



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PETRÓLEO - PPGCEP**

TESE DE DOUTORADO

**MAPEAMENTO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO AVALIANDO OS
RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ÁGUA PRODUZIDA**

Tarcila Maria Pinheiro Frota

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Natal / RN, Janeiro de 2015.

Tarcila Maria Pinheiro Frota

**MAPEAMENTO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO AVALIANDO OS
RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ÁGUA PRODUZIDA**

Natal / RN, Janeiro 2015.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Frota, Tarcila Maria Pinheiro.

Mapeamento do potencial de incrustação avaliando os resultados das análises da água produzida / Tarcila Maria Pinheiro Frota. - 2015.

66 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Natal, RN, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

1. Água produzida - poços - Tese. 2. Potencial de incrustação/corrosão - Tese. 3. Deposição inorgânica - Tese. 4. Mapeamento - Tese. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.112(043.2)

Elaborado por Fernanda de Medeiros Ferreira Aquino - CRB-15/301

Tarcila Maria Pinheiro Frota

“Mapeamento do potencial de incrustação avaliando os resultados das análises da água produzida”

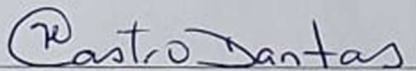
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 30 de Janeiro de 2015.



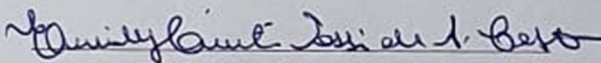
Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Orientador – UFRN



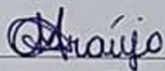
Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Membro Externo - UFRN



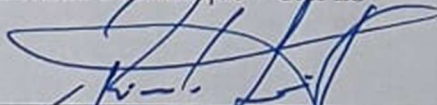
Dra. Emily Cintia Tossi de Araujo Costa

Membro Externo – UFRN



Dra. Danyelle Medeiros de Araujo

Externo à Instituição – CAPES



Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite

Externo à Instituição - UFERSA

FROTA, Tarcila Maria Pinheiro - **Mapeamento do potencial de incrustação avaliando os resultados das análises da água produzida**. Tese Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

RESUMO

Um dos maiores problemas enfrentados na indústria do petróleo são os processos de corrosão e de incrustação, que vem também sendo cada vez mais desafiador para os estudos de pesquisas nesta área. A incrustação representa prejuízos pela queda de produtividade e o tempo despendido em intervenções e em muitos casos, os processos corrosivos são desencadeados pela incrustação. Os tipos de incrustações mais comuns em campos de petróleo são os causados por precipitações de carbonato de cálcio e os sulfatos de cálcio, estrôncio e bário. Estas precipitações podem ocorrer nos poros da rocha-reservatório, na coluna de produção e nos equipamentos, provocando obstruções e a conseqüente perda da produção. A previsão da incrustação somente representará a realidade se todos os fenômenos forem fielmente descritos. Neste trabalho, buscou-se reunir, em um único banco de dados, informações relativas à caracterização de águas produzidas de poços produtores de petróleo, que levassem a informações acerca de seu potencial incrustante ou corrosivo, através do cálculo do Índice de Saturação (I.S.) e Produto de Solubilidade (Kps), bem como a sua localização para fins de monitoramento e escolha do tratamento adequado. Esta caracterização foi feita predominantemente a partir de resultados obtidos pelas técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-OES (para determinação dos cátions), cromatografia de íons - IC (para determinação dos ânions), titulação potenciométrica (para determinação da alcalinidade a carbonato, bicarbonato) e do pH. Alguns resultados da caracterização de resíduos realizados pelas técnicas de difratometria de Raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EFRX) e foram confrontados para confirmação das conclusões obtidas a partir do cálculo do Índice de Saturação. Através de resultados obtidos, pôde-se correlacionar a composição e propriedades das águas produzidas e assim prever o potencial corrosivo ou incrustante dos poços estudados.

Palavras-chaves: água produzida, potencial de incrustação/corrosão, deposição inorgânica, mapeamento.

FROTA, Tarcila Maria Pinheiro - Mapeamento do potencial de incrustação avaliando os resultados das análises da água produzida. Tese Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

ABSTRACT

One of the biggest problems that the petroleum industry faces are the processes of corrosion and incrustation and it is a growing challenge for the researchers in the area. Incrustation represents growing costs due to the reduced productivity and the time lapsed for interventions and in most cases corrosion is due to this incrustation. The most common types of incrustation in petroleum field are caused by precipitation of calcium carbonates and calcium sulfates, strontium and barium. These precipitations may occur in the reservoir pores, in the production column and in the equipment, leading to obstructions and consequently a downfall in production. The incrustation forecast will only represent reality when all of the phenomena are described faithfully. For this research, in one specific database, information relating to the characterization of the produced water from the oil wells was united, to analyze the information regarding the incrustation and corrosion potential, through the calculation of Saturation Index (S.I.) and Solubility of the product (Kps), as well as the location for monitoring purposes and the choice of adequate treatment. This characterization, was done predominately through the results achieved through the techniques of ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), for the determination of cations, IC (Ion Chromatography), for the determination of anions, potentiometric titration, for the determination of carbonate, bi-carbonate alkalinity and pH results. Some results of the characterization of the residues through the technique of DRX (X-Ray difratometry) and EFRX (X-Ray spectrometry), were cross-referenced for the confirmation of the gathered results through the calculation of the Saturation Index. The gathered results that were cross-referenced through the composition and properties of produced water are able to predict the corrosive potential or the incrusting potential of the studied wells.

Key-Words: Produced water, incrustation/corrosion potential, inorganic deposition, mapping.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Djalma Ribeiro da Silva pelo incentivo, dedicação e orientação para elaboração deste trabalho. Os seus ensinamentos serão de grande valia na minha vida.

A Professora Tereza Neuma de Castro Dantas, pela gentil disponibilidade e pelos esclarecimentos e aconselhamentos que facilitaram o desenvolvimento do trabalho.

A Emily Cintia Tossi pelas contribuições durante as verificações deste trabalho, pelas horas de paciência e pela amizade.

A Francinaldo pela ajuda, colaboração da programação e na estatística.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo A todos os Professores dos cursos do PPGCEP pela experiência transmitida.

Agradeço à minha família pela força e incentivo, os quais foram a base para conseguir realizar os meus objetivos.

Aos amigos do coração e companheiros de trabalho, Breno, Eduardo Philipp, Eugênio, Fernando, Izabel, Jardel Dantas, Morgana, Larissa Hilário, Rina Lourena, Raoni Batista, Shirley Feitosa, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, pela dedicação e pela amizade.

As minhas amigas Aécia Seleida, Mariela e Emily por todos os momentos de cooperação, apoio e paciência, que sempre me ajudaram a ter forças para seguir em frente.

Em especial, Wagner Alan Pinheiro Borges, por todo amor, compreensão durante os finais de semana e as noites em que a minha dedicação foi exclusiva a este trabalho e também pelas palavras de consolo ditas na hora certa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu chegasse até aqui e aos que me incentivaram a buscar sempre algo a mais.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	4
2.1. Produção do Petróleo.....	4
2.1.1. Fatores que afetam a perda de produção	5
2.2. Água Produzida	6
2.2.1 Composição da água produzida.....	7
2.2.2 Impactos causados pelas águas produzidas	8
2.3. Incrustação.....	9
2.3.1. Principais incrustações	14
2.3.1.1. Carbonato de cálcio	14
2.3.1.2. Sulfato de Bário	16
2.3.1.3. Sulfato de Cálcio	17
2.3.1.4. Sulfato de Estrôncio.....	17
2.4. Avaliação do Potencial de Incrustação.....	18
2.4.1 – Índice de saturação	18
2.4.2 – Produto de solubilidade	21
2.5. Caracterização de águas produzidas	22
2.5.1. Caracterização da água	22
2.5.1.1. Análise por Cromatografia de Íons (IC).....	23
2.5.1.2. Análise por Espectroscopia por Emissão Óptica por Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP-OES).....	24
2.5.2. Caracterização dos resíduos.....	26
2.5.2.1. Análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EFRX)	26
2.5.2.2 Análise por Difractometria de Raios-X - DRX	28
2.6 - Estado da arte	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Etapas do trabalho	33
3.2. Área de Estudo	33
3.3. Técnica de análises	35
3.3.1. Análises dos fluidos.....	35
3.3.1.1 Análise por ICP-OES	35
3.3.1.2. Análise por Cromatografia Iônica (IC).....	36

3.3.2. Análise dos resíduos	38
3.3.2.1 Extração Soxhlet.....	38
3.3.2.2 Análise por EFRX	39
3.3.2.3. Análise por DRX	40
3.4. Calculo do Fator Kps.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. Análise química da Água Produzida	43
4.2. Avaliação do potencial de incrustação	45
4.3. Caracterização dos resíduos.....	56
4.3.1 EFRX e DRX.....	56
5. CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Histórico e projeção do mercado mundial de energia por tipo de combustível.	4
FIGURA 2.2 – Mecanismo da formação da incrustação.	10
FIGURA 2.3 – Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.	12
FIGURA 2.4 – Cinética da incrustação do carbonato de cálcio.	16
FIGURA 2.5 – Diagrama representativo dos componentes de um sistema de Cromatografia Iônica.	24
FIGURA 2.6 – Processo introdução e ionização dos analitos na tocha de plasma.	25
FIGURA 2.7 – Esquema representativo dos componentes principais de um ICP-OES.	25
FIGURA 2.8 – Representação esquemática do EFRX por dispersão por comprimento de onda e por energia.	27
FIGURA 2.9 – Difração de Raios-X	28
FIGURA 3.1 – Área de Estudo.	34
FIGURA 3.2 – Equipamento ICP-OES, iCAP 6300 duo.	35
FIGURA 3.3 – Cromatográfico de Íons, Dionex.	37
FIGURA 3.4 – Extratômetro soxhlet da avanti.	39
FIGURA 3.5 – Equipamento EFRX – 1800 sequencial da Shimadzu.	40
FIGURA 3.6 – Equipamento DRX, LabX6000 da Shimadzu.	40
FIGURA 4.1 – Comportamento das amostras do Campo A coletada no período de 2011 a 2013.	46
FIGURA 4.2 – Comportamento das amostras do Campo B coletada no período de 2010 a 2012.	47
FIGURA 4.3 – Comportamento das amostras do Campo A coletada no período de 2010 a 2013.	47
FIGURA 4.4 – Concentração dos cátions Ba, Ca e Sr das amostras coletadas no Campo A.	53
FIGURA 4.5 – Concentração dos ânions SO ₄ e HCO ₃ das amostras coletadas no Campo A.	53
FIGURA 4.6 – Valores do F _{kps} das amostras do Campo A.	54
FIGURA 4.7 – Valores do F _{kps} das amostras do Campo B.	55
FIGURA 4.8 – Valores do F _{kps} das amostras do Campo C.	55

FIGURA 4.9 - Resultado do DRX da amostra do resíduo precipitado do Campo A.

FIGURA 4.10 - Resultado do DRX da amostra do resíduo precipitado do Campo B.

FIGURA 4.11 - Resultado do DRX da amostra do resíduo precipitado do Campo C.

FIGURA 4.12 - Mapa destacando os campos A, B e C destacados.

FIGURA 4.13 – Mapeamento da fase Carbonato de Cálcio (CaCO_3) encontrada nas amostras determinado pela técnica DRX

FIGURA 4.14 – Mapeamento da fase Barita (BaSO_4) encontrada nas amostras determinado pela técnica DRX

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Principais variáveis que afetam a solubilidade dos depósitos de sais inorgânicos mais comuns nos campos petrolíferos.	11
TABELA 2.2 – Classificação do índice de saturação (I.S.) proposto por Langelier.....	19
TABELA 3.1 – Período de coleta para as amostras de água produzida de cada poço produtor.	34
TABELA 3.2 – Parâmetros instrumentais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	36
TABELA 3.3 – Condições cromatográficas.	37
TABELA 3.4 – Produto de solubilidade em água a 25°C.	41
TABELA 4.1 - Composição química das amostras coletadas no campo A em diferentes períodos.	43
TABELA 4.2 – Composição química das amostras coletadas no campo B em diferentes períodos.	44
TABELA 4.3 – Análise físico-química da água de formação e água do Mar do Campo C.	45
TABELA 4.4 – Avaliação do potencial de precipitação dos Carbonatos do Campo A.	49
TABELA 4.5 – Avaliação do Potencial de precipitação dos Sulfatos do Campo A.	50
TABELA 4.6 – Avaliação do Potencial de precipitação do Campo B.	50
TABELA 4.7 – Avaliação do Potencial de precipitação do Campo B.	51
TABELA 4.8 – Avaliação do Potencial de precipitação do Campo C.	51
TABELA 4.9 – Avaliação do Potencial de precipitação do Campo C.	52
TABELA 4.10 – Resultados do EFRX nas amostras coletadas nos Campos.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Breakthrough – Chegada da água no poço produtor durante a injeção de água.

DRX - Difractometria de Raios-X.

EEFRX - Fluorescência de Raios-X .

Gravel Packing - Revestimento com areia em tela, em uma formação de areia solta e fina que tende a desmoronar.

HPHT - High Pressure/High Temperature (Altas Pressões e Temperatura).

I.S. - Índice de Saturação.

IC - *Ion Chromatography* (Cromatografia Iônica).

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometers (Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma de Acoplamento Indutivo).

K_{ps} - Constante do Produto de Solubilidade.

Offshore - Produção em mar aberto.

Riser - Elemento tubular que interliga a cabeça do poço petrolífero a embarcação flutuante na superfície do mar.

Scale - Incrustação.

Squeeze - Técnica de prevenção da formação de incrustações na capa de gás.

λ = Comprimento de onda dos Raios-X difratados (em nm).

θ = Ângulo entre a direção do feixe de Raios-X incidente e superfície do cristal, ou ângulo de incidência.

Capítulo 1

Introdução Geral

1 INTRODUÇÃO GERAL

No Brasil, as maiores e mais importantes descobertas de reservas de petróleo, nos últimos anos, têm ocorrido na área *offshore*, e em águas cada vez mais profundas. As condições adversas encontradas no ambiente marinho sempre representaram grandes desafios nas atividades de exploração e produção, cujas condições tornam-se ainda mais severas em se tratando de campos situados em grandes profundidades.

O estado do Rio Grande do Norte, no qual a produção é predominante *onshore*, vem apresentando uma queda nessa produção, uma vez que muitos desses poços já estão sendo explorados há algum tempo e deste modo já atingiram seu ápice de produção primária (Produção de petróleo, 2000 a 2009, ANP, 2009). Apesar disso, de acordo com o boletim da produção de petróleo e gás natural, edição de abril de 2012, o Rio Grande do Norte voltou a liderar a produção de petróleo em terra. No nordeste do Brasil, o estado ocupa a segunda posição quando somadas as produções de petróleo e gás natural.

Tanto na produção de petróleo *onshore* como *offshore* existe a geração de água produzida, que representa a maior corrente de resíduo (na forma de efluente) na produção do óleo cru. Nos estágios iniciais de produção, os campos de petróleo produzem pequenos volumes de água, mas, geralmente, esse volume aumenta em função da maturidade do poço, podendo atingir percentuais da ordem de 80% a 90% das vazões brutas do volume total de óleo extraído, estágio no qual o campo já atingiu, ou está próximo de atingir a sua capacidade máxima de produção (BABADAGLI, 2007; MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008).

Esse efluente apresenta características peculiares e, dependendo da formação geológica, sua composição físico-química pode variar muito em termos de parâmetros como a salinidade, percentagem de sólidos, quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos, incluindo minerais, pH, oxigênio dissolvido e condutividade (MURRAY-GULDE et al., 2003). Segundo Seewald (2003), os constituintes iônicos da água produzida são oriundos, principalmente, das interações entre fluidos, rochas/reservatório, compostos químicos provenientes da água ou vapor injetados e de produtos utilizados nas intervenções em poços, tais como: coagulantes, floculantes e inibidores de incrustação, entre outros.

Assim, é importante caracterizar essas águas, pois as altas concentrações de sais dissolvidos, o seu potencial corrosivo e/ou incrustante dos meios onde se encontra é elevado, e ainda o seu descarte irregular pode ocasionar impactos ao meio ambiente. Portanto, conhecer a composição da água produzida é muito útil para avaliar os impactos que poderão causar.

Conhecendo os resultados das análises químicas e físico-químicas das águas produzidas, bem como, das análises hidroquímicas será possível caracterizá-las e propor métodos de tratamento mais eficazes e menos onerosos de descarte e /ou reaproveitamento (COSTA; FROTA; SILVA, 2009, GALVÃO, 2014).

Esse crescente desafio tem levado as empresas de petróleo a promoverem atividades de pesquisa e desenvolvimento, contando com a participação não apenas de pesquisadores ligados à indústria petrolífera, mas também daqueles que desenvolvem pesquisas nas universidades e centros de pesquisa. Tais iniciativas têm sido fundamentais no alcance de importantes desafios tecnológicos existentes nas atividades ligadas à produção e ao transporte de petróleo, contribuindo com a indústria do petróleo na descoberta de novas tecnologias para prevenir, minimizar e remediar a precipitação dos produtos incrustantes e corrosivos.

O presente trabalho surgiu da necessidade de avaliar os tipos de incrustações em diferentes regiões da Bacia Potiguar, visando obter informações reais, que possam contribuir para melhoria na produção e manutenção dos poços, e diminuição dos custos ocasionados pela precipitação dos sais sobre tubulações e dutos.

Baseado nesse contexto, este trabalho tem como objetivo realizar o mapeamento das incrustações na Bacia Potiguar com base nos teores de Cálcio, Estrôncio, Ferro, Bário e sulfatos determinados em águas produzidas de diferentes localizações. Para alcançar esse objetivo, amostras de águas produzidas, serão coletadas em diferentes poços produtores. Serão determinadas as concentrações de Ca^{2+} , Fe, Ba^{2+} , Sr^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} e, através dos resultados dos cátions e ânions nos diferentes poços, comparados com os produtos de solubilidade da literatura (ATKINS; JONES, 2006) visando identificar as concentrações nas quais sem tratamento haverá ou não precipitação. De posse dos resultados será feito o mapeamento das incrustações em campos da Bacia Potiguar, constituindo um banco de dados para mostrar a localização dos pontos monitorados, bem como as concentrações encontradas em cada ponto ao longo do tempo.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

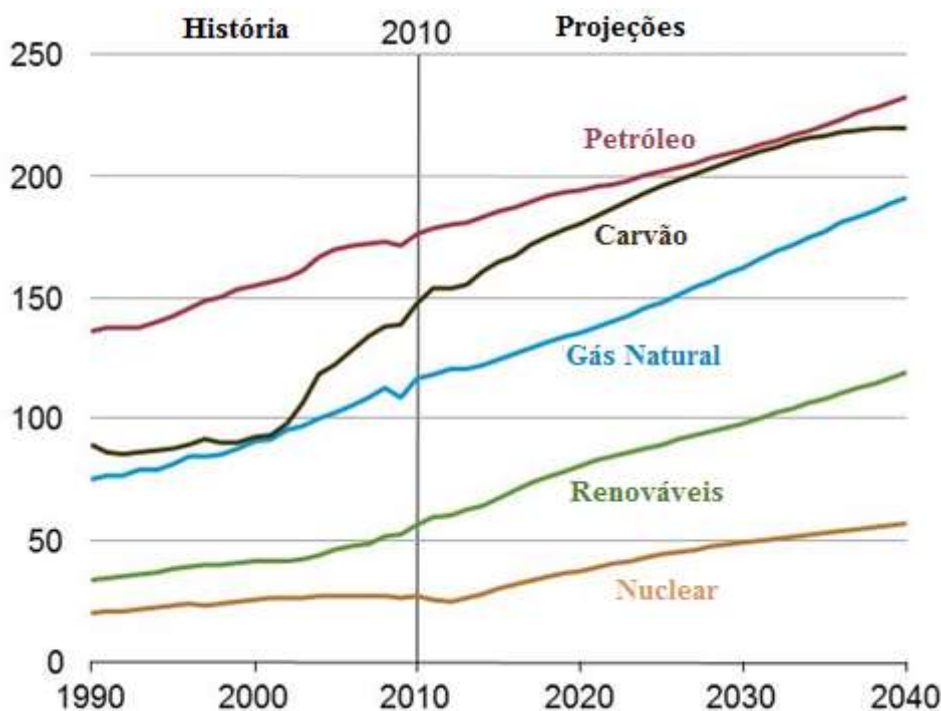
2. ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo aborda os principais conceitos necessários a uma melhor compreensão do estudo da incrustação em poços produtores de petróleo e gás.

2.1. Produção do Petróleo

O petróleo, principal fonte de energia utilizada como combustível e no setor industrial é, e continuará sendo, responsável por mais de 80% do consumo mundial segundo as projeções da IEO (*International Energy Outlook*) até 2040 (SIEMINSKI, 2013). A Figura 2.1 apresenta a previsão do consumo mundial das fontes de combustíveis, e mostra ainda, que o petróleo continuará a desempenhar papel de destaque em longo prazo.

FIGURA 2.1 – Histórico e projeção do mercado mundial de energia por tipo de combustível.



Fonte: Adaptado (SIEMINSKI, 2013)

A exploração do petróleo tornou-se estratégica para muitos países, devido à necessidade de suprir a crescente demanda por esta matéria prima.

No início da produção, o reservatório possui uma energia natural devido às condições naturais de alta pressão dos reservatórios. Durante a produção do petróleo a pressão do reservatório tende a diminuir, e chegará o instante em que o gás dissolvido começará a ser liberado, ou seja, passará a existir um equilíbrio óleo e gás livre. Esta pressão limite, quando inicia a liberação do gás, é chamada pressão de saturação; A partir daí quanto menor a pressão, maior a quantidade de gás livre no reservatório. Quanto mais rápido ocorrer a queda da pressão do reservatório, mais rápido ocorrerá a liberação do gás dissolvido no óleo comprometendo a sua drenagem, com conseqüente prejuízo econômico (PESSOA, 2009).

Inicialmente a água produzida é constituída apenas pela água da formação, as espécies dissolvidas nos fluidos estão em equilíbrio com os demais fluidos do reservatório. Para manter as condições de pressão na rocha reservatório e continuar produzindo em poços chamados de maduros, normalmente é efetuada uma operação de injeção de água (produzida ou não), para incremento da recuperação de petróleo nos reservatório, como processo de recuperação secundária do poço. Mas, como essa água contém muitas impurezas, metais pesados, sólidos suspensos, entre outros, pode causar problemas na produção do petróleo como o tamponamento (fechamento) dos poros da rocha, incrustações e corrosão em tubulações e equipamentos utilizados na produção, separação e especificação do óleo (GARCIAL, 2010).

2.1.1. Fatores que afetam a perda de produção

Os principais problemas e inconvenientes que a água produzida de petróleo pode provocar na etapa de produção e transporte são os seguintes: corrosão, depósitos inorgânicos e orgânicos, hidratos e formação de emulsão. Apesar de todos estes serem problemas operacionais distintos, podem ocorrer simultaneamente ao longo do mesmo processo (COLLINS; JORDAN, 2003).

Dentre os problemas presentes na produção de petróleo destacam-se a incrustação em tubulações de aço, bombas, válvulas e outros equipamentos e instalações, resultando em vários problemas técnicos e econômicos, como o aumento do custo de manutenção para desobstrução (MARQUES et al., 2001).

De acordo com Cosmo (2013), o principal impacto na produção está relacionado ao dano de formação, em que depósitos orgânicos e inorgânicos podem precipitar e obstruir as gargantas dos poros ou os canhoneados, impedindo a passagem do óleo até o poço. Outro

fator, também relatado, está relacionado à garantia de escoamento, pois as incrustações reduzem o diâmetro das tubulações e podem ocasionar a tamponamento por completo de um poço ou linha de produção.

2.2. Água Produzida

O termo “água produzida” é usado para descrever a água gerada de um poço de petróleo, após a sua separação do óleo bruto. Essa água é considerada um subproduto da produção em poços de petróleo, sendo em média o volume de 5 vezes o do óleo produzido (FAKHURU’L-RAZI et al., 2009).

Dependendo de fatores como localização geográfica, método de extração, produtos químicos de tratamento e o tempo de contato com o petróleo na formação, a composição físico-química da água produzida pode variar em termos de características tais como a salinidade, concentração de sólidos, quantidade de compostos orgânicos e constituintes inorgânicos, incluindo minerais, pH, oxigênio dissolvido e condutividade (FAKHURU’L-RAZI et al., 2009).

Estas águas residuais provenientes de campos petrolíferos, que são produzidas em vários estágios de petróleo bruto de produção, recuperação e transporte, representam um grande problema ambiental e de processamento para a indústria petrolífera. A água produzida é a principal fonte de água oleosa, porque muitos campos petrolíferos estão na sua fase média ou final de desenvolvimento e o óleo produzido contém um volume muito grande de água. À medida que a pressão do reservatório diminui, ocorre o aumento de produção de água. Quando a quantidade de água produzida torna-se excessiva, apenas gotas de óleo são produzidas, reduzindo o tempo de vida da maioria dos poços. (COSULTCHI et al., 2012).

Como um processo de recuperação para aumentar a quantidade de óleo extraído, a água também pode ser reinjetada na formação, com o propósito de melhorar o deslocamento do óleo no reservatório. A natureza, as propriedades químicas e volume de água produzida têm um impacto direto sobre o fator de recuperação de óleo e levam à necessidade de se compreender o comportamento da água associada ao petróleo. Para um controle bem sucedido das águas em campos petrolíferos, é importante identificar o aquífero, isto é, a origem da água produzida e as instruções de caminho de fluxo (COSULTCHI et al., 2012).

A injeção de água é classificada como um método secundário de recuperação, e estima-se que possibilite uma recuperação adicional de 15 a 20% do óleo presente no reservatório. Dependendo da localização do campo produtor, e da disponibilidade de água, diversos tipos de água têm sido utilizados com esse propósito: água de aquíferos, de rios, do mar, e água produzida. Em campos *offshore* a injeção de água do mar é favorecida devido a grande disponibilidade. Isso, entretanto, não inviabiliza a reinjeção de água produzida, estratégia essa adotada em alguns campos produtores. Já em campos terrestres, normalmente, torna-se vantajoso reinjetar a água produzida, apesar das dificuldades técnicas encontradas no tratamento da mesma para adequá-la à reinjeção. Os custos econômicos associados à captação e tratamento de grandes volumes de água doce para injeção, as restrições ambientais crescentes para o descarte da água produzida, bem como a disponibilidade de espaço e instalações para o seu adequado tratamento antes da reinjeção, tem tornado a reinjeção de água produzida uma alternativa bastante interessante em campos terrestres (COSULTCHI et al., 2012).

2.2.1 Composição da água produzida

As propriedades físico-químicas e biológicas da água produzida em campos de petróleo depende de dois fatores: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório. Estes dois fatores ditam o tipo e a concentração de espécies inorgânicas na água de formação (lodo, sais, materiais radioativos naturais e metais), bem como o tipo e a especificação dos hidrocarbonetos co-existentes (óleos leves ou pesados, e gases ácidos). Além disso, resíduos de produtos químicos de produção, tais como biocidas, inibidores de corrosão e emulsão, tornam as propriedades da água produzida ainda mais complexas (GABARDO, 2007).

Segundo Mondal e Wickramasinghe (2008), os sólidos totais dissolvidos (TDS) na água produzida podem apresentar um percentual estimado de 170000 mg L⁻¹. Fazendo um comparativo, o TDS recomendado para a água potável é inferior a 500 mg L⁻¹, e de 1000 a 2000 mg L⁻¹ para outros usos benéficos como lagoas de captação ou de irrigação, enquanto que a água do mar tem uma média de 35000 mg L⁻¹.

Os compostos inorgânicos dissolvidos na água produzida incluem uma ampla variedade de cátions como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, ânions, como Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ e materiais radioativos como isótopos de rádio como ²²⁶Ra e ²²⁸Ra. No entanto,

a presença desses elementos na composição da água produzida é qualitativamente semelhante àquela existente no petróleo e /ou gás produzido (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

2.2.2 Impactos causados pelas águas produzidas

A preocupação dos órgãos ambientais com os impactos da atividade petrolífera no meio ambiente vem crescendo cada vez mais. Devido a vários elementos que compõe a água produzida, ela é potencialmente perigosa ao meio ambiente. A combinação de vários elementos, como as quantidades e as características do local onde o efluente for descartado deve ser levada em conta para avaliar um possível impacto ambiental. Poderá ocorrer poluição em rios, mar, lagos, contaminação de aquíferos e do solo, causando danos à flora e à fauna. Os principais fatores de riscos atribuídos à água produzida são: alta salinidade, sólidos suspensos, presença de metais tóxicos, presença de compostos orgânicos solúveis e insolúveis, presença de produtos químicos e possível radioatividade (SILVA, 2000).

A preocupação com a água produzida não se limita às questões ambientais, mas também à sua capacidade de provocar uma série de problemas nas operações de produção, transporte e refino do petróleo, tais como a incrustação e a corrosão.

Dentre os problemas mais frequentes na indústria petrolífera estão relacionados às partículas em suspensão, espumas, sujeiras de equipamentos, sais e gases dissolvidos. Esses contaminantes podem gerar substâncias de caráter corrosivo, tais como ácido sulfúrico e gás sulfídrico, além do crescimento microbiano (bactérias, algas e fungos), constituintes sólidos provenientes de rochas (silte, argilas), óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro oriundos de processos corrosivos e carbonato de cálcio, sulfatos de bário, cálcio e estrôncio de incrustações (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

A alta salinidade associada à água produzida pode causar problemas de incrustação nas tubulações. Elas são geradas a partir da precipitação dos sais, que em sua maioria são insolúveis ou pouco solúveis, como por exemplo: carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos. As incrustações tendem a se depositar nas paredes das tubulações, acumulando-se, e podendo causar problemas como perda de pressão, diminuição do escoamento da produção e aumento no consumo de energia (ANDRADE et al., 2009).

Sendo assim, a caracterização adequada destas águas, bem como o seu monitoramento em locais específicos pode ser uma excelente ferramenta para tentar prevenir problemas como os relacionados anteriormente, os quais se constituem em problemas operacionais para a indústria de

petróleo. Pois, eles causam prejuízos devido à queda de produtividade e ao longo do tempo muitos gastos em operações de limpeza dos equipamentos, desobstrução de tubulações, poços, dentre outros.

2.3. Incrustação

Muitos conceitos são encontrados na literatura para definir incrustação, assim neste trabalho escolheu-se a definição de Marques et al., (2001) no qual diz que “incrustação é todo mineral aderido nas paredes das tubulações e originado da deposição de sais inorgânicos, tais como o carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de bário (BaSO_4), cálcio (CaSO_4) e estrôncio (SrSO_4)”.

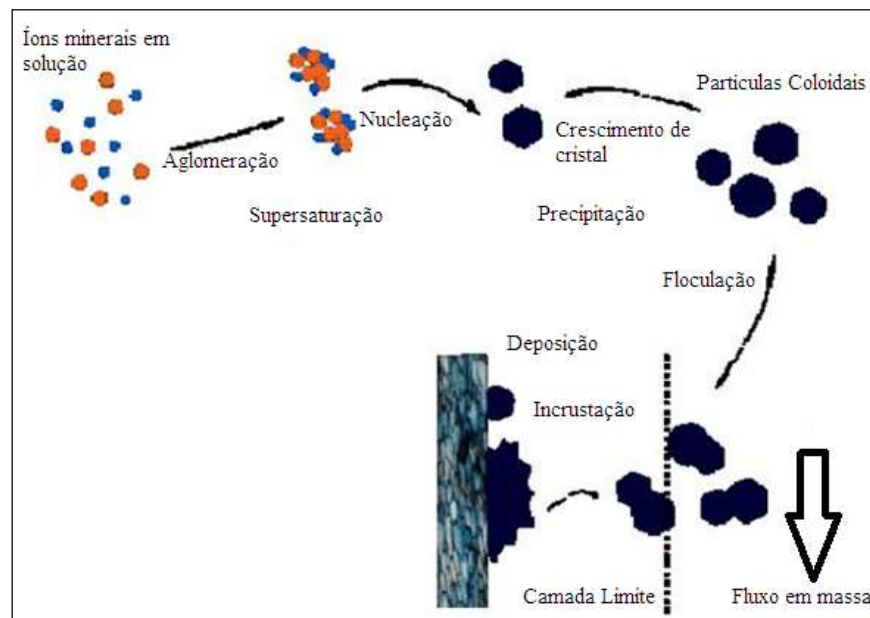
Dependendo da composição do líquido e da natureza da incrustação, a deposição pode ser encontrada nas superfícies e nas subsuperfícies, em diferentes níveis, desde leve às mais severas, como o desgaste dos equipamentos, a corrosão e a restrição de fluxo, sendo estes os problemas mais graves e importantes que atingem o sistema de produção e, como consequência tem-se a interrupção da produção por falhas em equipamentos e o aumento do custo de manutenção (ATKINSON; MECIK, 1997; CAVAZZANA et al., 2012; COLLINS; JORDAN, 2003; SOUSA; CORREIA; COLMENARES, 2010; UMAR; SAAID, 2013).

Vários trabalhos relatam que em muitos poços de petróleo a restrição ao fluxo é causada pela incrustação na matriz de formação do petróleo, devido à operação de recuperação. Outras razões que levam à incrustação são a supersaturação, a nucleação e o tempo de contato, sendo a supersaturação uma das mais importantes razões para formação de incrustação (CRABTREE et al., 1999; GARCIA; THOMSEN; STENBY, 2006; MARQUES et al., 2001; MCLIN et al., 2006; UMAR; SAAID, 2014).

Segundo Crabtree et al., (1999), a cristalização e a formação da incrustação estão intimamente associada à concentração de sais dissolvidos na solução. A primeira fase ocorre em fluidos supersaturados desenvolvendo aglomerados de átomos instáveis, um processo chamado nucleação homogênea. Os grupos de átomos formam pequenos cristais de forma imperfeita, com uma estrutura de superfície sólida, onde o crescimento acontece. Esses pares formam agregados que por sua vez são adsorvidos nas superfícies dos equipamentos, aglomerando-se e dando origem aos depósitos (Figura 2.2). É necessário que haja um tempo

de contato entre a solução e os núcleos formados para que ocorra o processo de crescimento do cristal e uma incrustação possa se formar.

FIGURA 2.2 – Mecanismo da formação da incrustação.



Fonte: adaptado (UMAR; SAAID, 2014).

Uma incrustação pode se desenvolver quando duas águas incompatíveis são misturadas e atingem a supersaturação. Um exemplo típico de águas incompatíveis é a água do mar com a água produzida; enquanto a primeira tem altas concentrações de sulfatos (SO_4^{2-}) a segunda tem alta concentração de Ba^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} (ATKINSON; MECIK, 1997; MACKAY; SORBIE, 2000; MERDHAH, 2012), como também, pode ser gerada com o um único tipo de água, alterando as condições de pressão e temperatura.

Assim, dois tipos de incrustação podem ser diferenciadas quanto ao mecanismo de formação. A mais comum é a combinação de diferentes elementos, que podem ocorrer quando uma solução torna-se saturada, principalmente devido à mudanças de temperatura, as alterações do pH ou se duas substâncias químicas diferentes são reunidas. Do ponto de vista termodinâmico, existe uma região estável, uma região instável e uma região de transição, denominada de metaestável. Kodel et al., (2012) ressalta ainda, que a instabilidade termodinâmica pode favorecer o crescimento de diferentes cristais ao mesmo tempo.

Como o mecanismo de formação e a deposição de incrustação é complexo, é difícil estabelecer uma causa principal (MACKAY, 2005; MERDHAH; YASSIN, 2012; COSMO, 2013). Muitos autores resumem as principais causas da formação das incrustações e suas

consequências ao longo do processo de produção de petróleo como sendo as variações termodinâmicas, pressão, temperatura, concentração e pH. Durante o processo de produção as variações de temperatura, assim como o decréscimo da pressão, contribuem para o processo que promove a formação de incrustações.

Na Tabela 2.1 apresenta-se uma comparação entre as principais incrustações da indústria do petróleo com as variáveis que afetam a solubilidade.

TABELA 2.1 – Principais variáveis que afetam a solubilidade dos depósitos de sais inorgânicos mais comuns nos campos petrolíferos.

Tipo de Incrustação	Fórmula química	Variáveis primárias
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Pressão parcial de CO ₂ , temperaturas, TDS, pH
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	Temperatura, quantidade de sais dissolvidos, pressão
Sulfato de bário	BaSO ₄	Temperatura, pressão
Sulfato de estrôncio	SrSO ₄	Temperatura, pressão, quantidade de sais dissolvidos
Carbonato de ferro	FeCO ₃	
Sulfeto de ferro	FeS	Corrosão, gases dissolvidos e pH
Hidróxido de ferro	Fe(OH) ₂	

Fonte: MOGHADASI e JAMIALAHAMADI, 2003

Segundo Merdhan e Yassin (2012) a solubilidade é definida por:

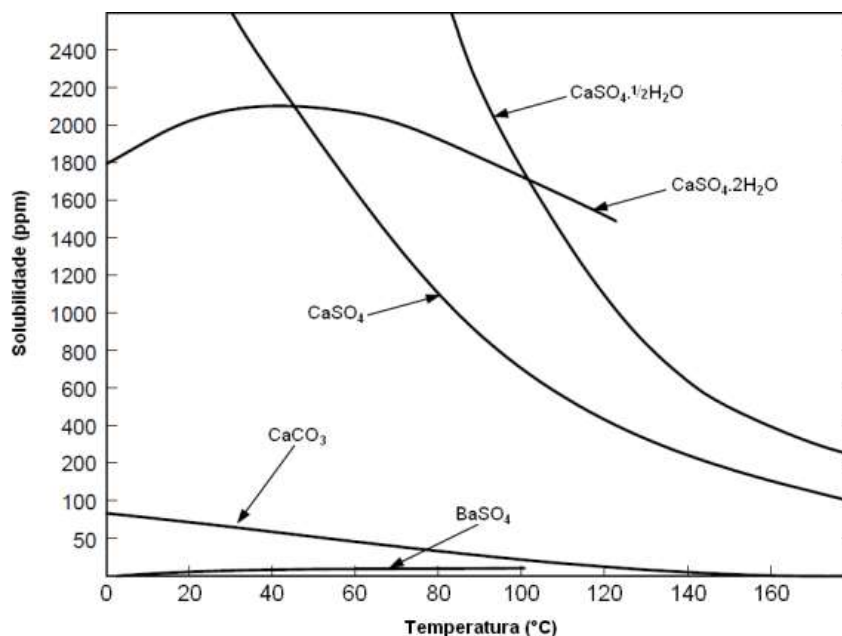
A quantidade limitante de soluto que pode se dissolver num solvente sob um dado conjunto de condições físicas. Quando uma quantidade suficientemente grande do soluto é mantida em contato com uma quantidade limitada de solvente, a dissolução ocorre de forma contínua até que a solução atinja um estado em que o processo inverso torna-se igualmente importante. Este processo inverso é o retorno de espécies dissolvidas (átomos, íons ou moléculas) para o estado não dissolvido, um processo chamado de precipitação.

Ainda segundo os autores, a dissolução e a precipitação ocorrem continuamente e no mesmo ritmo, a quantidade de soluto dissolvido presente em uma determinada quantidade de solvente permanece constante com o tempo. O processo é um equilíbrio dinâmico e a solução neste estado de equilíbrio é conhecida como uma solução saturada. A concentração da solução saturada é referida como a solubilidade do soluto em um dado solvente. Assim, a solubilidade de um soluto é definida como a concentração máxima que pode existir em solução, sob um

dados conjunto de condições de temperatura, pressão e concentração de outras espécies presentes na solução.

Coto et al., (2012) citam que de uma forma geral a temperatura é um fator que influencia na solubilidade de alguns sais, ou seja, que facilita ou aumenta a tendência de incrustação. Cosmo (2013) destaca que quanto maior a temperatura mais íons estarão dissolvidos, ou seja, com a diminuição da temperatura a solubilidade diminui para a maioria dos sais. Ainda segundo Coto et al., (2012) os reservatórios não sofrem grandes variações de temperatura e a salmoura assume temperaturas de 50° à 150°C (alguns casos ultrapassa 200°C) e que na superfície a temperatura normalmente é em torno de 25°C. Variações expressivas podem ser esperadas quando os fluidos do reservatório percorrem do poço até a superfície. A Figura 2.3 apresenta a solubilidade de alguns sais incrustantes em função da temperatura. No caso do carbonato de cálcio, a solubilidade reduz com o aumento da temperatura. Para o sulfato de bário, a diminuição da solubilidade se dá pela redução da temperatura, pressão e salinidade e pelo aumento na concentração dos íons bário e sulfato. Já para o sulfato de estrôncio, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

FIGURA 2.3 – Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.



Fonte: Adaptado (MERDHAH; YASSIN, 2012b)

A pressão também impõe seus efeitos na solubilidade dos minerais. A pressão influencia a temperatura, neste caso, a cristalização dos sais inorgânicos pode ser ainda mais acentuada. As pressões às quais os fluidos estão submetidos no reservatório são em torno de

290 a 7.252 psi (COSMO, 2013; COTO et al., 2012). Durante a produção, quando a água percorre do poço produtor até a superfície ocorre queda de pressão e variações de temperatura. As sucessivas quedas de pressão levam a liberação de Dióxido de Carbono (CO_2) com um aumento do pH da água produzida, o que facilita a precipitação do Carbonato de Cálcio, CaCO_3 , (MACKAY; GRAHAM, 2003).

O pH é um parâmetro extremamente importante, pois influencia tanto na formação de incrustações quanto na corrosão. Quando se reduz o pH da água através do aumento das pressões parciais de CO_2 e/ou H_2S , por exemplo, há tendência à dissolução das incrustações à base de carbonato, porém há aumento da sua corrosividade.

O aumento da velocidade de fluxo, em alguns casos, diminui a precipitação dos sais inorgânicos, pois o fluido retira ou arrasta as partículas sólidas depositadas pela ação do atrito junto às paredes (BOMBARDELLI et al., 2005). Se a incrustação for considerada como resultado de uma reação química, então o aumento da temperatura acelera este efeito visto que normalmente implica num aumento da velocidade de reação (WATKINSON e WILSON, 1997). Nos locais onde o fluido tenha um sobreaquecimento pode resultar em um craqueamento em maior grau pelo excesso de temperatura produzindo como subprodutos substâncias que aderem fortemente à superfície do recipiente (BOMBARDELLI, 2005).

Há uma grande variedade de locais onde as incrustações podem ocorrer durante o processo de produção de hidrocarbonetos. Elas podem ser encontradas na rocha reservatório, nos canhoneados (aberturas, localizadas no revestimento, que estabelecem a comunicação entre o poço e o reservatório), na coluna de produção, no *gravel packing* (equipamento utilizado para conter a produção de areia) e em alguns equipamentos de superfície (caldeiras, compressores, condensadores, tubulações, etc). O fluxo em tubulações define-se como o movimento de gás livre, mistura de fluidos ou uma combinação de algum modelo de fluxo em tubulações, sob diferentes condições de operação ao longo da sua trajetória. O gás proveniente do meio poroso passa à etapa de transporte por tubulação com movimento vertical ou direcional até a superfície, onde muda para um deslocamento horizontal ou inclinado até o separador (JORDAN, 2006; MACKAY, 2005; UMAR; SAAID, 2013).

2.3.1. Principais incrustações

De acordo com Maques et al., (2001) a incrustação pode ter duas origens, orgânica ou inorgânica. Dentre os depósitos orgânicos destacam-se as parafinas, os asfaltenos, os hidratos e os naftenatos. Na categoria dos inorgânicos encontram-se os carbonatos, sulfatos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e silicatos. Cabe destacar que as incrustações podem ocorrer na forma pura, mas também é bastante comum a deposição de dois ou mais tipos distintos, inclusive com a mistura de depósitos orgânicos e inorgânicos.

Parafinas e asfaltenos são precipitados a partir de petróleo bruto. De forma diferente ocorre a deposição de sais dissolvidos na água de formação ou na água utilizada na injeção, que são produzidas juntamente com o gás e o petróleo (COSMO, 2013).

Os principais sais que podem precipitar durante a produção são: sulfato de bário - $BaSO_4$ (Barita), sulfato de estrôncio - $SrSO_4$ (Celestita), sulfato de cálcio (Gipsita) e carbonato de cálcio, $CaCO_3$, (calcita) (ATKINSON; MECIK, 1997).

As incrustações a base de ferro ocorrem sob forma Fe^{2+} ou Fe^{3+} , presentes na água de formação ou oriundo da agressividade do fluido. A química é muito mais complexa que a dos outros compostos que normalmente ocorrem nas formações petrolíferas, principalmente pela existência de dois estados de oxidação do ferro, que formam compostos de diferentes solubilidades com os mesmos ânions (ARAI, 2010). As incrustações mais comuns são o carbonato ferroso – $FeCO_3$ (Siderita) e hidróxido férrico – $FeOH_2$.

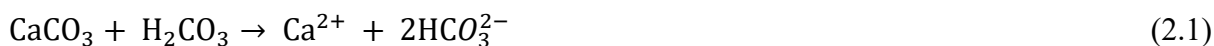
Outras incrustações pouco comuns que vêm despertando interesse dos pesquisadores são os sulfetos de zinco, de chumbo e de níquel, na maioria das vezes, associados aos carbonatos (BIGGS; ALLISON; FORD, 1992; JORDAN et al., 2000; ORSKI et al., 2007). Este trabalho enfatizará a incrustação de carbonato de cálcio e dos sulfatos, tais como o sulfato de bário, sulfato de estrôncio e sulfato de cálcio.

2.3.1.1. Carbonato de cálcio

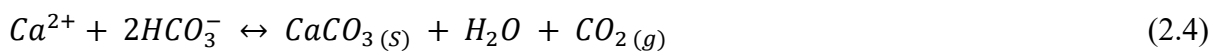
Segundo Mackay e Graham (2003), os reservatórios de petróleo são constituídos de rochas (arenito, calcário ou dolomita) que podem ser cimentados por carbonato de cálcio. O ácido carbônico é formado pela ação das bactérias sobre as fontes de matéria orgânica

presentes no reservatório que por sua vez dissolve o carbonato de cálcio das rochas para formar o bicarbonato de cálcio solúvel.

A Equação (2.1) demonstra a formação do bicarbonato de cálcio solúvel a partir da reação do carbonato de cálcio das rochas e com o ácido carbônico.



O dióxido de carbono (CO_2) está presente nos reservatórios e encontra-se em equilíbrio nas fases óleo, gás e água. Durante o processo de produção, ocorre a depressurização da coluna que perturba esse equilíbrio e o dióxido de carbono (CO_2) dissolvido na água é deslocado para as fases do óleo e do gás, as Equações (2.2), (2.3) e (2.4) apresentam a reação de precipitação da calcita (CaCO_3). A solubilidade do CO_2 e do CaCO_3 é fortemente dependente da pressão e da temperatura.

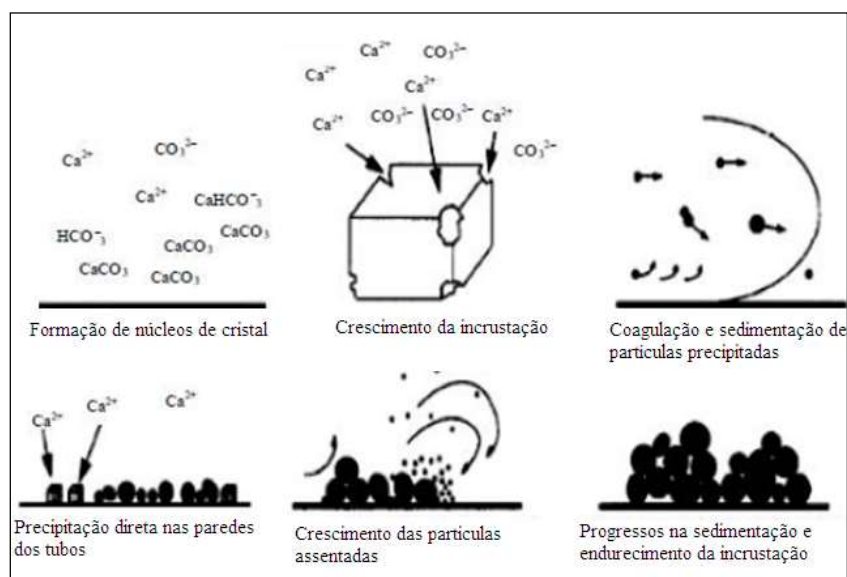


Partindo de uma situação de equilíbrio, a saturação da calcita aumenta já no interior do poço, atingindo o máximo nas tubulações de superfície, onde estão sendo formadas as incrustações. As atividades dos componentes decrescem indicando o sentido de reação para espécies contendo cálcio e bicarbonato em estado não dissociado.

O processo de formação das incrustações inicia-se com a colisão dos íons cálcio e carbonato formando pares. Esses pares formam agregados que por sua vez crescem formando núcleos particulados de carbonato de cálcio. Para a formação das incrustações, os particulados são adsorvidos nas superfícies dos equipamentos, aglomerando-se e dando origem aos depósitos (Figura 2.4).

A nucleação, que é uma das etapas do processo de formação da incrustação, é fortemente dependente da supersaturação do sistema e da temperatura.

FIGURA 2.4 – Cinética da incrustação do carbonato de cálcio.



Fonte: Adaptado (UMAR; SAAID, 2014).

O crescimento dos cristais é outra etapa importante na formação das incrustações de carbonato de cálcio. Nesta etapa, os cristais apresentam regiões com características específicas e permitem o acoplamento de outros particulados, proporcionando o crescimento do cristal. A ocupação destas regiões por outros "contaminantes", especialmente desenvolvidos para este fim, reduz a taxa de formação das incrustações. Este é um aspecto fundamental para a formulação dos anti-incrustantes.

2.3.1.2. Sulfato de Bário

Geralmente as incrustações de sulfato de bário ocorrem na produção do óleo e/ou gás quando há contato entre duas águas com características físico-químicas incompatíveis, principalmente, da água de injeção com a água de formação. Essa prática é bastante utilizada na indústria do petróleo. A água injetada, normalmente água do mar, muitas vezes rica em íon sulfato que, em contato com a água de formação rica em íons de bário e estrôncio, formam precipitados de baixa solubilidade (MERDHAH; YASSIN, 2008).

A precipitação dos sulfatos é expressa pela Equação (2.5).



As variáveis que afetam a solubilidade dos sulfatos são os efeitos dos sais dissolvidos, da temperatura e pressão. A solubilidade dos sulfatos aumenta com a elevação da concentração dos sais dissolvidos. O efeito da solubilidade com a temperatura foi observado na Figura 2.3, onde mostra que o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do sulfato de bário. A solubilidade do sulfato de bário aumenta com a elevação da pressão que resulta na redução do tamanho dos cristais (MERDHAH; YASSIN, 2012a). No entanto, a precipitação é afetada mais fortemente pela temperatura.

2.3.1.3. Sulfato de Cálcio

A precipitação do sulfato de cálcio ocorre em poços de petróleo sob duas formas, gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (CaSO_4). A primeira ocorre em temperaturas inferiores a 38°C enquanto que a segunda ocorre em temperatura superior a 38°C . A solubilidade do sulfato de cálcio também é afetada pela temperatura, pelo teor de sais e pela pressão. A Equação 2.6 representa a reação de formação da anidrita.



2.3.1.4. Sulfato de Estrôncio

As incrustações formadas por sulfato de estrôncio são incomuns, embora vários trabalhos apresentam casos de co-precipitação juntamente com o sulfato de bário. A Equação 2.7 representa a formação do sulfato de estrôncio.



2.4. Avaliação do Potencial de Incrustação

2.4.1 – Índice de saturação

Para mensurar o potencial de incrustação no reservatório e identificar se o mesmo apresenta viabilidade econômica é realizado o cálculo do índice de saturação (I.S.) do sistema aquoso do reservatório em relação aos seus componentes químicos. Neste estudo as condições de temperatura e pressão devem ser mantidas constantes. O valor máximo de I.S. indica aos engenheiros se há viabilidade técnica para aquele reservatório realizando apenas uma injeção de anti-incrustante ou se a viabilidade somente será aprovada com a instalação de uma unidade de remoção de sulfeto (BEZERRA, 2003).

Diversos modelos para calcular o Índice de Saturação (I.S.) a partir das características do sistema aquoso ou das condições operacionais de um processo foram desenvolvidos. De acordo com Cosmo (2013), o trabalho de Langelier (1936), apesar de ter sido criado para a previsão de incrustação nos sistemas de distribuição de águas municipais, foi um dos pioneiros e sua classificação ainda é utilizada como base para os mais modernos e atuais índices (CAVAZZANA et al., 2012; COSMO, 2013; MERDHAH; YASSIN, 2012a; SOUSA; CORREIA; COLMENARES, 2010). Para avaliar a tendência de precipitação ou dissolução de carbonato de cálcio é utilizado o Índice de Saturação (I.S.), também conhecido como Índice de Langelier (LSI) expresso pela Equação 2.8

$$I.S. = pH - pH_S \quad (2.8)$$

O cálculo é obtido pela diferença entre o pH medido na água e o pH_S , que é calculado pela Equação 2.9:

$$pH_S = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (2.9)$$

onde:

$$A = \frac{\log[STD] - 1}{10}$$

$$B = -13,12 \times \log(T + 273) + 34,55$$

$$C = \log[Ca^{2+} \text{ em } CaCO_3] - 0,4$$

$$D = \log[\text{alcalinidade na forma de } CaCO_3]$$

STD = Total de sólidos dissolvidos (mg/L);

[Ca²⁺] = Concentração de Cálcio;

T = Temperatura em °C.

De acordo com o valor do I.S. pode-se prever a precipitação de sais, como segue:

- se I.S. > 0, a solução é supersaturada e poderá ocorrer precipitação;
- se I.S. = 0, a solução é saturada, ou seja, está em equilíbrio e, neste caso, não ocorrerá precipitação;
- se I.S. < 0, a solução é sub-saturada e poderá ocorrer dissolução.

O I.S. é afetado pelas variações de temperatura, pressão, pH e composição da água que ocorrem ao longo do processo de produção.

O índice máximo de saturação na mistura das águas corresponde ao ponto onde as precipitações deverão ocorrer com maior gravidade no reservatório. É a condição mais crítica para a precipitação, mas que nem sempre corresponde à maior massa que poderá precipitar.

TABELA 2.2 – Classificação do índice de saturação (I.S.) proposto por Langelier.

I.S.	Tendência para depositar
3,0	Extremamente 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 (COSMO (2013) apud LANGELIER, 1936)

Shutemov, (2013), cita outros métodos disponíveis na indústria do Petróleo, que variam do mais simples até os mais avançados, tais como:

- O métodos de Stiff e Davis para prever a formação da incrustação de carbonato de cálcio;
- Skillman McDonald Stiff prever a formação da gipsita, barita e celestina;
- O modelo de Oddo-Tomsom é o método mais complexo, e permite prever a formação de diversas incrustações no campo de petróleo.

Na utilização do modelo termodinâmico para a previsão do potencial de incrustação, o I.S. e a massa a precipitar devem ser obtidos em função de diferentes razões de mistura entre a água da formação e a água do mar injetada. Ou seja, devem ser calculados ao longo de toda a vida produtiva do reservatório em estudo.

A obtenção destes parâmetros não é uma condição suficiente para se obter uma boa previsão do potencial de incrustação. Comparações devem ser feitas com parâmetros de reservatórios de comportamentos conhecidos, nas mesmas condições de pressão e temperatura, para que se possa efetuar ajustes nas previsões.

Esta razão de mistura muda com o tempo devido a uma proporção cada vez maior de água injetada. Sendo assim, o potencial de incrustação também muda, podendo haver pontos em que será mais provável a formação da incrustação (JORDAN *et al.*, 2001).

Para um ambiente petrolífero, a presença de sais dissolvidos na fase aquosa é sempre esperada, com concentrações (TDS) que podem variar de 10.000 a 400.000 mg/L. Desta forma, a força iônica também pode variar bastante e, conseqüentemente, a solubilidade dos minerais (COSMO, 2013).

A previsão do potencial de incrustação deve ser feita para todo o período de produção do reservatório de petróleo. De preferência, esta previsão deve ser feita na fase inicial do projeto do campo, pois é nesta fase que os investimentos são feitos. É preferível que os possíveis problemas de incrustações sejam avaliados na fase de investimentos preventivamente, ao invés de uma maneira corretiva, em que sejam deixados para ser

tratados depois que ocorra o “breakthrough” - chegada da água no poço produtor, durante injeção de água, (ATKINSON; MECIK, 1997; COLLINS; JORDAN, 2004; MARQUES et al., 2001).

A escolha de qual modelo será usado dependerá muito do grau de proximidade que o sistema se encontra, do seu equilíbrio termodinâmico e da natureza e complexidade do sistema (LOPES, 2002).

Araque-Martinez e Lake (1999) afirmam que devido às altas velocidades de fluxo nas proximidades dos poços, é razoável assumir uma condição de “não equilíbrio local”, ou seja, uma predominância dos efeitos da cinética química.

Daher (2003) ressalta que, para subsidiar as ações preventivas e corretivas, é necessário caracterizar a água da formação, realizar um monitoramento detalhado da água produzida e ter um histórico fidedigno da evolução da produção da água injetada. Considera-se também fundamental a avaliação do potencial de precipitação dos campos ao longo de sua vida produtiva, bem como a realização de ensaios laboratoriais visando à quantificação dos cátions e ânions para calcular o balanço iônico. Nos estudos, tanto da corrosão quanto da incrustação, é importante caracterizar o resíduo precipitado para determinar qual o tratamento adequado para a completa remoção do mesmo.

A limpeza ácida é uma técnica relativamente simples, sendo um dos métodos de custo mais baixo para aumentar a produtividade do poço e melhorar a recuperação de hidrocarbonetos. Este processo é realizado através da injeção de uma solução ácida dentro da formação - a uma pressão abaixo da pressão de fratura e tem o objetivo de dissolver os depósitos nos poros e canais da rocha produtora e assim, restaurar a permeabilidade ao redor do poço (ARAI, 2010).

2.4.2 – Produto de solubilidade

A Constante de equilíbrio entre um sólido e seus íons dissolvidos é chamada de **Produto de solubilidade, K_{ps}** , do soluto. Por exemplo, a solubilidade do sulfato de bário, $BaSO_4$ é definida pela Equação 2.10.



$$Kps = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] - \text{produto das concentrações de } Ba^{2+} \text{ e } SO_4^{2-}$$

Um produto de solubilidade é usado da mesma maneira que qualquer outra constante de equilíbrio, porém, como interações íon-íon em eletrólitos concentrados podem complicar sua interpretação, o produto de solubilidade é geralmente aplicado apenas a sais pouco solúveis (ATKINS e JONES, 2006).

Atkinson e Mecik (1997) explicam que a ocorrência de incrustação no processo de produção de petróleo pode ser prevista utilizando um modelo termodinâmico. Considera as condições de temperatura, pressão, força iônica, bem como as concentrações dos íons precipitantes. Os modelos utilizados com a finalidade de prever a ocorrência e a intensidade de precipitações de compostos envolvidos consideram que, nas condições termodinâmicas específicas das águas, a massa de um composto insolúvel será equivalente a quantidade que excede o seu produto de solubilidade (Kps).

Sabe-se que os sistemas podem existir em suas formas saturadas, nas quais os produtos de solubilidade são alcançados. Cada produto das reações possui uma solubilidade, a partir da qual se inicia o processo de precipitação. Sendo o sulfato de bário o de mais difícil remoção e o de menor solubilidade (COTO et al., 2012).

2.5. Caracterização de águas produzidas

2.5.1. Caracterização da água

A previsão do potencial de incrustação nos reservatórios de petróleo requer análises completas e precisas dos diversos tipos de águas envolvidas: água do mar injetada, água conata, água do aquífero e água produzida para que se possa caracterizar as suas propriedades físico-químicas.

Rosário e Bezerra (2001), apresentam algumas condições fundamentais que devem ser seguidas a fim de se garantir uma análise confiável tanto da formação quanto da água da produzida:

- evitar problemas de contaminação com os fluidos de perfuração e de completção;
- após a coleta, efetuar imediata análise química dos fluidos, visando caracterizar àquelas espécies sujeitas à variações de concentração quando expostas à atmosfera;
- estabilizar e preservar as espécies que podem variar com o tempo.

Os procedimentos de amostragens e as metodologias de análises utilizadas precisam ser confiáveis e capazes de gerar resultados precisos e fidedignos. Rosário e Bezerra (2001) recomendam que sejam seguidos procedimentos padronizados, utilizando materiais especiais para amostragem e análise e que estas tarefas sejam executadas por pessoas treinadas e capacitadas.

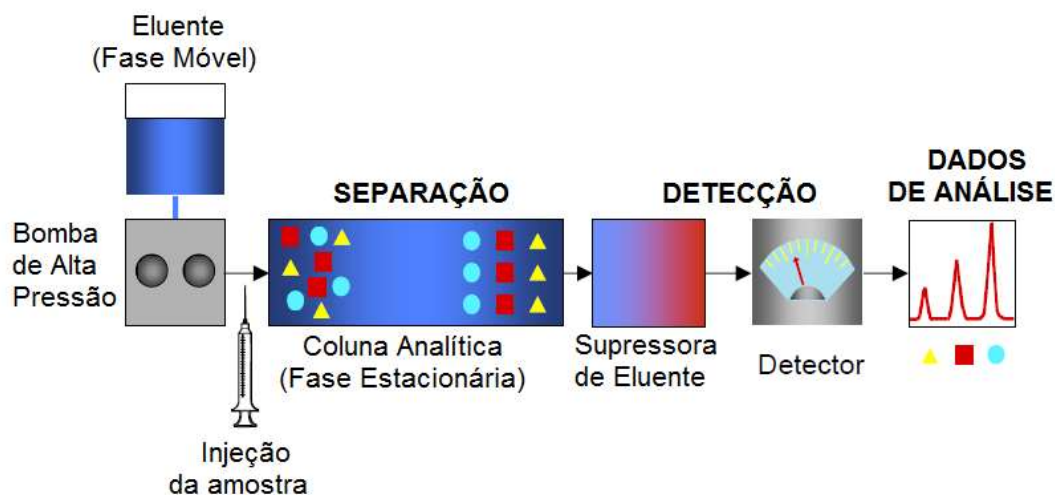
2.5.1.1. Análise por Cromatografia de Íons (IC)

A Cromatografia Iônica (IC) foi originalmente descrita por Small e colaboradores, em 1975, como uma técnica para a caracterização de uma variedade de soluções e seus respectivos ânions e cátions, e ainda, nos dias atuais, continua sendo uma das mais poderosas técnicas instrumentais para a determinação de íons inorgânicos e sais orgânicos em diferentes matrizes (COSTA, 2009).

Cromatografia é um método físico-químico para separar misturas de substâncias. A separação é baseada na distribuição dos componentes entre duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel. A amostra contendo as substâncias é colocada na fase móvel e essas substâncias se moverão com maior ou menor rapidez, dependendo da sua afinidade com as duas fases.

A cromatografia de íons é um método eficaz de separação e determinação de íons, baseada no uso de resinas de troca iônica. O termo cromatografia de íons inclui todas as separações de espécies iônicas dentro da cromatografia com detecção em linha (ALVES, 2006).

O sistema de IC é constituído, essencialmente, por eluente, uma bomba, um injetor (válvula de injeção), uma pré-coluna (coluna de guarda, opcional), uma coluna analítica, uma supressora, um detector e um sistema de processamento de dados, conforme mostrado na Figura 2.5.

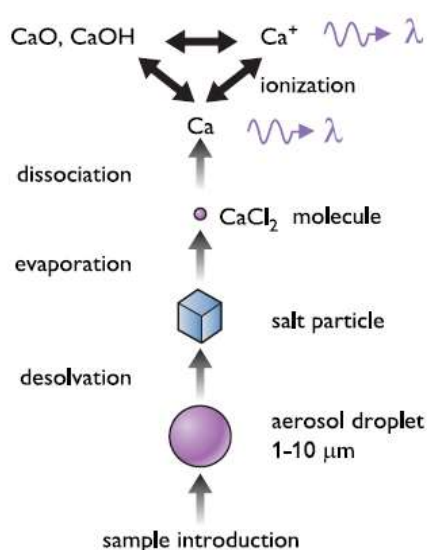
FIGURA 2.5 – Diagrama representativo dos componentes de um sistema de Cromatografia Iônica.

Fonte: Adaptado de *Introduction to Ion Chromatography, Webcast notes* (www.CHROMacademy.com)

Os campos de aplicação da técnica são muito amplos e variados, entre eles destacam-se: meio ambiente, medicina, biologia, indústria farmacêutica, alimentícia. A área de aplicação mais importante da cromatografia de íons, em especial a análise de ânions, é a investigação de rotina dos sistemas aquosos.

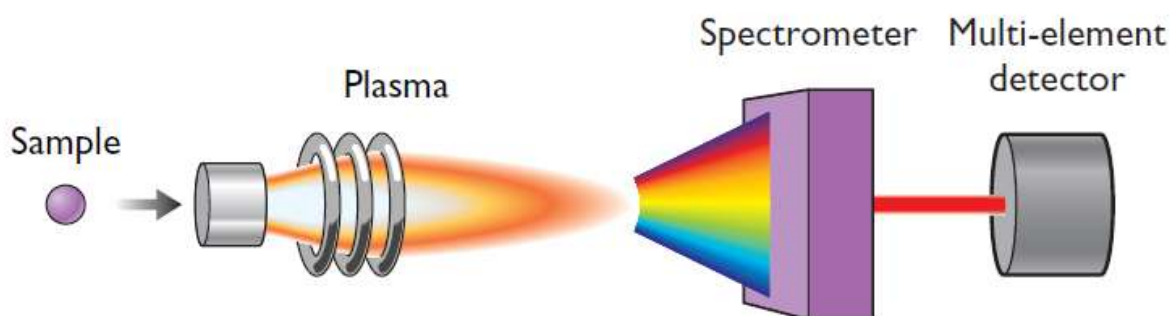
2.5.1.2. Análise por Espectroscopia por Emissão Óptica por Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP-OES)

Na técnica de ICP-OES, a introdução da amostra líquida no plasma é feita com o uso de um nebulizador, responsável pela transformação da solução em um aerossol, que é transportado pelo tubo central (injetor) da tocha. É quantificada a radiação emitida pelo analito, após sua excitação e/ou ionização num plasma de argônio, conforme esquema mostrado na Figura 2.6.

FIGURA 2.6 – Processo introdução e ionização dos analitos na tocha de plasma.

Fonte: Philips Innovation Services, Technical note 12, 2013

Para a formação desse plasma, o gás é inicialmente ionizado por uma descarga elétrica produzida por uma bobina. Os íons de argônio e elétrons formados nesta ionização primária interagem com o campo magnético alternado proveniente de uma radiofrequência aplicada ao redor da bobina de indução. Eles se multiplicam e produzem um plasma estacionário de alta temperatura que, no núcleo pode atingir até 10.000 K, permitindo a excitação ou ionização da maioria dos elementos químicos. A Figura 2.7 apresenta um esquema dos principais componentes de um ICP-OES.

FIGURA 2.7 – Esquema representativo dos componentes principais de um ICP-OES.

Fonte: Philips Innovation Services, Technical note 12, 2013

2.5.2. Caracterização dos resíduos

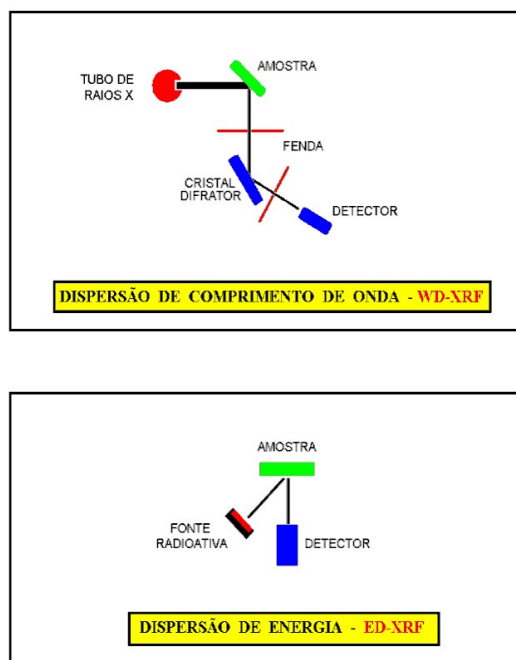
Como etapa preliminar para a determinação dos resíduos sólidos, é normalmente necessário efetuar a extração com solvente do óleo aderido nas amostras de incrustações. O método da extração baseia-se no fato de que a solubilidade de uma substância varia em função do solvente. Compostos orgânicos, por exemplo, são em geral, mais solúveis em solventes orgânicos e pouco solúveis em água. Para um soluto ser dissolvido, ele precisa ter uma interação com o solvente igual ou superior às interações solvente-solvente e soluto-soluto (UFSC, 2009).

A extração tem como finalidade separar quantitativamente a fase orgânica da inorgânica de amostras sólidas, bem como, a preparação da amostra para análise pelas técnicas de Fluorescência e Difração de Raios-X, sendo aplicadas à amostras sólidas, amostras oleosas contendo partículas sólidas, produtos de incrustação, oriundas de gasodutos, oleodutos, equipamentos, entre outros.

2.5.2.1. Análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EFRX)

A análise por EFRX é um método que tem como base a medida das intensidades (número de Raios-X detectados por unidade de tempo) dos Raios-X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (FILHO, 1999).

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de Raios-X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) e dispersão de energia (ED-XRF), também chamado de não dispersivo, ilustrados esquematicamente na Figura 2.8 (FILHO, 1999).

FIGURA 2.8 – Representação esquemática do EFRX por dispersão por comprimento de onda e por energia.

Fonte: Adaptado (FILHO, 1999).

No método de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), os Raios-X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração. Neste caso, o comprimento de onda selecionado ou difratado pode ser calculado pela Equação (2.11), que representa a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.11)$$

onde:

λ = comprimento de onda dos Raios-X difratados (em nm),

d = distância interplanar do cristal difrator (em nm),

θ = ângulo entre a direção do feixe de Raios-X incidente e superfície do cristal, ou ângulo de incidência, e

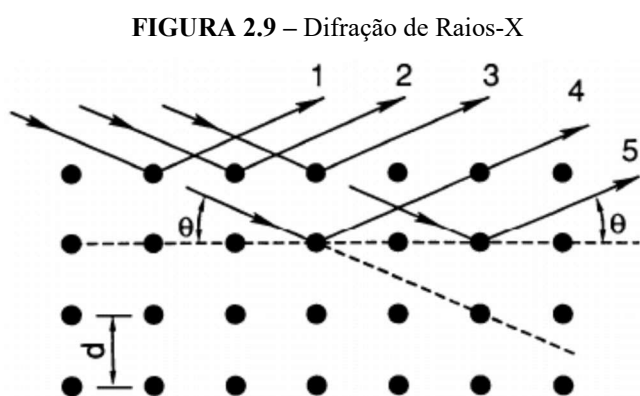
n = número inteiro = 1, 2, 3, ..., também chamado de ordem.

2.5.2.2 Análise por Difractometria de Raios-X - DRX

As análises de Difração de Raios-X (DRX) permitem a identificação das fases cristalinas presentes no sólido analisado. Ela foi descoberta por Max von Laue em 1912, e no mesmo ano, engajado em seus estudos experimentais, W. L. Bragg descobriu a similaridade da difração com a reflexão comum, deduzindo uma equação simples que tratava a difração como uma reflexão dos planos na rede cristalina (SOUTO, 2008).

O DRX está presente em praticamente toda cadeia produtiva da indústria de petróleo. No transporte, contribui com a manutenção da integridade de dutos e gasodutos, na caracterização dos produtos de corrosão de dutos extraídos e inspecionados pelos pigs.

Nesta técnica, um feixe de Raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos. Cada átomo de um cristal difrata em todas as direções o feixe de Raios-X que sobre ele incide. Os Raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de Raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de Raios-X (KAHN, 2009). A Figura 2.9 mostra a difração dos Raios-X.



Fonte:(adaptado de Kahn, 2009).

Segundo KAHN (2009) a intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de

átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

2.6 - Estado da arte

Como já apresentado anteriormente a incrustação é um problema operacional que afeta diversos processos nas mais distintas atividades industriais, e vem despertando o interesse, cada vez maior, de pesquisadores de vários segmentos buscando entender, modelar, equacionar, quantificar e encontrar soluções para inibir ou tratar a deposição de compostos indesejáveis aos processos.

Yuan e Todd (1991) apresentaram um modelo termodinâmico de previsão de incrustação de sulfato de bário, estrôncio e cálcio, respectivamente, como resultado da incompatibilidade das águas e dos efeitos de pressão e temperatura. Este modelo teve como inovação um método iterativo para o cálculo da precipitação simultânea de mais de um sulfato-mineral. Levou em consideração o efeito que a formação de uma primeira incrustação na formação da próxima incrustação, uma vez que há uma competição dos ânions de sulfato entre os vários cátions presentes na água da formação. Este trabalho teve uma abordagem somente termodinâmica, não sendo levada em consideração a cinética de reação química nem a hidrodinâmica dos fluidos.

Dayalan (1998) deu ênfase à previsão de corrosão de dióxido de carbono (CO_2) em dutos sob condições de formação de carbonato de ferro (FeCO_3), em que se pode destacar que as espécies relacionadas à corrosão de CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^-) desempenham papel fundamental na cinética de reação para a formação de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Ostvold e Randhol, (2001) estudaram a cinética de formação da incrustação com CaCO_3 em laboratório, através da influência da temperatura, da supersaturação e da composição iônica. O efeito da areia, oriunda de reservatórios do Mar do Norte, sobre a taxa de precipitação à CaCO_3 também foi investigada. Os dados mostraram claramente que a areia em campos de petróleo aumentaram a velocidade, e reduziram o tempo de indução para a precipitação da calcita. A formação de CaCO_3 sólido tem uma janela de metaestabilidade, que pode variar de RS (razão de saturação) = 7,0, 2,9 e 2,7 a 80, 100 e 120°C, respectivamente, sem areia na água, e 4,8-4,9, 2,7 e 2,6 com areia presente. Um efeito ainda mais severo foi observado quando a calcita foi adicionada à água. Em 100-120°C a precipitação a RS= 1,6 foi

observada após alguns segundos. Isto é razoável, uma vez que os cristais de calcita suspensos na solução agiram como sítios de cristalização para os carbonatos dissolvidos.

Bezerra et al. (2003) avaliaram, através de modelos termodinâmicos, o potencial de precipitação, no reservatório e no *riser* (tubulação) de produção, em campos de águas profundas da Bacia de Campos. Através de resultados laboratoriais e dados de campo, que mostraram boa concordância entre si, foi concluído que a avaliação da formação da incrustação durante a produção dos campos de petróleo deve levar em consideração não somente as condições de equilíbrio (através de modelos termodinâmicos), mas, também, a cinética de precipitação (vazões de precipitação e tempo de residência da água nos sistemas estudados).

Mastin et al. (2003) efetuaram uma análise técnica e econômica da estratégia adotada no campo maduro de Dunbar (Mar do Norte) para combater os problemas de incrustação de sulfato de bário. Para simular o fenômeno que ocorre no reservatório, foi utilizado, primeiramente, um modelo físico-químico para caracterizar a mistura dos íons incrustantes e o potencial de incrustação. Depois, utilizaram um simulador de fluxo para ajustar o histórico de produção do campo. Concluíram mostrando a importância de se realizar estudos deste tipo, na fase de concepção e implantação de um projeto de desenvolvimento de um campo de petróleo sujeito a problemas de incrustações, para se poder avaliar qual a melhor estratégia a se adotar para minimizar a incrustação.

Garcia; Thomsen; Stenby (2006) estudaram a incrustação em sistemas geotérmicos utilizando modelo UNIQUAC Extendido (*Extended UNIQUAC*) para predição de incrustações de carbonato de cálcio na indústria do petróleo. Os resultados mostraram que o modelo UNIQUAC extendido, com os parâmetros de pressão adicionados, foi capaz de representar dados binários (NaCl-H₂O, CaCO₃-H₂O, BaCO₃-H₂O, SrCO₃-H₂O, MgCO₃-H₂O, Mg(OH)₂-H₂O e CO₂-H₂O), ternários (CaCO₃-CO₂-H₂O, BaCO₃-CO₂-H₂O, SrCO₃-CO₂-H₂O, MgCO₃-CO₂-H₂O, CO₂-NaCl-H₂O e CO₂-Na₂SO₄-H₂O), e quaternários (CO₂-NaCl-Na₂SO₄-H₂O) de solubilidade, dentro do erro experimental, no intervalo de temperaturas e pressões considerados no estudo, isto é, entre 0 e 250 °C, e de 1 a 1000 bar, respectivamente.

Fu; Berk; Schulz, (2013) investigaram a formação de incrustação, e para quantificar esses processos, foi desenvolvido um modelo de transporte hidrogeoquímico unidimensional que se baseia em termodinâmica de equilíbrio químico e que considera, além disso, aspectos temporais e espaciais, em contraste com a abordagem de modelagem em batelada. O local do ensaio foi o campo de petróleo Miller, do Mar do Norte, Reino Unido, onde as interações

hidrogeoquímicos alcançaram condições de quase-equilíbrio no intervalo de tempo de menos de 2 anos. Os resultados da modelagem demonstraram que a modelagem em batelada e cálculo dos índices de saturação dos minerais com base na análise da água do mar e da água de formação foram incapazes de prever qual tipo de incrustação realmente irá se formar.

Mais recentemente, Frota et al., (2013), investigaram a influência da profundidade, pressão e temperatura na composição da formação de incrustações e o seu comportamento ao longo da coluna, com o intuito de melhorar os tratamentos que removem precipitados formados na superfície da coluna. Dez amostras de resíduos foram coletadas ao longo de uma coluna de produção (de 15,4 m para 4.061,5 m) que apresentaram problemas de incrustação/corrosão. Os ensaios de dissolução foram realizados em ácidos orgânicos. A composição predominante dos resíduos foram definidos e confirmados por testes de dissolução e caracterização usando DRX, EFRX e MEV. Resíduos com características distintas foram observados em diferentes proporções, mostrando uma tendência para aumentar ou diminuir, em massa, com a profundidade. Os resultados indicaram as correlações entre o tipo de formação de incrustações e de profundidade e, conseqüentemente, as condições termodinâmicas (temperatura e pressão).

Por fim Zhaomin et al., (2014) consideraram o grave problema de incrustação com injeção em alta pressão em reservatórios de baixa permeabilidade. O resultado mostra que a água injetada contendo incrustações iônicas, tais como os de carbonato de cálcio e magnésio. Isto também demonstra que o componente principal da incrustação é carbonato de cálcio, enquanto que a incrustação no furo inferior contém mais dióxido de silício. Além disso, o dimensionamento de poços de injeção de água aparecem principalmente nas partes mais baixas do poço e sua espessura ao longo do poço aumenta rapidamente. As experiências anteriores de agente anti-incrustação indicam que tem bom desempenho na prevenção de incrustações e a sua melhor concentração é de 15 mg/L.

Sendo assim, a caracterização adequada destas águas, bem como o seu monitoramento em locais específicos, pode vir a ser uma excelente ferramenta de forma a prevenir problemas como os relacionados anteriormente. As incrustações representam um grande problema operacional para a indústria de petróleo porque causam prejuízos devido à queda de produtividade e ao tempo gasto em operações de limpeza de equipamentos, desobstrução de tubulações, poços, entre outros.

Capítulo 3

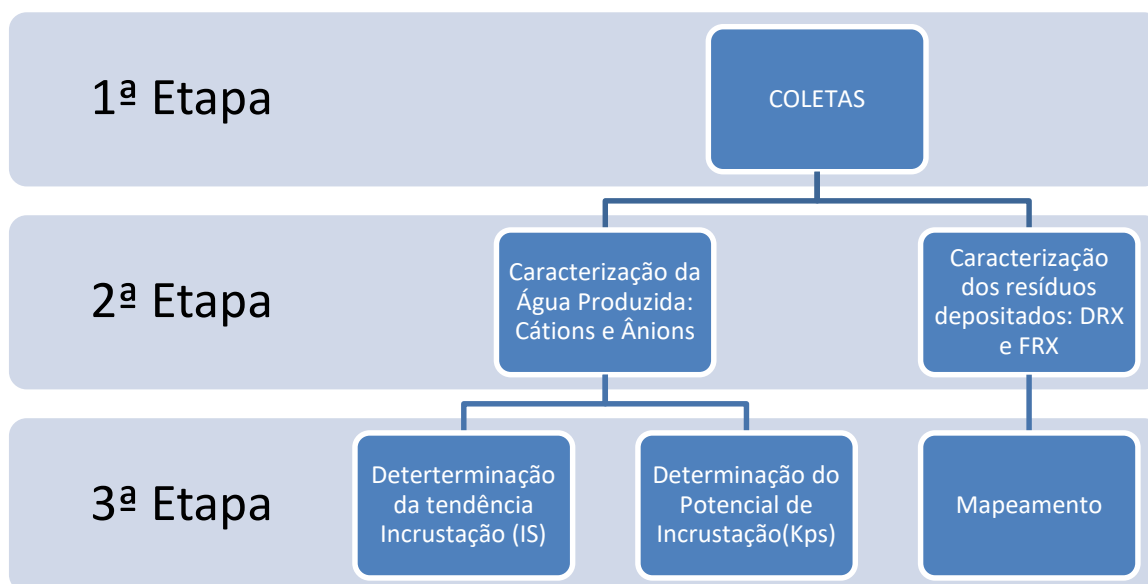
Materiais e métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Etapas do trabalho

O estudo foi elaborado em três etapas importantes (Fluxograma 3.1), consistindo em uma etapa inicial de levantamento dos resultados existentes de alguns poços e dutos, uma etapa laboratorial para realização das análises, tratamento dos dados para interpretação dos resultados e por último o mapeamento.

Fluxograma 3.1 – Etapas do trabalhos



3.2. Área de Estudo

Inicialmente as amostras foram analisadas em poços localizados em três campos diferentes e todos na cabeça do poço, conforme Figura 3.1.

podem ser esperadas durante a produção. Neste trabalho foi considerado a 25°C em todas as amostras

3.3. Técnica de análises

As análises físico-química de amostras das águas foram efetuadas para os seguintes parâmetros: sólidos totais dissolvidos (STD), alcalinidade a carbonato, alcalinidade a bicarbonato e pH.

3.3.1. Análises dos fluidos

3.3.1.1 Análise por ICP-OES

Para a determinação dos cátions utilizou-se o ICP-OES, modelo iCAP 6300 dual da Thermo Scientific (Figura 3.2).

FIGURA 3.2 – Equipamento ICP-OES, iCAP 6300 duo.



Fonte: autor

Os parâmetros operacionais utilizados em todas as etapas (calibração de determinação) estão descritos na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Parâmetros instrumentais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Parâmetros	Condições operacionais
Potência da fonte de RF	1150 W
Vazão do gás nebulizador	0,75 L/min
Vazão do gás auxiliar	0,5 L/min
Tempo de estabilização	30 s
Comprimentos de onda utilizados	Ca (317,933 nm), Mg (279,079 nm), Ba (455,403 nm), Sr (407,771 nm) e Fe (259,940 nm)

A calibração externa foi realizada com o preparo de soluções dos analitos Ca, Mg, Fe, Ba e Sr, a partir de padrões monoelementares de 1.000 mg.L⁻¹, sendo todos os padrões certificados pela ISO GUIA 34.

Na digestão das amostras, foi utilizado um forno digestor de tubos fechados com um sistema de micro-ondas CEM modelo MARS Xpress com potência ajustável entre 0 e 1.600 watts a uma frequência de 2.455 MHz . A potência utilizada foi de 1.600W, à uma temperatura limite de 170°C ±5, durante 10 minutos.

3.3.1.2. Análise por Cromatografia Iônica (IC)

O teor de sulfato foi determinado em um cromatógrafo de íons, modelo ICS-2000 (Dionex), Figura 3.3, com detecção por condutividade e supressão eletroquímica do eluente, acoplado a um autoamostrador AS40 (Dionex). A aquisição e o tratamento dos dados foram obtidos com auxílio do software Chromeleon 6.8 (Dionex).

FIGURA 3.3 – Cromatográfico de Íons, Dionex

Fonte: autor

As condições cromatográficas utilizadas tanto na calibração quanto nas determinações estão descritas na Tabela 3.3 a seguir.

TABELA 3.3 – Condições cromatográficas.

Parâmetros	Condições operacionais
Coluna	IonPAC AS19, 2 x 250 mm
Fluxo	0,25 mL/min
Eluente	10 mM KOH de 0-10 min, 45 mM KOH de 10-30 min
Volume de amostra	10 uL
Detector	Condutividade com supressão eletroquímica
Temperatura da coluna	30°C

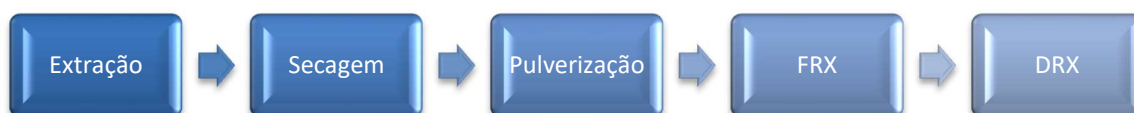
A calibração externa foi realizada com o do preparo de soluções de sulfato, a partir da utilização de um padrão monoelementar de 1.000 mg.L⁻¹, certificado pelo ISO GUIA 34.

Para o preparo da amostra, apenas filtração com filtros de seringa de *nylon*, com porosidade 0,45 μm e diluição mínima de 10 vezes foram necessárias.

3.3.2. Análise dos resíduos

As amostras de resíduos oriunda de poços e dutos foram coletadas durante as operações de rotina dos poços. Em seguida, as amostras foram levadas para a Central Analítica do NUPPRAR para caracterização, seguindo o fluxo do andamento das amostras, conforme Fluxograma 05.

Fluxograma 3.2 – Fluxograma do processamento das amostras na Central Analítica



3.3.2.1 Extração Soxhlet

A extração foi realizada no equipamento extratômetro Soxhlet (Figura 3.4), da marca Avanti modelo 2055-Soxtec, com o sistema (copos, cartuchos) limpos, secos, isentos de óleo, graxas, umidade.

O solvente utilizado na extração da amostra foi o clorofórmio de pureza p.a. da marca Quimex.

FIGURA 3.4 – Extratômetro soxhlet da avanti.

Fonte: autor

Durante a preparação, as amostras foram homogeneizadas e retiradas uma alíquota de 5g da amostra, colocando posteriormente cerca de 60 ml de solvente (clorofórmio) no copo. Pesando o copo antes do início da extração.

Ao final da extração a amostra foi colocada na estufa a 90°C, após o processo de secagem pesou-se novamente os copos. O resíduo que estava no cartucho (inorgânico) foi colocado em um almofariz para que a amostra fosse totalmente pulverizada, obtendo-se uma homogeneidade da mesma. Depois todos os resíduos das amostras foram peneirados em uma peneira de 100 mesh.

3.3.2.2 Análise por EFRX

As análises de EFRX foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu modelo EFRX – 1800 sequencial, como apresentado na Figura 3.5. Nele é empregada a metodologia de dispersão por comprimento de onda (WD-EFRX), sendo sua faixa de detecção do sódio (Na – Z=11) ao urânio (U – Z=92). O procedimento para a realização da análise se dá, inicialmente, através da prensagem da amostra que se encontra na forma de pó, obtendo uma “pastilha”, sendo esta então colocada no porta-amostra e finalmente dentro do equipamento. A técnica de EFRX foi analisada no modo semi-quantitativo e os resultados foram dados em porcentagem relativa de massa.

FIGURA 3.5 – Equipamento EFRX – 1800 sequencial da Shimadzu.

Fonte: autor

3.3.2.3. Análise por DRX

A Difração de Raios-X foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo XRD – 6000, Figura 3.6.

FIGURA 3.6 – Equipamento DRX, LabX6000 da Shimadzu.

Fonte: autor

As condições de operação para análise rotineira foram padronizadas, utilizando-se tubo de Cu-K α , em voltagem de 40 Kv, corrente de 20 mA, 2θ de 20 a 70°, com aquisição contínua de 2° por minuto.

As amostras identificadas por DRX foram preparadas no pressionamento do pó contra a abertura de lâmina de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme (geralmente vidro)

aderindo-o por pressão. A partir dos dados em formato digital, os minerais foram identificados por meio do software HiScore.

3.4. Cálculo do Fator Kps

Para monitorar o comportamento do poço foram construídos um software para qualificar o potencial da incrustação e integrado no software chamado de NIC. Estas informações foram retiradas do banco de dados fechado do NIC que contém resultados laboratoriais para determinar os parâmetros de pH, STD, alcalinidade a bicarbonato e a carbonato, cátions e ânions. O método seguiu primeiramente as Equações 2.8 e 2.9 de Langelier.

$$I.S. = pH - pH_S \quad (2.8)$$

$$pH_S = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (2.9)$$

Para saber quais as condições necessárias para que um precipitado tenha a probabilidade de se formar ou não, a partir das análises da água produzida, se faz necessário avaliar o produto de solubilidade Kps, determinado pelos resultados obtidos no laboratório (Kps_D). Neste caso, o Kps da Literatura (Kps_L) é a constante de equilíbrio. A Tabela 3.4 fornece os valores obtidos em água pura a 25°C (ATKINS; JONES, 2006).

TABELA 3.4 – Produto de solubilidade em água a 25°C.

Sal	Produto de Solubilidade – Kps _L (Mol/L) ²
BaSO ₄	1,1 x10 ⁻¹⁰
CaCO ₃	8,7x10 ⁻⁹
SrSO ₄	3,8 x10 ⁻⁷
CaSO ₄	2,4x10 ⁻⁵
BaCO ₃	8,1x10 ⁻⁹
SrCO ₃	4,5x10 ⁻⁹

Fonte: Adaptado(ATKINS; JONES, 2006)

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nesta pesquisa.

4.1. Análise química da Água Produzida

Para este estudo, foram escolhidas três diferentes regiões denominadas de campo A, campo B e campo C, e selecionado um poço em cada região. O local da coleta foi o mesmo em todos os poços, a cabeça de poço. A composição química das águas utilizadas para estudo do campo A, B e C é apresentada nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

O resultado do pH das amostras coletadas do campo A estão na faixa de 7,42 a 7,78, no campo B entre 8,25 a 8,34, e no campo C o resultado situou-se na faixa 6,1 a 6,6.

TABELA 4.1 - Composição química das amostras coletadas no campo A em diferentes períodos.

Parâmetro (mg/L)	Água Produzida						
	Campo A						
	nov/2011	mar/2012	jun/2012	set/2012	mar/2013	set/2013	jun/2013
STD	1.630,25	1.484,76	1.643,47	1.608,60	1.479,62	1.550,75	1.248,15
SO²⁻₄	3,75	7,80	6,73	3,33	13,30	36,24	2,63
Ba²⁺	15,84	13,47	12,35	9,87	6,51	12,41	3,54
Sr²⁺	4,80	4,10	3,77	3,64	1,86	11,07	2,54
Ca²⁺	181,10	84,67	88,75	82,26	34,26	72,04	58,77
HCO₃	750,74	696,01	684,76	631,27	481,47	460,07	427,98
CO²⁻₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl⁻	844,15	760,40	884,77	894,28	916,27	891,42	739,43
Mg²⁺	38,17	28,93	25,01	24,00	37,29	14,47	16,13
Na⁺	441,10	611,41	723,80	721,00	667,62	739,88	576,68
K⁺	21,46	11,49	11,92	12,69	14,85	12,76	10,39
Fe total	0,30	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pH (25°C)	7,53	7,42	7,5	7,42	7,78	7,7	7,5

TABELA 4.2 – Composição química das amostras coletadas no campo B em diferentes períodos.

Parâmetro (mg/L)	Água Produzida		
	Campo B		
	02/2010	08/2010	11/2011
STD	1.808,71	1.831,39	1.865,00
SO²⁻₄	8,26	8,41	7,91
Ba²⁺	1,51	1,50	2,14
Sr²⁺	1,34	1,30	-
Ca²⁺	26,74	27,06	28,94
HCO⁻₃	1.089,66	1.107,62	1.294,9
CO²⁻₃	82,45	85,39	1
Cl⁻	789,03	787,13	817,03
Mg²⁺	0,00	0,00	15,03
Na⁺	951,00	966,20	-
K⁺	0,00	0,00	-
Fe total	0,00	0,00	1,38
pH (25°C)	8,25	8,34	8,50

Tabela 4.3 – Composição química das amostras coletadas no campo C em diferentes períodos.

Parâmetro (mg/L)	Água Produzida			
	Campo C			
	mai/10	jul/10	set/12	out/12
STD	67.211,99	56.358,87	70.345,05	68.475,59
SO²⁻₄	150,40	145,89	174,534	160,12
Ba²⁺	6,53	7,266	1,016	2,51
Sr²⁺	332,30	292,90	26,450	71,68
Ca²⁺	4.397,00	3.892,00	4.801,64	4.663,00
HCO⁻₃	192,08	192,08	267,48	156,47
CO²⁻₃	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl⁻	56.093,68	46.550,98	56.989,89	55.644,37
Mg²⁺	680,80	652,00	719,73	665,300
Na⁺	26.420,00	21.610,00	28673,00	28.025,00
K⁺	1.145,00	987,90	948,78	925,30
Fe total	0,039	10,89	41,440	< LD
pH (25°C)	6,6	6,5	6,1	6,5

Analisando os dados das Tabelas 4.1 a 4.3, observa-se um alto teor de sólidos (TDS) nos três campos, sendo o campo C, por ser *offshore*, apresentando também altos teores de

salinidade, cálcio, magnésio e potássio, e conseqüentemente um alto teor de sólido dissolvidos em concentrações superiores aos encontrados nos campos *onshore*.

A Alcalinidade à bicarbonato é uma variável importante na previsão da incrustação carbonática. Segundo Ostvold e Randhol, (2001) a concentração de bicarbonato pode mudar com as variáveis de um escoamento. Sendo assim, a alcalinidade é o parâmetro mais adequado de ser utilizado uma vez que só mudará com a adição de ácidos ou bases, ou com a precipitação ou dissolução dos sais carbonáticos.

Visando comparar os resultados das análises de água produzida coletadas, realizou-se análise da composição química da água de formação e da água do mar do campo C cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.4. Portanto, foram adotados procedimentos de análises para verificar se a composição de íons na solução aquosa encontrava-se associada à formação dos respectivos sais.

TABELA 4.4 – Análise físico-química da água de formação e água do Mar do Campo C.

Parâmetros	Água de Formação do Poço(mg.L ⁻¹)	Água do Mar(mg.L ⁻¹)
STD	55.985,00	38.548,00
SO ²⁻ ₄	8,00	2820,00
Ba ²⁺	255,00	1,00
Sr ²⁺	260,00	10,00
Ca ²⁺	2.570,00	46,00
HCO ⁻ ₃	236,50	171,50
CO ²⁻ ₃	0,00	0,00
Cl ⁻	33600,00	21.100,00
Mg ²⁺	384,00	1.400,00
Na ⁺	17.600,00	12.400,00
K ⁺	755,00	499,00
Fe total	1,00	1,00
pH(25°C)	-	-

Fonte: adaptado de Monteiro, 1984

A partir da determinação da composição química da água produzida, foi possível determinar o potencial da incrustação.

4.2. Avaliação do potencial de incrustação

4.2.1 – Avaliação do Índice de Saturação

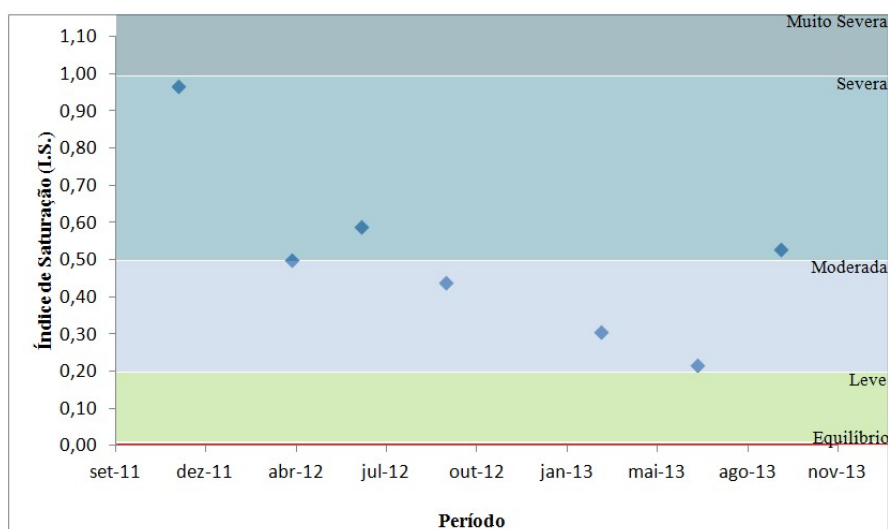
O método utilizado para avaliar a possibilidade de incrustação é o cálculo do Índice de Saturação (I.S.) desenvolvido por Langelier. Segundo Cosmo, (2013), a previsão da precipitação de sais incrustantes determinada pelo I.S. é um indicativo para avaliar se o sistema aquoso é passível, ou não, de precipitação, porém não é capaz de quantificar essa precipitação. No entanto, trata-se de um indicativo importante para avaliação imediata e monitoramento do comportamento da água produzida para tomadas de decisões.

Nesse estudo utilizou-se os resultados das análises de águas produzidas (das amostras dos campos A, B e C) para realizar o cálculo do I.S., utilizando a Equação (2.8) e classificando-os de acordo com a Tabela 2.2 de Langelier (Langelier, 1936).

Após o cálculo, os campos produtores foram classificados de acordo com suas tendências à precipitação leve, moderada, severa, muito severa e extremamente severa, cujos resultados gráficos serão apresentados a seguir.

O poço produtor do Campo A apresentou comportamento de tendência a precipitação de nível moderado a severo, com valores de I.S. variando entre 0,22 a 0,97, como mostra a Figura 4.1.

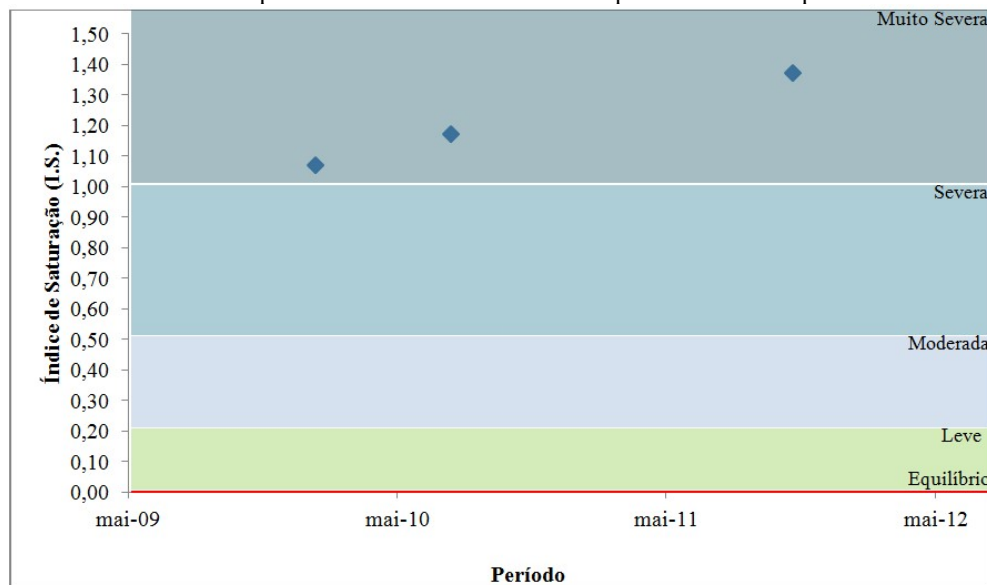
FIGURA 4.1 – Comportamento das amostras do Campo A coletada no período de 2011 a 2013.



No campo A foram coletadas amostras em diferentes períodos e observou-se uma variação significativa dos níveis de precipitação, iniciando com nível de precipitação severa e passando à moderada. Acredita-se que com o tempo há uma precipitação de sais tendendo ao equilíbrio e evoluindo para um aumento da precipitação em função da supersaturação de sais, o que justificaria esse comportamento.

Os resultados obtidos para o Campo B são apresentados na Figura 4.2 e fazem parte das análises realizadas em três coletas, em diferentes períodos.

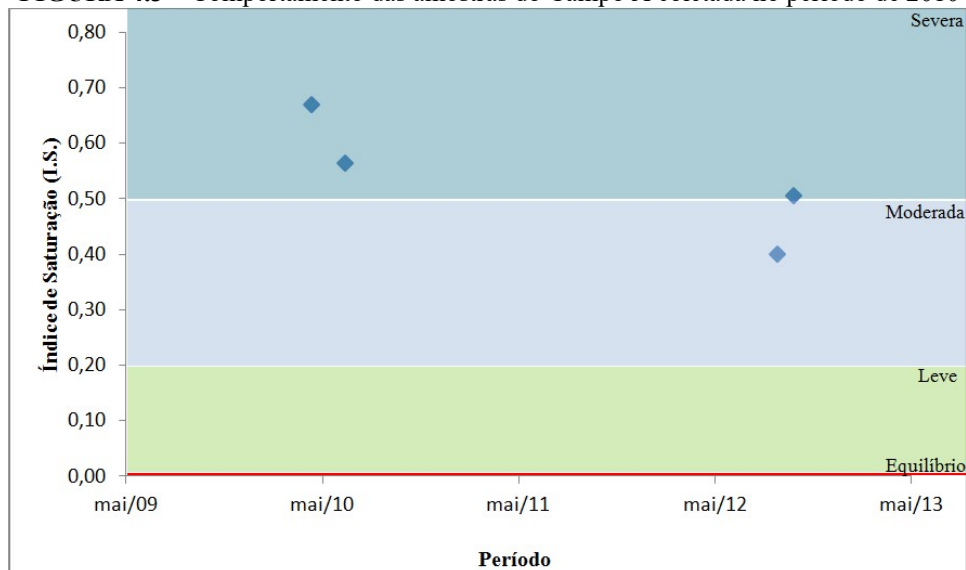
FIGURA 4.2 – Comportamento das amostras do Campo B coletada no período de 2010 a 2012.



Analisando os resultados apresentados na Figura 4.2, observa-se que o Campo B apresenta uma tendência à precipitação severa nas três amostras coletadas.

A Figura 4.3 exibe os resultados obtidos para as amostras do Campo C, em que se observou um comportamento de precipitação de severa a moderada.

FIGURA 4.3 – Comportamento das amostras do Campo A coletada no período de 2010 a 2013.



A avaliação dos campos, através das análises dos índices de saturação, mostraram comportamentos diferentes e uma tendência à incrustação, porém, com a variação do pH, a

classificação da amostra pode ser modificada. Para as amostras que apresentaram valores de I.S. elevados torna necessário o pré-tratamento adequado para que o pH seja reduzido à um valor que possa evitar incrustações.

De posse da avaliação da tendência à incrustação, a próxima etapa será avaliar o Kps determinado (K_{psD}), em função das concentrações dos diferentes sais, e determinar o quanto eles ultrapassam o valor de solubilidade mínima, Kps da literatura (K_{psL}).

4.2.2 – Determinação do produto de solubilidade

Para avaliar o potencial de precipitação dos sais da Tabela 3.4, foi desenvolvido um método que facilita a visualização através de gráficos. A esse método, deu-se o nome de Fator Kps.

Se o K_{psD} for maior que o K_{psL} , o Fator Kps (F_{kps}) será positivo e sua grandeza será o resultado da razão entre K_{psD} e o K_{psL} . Indica então, quantas vezes o Kps determinado supera o da literatura, Equação 4.1.

$$F_{kps} = \frac{K_{psD}}{k_{psL}} \quad (4.1)$$

Por outro lado, se o K_{psD} for menor que o K_{psL} , então o F_{Kps} será negativo e sua grandeza será resultado da razão entre o K_{psL} e o K_{psD} (Equação 4.2), ou seja, quantas vezes o K_{psL} supera o K_{psD} .

$$F_{kps} = \frac{K_{psL}}{k_{psD}} \quad (4.2)$$

Dessa forma, o Fator Kps se comporta com a própria razão de saturação quando o K_{psD} é superior ao K_{psL} , mas essa relação muda quando o corre o contrário ($K_{psD} < K_{psL}$). Essa diferença é importante, pois torna possível a criação de gráficos de fácil leitura que ajudam na previsão de qual sal estará precipitando e ainda qual deles possui o maior potencial de precipitação.

A integração de todas esses dados em um único sistema irá fornecer uma capacidade de monitorar o potencial da incrustação a qualquer momento e facilitar nas tomadas de decisões prevenção.

As Tabelas 4.5 a 4.9 apresentam os valores de K_{ps} obtidos a partir das análises feitas em amostras de resíduos de incrustação, coletadas em diferentes datas nos campos A, B e C. Essas Tabelas trazem o K_{psD} , o K_{psL} e ainda os valores obtidos da relação entre ambos, de cada uma dessas amostras, que indicam quantas vezes um superou o outro (F_{kps}).

Analisou-se o potencial da precipitação do Campo A, conforme Tabela 4.5, para os Carbonatos e Sulfatos contidos nas águas produzidas, e verificou-se que todas as amostras de carbonatos de bário e de cálcio ultrapassaram o K_{psL} , já para o carbonato de estrôncio, quatro das sete amostras ultrapassaram. Foi percebido ainda que, entre os carbonatos calculados, o de cálcio foi o que superou em maior quantidade o próprio produto de solubilidade. Nesse caso, fica evidenciado que o carbonato de cálcio é o que tem o maior potencial à incrustação.

TABELA 4.5 – Avaliações do potencial de precipitação dos Carbonatos do Campo A.

Carbonatos		Avaliação do Potencial de Precipitação						
		Campo A						
		nov-11	mar-12	jun-12	set-12	mar-13	jun-13	set-13
BaCO ₃	$K_{psD[Ba][CO_3]}$	1,75E-07	1,28E-07	1,14E-07	7,72E-08	2,96E-08	1,27E-08	5,16E-08
	K_{psL}	8,10E-09						
	F_{kps}	21,6	15,8	14,0	9,5	3,7	1,6	6,4
CaCO ₃	$K_{psD[Ca][CO_3]}$	6,86E-07	2,76E-07	2,80E-07	2,20E-07	5,34E-08	7,24E-08	1,03E-07
	K_{psL}	8,70E-09						
	F_{kps}	78,9	31,7	32,2	25,3	6,1	8,3	11,8
SrCO ₃	$K_{psD[Sr][CO_3]}$	8,30E-09	6,09E-09	5,41E-09	4,45E-09	1,32E-09	1,42E-09	7,18E-09
	K_{psL}	4,50E-09						
	F_{kps}	1,8	1,4	1,2	-1,0	-3,4	-3,2	1,6

Para os sulfatos, relacionando o K_{ps} determinado com o tabelado na literatura (ATKINS e JONES, 2006) do campo A, Tabela 4.6, observou-se que, para os sulfatos de cálcio e estrôncio, os valores obtidos são todos negativos, indicando que em todas as situações eles não ultrapassaram o produto de solubilidade. Já o sulfato de bário superou o produto de solubilidade em seis períodos analisados, sugerindo que estava havendo precipitação nessas datas.

TABELA 4.6 – Avaliação do Potencial de precipitação dos Sulfatos do Campo A.

Sulfatos		Avaliação do Potencial de Precipitação						
		Campo A						
		nov-11	mar-12	jun-12	set-12	mar-13	jun-13	set-13
BaSO ₄	K _{psD} [Ba][SO ₄]	4,51E-10	7,98E-10	6,31E-10	2,50E-10	6,57E-10	7,05E-11	3,42E-09
	K _{psL}	1,10E-10						
	F _{kps}	4,1	7,3	5,7	2,3	6,0	-1,6	31,1
CaSO ₄	K _{psD} [Ca][SO ₄]	1,77E-07	1,72E-07	1,55E-07	7,12E-08	1,18E-07	4,01E-08	6,79E-07
	K _{psL}	2,40E-05						
	F _{kps}	-135,8	-139,8	-154,7	-336,9	-202,7	-598,4	-35,4
SrSO ₄	K _{psD} [Sr][SO ₄]	2,14E-09	3,79E-09	3,00E-09	1,44E-09	2,93E-09	7,89E-10	4,76E-08
	K _{psL}	3,20E-07						
	F _{kps}	-149,7	-84,4	-106,6	-222,6	-109,1	-405,6	-6,7

No campo B (Tabela 4.7), os valores de K_{psD} estão acima do K_{psL} em todas as amostras, sendo o carbonato de cálcio aquele que apresentou os maiores F_{kps}, variando entre 24,5 a 37,5 sendo muito superior ao maior fator encontrado entre os outros compostos, 8,7 para o BaCO₃ e 1,1 para o SrCO₃. Para a última amostra o estrôncio não foi detectado (nov-11).

Para os sulfatos, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.8, nenhum deles ultrapassou o K_{psL}.

TABELA 4.7 – Avaliação do Potencial de precipitação dos Carbonatos do Campo B.

Carbonatos		Avaliação do Potencial de Precipitação		
		Campo B		
		fev-10	ago-10	nov-11
BaCO ₃	K _{psD} [Ba][CO ₃]	3,51E-08	3,62E-08	7,05E-08
	K _{psL}	8,10E-09		
	F _{kps}	4,3	4,5	8,7
CaCO ₃	K _{psD} [Ca][CO ₃]	2,13E-07	2,23E-07	3,26E-07
	K _{psL}	8,70E-09		
	F _{kps}	24,5	25,7	37,5
SrCO ₃	K _{psD} [Sr][CO ₃]	4,89E-09	4,90E-09	Não detectado
	K _{psL}	4,50E-09		
	F _{kps}	1,1	1,1	-

No campo C, os carbonatos de cálcio e estrôncio (Tabela 4.9), bem como os sulfatos de cálcio, estrôncio e bário (Tabela 4.10), ultrapassaram o K_{psL} , resultado previsível uma vez que trata-se de um campo *offshore*.

TABELA 4. 8 – Avaliação do Potencial de precipitação dos Sulfatos do Campo B.

Sulfatos		Avaliação do Potencial de Precipitação		
		Campo B		
		fev-10	ago-10	nov-11
BaSO ₄	$K_{psD[Ba][SO_4]}$	9,44E-11	9,58E-11	1,29E-10
	K_{psL}	1,10E-10		
	F_{kps}	-1,2	-1,1	1,2
CaSO ₄	$K_{psD[Ca][SO_4]}$	5,75E-08	5,91E-08	5,95E-08
	K_{psL}	2,40E-05		
	F_{kps}	-417,7	-405,9	-403,2
SrSO ₄	$K_{psD[Sr][SO_4]}$	1,32E-09	1,30E-09	-
	K_{psL}	3,20E-07		
	F_{kps}	-243,2	-246,6	Não determinado

TABELA 4. 9 – Avaliação do Potencial de precipitação dos Carbonatos do Campo C.

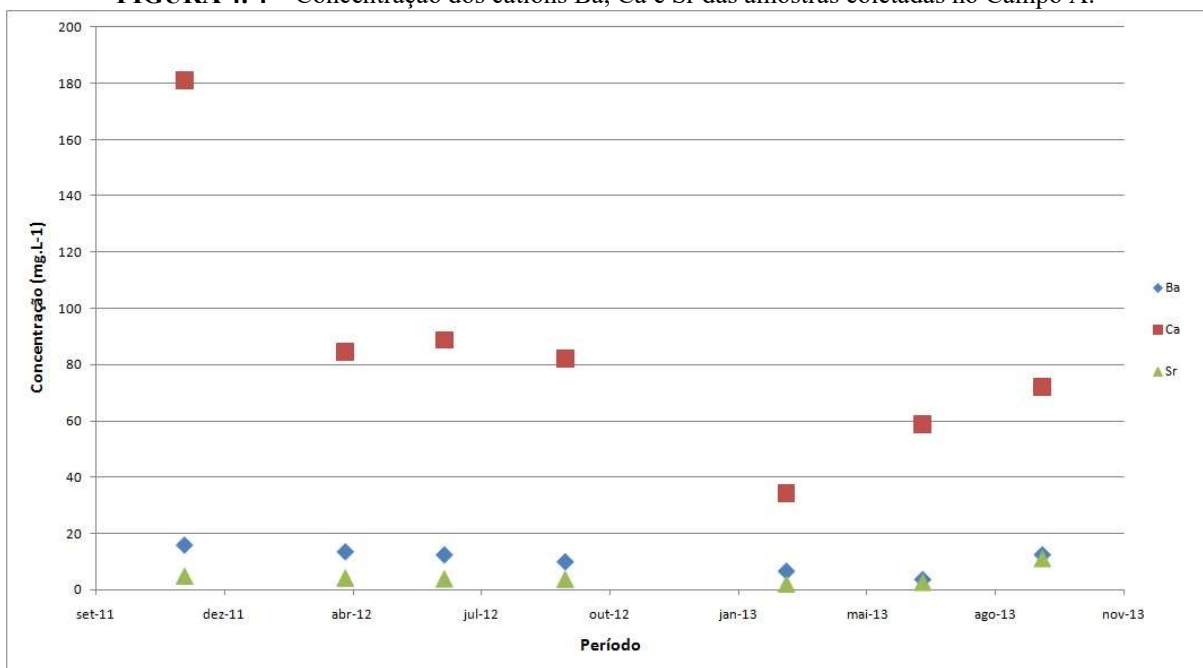
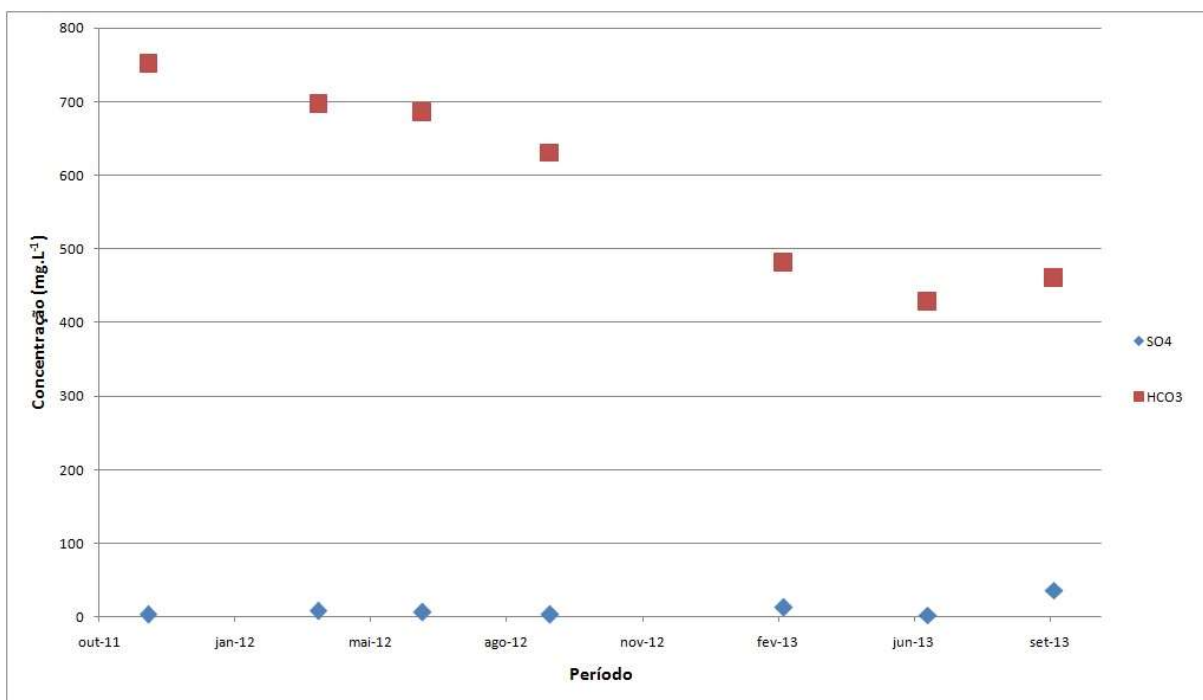
Carbonatos		Avaliação do Potencial de Precipitação			
		Campo C			
		mai/10	jul/10	set/12	out/12
BaCO ₃	$K_{psD[Ba][CO_3]}$	4,73E-09	5,26E-09	1,43E-09	1,21E-09
	K_{psL}	8,10E-09			
	F_{kps}	-1,7	-1,5	-5,7	-6,7
CaCO ₃	$K_{psD[Ca][CO_3]}$	1,09E-06	9,65E-07	2,31E-06	7,68E-07
	K_{psL}	8,70E-09			
	F_{kps}	125,4	111,0	265,5	88,2
SrCO ₃	$K_{psD[Sr][CO_3]}$	3,76E-08	3,31E-08	5,80E-09	5,38E-09
	K_{psL}	4,50E-09			
	F_{kps}	8,4	7,4	1,3	1,2

TABELA 4. 10 – Avaliação do Potencial de precipitação dos Sulfatos do Campo C.

Sulfatos		Avaliação do Potencial de Precipitação			
		Campo C			
		mai/10	jul/10	set/12	out/12
BaSO ₄	K _{psD} [Ba][SO ₄]	7,46E-09	8,05E-09	1,35E-09	3,05E-09
	K _{psL}	8,10E-09			
	F _{kps}	67,8	73,2	12,2	27,7
CaSO ₄	K _{psD} [Ca][SO ₄]	5,93E-06	5,07E-06	5,47E-07	1,36E-06
	K _{psL}	8,70E-09			
	F _{kps}	7,2	6,2	9,1	8,1
SrSO ₄	K _{psD} [Sr][SO ₄]	3,76E-08	3,31E-08	5,80E-09	5,38E-09
	K _{psL}	4,50E-09			
	F _{kps}	18,5	15,8	1,7	4,3

Os resultados obtidos mostram que essa relação (F_{kps}) pode ser útil para definir se há ou não potencial de precipitação em determinado campo, ou, por exemplo, quanto ele superou o produto de solubilidade (K_{psL}) e, ainda, traçar o perfil histórico da precipitação (Figuras 4.6 a 4.8). O F_{kps} tornou possível fazer uma relação entre diferentes compostos identificados nos campos, inclusive entre os sulfatos e carbonatos, ajudando na previsão de quais são os mais propícios a causarem ou fazerem parte de uma possível incrustação.

As Figuras 4.4 a 4.6 apresentam informações suficientes para concluir que no Campo A o CaCO₃ possui o maior potencial à precipitação, pois observa-se que o Ca possui uma concentração muito superior ao Ba e Sr (Figura 4.4) e, por outro lado, o HCO₃⁻ também possui uma concentração muito mais alta que o SO₄²⁻ (Figura 4.5).

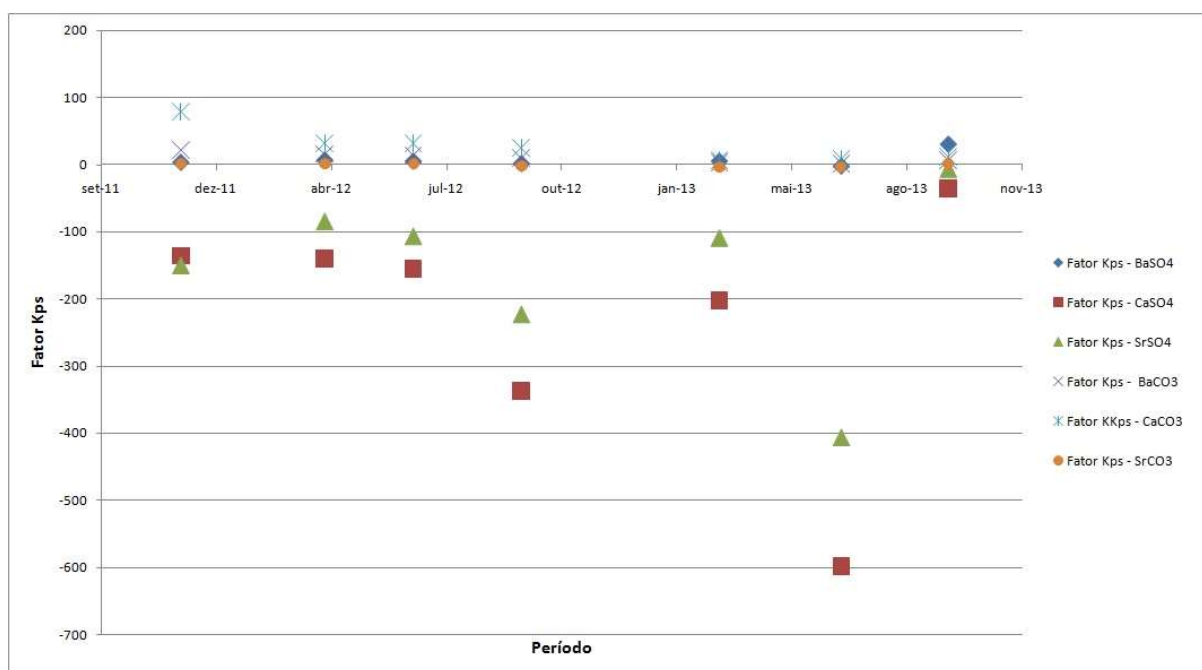
FIGURA 4.4 – Concentração dos cátions Ba, Ca e Sr das amostras coletadas no Campo A.**FIGURA 4.5** – Concentração dos ânions SO₄ e HCO₃ das amostras coletadas no Campo A.

Entre os carbonatos, a Figura 4.6 mostra que os valores de F_{kps} do CaCO_3 são todos positivos, indicando que há precipitação nas amostras, e ainda são bem maiores que os do BaCO_3 e do SrCO_3 , sugerindo que o CaCO_3 possui o maior potencial de precipitação.

Já para os sulfatos, observa-se que os F_{kps} do CaSO_4 e SrSO_4 são bem menores que o do BaSO_4 . Isso fica claro quando se verifica os valores da última amostra, quando os valores deles estão mais próximos um dos outros e, ainda assim, o do BaSO_4 , que ultrapassa os 31, é muito superior ao índice do SrSO_4 , o mais próximo do BaSO_4 , que possui um índice negativo de quase -7, ou seja, com o K_{psL} quase 7 vezes maior que o seu próprio K_{psD} .

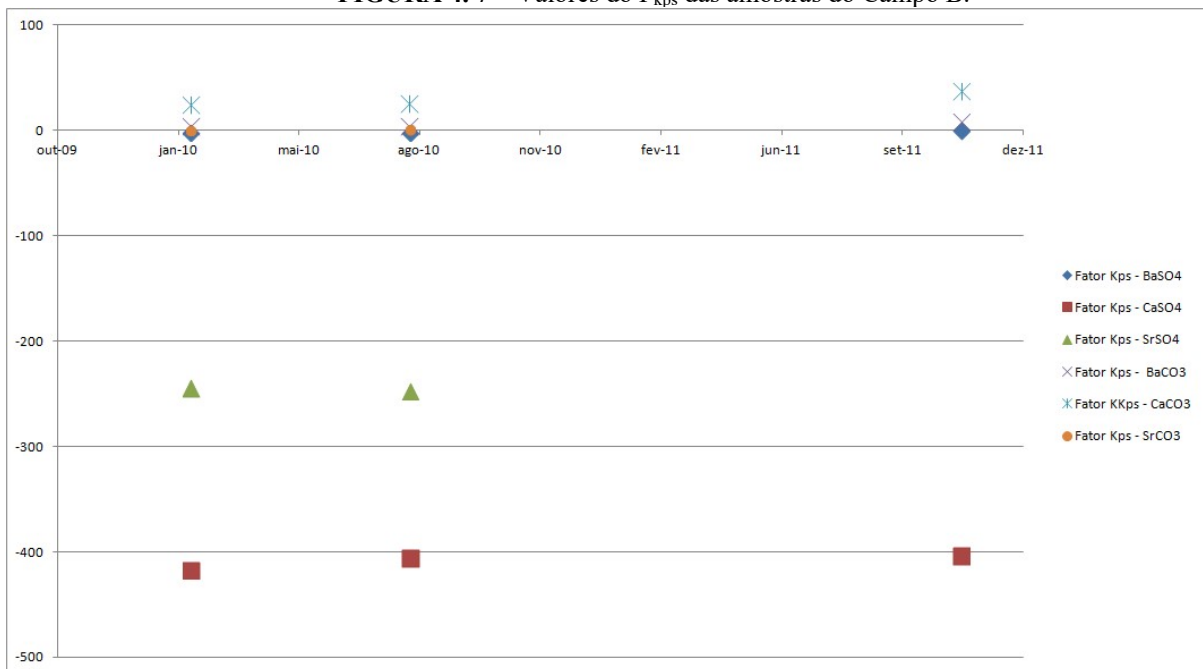
Quando comparado o comportamento de todos os compostos, verifica-se que na última amostra o BaSO_4 obteve o maior fator (F_{kps}). Isso pode indicar que neste período ocorreu a mistura entre as águas de formação e injeção.

FIGURA 4.6 – Valores do F_{kps} das amostras do Campo A.



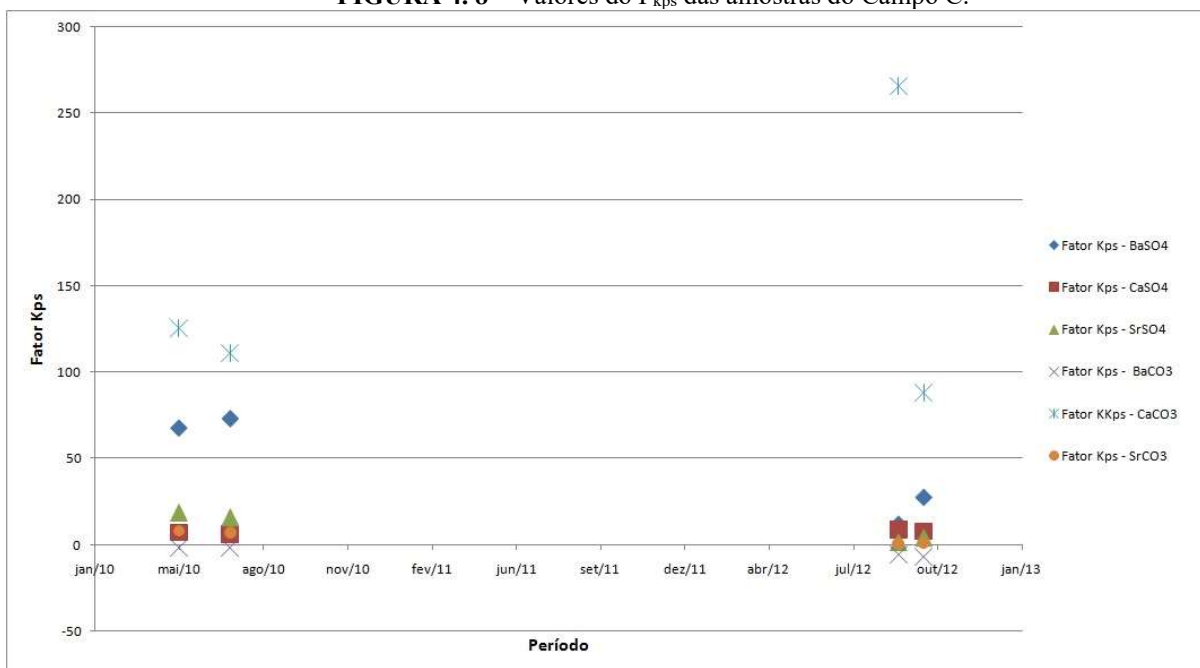
A Figura 4.7 apresenta os valores de K_{psD} para o Campo B, e observa-se um comportamento crescente na variação dos K_{psD} do CaCO_3 e do BaCO_3 enquanto o SrCO_3 apareceu em baixas concentrações ou não foi detectado.

FIGURA 4.7 – Valores do F_{kps} das amostras do Campo B.



A Figura 4.8 apresenta os valores do F_{kps} das amostras para o Campo C na qual se observa uma oscilação, de altos a baixos valores para o $CaCO_3$, enquanto os carbonatos de bário e estrôncio se matem praticamente constantes no período analisado.

FIGURA 4.8 – Valores do F_{kps} das amostras do Campo C.



4.3. Caracterização dos resíduos

Com o objetivo de determinar os principais produtos de incrustação, bem como comparar os resultados obtidos pelos índices de saturação (I.S.) pelas análises das relações obtidas dos Kps, sobre a tendência à precipitação, realizou-se a caracterização dos resíduos sólidos obtidos através de EFRX e DRX.

4.3.1 EFRX e DRX

A Tabela 4.11 e as Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os resultados das análises dos resíduos dos Campos A, B e C por EFRX e DRX.

TABELA 4.11 – Resultados do EFRX e DRX nas amostras coletadas nos Campos A, B e C.

Campo	Período	EFRX					DRX	
		Bário (%)	Cálcio (%)	Enxofre (%)	Ferro (%)	Estrôncio (%)	Nome	Estrutura Cristalina
Campo A	2010	2,25	92,25	0,35	2,39	0	-Calcita Magnésiana	$Mg_{0,03}Ca_{0,97}CO_3$
	2011	3,85	85,52	0,56	4,21	4,37	-Calcita	$CaCO_3$
Campo B	2011	0	43,46	3,251	40,47	0	-Calcita	$CaCO_3$
Campo C	2013	0	80,34	0,28	6,27	8,72	-Aragonita -Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$ $CaCO_3$

Figura 4.9 – Resultado do DRX da amostra do resíduo precipitado do Campo A.

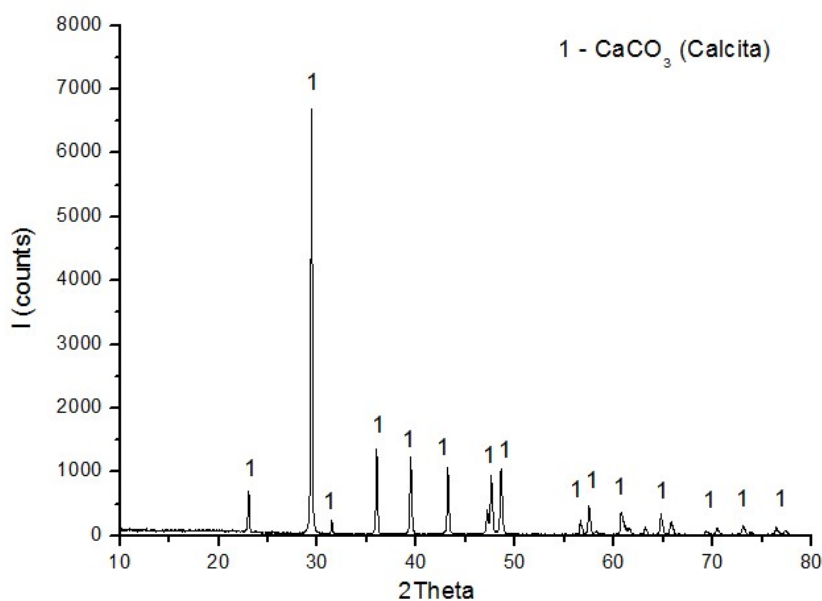
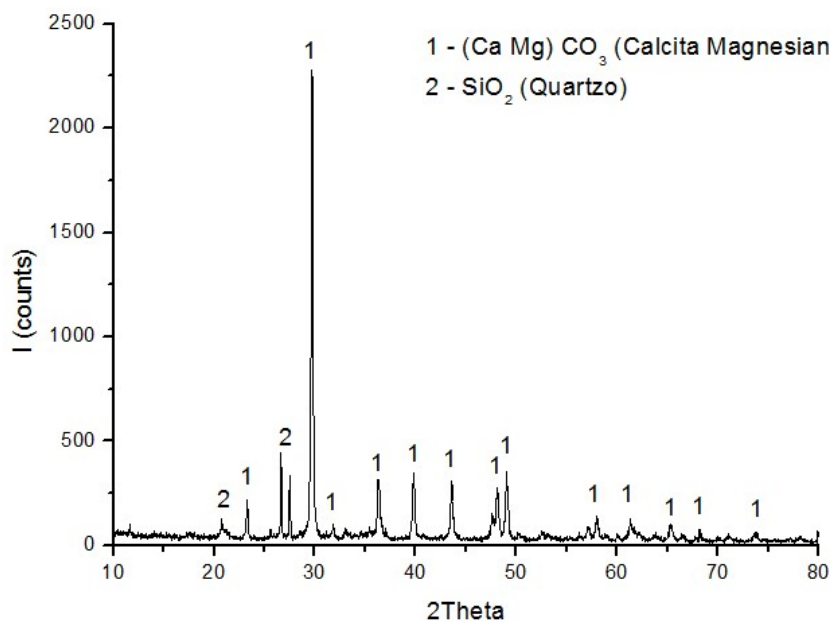
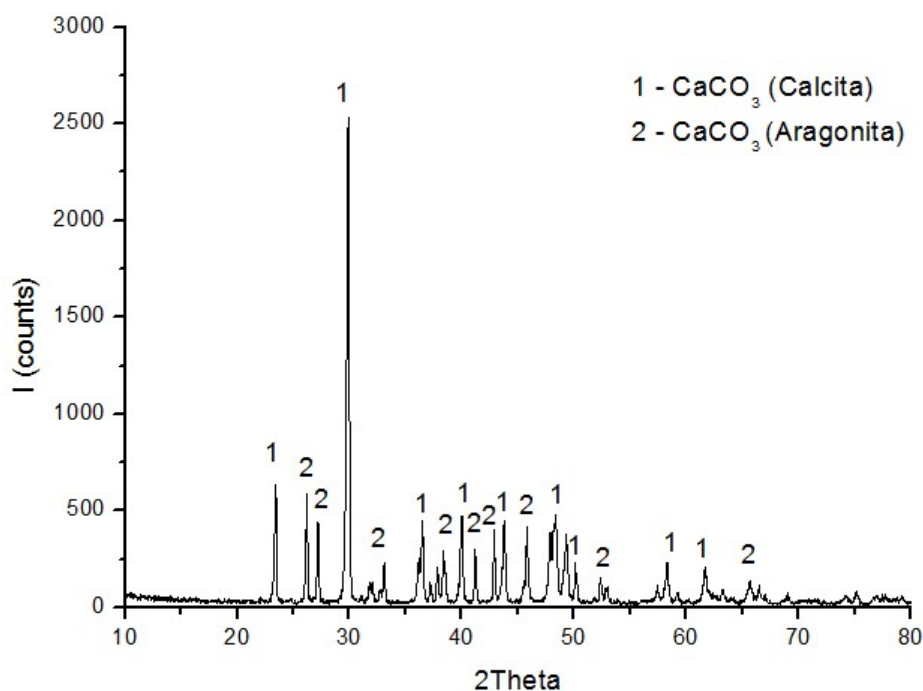
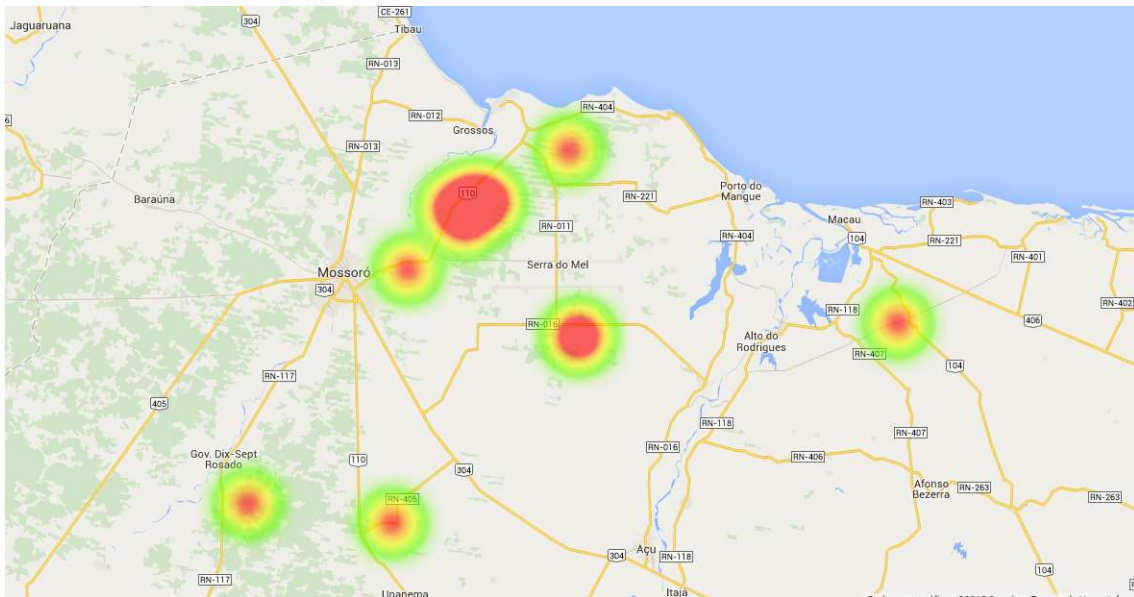


Figura 4.10 – Resultado do DRX da amostra do resíduo precipitado do Campo B.**Figura 4.11** – Resultado do DRX da amostra do resíduo precipitado do Campo C.

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 observou-se que o precipitado majoritário em todos os campos estudados são de Calcita (CaCO₃), confirmando os resultados obtidos nas análises de água produzidas que demonstraram tendência a precipitação do sal de CaCO₃. Sendo assim, a partir dos resultados reais obtidos através da caracterização dos resíduos coletados nos campos correspondentes a este estudo, comprovaram que o método de

Figura 4.13 – Mapeamento da fase Barita (BaSO_4) encontrada nas amostras determinado pela técnica DRX



Fonte: adaptado [Http://mapas.google.com](http://mapas.google.com), acesso em 2014

Capítulo 5

Conclusão

5. CONCLUSÃO

A realização deste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- A análise das águas produzidas de diferentes campos permitiu determinar o potencial de incrustação dos campos estudados.
- O Índice de Saturação, calculado através dos teores dos diferentes componentes das águas produzidas, foi positivo, ou seja, indicaram tendência à precipitação.
- Os valores de K_{ps} determinados e a relação K_{psD}/K_{psL} possibilitaram quantificar o potencial de incrustação através dos produtos de solubilidade dos carbonatos e sulfatos presentes na água produzida.
- Os três campos estudados apresentaram composições de águas produzidas bem diferentes, porém todos eles apresentaram potencial de incrustação de $CaCO_3$ com a significativa participação dos demais íons.
- A análise dos resíduos identificados nos campos estudados permitiram concluir que o $CaCO_3$ é o principal responsável pela formação de incrustação confirmando os resultados obtidos através das análises das águas produzidas e do modelo obtido.
- O mapeamento realizado através dos resíduos obtidos comprovam as tendências à incrustação nos três campos estudados.

A ideia de mapear o potencial de incrustação de campos através da caracterização de suas águas produzidas constituiu uma alternativa rápida e eficiente para o acompanhamento e prevenção das incrustações, bem como no apoio às tomadas de decisões no cotidiano da produção, comprovando que o modelo apresentado por este trabalho é válido.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS

ALVES, T. L., Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Materiais e Metalurgia) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, Rio de Janeiro.

ANDRADE, A. G.; SOLETTI J, I.; CARVALHO, S.H.V. **Tratamento de resíduos oleosos da indústria de petróleo**. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Minas gerais, 2009.

ANP, **Produção de petróleo-2000 a 2009**, Brasília-DF, 2009, disponível em: <<http://www.bdep.gov.br/?id=421>>,

ARAI, A. **Estudo da Formação de incrustações Carbonáticas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

ARAQUE-MARTINEZ, A.; LAKE, L.W., A Simplified Approach to Geochemical Modelling and Its Effect on Well Impairment, Houston, TX, *SPE paper 56678*, 1999.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna eo meio ambiente**. 3ªEdição. ed. [s.l.] Bookman, 2006.

ATKINSON., G.; MECIK, M. The chemistry of scale prediction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 17, p. 113-121, 1997.

BABADAGLI, T. Development of mature oil fields - A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 57, p. 221-246, 2007.

BEZERRA, M.C.M.; ROSÁRIO, F.F.; ROCHA, A.A., Scale Prediction and Remediation for Deep Water Fields, International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, *SPE paper 80403*, 2003.

BIGGS, K.; ALLISON, D.; FORD, W. G. Acid treatment removes zinc sulfide scale restriction. **Oil and Gas Journal;(United States)**, v. 90, n. 35, 1992.

BOMBARDELLI, C. *Proposta de modelo matemático para o processo de incrustação por coque em equipamentos de destilação de petróleo*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná Unidade de Curitiba – CEFET-PR, Curitiba.

CAVAZZANA, G. H. et al. Análise de corrosividade e incrustação das águas subterrâneas na região urbana de Campo Grande–MS. **Águas Subterrâneas**, v. 26, n. 1, 2012.

COLLINS, I. R.; JORDAN, M. M. Occurrence Prediction and Prevention of Zinc Sulfide Scale Within Gulf Coast and North Sea High-Temperature and High-Salinity Fields. **SPE**, v. 18, n. SPE 84963, p. 200-209, maio 2003.

COSMO, R. P. **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. [s.l.] UFES, UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO, 2013.

COSTA, E.; FROTA, T.; SILVA, D. Use of ion chromatography to determine simultaneously high chloride and low ions concentrations in produced water. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 3, n. 1, 2009.

COSULTCHI, A. et al. A method for aquifer identification in petroleum reservoirs: A case study of Puerto Ceiba oilfield. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94, p. 55-65, 2012.

COTO, B. et al. Effects in the solubility of CaCO_3 : Experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, v. 324, p. 1-7, 2012.

CRABTREE, M. et al. La lucha contra las incrustaciones—Remocion y prevencion. **Oilfield Review**, v. 11, p. 30-49, 1999.

DAHER, J. S. *Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo) - Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Macaé.

DAYALAN, E., DE MORAES, F. D., SHADLEY, J. R., SHIRAZI, S. A., RYBICKI, E. F. CO_2 Corrosion prediction in pipe flow under FeCO_3 scale-forming conditions. Corrosion 98. Paper No. 51. Houston, TX: NACE International, 1998.

FAKHRU'L-RAZI, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009.

FILHO, V. F. N. *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Laboratório de Instrumentação Nuclear - CENA, 1999.

FROTA, T. et al. Assessment of scale formation in the column of an oil and natural gas producing well: a case study. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 7, n. 1, 2013.

FU, Y.; BERK, W. VAN; SCHULZ, H.-M. Temporal and spatial development of scale formation: One-dimensional hydrogeochemical transport modeling. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 112, p. 273-283, 2013.

GABARDO, I. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. [s.l.] Tese (Doutorado)—Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007

GARCIA, A. V.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model: Part II. Carbonate-scaling minerals. **Geothermics**, v. 35, n. 3, p. 239-284, 2006.

GARCIAL, J. P. C. **Análise de incrustações por técnicas atômicas/nucleares**. [s.l.] UFRJ/COPPE, 2010.

JORDAN, M. M.; SJURSAETHER, K.; EDGERTON, M. C.; Bruce, R.; Inhibition of Lead and Zinc Sulphide Scale Deposits Formed during Production from High Temperature Oil and Condensate Reservoirs. *SPE* 64427, 2000.

JORDAN. M. M.; SJURAETHER, K; COLLINS, I. R.; FEASEY, N. D.; EMMONS, D., Life Cycle Management of Scale Control within Sub sea Fields and its Impact on Flow Assurance Gulf of Mexico and the North Sea Basin, *SPE* 71557, 2001.

JORDAN, M. M.; MACKIN, K.; JOHNSTON, C. J.; FRASEY, N. D. Control Scavenger Induced Scale and the Assocciated Challenge of Sulphide Scale Formation Within A North Sea High Temperature/High Salinity Fields Production Wells. Laboratory Evaluation to Field Application, *SPE* 87433, 2004.

JORDAN. M. M.; SJURAETHER, K.; COLLINS, I. R.; Low – Sulfate Sea Water Injection For Barium Sulfate Scale Control: A Life of Field Solution to a Complex challenge. *SPE* 98096, 2006.

KAHN. H., “Difração de Raios-X”, PMI-2201 Difração de Raios-X. Disponível em: www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf

KODEL, K. A. et al. Study on the composition of mineral scales in oil wells. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, p. 1-6, 2012.

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

LOPES Jr., R.P., *Cinética de Precipitação de Sulfato de Bário em Meio Poroso: Modelagem Matemática e Laboratorial*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo) - Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Macaé.

MACKAY, E.; SORBIE, K. Brine Mixing in Waterflooded Reservoirs and the Implications for Scale Prevention. **Society of Petroleum Engineers**, 2000.

MACKAY, E.; GRAHAM, G. **The use of flow models in assessing the risk of scale damage** International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers, 2003.

MACKAY, S. A. ERIC JAMES; JORDAN MYLES MARTIN; FEASEY NEIL D; SHAH DHARMEN J; KUMAR PRADEEP S; ALI. Integrated Risk Analysis for Scale Management in Deepwater Developments. **SPE (SPE94052)**, v. 20, n. 02, p. 138-154, 2005

MARQUES, L. et al. How Petrobras Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin Brazil. **SPE**, n. SPE 68327, 2001.

MASTIN, E.; URBANCZYK, C.; HURTEVENT, C., FALLA, M., CAIE, D. and MAGUÉREZ, M., A Barium Sulphate Scaling Post Analysis on Dunbar, Netherlands, *SPE paper* 82226, 2003.

MCLIN, K. et al. **Mineral characterization of scale deposits in injection wells; Coso and Salton Sea geothermal fields**, CACA. Proceedings of Thirty first workshop on Geothermal reservoir engineering, Stanford University, California. 2006

MERDHAH, A. B.; YASSIN, A. Formation damage due to scale formation in porous media resulting water injection. **system**, v. 14, p. 15, 2008

MERDHAH, A. B. B. Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 90-91, p. 124-130, 2012.

MERDHAH, A. B.; YASSIN, A. A. M. Solubility Of Common Oil Field Scales Of Injection Water And High-barium Concentration And High-salinity Formation Water. **Jurnal Teknologi**, v. 50, n. 1, p. 67-77, 2012a.

MILANEZ, A. Incrustações de Cálcio em Digestor Contínuo Tratamento com Antiincrustantes. Master of Scientiae - Suzano Papel e Celulose, Suzano – SP – Brasil. www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/4MilanezOral.pdf

MOGHADASI, J.; JAMIALAHAMADI, M. Formation Damage Due to Scale in Porous Media Resulting to Water Injection, *SPE* 86524, 2003.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, R.; Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 322, p. 162-170, 2008.

MONTEIRO, M. I.C, Abdel-Rehim, H. A., Previsão de incrustações para projetos de recuperação secundária de petróleo por injeção de água. Boletim Técnico da Petrobras, v. 27, numero 4., 1984.

<http://publicacoes.petrobras.com.br/main.jsp?lumPageId=8A9E308F545405DE0154A04B46AD0C9E&lumItemId=8A9D2A985DC6BDC9015DD1E2D9981A4C&previewItemId=8A9D2A985DC6BDC9015DD1E2D9961A4B&publicacaoId=8A9D2A975A1AAE8B015AAF320FF333D7#>

MURRAY-GULDE, C. *et. al.* Performance of a hybrid reverse-osmosis constructed wet-land treatment system for brackish oil field produced water. **Water Research**, v. 37, p. 705-711, 2003.

ORSKI, K. *et al.* **Fighting Lead and Zinc Sulphide Scales on a North Sea HP/HT Field** European Formation Damage Conference. **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 2007

OSTVOLD, T.; RANDHOL, P. Kinetics of CaCO₃ Scale Formation. The Influence of Temperature Supersaturation and Ionic Composition. **SPE**, n. SPE 68302, 2001.

PESSOA, E. K. R. **Água produzida utilizada na reinjeção de poços na recuperação secundária de petróleo – uma discussão sobre os parâmetros de qualidade após o tratamento.** [s.l.] Universidade Estadual de Feira de Santana, 2009.

PHILIPS INNOVATION SERVICES MATERIALS ANALYSIS. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), Technical note 12, 2013. Disponível em <http://www.innovationservices.philips.com/sites/default/files/materials-analysis-icp-aes.pdf>. Acesso 26 de jan. 2015.

RAMALHO, J. B. V. S. *Injeção de Produtos Químicos em Poços Através de Linha de Gas-Lift: Estado-da-Arte.* Bol. Téc. PETROBRAS. Rio de Janeiro: 2000. p.163-167.

ROSÁRIO F. F.; BEZERRA M.C.M., Incrustação Potential of a Deep Water Field – Water Characterization and Scaling Assessment, *SPE* paper 68332, 2001.

SEEWALD, J.S. Organic–inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins. *Nature*, v. 426, p. 327-333, 2003.

SHUTEMOV, D. **Modeling and Management of Scale Potential in an Oil Field Production Network**. [s.l.] Institutt for petroleumsteknologi og anvendt geofysikk, 2013.

SIEMINSKI, A. International energy outlook 2013. **US Energy Information Administration (EIA)**, 2013.

SILVA, C. R. R. Água Produzida na Extração de Petróleo. 2000. **Monografia**. Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal da Bahia, Salvador/BA.

SOUSA, C.; CORREIA, A.; COLMENARES, M. C. Corrosión e incrustaciones en los sistemas de distribución de agua potable: Revisión de las estrategias de control. **Boletín de Malariología y Salud Ambiental**, v. 50, n. 2, p. 187-196, 2010.

SOUTO, E. C. S., Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, MG.

THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

UFSC - Universidade FEDERAL DE SANTA CATARINA. Extração sólido-líquido. 2009. Disponível em: <http://quark.qmc.ufsc.br/organica/exp7/solido.html>

UMAR, A. A.; SAAID, I. B. M. Silicate Scales Formation During ASP Flooding: A Review. **Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 6, p. 1543-1555, 2013.

UMAR, A.; SAAID, I. Effects of Temperature on Silicate Scale Inhibition During ASP Flooding. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 15, p. 1769-1774, 2014.

WATKINSON, A.P.; WILSON, D.I. Chemical reaction fouling: a review, *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 14, p.361-374, 1997.

YUAN, M.D.; TODD, A.C., Prediction of Sulphate Scaling Tendency in Oilfield Operations, *SPE* paper 18484, 1991.

ZHAOMIN, L. ZHANG D.; QIN G.; GUO L.; LI W. Studies on the Scaling of High Pressure and Low Permeability Oil Reservoir Water Injection Well. *Advances in Petroleum Exploration and Development*, v. 8, n. 1, p. 1-8, 2014