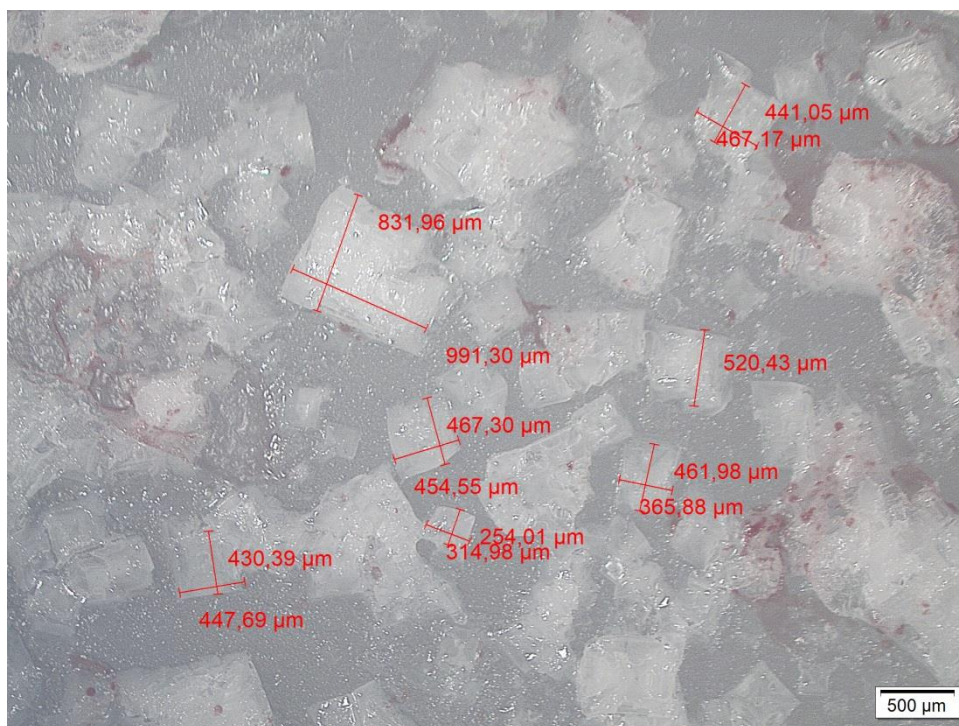


Fonte: Autor.

Tabela 19. Micrografia dos cristais de incrustação presente na mistura de salmoura sintética com o inibidor LCC natural.



3 HORAS



Fonte: Autor.

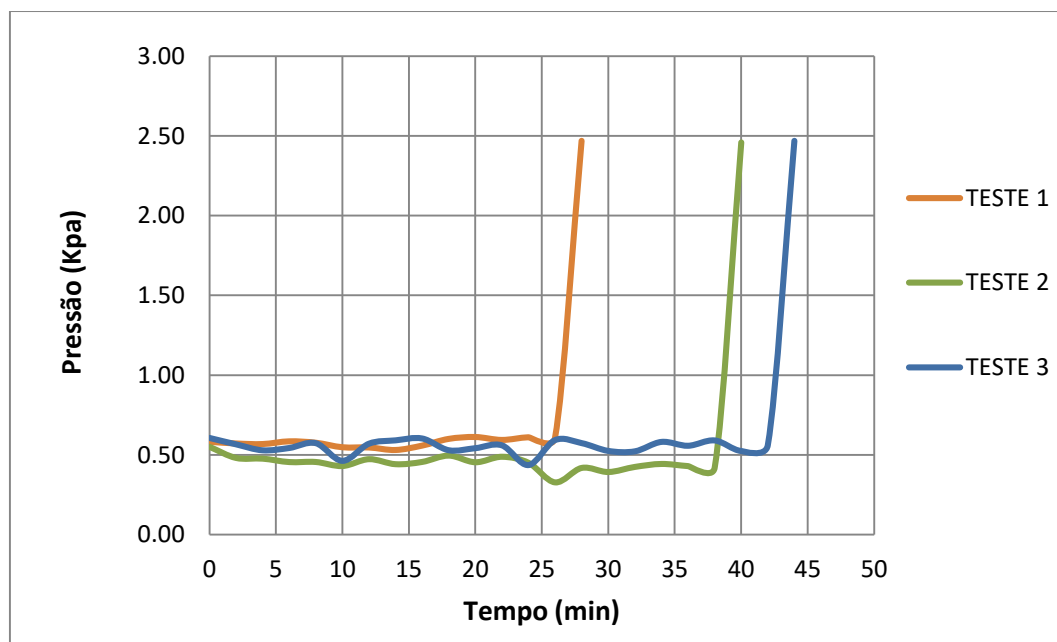
De acordo com os resultados obtidos o uso dos inibidores DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural, apresentam uma modificação no tamanho e crescimento dos cristais. Ficando evidente uma diminuição no tamanho dos cristais quando o tempo de secagem na estufa aumenta, pode-se observar que o efeito do Tritolil fosfato no tamanho dos cristais é superior a o efeito obtido dos outros inibidores (DETPMP e LCC natural), pois neste caso foi obtida uma faixa menor de tamanho dos cristais formados.

4.3 Avaliação da eficiência de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural como inibidores de incrustação.

Após a montagem do sistema-modelo, uma serie de experimentos foram realizados com os objetivos de analisar de forma rápida a formação da incrustação e de avaliar a eficiência dos inibidores selecionados. Para realização dos experimentos foram preparadas duas salmouras, uma contendo os íons catiônicos e outra os íons aniônicos para simular a água de formação presente nos reservatórios petrolíferos e a água de injeção usada nos processos de recuperação de petróleo. As duas salmouras foram misturadas com o fim de simular as condições que favorecem a formação das incrustações.

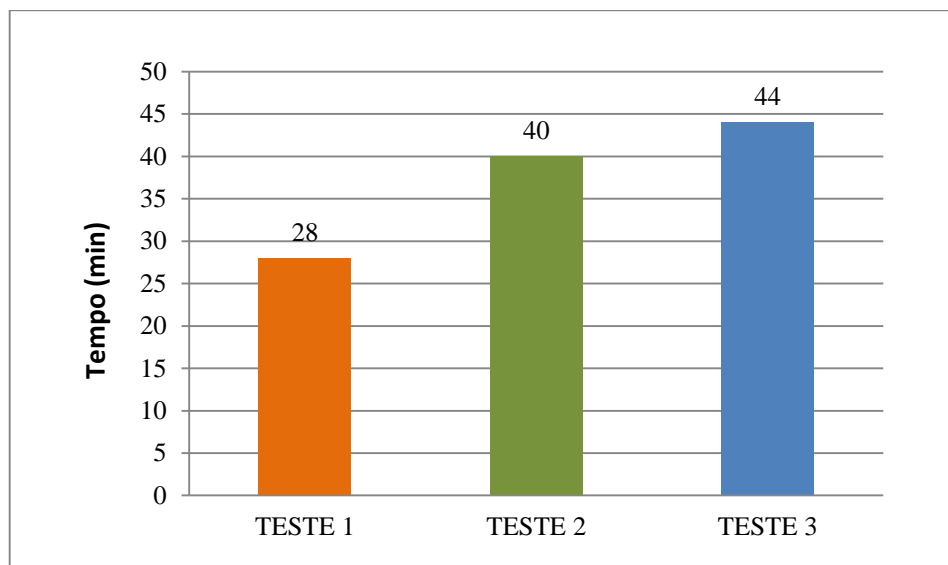
A primeira série de testes que foi avaliado consistiu na mistura das duas salmouras (catiônica e aniônica) sem inibidor também chamado teste em branco, com o objetivo de avaliar o tempo de incrustação dentro do sistema. Nas Figuras 29 e 30, pode-se observar o resultado destes experimentos, no teste 1 o tempo de incrustação foi alcançado em 28 minutos, no teste 2 o tempo foi 40 minutos e no teste 3 foi 44 minutos, obtendo-se uma faixa de incrustação entre 28 e 44 minutos para a salmoura sem nenhum tipo de inibidor químico.

Figura 29. Testes de Avaliação da eficiência da salmoura sem inibidor (teste em branco).



Fonte: Autor.

Figura 30. Tempo de incrustação salmoura sem inibidor.



Fonte: Autor.

A discrepância de dados pode-se dever á quantidade de sais precipitadas dentro da salmoura. Além disso, por se tratar de um sistema dinâmico cujo estado pode mudar ao longo do tempo, os cristais são arrastados ou aglomerados de diferentes formas e em diferentes tempos, desta forma é importante calcular um valor médio de tempo que servirá como referência para os seguintes resultados:

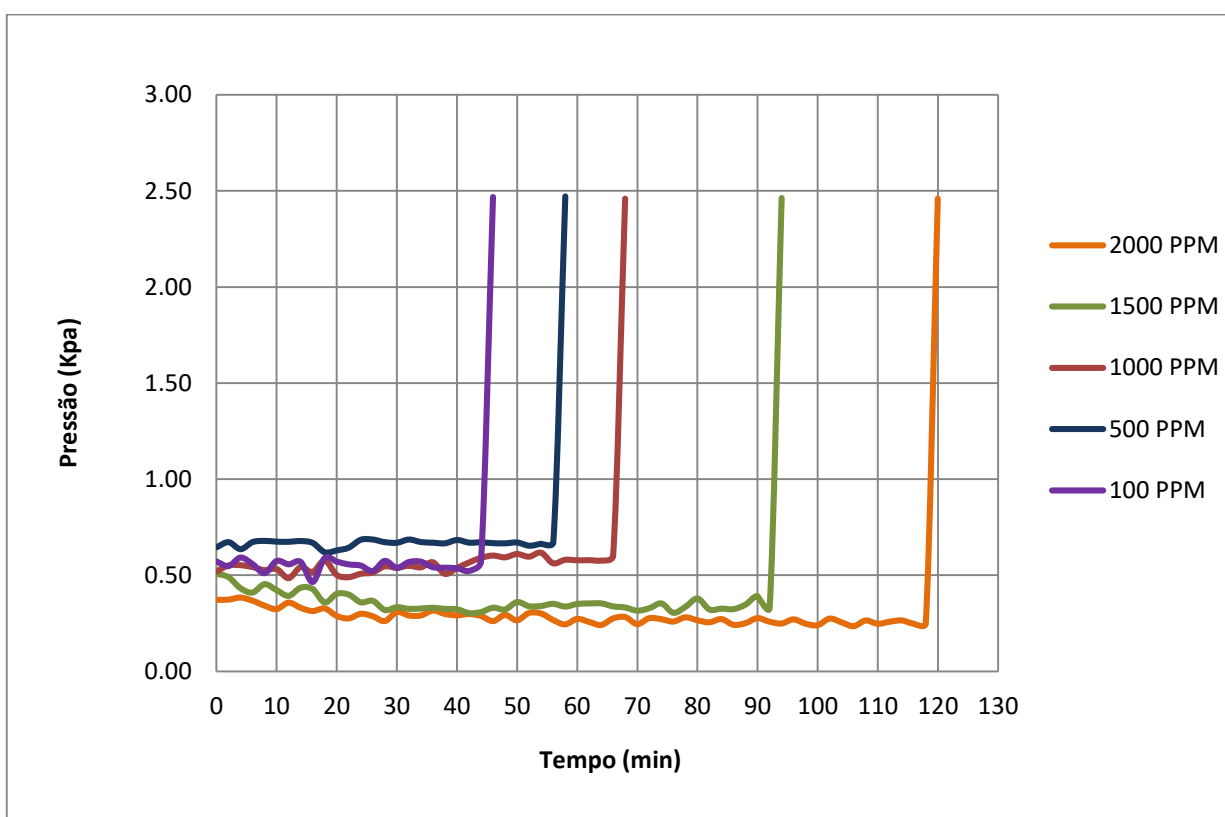
$$T_m = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{28 + 40 + 44}{3} = 37,33 \text{ minutos}$$

A segunda série de experimentos que foram avaliados consistiu na mistura das duas salmouras com o DETPMP como produto inibidor, com o fim de estudar o efeito que tem como inibidor no tempo de incrustação de sais dentro do protótipo. Este produto é um dos inibidores comerciais comumente usados para controlar as incrustações inorgânicas na indústria do petróleo e gás.

Para este estudo o DETPMP foi avaliado em diferentes concentrações com o objetivo de obter os diferentes tempos de incrustação, as concentrações avaliadas foram 100, 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm.

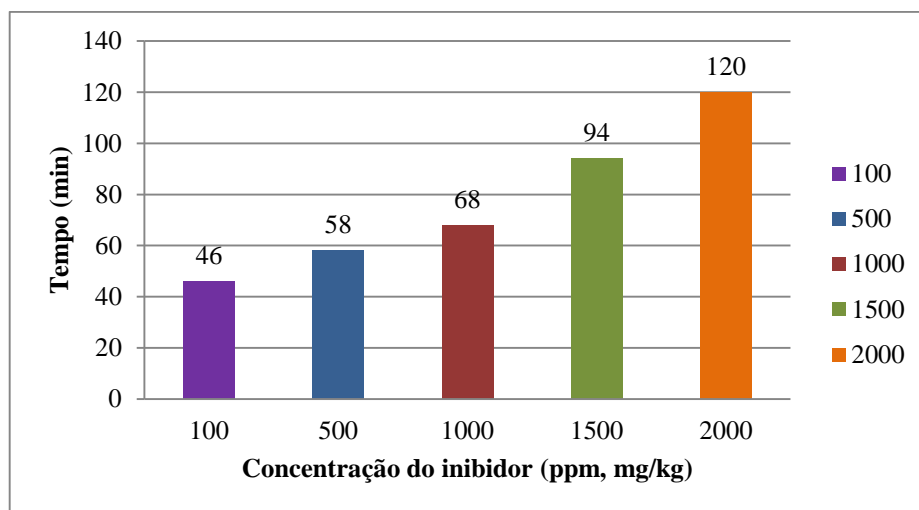
Nas Figuras 31 e 32 estão apresentados os resultados obtidos nos tempos de incrustação com as diferentes concentrações desde 100 até 2000 ppm, obtendo-se tempos de incrustação maiores para todas as doses em comparação com os tempos de incrustação da salmoura sem inibidor ou testes em branco (37,33 minutos), este resultado é devido ao fato de que o DETPMP atua como inibidor retardando o crescimento dos cristais incrustantes (AMJAD, 1995).

Figura 31. Testes de Avaliação da eficiência de DETPMP.



Fonte: Autor.

Figura 32. Tempo de incrustação da salmoura com o inibidor DETPMP nas diferentes concentrações.



Fonte: Autor.

Diferentes estudos experimentais na avaliação da eficiência de inibidores químicos na prevenção da formação e depósito de incrustações minerais utilizam o método *Dynamic Tube Blocking Test* (TBT), o teste em si consiste em medir o diferencial de pressão de um fluxo de fluido supersaturado em um tubo de tamanho capilar (SANTOS *et al.*, 2017). Procedimento semelhante ao utilizado neste estudo mas com um sistema-modelo construído no laboratório.

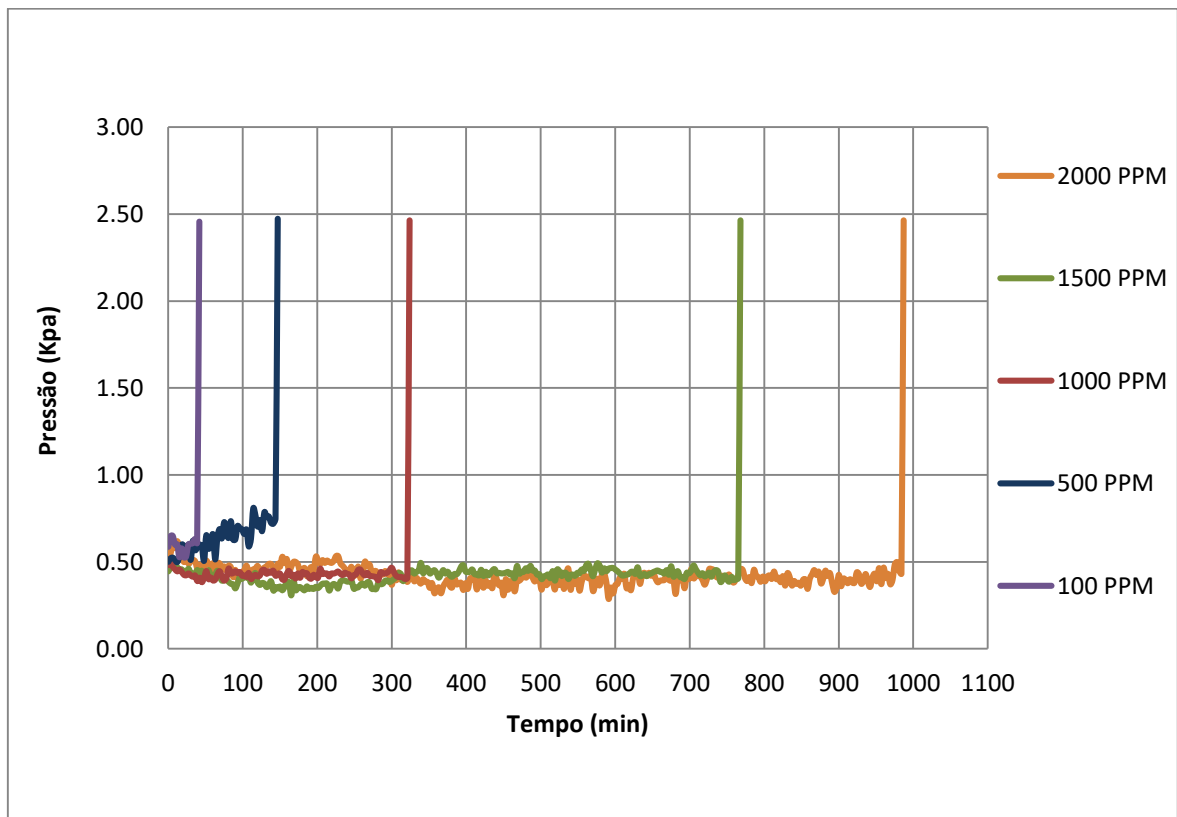
Bazin *et al.*,(2005) apresentam alguns resultados de TBT obtidos por diversos procedimentos com diferentes inibidores de incrustação, incluindo o DETPMP, dentre seus resultados observaram que com o uso de DETPMP em baixas vazões, são obtidos altos tempos de inibição, o que confirma a eficiência do DETPMP como inibidor do crescimento dos cristais incrustantes.

Em outros estudos Todd *et al.*,(2010) avaliaram a eficiência de novos produtos químicos comparando os resultados com produtos químicos existentes (DETPMP) usando diferentes métodos, incluindo TBT. Em seus testes, foi demonstrado que o DETPMP tem a capacidade de retardar o tempo de bloqueio do tubo, resultados que também foram observados nos testes do sistema-modelo.

Na terceira série de experimentos foi avaliado o Tritolil fosfato como produto inibidor para estudar o tempo de incrustação dentro do protótipo e comparar esse tempo com o tempo dos experimentos anteriores. O Tritolil foi avaliado nas mesmas concentrações prévias.

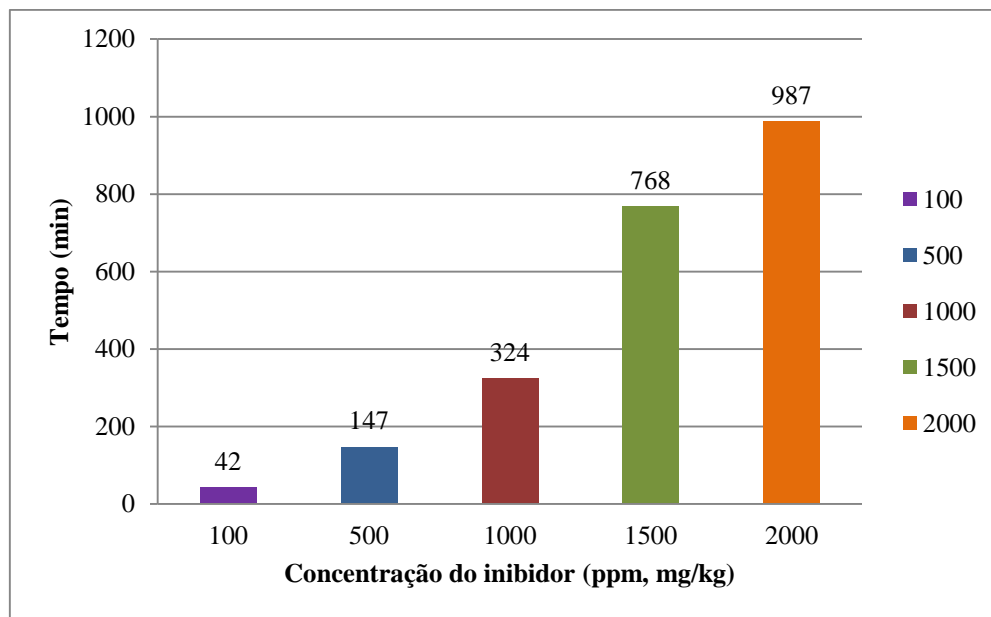
As Figuras 33 e 34 exibem os resultados alcançados nos tempos de incrustação com as diferentes concentrações desde 100 até 2000 ppm, obtendo-se tempos de incrustação ainda mais altos para as doses de 500 até 2000 ppm em comparação com os tempos de incrustação do DETPMP, esta decorrência se deve ao fato de que o Tritolil pode atuar como inibidor da nucleação retardando a formação, precipitação e crescimento dos cristais incrustantes dentro do protótipo.

Figura 33. Testes de Avaliação da eficiência de Tritolil fosfato.



Fonte: Autor.

Figura 34. Tempo de incrustação da salmoura com o inibidor Tritolil fosfato nas diferentes concentrações.

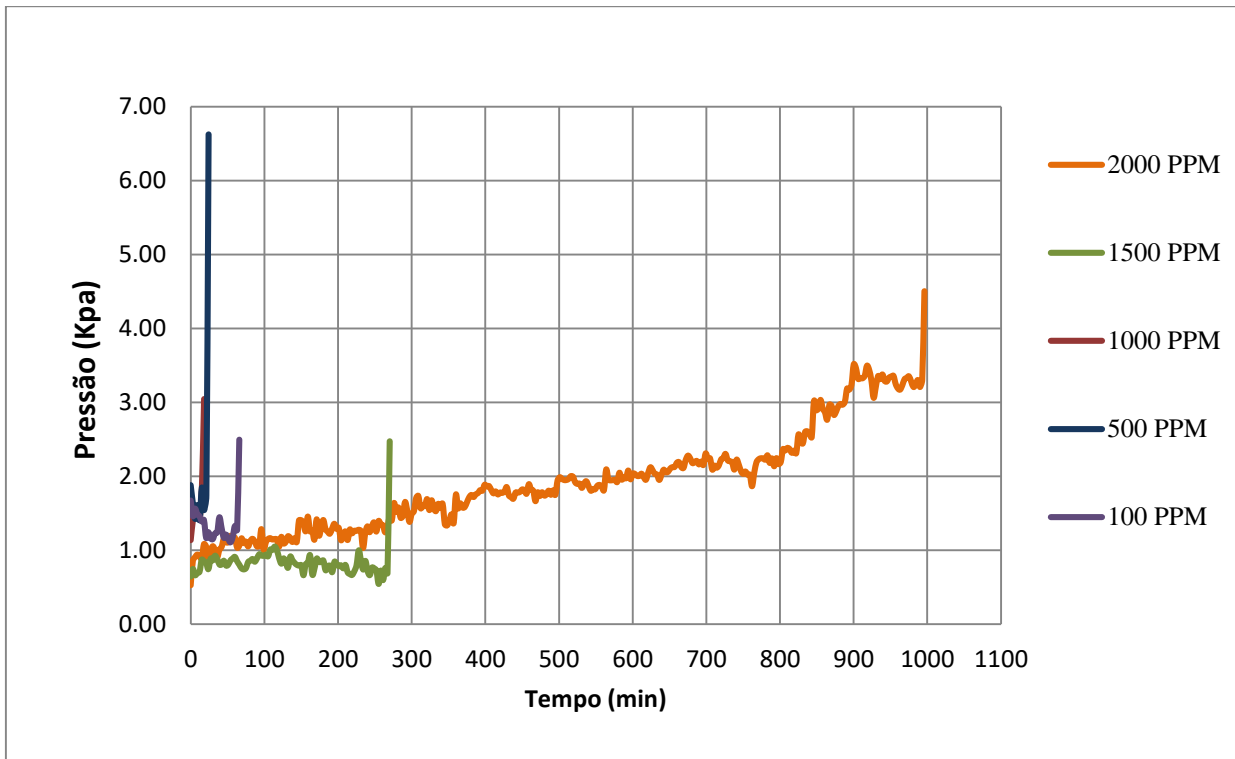


Fonte: Autor.

Por fim, na terceira sequência de experimentos o LCC natural foi avaliado, com o mesmo objetivo dos testes prévios. O LCC natural foi avaliado nas mesmas concentrações para assim obter os tempos de incrustação para cada uma das concentrações utilizadas.

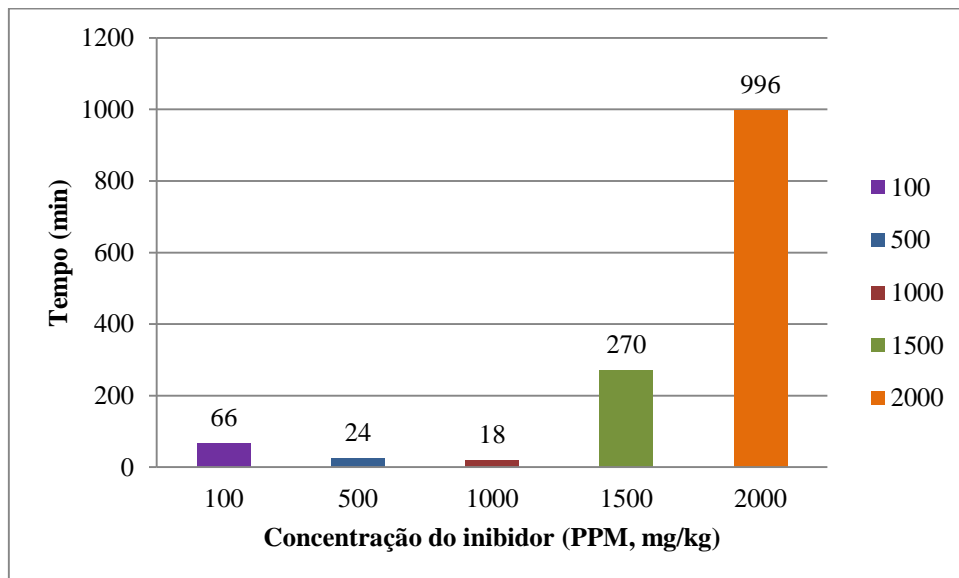
Para este caso, os resultados evidenciam que para a dose de 2000 ppm o tempo de inibição foi mais prologado que o tempo dos testes anteriores mas se evidenciou um aumento gradual da pressão o seja uma incrustação gradual no sistema-modelo, para 1500 ppm o tempo foi maior que o tempo da salmoura sem inibidor e da salmoura com o DETPMP mas menor para o Tritolil, as concentrações de 100 até 1000 ppm os resultados não seguem a tendência logica dos testes anteriores porque os tempos de incrustação são menores (Figuras 35 e 36). Esses resultados mostram a baixa eficiência do LCC natural como inibidor quando é usado em concentrações menores de 1000 ppm.

Figura 35. Testes de Avaliação da eficiência de LCC natural.



Fonte: Autor.

Figura 36. Tempo de incrustação da salmoura com o inibidor LCC natural nas diferentes concentrações.

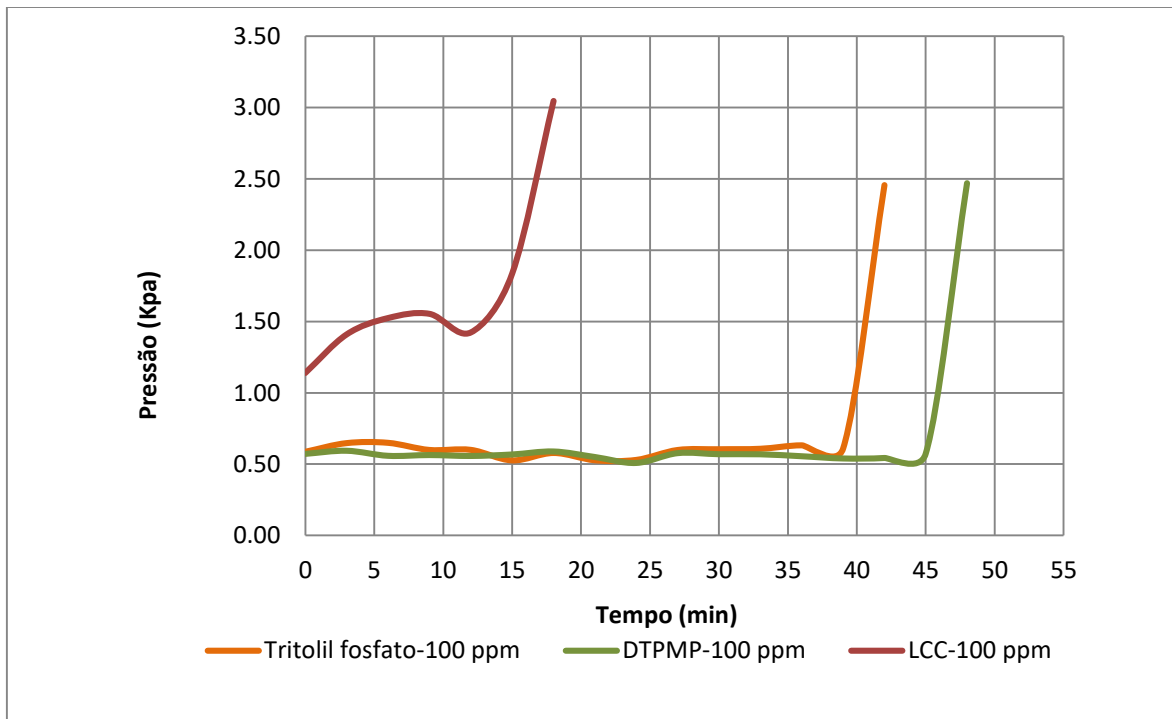


Fonte: Autor.

Dos resultados anteriores, foram construídas duas figuras para comparação dos tempos mínimos (Figura 37) e dos tempos máximos (Figura 38) para os três produtos inibidores estudados, a Figura 39 representa o resumo dos tempos. De acordo com os resultados dos tempos mínimos, o produto com menor rendimento de inibição foi o LCC que só conseguiu inibir o sistema durante 18 minutos, um tempo menor que o tempo do teste em branco (37,33 minutos), este fato pode ser consequência das propriedades químicas e físicas do LCC, como sua alta viscosidade e baixa compatibilidade com a salmoura, que nas condições dinâmicas do sistema interferem em sua capacidade como inibidor e promovem a formação de incrustações.

Por outro lado, o Tritolil fosfato apresentou um tempo de inibição menor do que o DETPMP, 42 minutos comparado com 48 minutos respectivamente, mas neste caso os tempos dos inibidores comerciais foram maiores que o tempo do teste em branco (37,33 minutos) demonstrando por um lado, a capacidade do DETPMP como inibidor de incrustação, produto amplamente estudado, e o potencial que o Tritolil fosfato também teria como inibidor.

Figura 37. Avaliação dos tempos mínimos para cada inibidor.

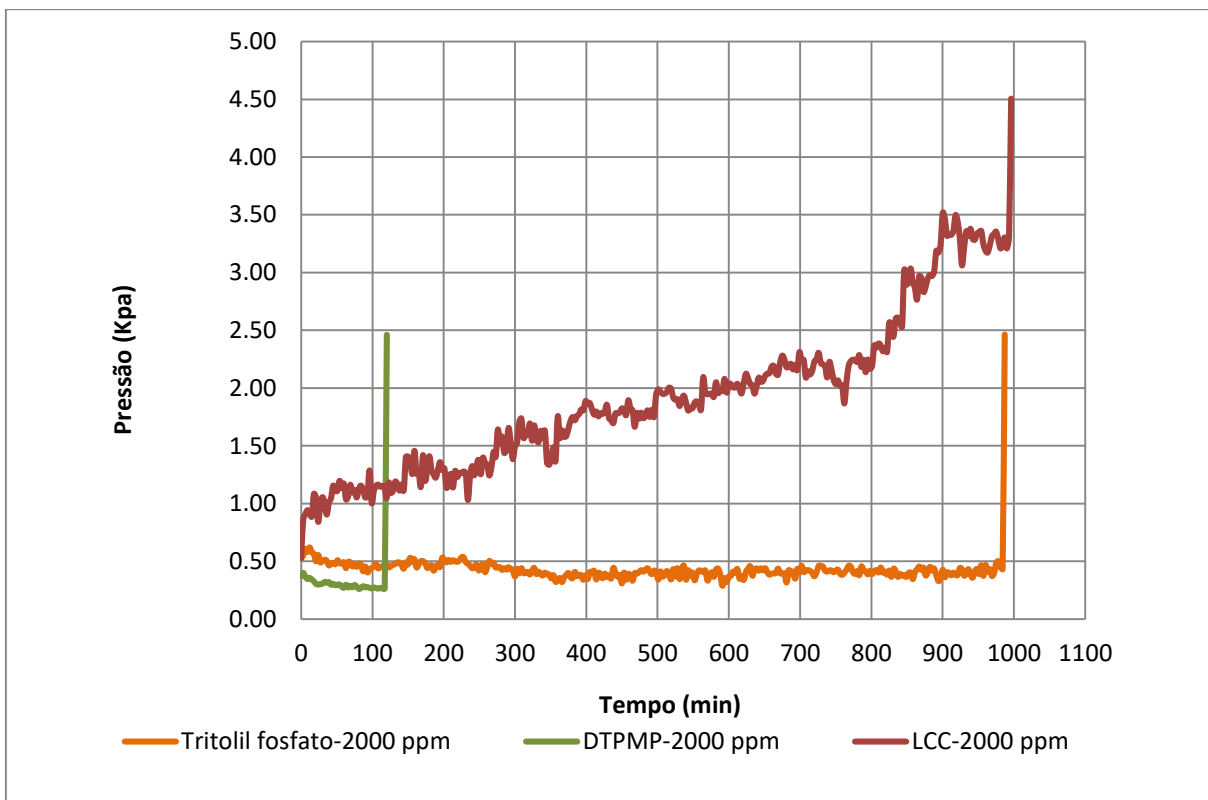


Fonte: Autor.

De acordo com os resultados dos tempos máximos, o LCC natural e o Tritolil fosfato apresentaram tempos de inibição maior do que o DETPMP, 996, 987 e 120 minutos respectivamente, para este caso, pode-se concluir que a eficiência dos inibidores aumenta com o aumento da concentração utilizada.

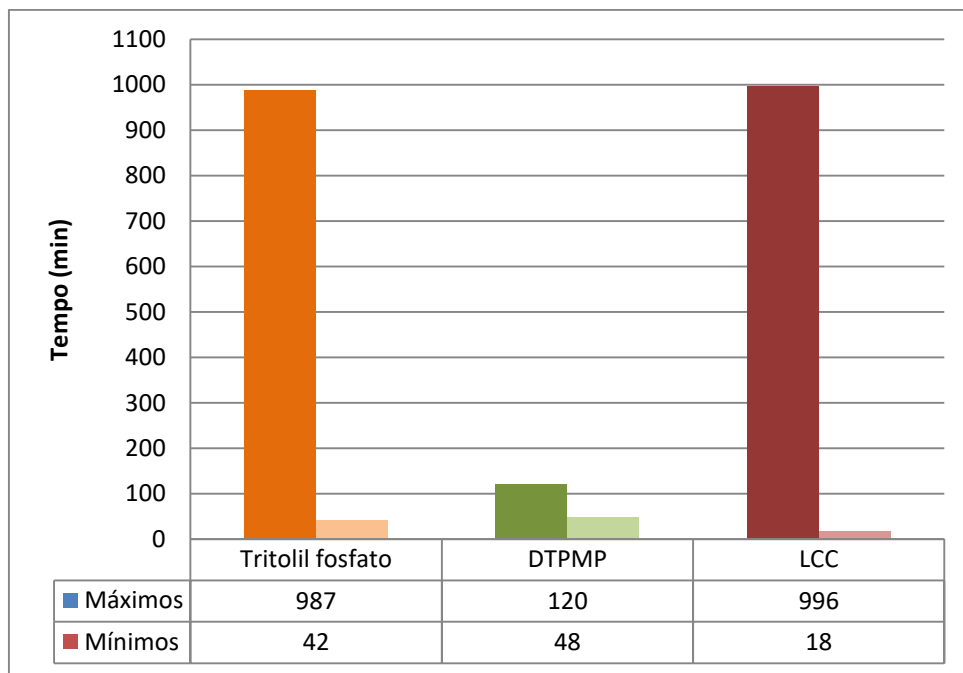
É importante destacar os resultados do LCC natural nesta parte, pois por ser um produto totalmente novo nessa área de estudo, seus resultados ficam um pouco confusos, então se pode concluir que necessita de mais pesquisas, tem um alto potencial como produtor de inibidores.

Figura 38. Avaliação dos tempos máximos para cada inibidor.



Fonte: Autor.

Figura 39. Resumo dos tempos máximos e mínimos de cada inibidor.



Fonte: Autor.

4.4 Análise da natureza química.

Os fosfonatos são inibidores comumente usados no campo. Algumas das vantagens que eles oferecem incluem: (a) sua capacidade de inibir a incrustação em baixas concentrações, tornando-os economicamente viáveis; (b) sua estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas e valores de pH; (c) sua capacidade de inibir muitos tipos diferentes de escala; e (d) a facilidade com que sua concentração no fluido produzido pode ser determinada. (TANTAYAKOM *et al.*, 2005).

O DETPMP é um dos fosfonatos amplamente utilizados na indústria dos hidrocarbonetos, além de ser inofensivo e fácil de dissolver em uma solução ácida, propriedades que facilitaram a pesquisa realizada. Na tabela 20, está apresentado o resumo dos resultados da avaliação da eficiência do fosfonato (DETPMP) como inibidor de escala. Os resultados concordam com diferentes pesquisas apresentadas na literatura (CARPINTERO, 2019; HUAN *et al.*, 2010; BAZIN *et al.*, 2005). Onde os fosfonatos estudados assim como os estudados neste trabalho, mostraram resultados bem-sucedidos na mitigação da incrustação de diferentes compostos químicos, atingindo tempos de inibição maiores do que os tempos sem o uso de inibidores.

Tabela 20. Resumo dos resultados da avaliação dos fosfonatos DETPMP no sistema-modelo.

Concentração do inibidor (PPM, mg/kg)	Tempo de inibição
0	37,33
100	46
500	58
1000	68
1500	84
2000	120

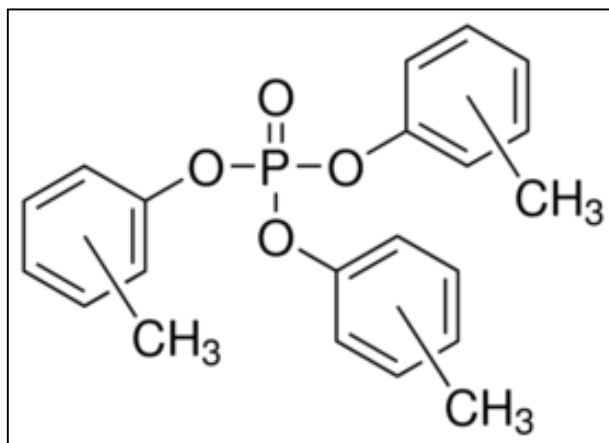
Fonte: Autor.

O Tritolil fosfato é uma mistura de três compostos organofosforados isoméricos que é usado principalmente como retardante de fogo, aditivo em óleos lubrificantes e na fabricação de lacas e vernizes como plastificante. O tritolil fosfato puro é um líquido incolor e viscoso, embora as amostras comerciais sejam geralmente amarelas. Na figura 40 pode-se observar sua estrutura química. (WHO GENEVA, 1990).

Entre os fosfatos utilizados nos estudos de inibidores de incrustação estão os ésteres de fosfato, mas estes são muito mais familiares para os engenheiros de petróleo como inibidores de corrosão, além de serem usados também como aditivos gelificantes e lubrificantes. No entanto, Jordan *et al.*, 2016 relatou que os ésteres de fosfato apresentam melhor desempenho contra fosfonatos em temperaturas mais baixas (abaixo de 70°C), demonstrando maior retenção e melhor inibição de incrustação em concentrações muito mais baixas do que os fosfonatos.

Para este estudo, o Tritolil fosfato também apresentou melhor desempenho como inibidor, uma vez que os tempos de inibição alcançados foram maiores a partir de 500 ppm, conforme pode ser observado na tabela 21 do resumo dos resultados da avaliação no sistema-modelo.

Figura 40. Estrutura química do Tritolil fosfato.



Fonte: (SIGMAALDRICH, 2021)

Tabela 21. Resumo dos resultados da avaliação dos fosfatos TF no sistema-modelo.

Concentração do inibidor (PPM, mg/kg)	Tempo de inibição
0	37,33
100	42
500	147
1000	324
1500	768
2000	987

Fonte: Autor.

Atualmente, esses produtos químicos inorgânicos estão envolvidos como nutrientes no processo de eutrofização, contaminando importantes reservas hídricas, podendo levar ao desenvolvimento massivo de espécies biológicas e à morte de organismos aquáticos, devido à desoxigenação da água. (J.A. CAMARGO *et al.*, 2016)

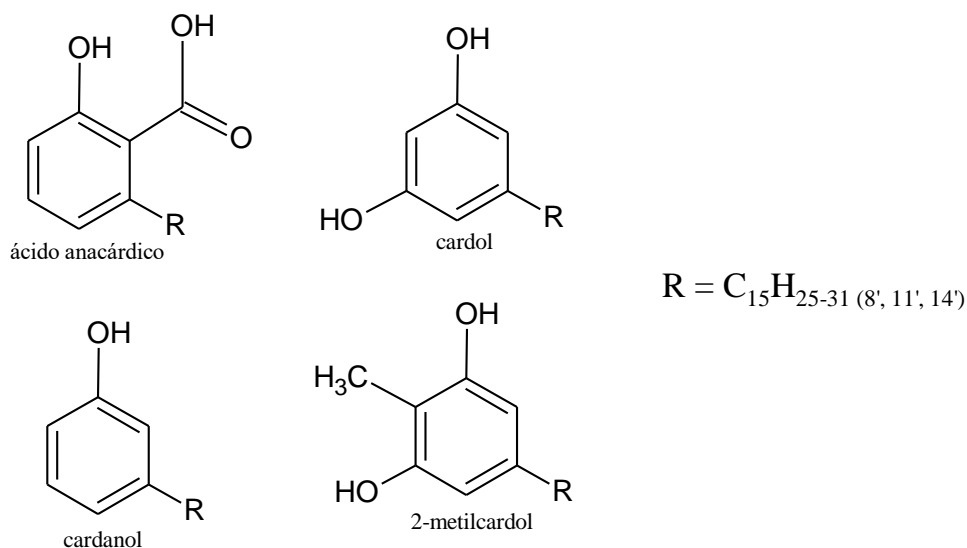
As descargas de produtos químicos que modificam os ciclos biológicos são rigorosamente controladas pela legislação. Portanto, é de extrema importância encontrar soluções alternativas, ou seja, inibidores de escala verde. (CHAUSSEMIER *et al.*, 2014)

O líquido da casca da castanha do caju (LCC natural) é um líquido escuro quase preto, cáustico e inflamável que é extraído do fruto do cajueiro, popularmente conhecido como castanha de caju, na Figura 41 pode se observar os principais constituintes do LCC natural. Sua principal aplicação é na produção de derivados poliméricos e resinas, tintas anticorrosivas, materiais à prova d'água, retardantes de chama, no revestimento de superfícies, em materiais de atrito e na modificação de borrachas. (MAZZETTO & LOMONACO, 2009)

Atualmente o LCC natural não tem sido utilizado como produto inibidor de incrustação pela indústria dos hidrocarbonetos mas por ser produto facilmente extraído de uma planta possui um alto potencial para ser utilizado e suas propriedades investigadas como um futuro inibidor verde.

Na Tabela 22 pode se observar o resumo dos resultados da avaliação do LCC natural, Esses resultados demonstram o grande potencial que o LCC natural possui como produto inibidor de incrustação, porém ainda carece de mais estudos e pesquisas, em seus resultados pode-se observar que em concentrações de 1500 e 2000 ppm ou LCC atrasou o tempo de inibição, este mesmo resultado foi não refletido para as menores concentrações, isso pode ser devido ao fato de que, como o LCC natural é um óleo com pouca solubilidade na salmoura e quando é utilizado em baixas concentrações, suas propriedades inibitórias não são eficientes.

Figura 41. Principais constituintes do LCC natural



Fonte: Adaptado de (MAZZETTO & LOMONACO, 2009)

Tabela 22. Resumo dos resultados da avaliação do LCC natural no sistema-modelo.

Concentração do inibidor (PPM, mg/kg)	Tempo de inibição
0	37,33
100	66
500	24
1000	18
1500	270
2000	996

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

Os estudos realizados mostraram as diferentes ações de três inibidores de incrustação (DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural) investigados em termos de compatibilidade e de desempenho para evitar a incrustação salina em concentrações típicas encontradas em poços de petróleo. Neste trabalho foi possível montar um sistema-modelo utilizando impressão 3D para estudar a deposição de incrustações minerais no interior de tubos e detectar as diferentes eficiências dos inibidores.

Nos experimentos de compatibilidade o DETPMP e o Tritolil fosfato promoveram resultados de turbidez menores que 10 NTU após 24 horas em todas as concentrações investigadas, mostrando uma boa compatibilidade com as salmouras estudadas. Já para o LCC natural foi observado uma baixa compatibilidade com as salmouras, obtendo resultados de turbidez maiores que 10 NTU após 24 horas para concentrações de 500 até 2000 ppm, fato ocasionado pela baixa solubilidade do LCC na salmoura.

Pela técnica de microscopia óptica observou-se que o uso de DETPMP, Tritolil fosfato e LCC natural geram uma diminuição no tamanho dos cristais, atuando na redução e modificação do tamanho e crescimento dos cristais. O Tritolil fosfato foi o inibidor que apresentou uma faixa menor de tamanho das partículas incrustantes.

Com bases nos resultados obtidos na avaliação dos inibidores no sistema-modelo, pode-se concluir que o Tritolil fosfato e o DETPMP retardaram o tempo de incrustação, sendo o Tritolil fosfato o inibidor com melhor eficiência. Para o LCC natural também foi observado variação no tempo de incrustação, entretanto devido sua baixa solubilidade na salmoura os resultados foram inferiores aos inibidores sintéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-AAL, N., & SAWADA, K. (2003). Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO₃ by. **J. Cryst. Growth**, 256.
- AFFONSO, F., & SARAMAGO, C. (2017). estudo sobre corrosão e incrustação inorgânica na indústria de petróleo. **Escola de engenharia**: Universidad federal fluminense.
- AMJAD, Z. (1995). Mineral scale formation and inhibition. **New York**: Plenum Press.
- ARAI, A., & DUARTE, L. (2010). Estudo da formação de incrustações carbonáticas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.: **Monografia** (Projeto final) - Engenharia de Petróleo.
- ATMP. (s.d.). Acesso em 17 de December de 2017, disponível em Wikipedia - **The Free Encyclopedia**: <https://en.wikipedia.org/wiki/ATMP>
- AVILA, J. (2017). Inyección de agua de baja salinidad: un nuevo método EOR por estudiar en Colombia. **Bucaramanga**: UIS.
- B. BAZIN, N. K. (2005). Some Insights Into the Tube Blocking Test Method To Evaluate the Efficiency of Mineral. **SPE International**, 12.
- BARBA, D., & MARTINEZ, P. (2009). Estudio y diseño de un sistema cerrado de reinyección de agua de formación para la Estación Central del Campo Sacha. **Facultad de geología y ingeniería de petroleos**: Escuela politecnico nacional.
- BARIUM SULFATE SCALE. (s.d.). Acesso em 17 de December de 2017, disponível em **FQE Chemicals**: <https://fqchemicals.com/contaminants/barium-sulfate-scale/>
- BARROS, W. Q. (2012). Estudo do impacto da incrustação inorgânica na permeabilidade de meios porosos carbonáticos. [Projeto de Graduação]. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), **Centro Universitário Norte do Espírito Santo** (CEUNES), São Mateus,.
- BARTOLOMEU, L. S. (2017). Modelo de Rede de Capilares do Escoamento de Soluções Poliméricas em Meios Porosos. **Pontifícia Universidade Católica**, Rio de Janeiro.
- BEDRIKOVETSKY, P., SILVA, R., DAHER, J., GOMES, J., & VERA, C. (2009). Well-data-based prediction of productivity decline due to sulphate scaling. Brazil: **Journal of Petroleum Science and Engineering**.
- BINMERDHAH, A. (2012). Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**.
- Blunt, M. J., & King, M. (1992). Simulation and theory of two-phase flow in porous media. **A Physical Review**, 46(12).
- CARPINTERO, C. (2019). Phosphonate-Based Inhibitor Reduces Scaling Potential of Seawater. **J Pet Technol**.
- CHEN, T., NEVILLE, A., & YUAN, M. (2004). Efecto de la combinación de los inhibidores DETPMP y PPCA sobre la formación de incrustaciones de CaCO₃. **SPE**.

CONNELL, D. (1983). Prediction and Treatment of Scale in North Sea Fields. **University, Edinburgh**, Scotland.

COSMO, R. D. (2013). Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço. **Universidade Federal do Espírito Santo**, São Mateus.

COSMOS, R. (2013). Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço. **Programa de post-graduação em engenharia**: Centro universitário Norte do Espiritu Santo.

CRABTREE, M. (1999). La lucha contra las incrustaciones - Remoción y prevención. **Oilfield Review**, 20.

CRISTOBAL, S. (2009). Estudio del tamaño de partícula en la precipitación de sales con implicaciones en la formación de scales. **Universidad Rey Juan Carlos**.

CROWE, C., MCCONNELL, S. B., HINKEL, J. J., & CHAPMAN, K. (JANUARY DE 1994). Scale Inhibition in Wellbores. **Society of Petroleum Engineers**, doi:10.2118/27996-MS.

DAHER, J. (2003). Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica. **Teses e Dissertações**: UENF/ENGENHARIA DE RESERVATÓRIO E DE EXPLORAÇÃO.

DAHER, S. (2013). Tempos de indução para deposição de carbonato de cálcio: A influência dos inibidores de incrustação. **Petrobras**.

DOLOMITE. (2017). Data Sheet for Porous Media Chip . **Dolomite Microfluidics**.

DUCCINI, Y. (1997). Corrosion 97 – High performance oilfield – **Conference: Corrosion 97**. 52. New Orleans, LA (United States).

FATT, I. (1956). The network model of porous media. *Petroleum Transactions*, 207, 144-181.

Gas Reservoir. (2010). Acesso em 17 de December de 2017, **disponível em Encyclopaedia Britannica**: <https://www.britannica.com/science/gas-reservoir>.

GENEVA, O. (1990). Tricresyl Phosphate Environmental Health Criteria A110. **International Programme On Chemical Safety**.

GOMES, R., & COSTA, R. (2009). Garantia de Escoamento: Incrustações Inorgânicas. Salvador: **Universidade petrobras**.

GUIMARAES, Z. e. (2007). Case histories of barium scale removal in offshore wells, Brazil, using a new engineering combination of coiled-tubing tools. **Paper SPE 017063: Petrobras**, Macaé.

<https://www.olympus-lifescience.com/>. (s.d.). <https://www.olympus-lifescience.com/>. Acesso em 20 de fevereiro de 2022, **disponível em** <https://www.olympus-lifescience.com/>

HUAN. (2010). Evaluation of Scale Inhibitors Suitable For Deepwater Fields. *SPE international*.

J.A. CAMARGO, A. A. (2016). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: **a global assessment**, *Environ*. ELSEVIER.

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

JORDAN, M. M. (2016). Impact of Reservoir Temperature on Scale Inhibitor Retention- The Challenge of Ultra-Low Temperature Sandstone Reservoirs. **SPE international**.

KELLAND, M. A. (2011). Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50(9), 5852-5861.

KLIPPEL, R. (2015). Síntese e caracterização de poli (ácido láctico-co-ácido glutâmico) para uso como inibidor de incrustações inorgânicas. Porto alegre: **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Departamento de química orgânica.

LANGELIER, W. F. (1936). The analytical control of anti-corrosion water treatment. **Journal American Water Works Association**.

LARSON, T. E., & BUSWELL, A. M. (1943). Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. **Journal The American Water Works Association, Illinois**, v. 34, n. 11, p.1665-1679.

LEGNER, C. (2013). Nanofiltração. **Revista e portal meio filtrante**.

LEON, C., BUENDIA, H., & CARRILLO, L. (2016). Evaluación y selección de un inhibidor multiscale para prevenir la formación de incrustaciones inorgánicas en un campo petrolero colombiano. **Revista Fuentes**, el reventón energético.

LIN, Y., & SINGER, P. (2009). Effect of Mg²⁺ on the kinetics of calcite crystal growth. **Journal of Crystal Growth**.

LIU, X., LI, J., ZHU, Q., FENG, J., LI, J., & SUN, J. (2009). The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield. **Journal of Petroleum Science and Engineering**.

LOPEZ, J., & MURILLO, J. (2002). Dimensionamiento de un Sistema de Tratamiento de Agua de Formación Previo a su Disposición para un Campo en el Oriente Ecuatoriano. **Trabajo de grado**: Escuela Superior Politécnica del Litoral.

M.J. TODD, C. S. (2010). Development of the Next Generation of Phosphorus Tagged Polymeric Scale Inhibitors. **SPE international**, 20.

MAHMOUD, M. (2014). Evaluating the Damage Caused by Calcium Sulfate Scale Precipitation During Low- and High-Salinity-Water Injection. **University of Petroleum and Minerals**.

MARIE CHAUSSEMIER A, E. P. (2014). State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. **A review article. desalination**.

MARTINOD, A. e. (2020). Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors. **Chemical Engineering Science**.

MAZZETTO, & LOMONACO. (2009). Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Departamento de Química Orgânica e Inorgânica**, Universidade Federal do Ceará.

MERDHAH, A. B. (2007). The Study of Scale Formation in Oil Reservoir During Water Injection at High-Barium and High-Salinity Formation Water. **Universiti Teknologi Malaysia**.

MERDHAH, A. B., & YASSIN, A. A. (2009). Solubility of common oil field scales of injection water and high-barium concentration and high-salinity formation water. **Universiti Teknologi Malaysia: Jurnal Teknologi**.

MOGHADASI, J. E. (2003). Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection. Society of Petroleum Engineers: **Trabalho apresentado na International Symposium on Oilfield Scale**, Aberdeen, Reino Unido.

MOGHADASI, J. E. (2004). Formation Damage Due to Scale Formation in Porous Media Resulting From Water Injection. Society of Petroleum Engineers, [s. l.], n. 86524, p. 18-20, 2004. **Trabalho apresentado na SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**, Lafayette, Louisiana, EUA. DOI.

MORIZOT, A., & NEVILLE. A. (2000). A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃. **Chem. Eng. Sci**.

JINES, J. (2010). Uso del Tubo de Diálisis en el Diseño de Tratamiento Antiescala en el Pozo SA 110 del Campo Sacha en Distrito Amazónico Ecuatoriano. **Trabajo final para la obtención del título: Ingeniero en Petróleo**. ESPOL. FICT, Guayaquil.

NEVES, B. (2011). Incrustação, suas características, consequências, métodos de prevenção e correção. **Monografia (Projeto final)** - Engenharia de Produção, Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora.

ODDO, J. E., SMITH, J. P., & TOMSON, M. B. (JANUARY DE 1991). Analysis of and Solutions to the CaCO₃ and CaSO₄ Scaling Problems Encountered in Wells Offshore Indonesia. **Society of Petroleum Engineers**, doi:10.2118/22782-MS.

ODDO, J., & TOMSON, M. (1989). A Discussion of Calcium Carbonate Scaling Problems and Solutions With Respect to Produced Brines. San Antonio, Texas.: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**.

OLIVEIRA, A. (2017). Avaliação de métodos de seleção de anti-incrustantes fosfonatados para reservatórios de petróleo. **Departamento de engenharia química**.: Universidade federal do Ceará.

PERTIERRA, M. (2010). Determinación del tamaño de partículas de CaCO₃ y CaSO₄ en presencia de inhibidores de formación de incrustaciones. **Universidad Rey Juan Carlos**.

PETROBRAS. (2013). Relatório Tecnologia 2011. Fonte: **Relatório Tecnologia 2011**: <http://www.petrobras.com.br>.

PHARMCHEM, N. I. (s.d.). wakschem. Acesso em 14 de 06 de 2022, **disponível em wakschem**: www.wakschem.com

REBESCHINI, J. (2010). Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em Poços de Petróleo. **Campinas: Universidade Estadual de Campinas.**

REIS, M. I. (2020). Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo. **Revista Virtual Química.**

REIS, M. I., DA SILVA, F. C., ROMEIRO, G. A., ROCHA, A. A., & FERREIRA, V. F. (2011). Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo. **Revista virtual de química.**

RIBEIRO, L. (2013). Estudo da formação de incrustações Sulfato de Bário. **Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Espírito Santo.**

ROBUSTILLO, A. (2009). Estudio de la solubilidad de carbonatos y sulfatos con implicaciones en la formación de “scales”. **Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico.** Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.

ROSA, K. (2007). Estudos de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação. **Dissertação (Mestrado em Química Orgânica)** – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ROSENBERG, Y., REZNIK, I., ZMORA-NAHUM, S., & GANOR, J. (2012). The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant. Desalination. **Department of Geological and Environmental Sciences, Ben-Gurion University of the Negev, P.O.B. 653, Beer Sheva 84105, Israel.**

SANTANA, C., & MANZELA, A. (2016). Incrustações Inorgânicas em Campos do Pré-Sal. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana.**

SANTOS, H., CASTRO, B., & MARTNS, L. (2017). A Physical Model for Scale Growth during the Dynamic Tube Blocking Test. **Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference Brasil.**

SCALE CONTROL. (S.D.). Acesso em 17 de December de 2017, disponível em Aquatek Pro: <http://www.aquatekpro.com/index.php/quality-water-benefits/scale-control>

SIGMAALDRICH. (2021). **www.Sigmaaldrich.com.**

SORBIE, K., & MACKAY, E. (2000). Mixing of injected connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling. **Journal of petroleum science and engineering.**

Stamatakis, E. (2006). An integrated radiotracer approach for the laboratory evaluation of. **Chem. Eng. Sci.**

TANTAYAKOM V, F. H. (2005). Kinetic study of scale inhibitor precipitation in squeeze treatment. **Crystal Growth Design.**

TOMSON, M. B., FU, G., WATSON, M. A., & KAN, A. T. (JANEIRO DE 2002). Mechanisms Of Mineral Scale Inhibition. Tomson, M. B.; Fu, G.; Watson, M. A.; Kan, A. T., doi:10.2118/74656-MS.

TOMSON, M. B., KAN, A. T., FU, G., & AL-THUBAITI, M. (JANEIRO DE 2004). A Molecular Theory Of Mineral Scale Inhibition. **NACE International**.

VAZQUEZ, J. (2008). El mundo actual del petróleo. Acesso em 05 de febrero de 2022, **disponível em** file:///C:/Users/JULI/Downloads/Dialnet-ElMundoActualDelPetroleo-2671642.pdf

VELOSO, C. B. (2017). Avaliação dos Mecanismos de Adsorção e Precipitação de Inibidores de Incrustação em Rocha Arenítica Por Meio de Ensaios Estáticos e Dinâmicos. **Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza.