

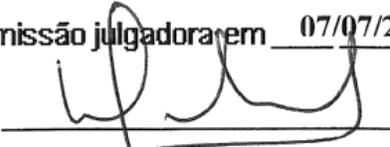
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
COMISSÃO DE PROGRAMA MULTIDISCIPLINAR DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

**Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver
Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em
Poços de Petróleo**

Autor: Jordani Rebeschini

Orientador: Prof. Dr. Denis José Schiozer

07/10

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por _____ Jordani Rebeschini _____ aprovada pela comissão julgadora em 07/07/2010  _____ Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
COMISSÃO DE PROGRAMA MULTIDISCIPLINAR DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em Poços de Petróleo

Autor: Jordani Rebeschini

Orientador: Prof. Dr. Denis José Schiozer

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo

Área de Concentração: Engenharia de Reservatórios e Gestão

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Comissão de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2010
S.P. – Brasil.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R241a Rebeschini, Jordani
Avaliação de aditivos químicos para dissolver
incrustação inorgânica de sulfato de bário em poços de
petróleo / Jordani Rebeschini. --Campinas, SP: [s.n.],
2010.

Orientador: Denis José Schiozer.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto
de Geociências.

1. Incrustação. 2. Poços de petróleo. 3.
Reservatórios. 4. Bário. I. Schiozer, Denis José. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências. III.
Título.

Título em Inglês: Evaluating chemical additives as barium sulphate solvers for
oil producer wells

Palavras-chave em Inglês: Scale, Producer wells, Reservoirs, Barium
Área de concentração: Reservatórios e Gestão

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Eliana Luci Ligerio, Adolfo Puime Pires

Data da defesa: 07/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

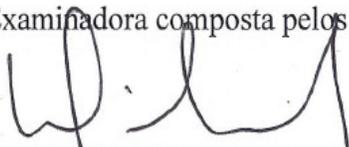
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
COMISSÃO DE PROGRAMA MULTIDISCIPLINAR DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver
Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em
Poços de Petróleo**

Autor: Jordani Rebeschini

Orientador: Prof. Dr. Denis José Schiozer

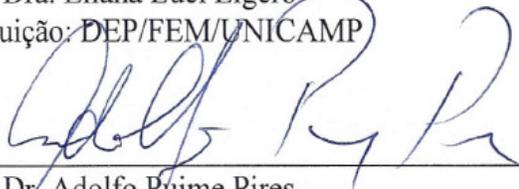
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Denis José Schiozer, Presidente
Instituição: DEP/FEM/UNICAMP



Prof. Dra. Eliana Luci Ligerio
Instituição: DEP/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Adolfo Puipe Pires
Instituição: LENEP/UENF

Campinas, 07 de Julho de 2010.

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha família: Jusmeri, Patrícia, Marcio, Juçara e Rosalina (*em memória*) pelo incentivo em todos os momentos até agora.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais expresso meus agradecimentos:

A minha família, sempre presente e acompanhando com expectativa o andamento deste estudo.

Ao Professor Denis J. Schiozer pelo incentivo, atenção, disposição e principalmente paciência para nos atender sempre que solicitado.

Aos amigos Adriana, André, Cristina, Marcio, Priscila e Sandra, que estiveram juntos nesta etapa.

Um agradecimento especial ao Aires, Thiago e Sergio Henrique que me auxiliaram com idéias e sugestões.

A ANP (Agência Nacional de Petróleo) pela bolsa fornecida no primeiro ano de curso.

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho, principalmente a Alice pela grande ajuda na consulta bibliográfica e Sônia pela ajuda com toda a documentação.

*This is not the end.
It is not even the beginning of the end.
But it is the end of the beginning.*

Winston Churchill

Resumo

REBESCHINI, Jordani. *Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em Poços de Petróleo*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 136 p. Dissertação (Mestrado).

A principal tarefa da engenharia de reservatórios é otimizar o desempenho de campos produtores de petróleo onde a preocupação com o gerenciamento de água está cada vez mais em foco. Neste escopo, problemas relacionados a formações de incrustações inorgânicas e produção de fluidos corrosivos (H_2S e CO_2) merecem destaque. Os grandes volumes de aditivos químicos requeridos para proteger o intervalo de produção dos poços e a dificuldade para injetá-los de forma mais efetiva, tornam mais pronunciada a necessidade de modelar estratégias para tratamentos de incrustação inorgânica no reservatório ou poços de petróleo.

Produtos químicos baseados em ácidos aminopolicarboxílicos, como o ácido dietileno triamino pentaacético (DTPA) e etileno diamino tetraacético (EDTA), são comuns em formulações para dissolver o sulfato de bário. O DTPA é um dos mais efetivos quelantes para a barita. Estes agentes quelantes devem ser usados em pH em torno de 12 e um catalisador deve ser adicionado na formulação. Além disso, estes aditivos químicos apresentam baixa biodegradabilidade e toxicidade considerável.

O presente trabalho apresenta testes laboratoriais visando avaliar o desempenho de aditivos químicos, principalmente diésteres, como aditivos químicos capazes de dissolver incrustação inorgânica de sulfato de bário em pH próximo a 7, realizando testes comparativos com o sal do DTPA (DTPA pentassódico), e apresentando ponderações relacionadas ao desempenho e aplicação dos mesmos. Estratégias de remoção da incrustação inorgânica nas proximidades de um poço produtor de petróleo são avaliadas com auxílio de simulação numérica de fluxo.

Palavras Chave: Incrustação, poços de petróleo, reservatórios, bário.

Abstract

REBESCHINI, Jordani. *Evaluating Chemical additives as Barium Sulphate Dissolvers for Oil Producer Wells*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 136 p. Dissertação (Mestrado).

The main objective of reservoir engineers is to optimize petroleum. Nowadays, problems related to scale troubleshooting, corrosion (souring, H₂S, and carbon dioxide, CO₂) should be prevented in the beginning of the production activities. The large volumes of chemical additives which may be required to protect the producing interval of the wellbore combined with the difficulty of placing it where is the most effective, makes the need to model strategies to scale treatments in the reservoir or producer wells.

Chemicals products relied on aminopolycarboxylic acids (chelating agents), as ethylenediaminetetra acetic (EDTA) and diethylenetriaminepenta acetic (DTPA) are typical barium sulphate dissolvers. Chemicals based on DTPA are one of the most effective barium sulphate dissolvers. These chelating agents should be used at pH about 12 and suitable catalyst should be included in the formulation. Otherwise, these chemistries suffer with poor biodegradation and its toxicity that should be taken into account as well.

By performing laboratory experiments, this work demonstrates how chemical additives, mainly diesters, might be considered barium sulphate dissolver, making comparison with chemicals based on DTPA. The results show that the diester can be used as a barium dissolver under specific conditions. A numerical simulation study was carried out also in order to evaluate the mitigation impact in terms of oil production.

Keys words: Scale, producer wells, reservoirs, barium.

Índice

Lista de Figuras _____	xix
Lista de Tabelas _____	xxiii
Nomenclatura _____	xxvii
Capítulo 1 _____	1
Introdução _____	1
1.1 Motivação _____	3
1.2 Objetivos _____	5
Capítulo 2 _____	7
Revisão da Literatura _____	7
2.1 Problemas associados à injeção de água nos campos petrolíferos _____	7
2.2 Influência de fatores termodinâmicos _____	10
2.3 Técnicas de inibição e dissolução da incrustação inorgânica _____	14
2.4 Simulação Numérica _____	18
Capítulo 3 _____	23
Mecanismos da Incrustação Inorgânica _____	23
3.1 Definições e mecanismos da deposição mineral _____	23
3.2 Ânion carbonato _____	24
3.3 Ânion sulfato _____	25
3.4 Crescimento do cristal _____	29
3.4.1 Supersaturação _____	33
3.4.2 Cinética da reação _____	33
3.5 Variações na temperatura e pressão _____	35
3.6 Efeito do pH e pressão parcial do CO ₂ e H ₂ S _____	36
3.7 Mistura de águas incompatíveis _____	37
3.8 Efeitos de outros compostos _____	38
3.9 Previsão da incrustação _____	38
3.10 Mecanismos da inibição _____	38
3.11 Requisitos para quelação _____	43
Capítulo 4 _____	45

Técnicas para Controle de Incrustações Inorgânicas _____	45
4.1 Estratégias de produção _____	45
4.2 Inibidores de incrustação inorgânica comerciais _____	46
4.2.1 Inibidores de incrustação ácidos _____	47
4.2.2 Adsorção do inibidor _____	49
4.3 Tratamentos típicos para inibição de incrustações inorgânicas: Processo Holístico _____	49
4.3.1 Tratamentos típicos para remediar e prevenir incrustações inorgânicas ____	51
4.3.2 Tratamentos utilizando compressão do inibidor _____	51
4.3.3 Mecanismos de retenção _____	53
4.3.4 Injeção contínua _____	54
4.3.5 Aplicação do inibidor na forma de cápsulas em compartimento _____	55
4.3.6 Imbibição por ácidos ou quelantes _____	56
4.4 Tecnologia empregando meios sólidos para controle de incrustação inorgânica _____	56
4.4.1 Estimulação do reservatório por fraturamento _____	56
4.4.2 Escoamento radial: estimulação de poço _____	57
Capítulo 5 _____	63
Metodologia _____	63
5.1 Testes laboratoriais _____	64
5.1.1 Segunda e terceira bateria de testes _____	66
5.1.2 Quarta e quinta bateria de testes _____	69
5.1.2.1 Procedimento geral _____	69
5.1.2.2 Procedimento para a determinação do diâmetro de partículas _____	70
5.1.3 Sexta bateria de testes _____	71
5.1.3.1 Ensaio a 25 ± 5 °C _____	72
5.1.3.2 Ensaio a 75 ± 5 °C _____	73
5.1.3.3 Ensaio a 75 ± 5 °C durante 24 h _____	74
5.2 Simulação numérica _____	75
5.2.2 Precipitação do sulfato de bário _____	77
5.2.3 Permeabilidade danificada pela incrustação inorgânica _____	80
5.2.1 Modelo do reservatório _____	82
5.2.4 Remoção da incrustação inorgânica _____	87
5.2.5 Modelo econômico _____	88
Capítulo 6 _____	91
Resultados e Discussões _____	91
6.1 Testes laboratoriais _____	91

6.2 Simulação numérica	100
6.2.1 Deposição de sulfato de bário	102
6.2.2 Remoção da incrustação inorgânica	105
Capítulo 7	113
Conclusões e Recomendações	113
7.1 Conclusões	114
7.2 Recomendações	116
Referências Bibliográficas	117

Lista de Figuras

Figura 1.1	Deposição de sulfato de bário no separador de produção.	4
Figura 1.2	Deposição de sulfato de bário em coluna de produção no campo de Namorado (reproduzido de <i>Silva et al., 2007</i>).	4
Figura 2.1	Estrutura química do EDTA e DTPA (reproduzido de <i>Nasr-El-Din et al., 2004</i>)...	17
Figura 2.2	Estrutura química típica dos diésteres (n=4 a 8).	17
Figura 3.1	Incrustações inorgânicas mais frequentes.....	23
Figura 3.2	Sais de carbonato com complexo catiônico possuindo número de coordenação igual a seis, sete e oito (reproduzido com modificações de <i>Becker, 1998</i>).	25
Figura 3.3	Complexos de metais bivalentes e ânion sulfato (reproduzido com modificações de <i>Becker, 1998</i>).....	27
Figura 3.4	Distorção de coordenação, seis e oito, de um complexo octaédrico e cúbico (reproduzido com modificações de <i>Becker, 1998</i>).	27
Figura 3.5	Seis diferentes formas de arranjos de cristais, ângulos são denotados por números e distâncias por a, b e c, (reproduzido de <i>Becker, 1998</i>).	30
Figura 3.6	Solubilidade-supersaturação para o sulfato de bário (reproduzido de <i>Boerlage et al., 2001</i>).	32
Figura 3.7	Estruturas de alguns grupos ligantes aniônicos (reproduzido com modificações de <i>Becker, 1998</i>).	41
Figura 3.8	ATMP (ácido amino trimetileno fosfônico).	41
Figura 3.9	DTPMPA (ácido dietilenotriamino pentametileno fosfônico).	42
Figura 3.10	PPCA (ácido fosfino policarboxílico).	42
Figura 3.11	Vs-Co (copolímero de acrilato sulfonado).	42
Figura 3.12	Mecanismo de inibição exemplificado para o ATMP ($\text{pH} > \text{pK}_{\text{ac}}$).	42

Figura 4.1	Adsorção e dessorção de inibidor de ácido poliacrílico em rocha de silicato (reproduzido de <i>Becker, 1998</i>).	48
Figura 4.2	Processo Holístico para prevenir ou solucionar problemas de incrustação inorgânica.	50
Figura 4.3	Mecanismo adsorção por ligações de hidrogênio.....	54
Figura 4.4	Mecanismo de adsorção por pontes de cálcio.	54
Figura 4.5	Inibidor encapsulado (reproduzido com modificações de <i>Al-Mulhim et al., 1999</i>).	55
Figura 4.6	Diagrama esquemático demonstrando como a criação de fraturas pode aumentar a produtividade (reproduzido de <i>Maitland, 2000</i>).	57
Figura 4.7	Perfil de pressão radial para um poço “danificado” (reproduzido com modificações de <i>Dake, 1978</i>).	59
Figura 5.1	Disposição das partículas de barita	70
Figura 5.2	Permeabilidade relativa para sistema óleo/água em função da saturação de água... ..	85
Figura 5.3	Pressão capilar do sistema óleo/água em função da saturação de água.....	85
Figura 5.4	Permeabilidade relativa para o sistema óleo/gás em função da saturação de líquido.	86
Figura 6.1	Micrografia após o tratamento (3A, 3C e 3D) e barita sem tratamento (branco).....	92
Figura 6.2	Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas para a sexta bateria de testes.	94
Figura 6.3	Micrografia para barita após o tratamento - amostra 5A.....	95
Figura 6.4	Micrografia para barita após o tratamento - amostra 5B.	96
Figura 6.5	Micrografia para barita sem tratamento (branco).....	97
Figura 6.6	Resultados encontrados nas determinações de Bário para amostras contendo DTPA pentassódico e diéster da sexta bateria de testes filtradas com tela metálica.	99
Figura 6.7	Vazão de óleo para o poço produtor “P” a partir de 1162 dias de produção.....	100
Figura 6.8	Índice de produtividade do poço produtor “P” a partir de 1500 dias de produção.	101
Figura 6.9	Produção de água por completações para o poço produtor “P”.	102

Figura 6.10	Água do mar na água produzida por completções para o poço produtor “P”.....	103
Figura 6.11	Deposição de sulfato de bário nas completções do poço produtor “P”.	104
Figura 6.12	Redução do índice de produtividade associada às completções do poço produtor “P”.	104
Figura 6.13	Deposição de sulfato de bário na completção 15 do poço produtor “P” para várias estratégias de remoção.....	105
Figura 6.14	Deposição de sulfato de bário na completção 16 do poço produtor “P” para várias estratégias de remoção.....	106
Figura 6.15	Deposição de sulfato de bário na completção 17 do poço produtor “P” para várias estratégias de remoção.....	106
Figura 6.16	Pressão na região da completção 15 do poço produtor “P” em diferentes estratégias de remoção.	107
Figura 6.17	Pressão na região da completção 16 do poço produtor “P” em diferentes estratégias de remoção.	108
Figura 6.18	Pressão na região da completção 17 do poço produtor “P” em diferentes estratégias de remoção.	108
Figura 6.19	Incremento de água acumulada em relação ao caso base com deposição para o poço produtor “P” em várias estratégias de remoção.....	109
Figura 6.20	Incremento de óleo acumulado em relação ao caso base com deposição para o poço produtor “P” em várias estratégias de remoção.....	110
Figura 6.21	Incremento de VPL em relação ao caso base com deposição para o poço produtor “P” em várias estratégias de remoção.	111

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Índice de supersaturação e risco associado à incrustação.....	13
Tabela 2.2	Exemplos de grupos polifuncionais aniônicos e não iônicos (reproduzido de <i>Becker, 1998</i>).....	29
Tabela 5.1	Aditivos químicos utilizados e suas propriedades químicas.	64
Tabela 5.2	Análise elementar da barita utilizada via fluorescência de raios X ²	65
Tabela 5.3	Concentração da barita utilizada nos testes.	65
Tabela 5.4	Barita antes e após o ataque químico com HCl.....	66
Tabela 5.5	Formulações para a segunda bateria de testes.	67
Tabela 5.6	Formulações para a segunda bateria de testes.	68
Tabela 5.7	Formulações para a terceira bateria de testes.	68
Tabela 5.8	Solução de silicato de sódio.	68
Tabela 5.9	Densidade e pH das formulações da segunda bateria de testes.	68
Tabela 5.10	Densidade e pH das formulações da terceira bateria de testes.	68
Tabela 5.11	Formulações para a quarta bateria de testes.	71
Tabela 5.12	Formulações para a quinta bateria de testes.	71
Tabela 5.13	Densidade e pH das formulações da quarta e quinta bateria de testes.	71
Tabela 5.14	Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 25 ± 5 °C.....	72
Tabela 5.15	Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 75 ± 5 °C.....	73
Tabela 5.16	Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 75 ± 5 °C.....	74

Tabela 5.17	Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 75 ± 5 °C durante 24 h.....	75
Tabela 5.18	Incrustação em função da fração de água do mar.....	76
Tabela 5.19	Constituição da água de formação no campo de Namorado.	76
Tabela 5.20	Redução do índice de produtividade em função da deposição de sulfato de bário. .	77
Tabela 5.21	Considerações para o cálculo da área superficial externa dos grãos.	78
Tabela 5.22	Cálculos de redução do índice de produtividade.....	81
Tabela 5.23	Completação do poço produtor “P” e injetor “I”.....	82
Tabela 5.24	Dados do reservatório e fluidos.....	82
Tabela 5.25	Condições operacionais para o poço produtor “P” e injetor “I”.....	83
Tabela 5.26	Dados de PVT do óleo em função da pressão.	83
Tabela 5.27	Dados de PVT do gás em função da pressão.....	84
Tabela 5.28	Permeabilidade relativa e pressão capilar do sistema óleo/água em função da saturação de água.....	84
Tabela 5.29	Permeabilidade relativa do sistema óleo/ gás em função da saturação de gás.	86
Tabela 5.30	Lista de todos os parâmetros de entrada especificados no modelo econômico.....	88
Tabela 5.31	Custos para intervenção do poço visando aplicação do aditivo químico.	89
Tabela 6.1	Resultados encontrados nas determinações de Bário para a segunda bateria de testes.	91
Tabela 6.2	Resultados encontrados nas determinações de Bário para a segunda bateria de testes: média das réplicas.	92
Tabela 6.3	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a quarta bateria de testes.	93
Tabela 6.4	Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas para o Branco (barita) para a quarta bateria de testes (%).	93
Tabela 6.5	Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas (valores médios) para a quarta bateria de testes (%).	93

Tabela 6.6	Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas (valores médios) para a quinta bateria de testes (%).	94
Tabela 6.7	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a quinta bateria de testes.	95
Tabela 6.8	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 25 °C e filtradas com tela metálica.	97
Tabela 6.9	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 25 °C e filtradas com papel filtro.	98
Tabela 6.10	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C e filtradas com tela metálica.	98
Tabela 6.11	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C e filtradas com papel filtro.	98
Tabela 6.12	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C filtradas com tela metálica.	99
Tabela 6.13	Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C filtradas com papel filtro.	100
Tabela 6.14	Dados de saturação de óleo (fração) para o caso base sem deposição.	101
Tabela 6.15	Dados de saturação de óleo (fração) para os casos com e sem deposição.	102
Tabela 6.16	Dados de saturação de água (fração) para os casos com e sem deposição.	102

Nomenclatura

Letras Latinas

A	área
a	atividade iônica
B	fator volume de formação
C	concentração molar
d_p	diâmetro de partícula
DV	comprimento do volume de controle
E	energia de ativação
h	espessura
k	constante da taxa de reação
K	permeabilidade
K_r	permeabilidade relativa
K_{rg}	permeabilidade relativa ao gás
K_{ro}	permeabilidade relativa ao óleo
K_{rw}	permeabilidade relativa à água
k_{sp}	constante do produto de solubilidade
l	taxa de desconto anual
M	cátion
m	massa de deposição mineral
N_p	número total de grãos no leito
P_c	pressão capilar
pH	potencial hidrogeniônico
pK	logaritmo negativo da constante de dissociação iônica
q	vazão
R	constantes dos gases reais
r	raio

r_A	taxa de velocidade
R_s	razão de solubilidade
S	fator de dano mecânico
S_p	área superficial dos grãos
t	tempo
T	temperatura absoluta
V_p	volume do grão
V_s	volume ocupado pela incrustação
X	ânion

Letras Gregas

Δ	diferencial
ϕ	porosidade
γ	coeficiente de atividade
μ	viscosidade cinemática
ν	coeficiente estequiométrico
ξ	fator de frequência

Sobrescritos

α	ordem da reação em relação à espécie A
β	ordem da reação em relação à espécie B

Subscritos

A	espécie A
ac	ácido
B	espécie B
ci	camada i
cj	camada j
ck	camada k
e	limite externo de drenagem do poço

g	gás
i	espécie i
o	óleo
ow	sistema óleo/água
w	poço
wf	fluxo no fundo do poço

Siglas

ATMP	ácido amino trimetileno fosfônico
CAPEX	gastos em capital (capital expenditures)
DTPA	ácido dietileno triamino pentaacético
DTPMPA	ácido dietileno triamino pentametileno fosfônico
EDTA	ácido etileno diamino tetraacético
EDTMPA	ácido etileno diamino tetrametileno fosfônico
FC	fluxo de caixa
HEDP	ácido 1-hidroxietilideno-1, 1-difosfônico
IAP	produto de atividade iônica
ICP-OES	espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
MEV	microscópico de varredura eletrônica
OPEX	despesas operacionais (operational expenditure)
PAA	poli (alilamina)
PMA	poli (metil acrilato)
PPCA	ácido fosfino policarboxílico
PVS	poli (vinil sulfonato de sódio)
RGO	razão gás/óleo
SI	índice de saturação
VPL	valor presente líquido
Vs-Co	copolímero de acrilato sulfonado
WCUT	fração de água no líquido produzido (water cut)

Capítulo 1

Introdução

Os fluidos e sais contidos em reservatórios de petróleo alcançam uma situação de equilíbrio aparente, mas quando este sistema é alterado devido à inserção de um poço produtor de óleo, por exemplo, o equilíbrio dinâmico é alterado. Como os gases e fluidos fluem para o poço produtor, oscilações de pressão, temperatura e turbulência ocorrem. Com estas alterações, um deslocamento do equilíbrio ocorre e processos como o aparecimento de incrustação inorgânica e corrosão tem início.

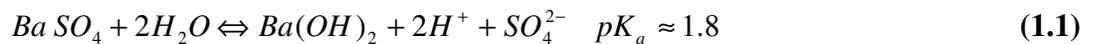
Produtos de solubilidade de interação ânion/cátion são extremamente importantes no processo de formação da incrustação. O carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, e carbonato de bário, por exemplo, possuem baixa solubilidade em sistemas aquosos. Embora o cátion bário não seja tão abundante como o cálcio e o ferro, o mesmo na forma de sulfato ou carbonato, é pouco solúvel e frequentemente culmina na ocorrência de deposição. As incrustações formadas nos poços produtores tendem a ser oriundas da combinação de sais solúveis de cátions e ânions que produzem sais de produto de solubilidade baixíssimos e são geologicamente abundantes.

A recuperação secundária para aumentar a produção de óleo, introduz novos problemas como corrosão devido a efeitos microbianos, gás sulfídrico (H_2S) e deposições de sulfato de bário ($BaSO_4$), por exemplo. A principal causa da formação da barita (sulfato de bário) é a utilização da água do mar (rica em sulfato, cerca de 2800 ppm de SO_4^{2-}) para manter a pressão do reservatório durante a produção do óleo (*Becker, 1998*). A injeção de água do mar pode induzir a formação de incrustação de sulfato de bário se a água de formação contiver alto teor de bário. A deposição do sulfato de bário pode causar obstruções em poços produtores, tubulações e nos separadores de produção.

Programas de gerenciamento e controle de incrustação inorgânica podem incluir:

- (i) Uso de inibidores, que podem controlar a formação da incrustação por inibição da nucleação e/ou alterações no processo de crescimento do cristal.
- (ii) Dissolução da incrustação.
- (iii) Processos de dessulfatação (utilização de membranas de nano filtração para remover os íons sulfato da água do mar).
- (iv) Meios mecânicos para triturar a incrustação como operações limpa-tubos (*pigging devices*).

Embora a incrustação inorgânica de sulfato de bário não seja o tipo mais comum de incrustação, ela é a mais problemática pois forma rapidamente um depósito de difícil tratamento que pode ser removido somente por meios mecânicos ou pela utilização de agentes alcalinos quelantes como o sal tetrassódico do EDTA (Na_4EDTA). Ao contrário de incrustações do tipo carbonato, a barita não pode ser dissolvida pelo tratamento ácido devido ao baixo pK_a de dissociação no equilíbrio, ou seja, a reação de deslocamento do ânion de um sal metálico complexo requer um mais baixo pH (alta concentração de prótons) para ocorrer do que o necessário para o deslocamento de íons carbonato do sal de carbonato.



Como ressaltado por *Nasr-El-Din et al. (2004)*, a barita (BaSO_4) é muito difícil de ser removida. Isto é resultado de sua baixa solubilidade em água (2,5 mg/L) e seu baixo produto de solubilidade, $\text{K}_{\text{sp}} = 10^{-9,99}$ a 25 °C. Em analogia, a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tem uma solubilidade de 2080 mg/L na água, na mesma temperatura.

Entretanto, os cátions bivalentes de bário, cálcio, magnésio e estrôncio podem formar sais iônicos usando ânions de diferentes valências e isto constitui a base da dissolução da barita usando agentes quelantes, gerando complexos de bário solúveis em água. Estas estruturas aniônicas podem variar de formas monovalentes até polivalentes e dependendo da sua configuração molecular, pode produzir sais complexos de diferentes solubilidades. O EDTA é um bom exemplo de ânions multivalentes que possuem duas aminas e quatro grupos acetatos que são

capazes de realizar interações com sítios ligantes de metais complexos. Entretanto, a eficácia deste quelante é dependente do pH do sistema, ou seja, um pH alcalino em torno de 12 é necessário para dissolver a barita.

Compostos como EDTA e DTPA, ou produtos com base nestes aditivos químicos, são amplamente utilizados para remoção de incrustação inorgânica de sulfato de bário. O DTPA, ácido dietileno triamino pentacético, possui um ligante octodentado capaz de formar um forte complexo na razão 1:1 com os íons bário em soluções de elevado pH. Aparentemente, ele forma uma forte ligação com o bário por intermédio dos átomos de oxigênio do íon carboxilato e três átomos nitrogênio para formar os complexos BaDTPA³⁻.

1.1 Motivação

Para campos maduros, o volume de água produzida é normalmente alto. A fonte pode ser água da formação ou de injeção para manter a pressão. Heterogeneidades encontradas nas rochas reservatórios podem causar escoamentos preferenciais através de camadas de alta permeabilidade, fraturas, formação de cones próximos ao poço, ou uma combinação destes. A água tem ainda alta mobilidade em relação ao óleo fazendo com que a produção seja normalmente elevada. Isso se agrava para óleos com menor grau API, tipicamente muito mais viscosos e de menor mobilidade.

A excessiva produção de água é o motivo para o abandono de muitos poços, deixando no reservatório grandes quantidades de óleo e gás. A maioria da água produzida requer tratamento para ser reinjetada, devido à contaminação com traços de óleo, metais pesados e fluidos corrosivos como H₂S, CO₂, sais e sólidos. *Bedrikovetsky et al. (2003)* destacam que a formação de incrustação do tipo sulfato de bário (BaSO₄), é um desastre crônico em projetos de sistemas de produção por injeção de água.

A Figura 1.1 mostra um exemplo do dano oriundo da deposição de sulfato de bário em um separador de produção e a Figura 1.2 em uma coluna de produção oriunda do campo de Namorado.



Figura 1.1 Deposição de sulfato de bário no separador de produção.



Figura 1.2 Deposição de sulfato de bário em coluna de produção no campo de Namorado (reproduzido de *Silva et al.*, 2007).

A utilização de aditivos químicos é um importante recurso utilizado no gerenciamento de campos de petróleo. Idealmente, a utilização destes aditivos deve ser feita o mais breve possível para permitir um controle efetivo do processo de formação de incrustação e corrosão.

Outro ponto importante é que os aditivos químicos clássicos utilizados na indústria do petróleo, como o DTPA e EDTA, apresentam problemas ambientais relativos a baixa biodegradabilidade e alto potencial de bioacumulação. Ou seja, a busca por produtos químicos com considerável capacidade de dissolução e ao mesmo tempo com características ambientais torna altamente atrativo e promissor este campo de estudo. *Boreng et al.* (2004) citam que o DTPA (ácido dietileno triamino pentaacético) e EDTA (ácido dietileno triamino tetraacético) estão na lista de substituição da HCMS (*Harmonized management chemical system*).

1.2 Objetivos

Dentre as principais tarefas da engenharia de reservatórios tem-se a elaboração de estratégias de desenvolvimento e gerenciamento de campos produtores visando atingir um objetivo pré-estabelecido, considerando restrições físicas, operacionais e econômicas. A solução deste problema é função das características geológicas do reservatório e do sistema de produção do campo. Incrustações inorgânicas, principalmente em estratégias de produção envolvendo recuperação secundária de óleo, podem constituir uma importante restrição. Os objetivos deste trabalho são:

- (i) Apresentar uma revisão bibliográfica sobre possíveis aditivos químicos capazes de dissolver e/ou inibir incrustação inorgânica, incluindo as técnicas de aplicação destes aditivos químicos.
- (ii) Descrever o procedimento laboratorial e apresentar os resultados obtidos com aditivos químicos para dissolver a incrustação inorgânica de sulfato de bário.
- (iii) Modelar o fenômeno de incrustação inorgânica para um poço produtor com auxílio de simulação numérica de fluxo. Em seguida, avaliar estratégias de remoção da incrustação inorgânica através do impacto na velocidade de recuperação de óleo, utilizando uma análise econômica simplificada.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Neste capítulo são apresentados considerações feitas por diversos autores em relação a formação de incrustações inorgânicas em sistemas de produção marítima ou terrestre, bem como os mecanismos envolvidos.

2.1 Problemas associados à injeção de água nos campos petrolíferos

Robinson (1983) discute os problemas associados à produção utilizando mecanismos de injeção de água em campos de petróleo maduros. Alguns destes problemas estão relacionados com a rocha-reservatório, fonte de água, projeto, detalhes do processo, construção e operações envolvidas.

Os problemas operacionais são classificados em cinco grupos:

- (i) Desempenho da planta com o declínio da injeção de água, que foi dividido pelos autores em duas categorias: (a) água de injeção de baixa qualidade, identificada por: alto conteúdo de oxigênio dissolvido na água tratada, baixa eficiência na remoção de partículas pelos filtros e aumento no crescimento de bactérias e (b) redução na disponibilidade da planta, devido a falhas mecânicas, corrosão e sobrecarga de equipamentos.
- (ii) Declínio do índice de injetividade: a redução no índice de injetividade pode resultar de vários fatores, sendo os mais comuns o declínio da qualidade da água de injeção e as especificações da qualidade de água inadequadas, este último resultado da falta de conhecimento de propriedades do reservatório, tais como porosidade, permeabilidade, tipo de rocha, etc. Sem dúvida o conhecimento das características do reservatório é um passo importantíssimo na elaboração de um sistema de injeção.

- (iii) Declínio no índice de produtividade: é ressaltado que os principais pontos a serem considerados são: (a) irrupção de água resultando em fluido de maior densidade no poço; (b) formação de incrustações nas tubulações de produção pela precipitação de sais oriundos da água de formação, seguida de redução de pressão e liberação de dióxido de carbono (CO₂); (c) formação de incrustações nos tubos de produção ou na própria rocha-reservatório devido à mistura de águas incompatíveis (água de formação e água de injeção). Novamente é destacada pelo autor a necessidade de uma boa avaliação das propriedades do reservatório na fase inicial do projeto.
- (iv) Declínio no desempenho da produção da planta: as causas são idênticas às causadas por um declínio real no índice de produtividade, por exemplo: (a) alterações em relação ao óleo (razão óleo produzido e água); (b) alterações em relação à composição de água produzida, por exemplo, sólidos dissolvidos e H₂S; (c) aparecimento de incrustações oriundas da água produzida devido à liberação de CO₂, redução de pressão ou mistura de águas incompatíveis; além de corrosão, falhas mecânicas, sobrecarga de equipamentos e produção de sólidos de formação seguido da irrupção.
- (v) Declínio da qualidade do fluido produzido: dois motivos significantes para esta perda de qualidade são atribuídos: (a) a presença do sulfeto de hidrogênio (H₂S) e (b) o conteúdo da água produzida que causa problemas na separação, além da presença de sais. No artigo é destacado que a presença do H₂S, a formação de incrustações e produtos resultante da corrosão, pode levar a emulsões água em óleo mais estáveis.

No trabalho de *Robinson (1983)* é apresentada uma lista com tópicos que devem ser verificados e monitorados em campos com sistema de produção por injeção de água, destacando a injeção de água, análise da água produzida e formação; movimento de partículas finas e dilatação da rocha; formação de incrustações; formação de fraturas; passagem crítica pelo poro e equipamentos de processo.

Mackay et al. (1999) ressaltam que os problemas de formação de incrustações inorgânicas somente acontecerão com o início da produção de água. Em outro trabalho, *Mackay et al. (2002)* citam que o aumento na utilização de poços horizontais e com desvios laterais em campos onde a formação de incrustações inorgânicas representa problemas potenciais, abriu uma nova linha de pesquisa. O grande volume de aditivos químicos que podem ser requeridos para proteger o poço

durante intervalos de produção, combinado com dificuldades para inserir o inibidor de forma efetiva, gera a necessidade de modelar os tratamentos por compressão do inibidor mais do que nunca.

Segundo *Marques et al. (2001)*, as incrustações inorgânicas causam um tremendo impacto na produtividade dos poços, sendo um dos principais problemas levantados nos campos de petróleo.

Pinto et al. (2001) destacam aspectos ligados à engenharia de reservatórios no campo de Marlim. É ressaltado nesse trabalho que a continuidade do reservatório, a relativa escassez de gás, as características favoráveis das curvas de permeabilidade relativa e a localização em águas profundas, tornam o método de injeção da água do mar como o mais favorável método para manter a pressão no reservatório, culminando com aumento da recuperação em todos os campos do complexo de Marlim.

No campo de Marlim, a água de injeção é concentrada nas porções mais baixas do reservatório, e a zona de produção nas partes mais altas, para atrasar a irrupção de água. A relação desfavorável de viscosidade entre o óleo e a água é parcialmente compensada pelas características favoráveis de permeabilidade relativa.

É citado que para garantir volumes de injeção de água adequados no Campo de Marlim, é necessário controlar o declínio de injetividade que ocorrem em alguns poços de injeção da plataforma P-18. O controle é realizado da seguinte maneira:

- (i) Realizando auditorias no sistema de tratamento de água que já está em operação.
- (ii) Controlando estritamente a qualidade da água injetada através de um índice chamado de IQUAI. Este índice contém parâmetros de controle via amostras de rochas (sólidos em suspensão, conteúdo de óleo e graxa, número de partículas com tamanho acima do *cut-off*), potencial de incrustação e corrosão (conteúdo de O₂ e CO₂, sulfeto solúvel e bactérias).
- (iii) Realizando vários testes em laboratório para determinar as causas do declínio de injetividade.

- (iv) Executando um trabalho de intervenção em injetor da plataforma P-18, para mensurar o declínio de injetividade e determinar as causas.

Como destacado por *Rocha et al. (2002)*, o sulfato de bário apresenta baixa solubilidade relativa, tornando sua dissolução em campo difícil, ao contrário de incrustações oriundas do carbonato de cálcio que podem ser removidas do poço produtor através de uma operação de acidificação (tendem a ser solúveis em ácidos). Além disso, *Bedrikovetsky et al. (2003)* destacaram que a formação de incrustação inorgânica oriunda da deposição mineral do BaSO_4 , devido à incompatibilidade da água de formação e de injeção, é um desastre crônico em projetos de sistemas de produção por injeção de água.

Denney (2003) estimou que ao redor do mundo, aproximadamente 5 a 6 m³ de água são produzidas para cada m³ de óleo produzido. Nos Estados Unidos, onde muitos campos estão depletados, a razão água/óleo é da ordem de 9:1. Alguns campos permanecem em produção com razão água/óleo da ordem de 50:1. Campos maduros tendem a produzir altas quantidades de água.

2.2 Influência de fatores termodinâmicos

Satman et al. (1999) avaliaram o efeito da deposição de calcita, $\text{CaCO}_{3(s)}$, no desempenho do escoamento em um poço geotérmico. Para os dados de solubilidade utilizou-se uma análise de regressão, obtendo-se uma correlação baseada em dados experimentais da solubilidade da calcita em altas temperaturas e pressões. Derivou-se tal equação em relação à pressão parcial do CO_2 .

Neste trabalho, os autores apresentaram uma expressão para o crescimento da deposição de calcita assumindo escoamento radial e condições isotérmicas. De posse de modelos analíticos, foram observados, por exemplo, os efeitos em relação à pressão do reservatório, permeabilidade absoluta e efeito do dano no poço.

Dentre as conclusões apresentadas, tem-se que:

- (i) A deposição da calcita na formação ocorre a poucos metros de distância do poço produtor e que a taxa de deposição decresce aproximadamente com o quadrado da distância radial do poço.

- (ii) Para uma dada taxa de escoamento da água contendo os sais, o grau de deposição ou obstrução da calcita em torno do poço, poderá significativamente ser reduzido através de uma redução do gradiente de pressão próximo ao mesmo, ou através de um aumento do raio efetivo do poço através de técnicas de estimulação.
- (iii) Uma expressão analítica para o tempo de produção requerida para formação ser obstruída, depende de parâmetros do reservatório e operacionais, sendo assumidas condições idealizadas de escoamento.
- (iv) A redução na taxa de escoamento geralmente aumentará o tempo de produção de um poço, previamente à ocorrência da deposição de calcita, que poderá gerar obstruções da formação, o que dependerá da relação da solubilidade da calcita com a redução da pressão.

Rocha et al. (2002) apresentaram um modelo químico e hidrodinâmico para a avaliação do comportamento do fluido em torno de um poço injetor, reinjeção de água produzida, levando em conta a precipitação de sais. É destacado que a água produzida durante a recuperação de óleo demanda tratamentos onerosos antes de ser descartada para o meio ambiente. Uma alternativa econômica seria a injeção desta água produzida no reservatório; porém este programa de injeção pode ter baixa eficiência oriunda de problemas resultantes da qualidade da água. É apresentado um modelo de precipitação do sal: atividade iônica, equilíbrio termodinâmico e cinética química, além de equações de fluxo envolvendo o meio poroso.

Como ressaltado pelos autores, o fluido é sujeito a grandes oscilações de temperatura durante os processos de injeção de água. Inicialmente a água é injetada a altas temperaturas (40°C). Durante o escoamento, com aumento do percurso, o fluido é resfriado, sendo que para poços ultra-profundos, pode alcançar a temperatura de 3 °C. Em seguida, devido ao gradiente geotérmico, o fluido é aquecido novamente, alcançando temperaturas próximas a 115 °C para reservatórios profundos. Esta alta variação de temperatura aumenta a quantidade de sais precipitados.

Os autores destacam que uma forma mais realística de descrever a concentração de espécies em uma solução salina é através da atividade iônica (a_i), definida por:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (2.1)$$

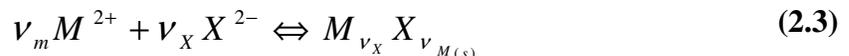
onde m_i corresponde a molaridade da espécie i na solução e γ_i é o coeficiente de atividade. Como citado no trabalho, para mensurar o coeficiente de atividade (γ_i) na solução salina é necessário considerar interações entre os íons presentes e o efeito do solvente. Neste estudo, são destacados trabalhos propondo formulações semi-empíricas em soluções aquosas para calcular os coeficientes de atividade, além das correlações de Pitzer que adotam uma aproximação considerando o termo de Debye-Huckel, levando em conta interações eletrostáticas entre íons.

O índice de saturação é utilizado para indicar o equilíbrio entre a massa de sal precipitada e a dissociada, sendo expresso como:

$$SI = \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (2.2)$$

onde IAP é o produto de atividade iônica e K_{sp} a constante do produto de solubilidade. O produto de atividade iônica é expresso como função da precipitação/dissolução no equilíbrio.

Considerando o equilíbrio químico como:



onde v é o coeficiente estequiométrico, M é o cátion e X o ânion. O produto de atividade iônica é formulado como:

$$IAP = \gamma_M m_M \gamma_X m_X \quad (2.4)$$

Para índice de saturação com valor superior a um, a solução é definida como supersaturada e a precipitação de sal é esperada. Caso $SI=1$ ou $SI<1$, a solução é saturada, ou insaturada, respectivamente.

Como conclusões, os autores lembram que estudos adicionais devem ser realizados com o intuito de determinar a taxa de reação no meio poroso, e como os sais precipitados afetam a permeabilidade no reservatório.

Nos trabalhos de *Jordan et al. (2002)* e *Mackay et al. (2002)*, é apresentada uma relação entre os índices de supersaturação de agentes incrustantes e seu respectivo risco à formação/deposição mineral. O maior índice de supersaturação, no caso superior a 300, corresponderia a uma maior probabilidade de ocorrência da incrustação, conforme Tabela 2.1:

Tabela 2.1 Índice de supersaturação e risco associado à incrustação.

Tendência à incrustação (supersaturação).	Risco de incrustação.
3-29	1
30-99	2
100-199	3
200-299	4
300 +	5

Dyer et al. (2002) apresentam um estudo laboratorial sobre o efeito da temperatura e pressão na formação de incrustações em campos de petróleo na região do Mar do Norte. O estudo foi focado em reservatórios de petróleo com as características de alta temperatura (> 175 ° C) e altas pressões (12.000 – 15.000 psi). As incrustações avaliadas continham os ânions carbonato e sulfatos. Realizou-se a comparação laboratorial, visando obter a mínima concentração de inibidor necessária para impedir a incrustação, entre dois inibidores. Os experimentos, sob condições específicas de vazão e pH, consistiam da preparação de soluções contendo os cátions e ânions em diferentes concentrações. Os cátions eram bombeados separadamente dos ânions até um tubo em espiral onde um transdutor media o diferencial de pressão na entrada e saída do fluxo. Para avaliar teoricamente a quantidade de sal precipitado, utilizou-se o programa MultiSCALE (*Petrotech Knowledge Technologies*).

Os testes mostraram que o efeito da temperatura na tendência à incrustação foi mais pronunciado do que a pressão. Em incrustações oriundas do ânion carbonato, a tendência a incrustação aumentou com o aumento da temperatura, porém em relação à solução contendo os íons sulfatos, a tendência decresce com o aumento de temperatura. Em geral, para ambos os casos contendo íons carbonatos e sulfatos um aumento na pressão resultou em uma redução marginal na tendência à incrustação. Porém, comparando-se os dados experimentais com os obtidos por intermédio da simulação, não se observou a formação de incrustações na temperatura de 50 °C nos testes laboratoriais, ao contrário do que foi previsto pelo programa. Isto é atribuído à baixa

taxa cinética da solução contendo baixa concentração dos ânions sulfato nesta temperatura, indicando que os testes laboratoriais podem gerar erros.

Uma consideração importante feita por *Yang et al. (1996)* é que os inibidores de incrustação inorgânica pouco afetam a estabilidade das emulsões (água como fase contínua e/ou óleo como fase dispersa), e na maioria dos casos não interagem com outros aditivos químicos.

2.3 Técnicas de inibição e dissolução da incrustação inorgânica

Jewell et al. (1971), no estudo sobre problemas associados às incrustações inorgânicas em campos de petróleo, apresentaram considerações sobre a aplicação de catalisadores e inibidores em experiências na região oeste do Texas. Os autores destacam que incrustações aumentam os custos de produção, porém é ressaltado que o controle destas mesmas incrustações pode se tornar altamente custoso.

Além de depósitos indesejáveis nas tubulações e equipamentos, as incrustações podem reduzir a recuperação de óleo, no deslocamento água - óleo, por exemplo, bloqueando os canais de escoamento. Para a remoção dos cristais de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), são apresentados no artigo os três métodos químicos utilizados:

- (i) Aditivos inorgânicos, que reagem com a gipsita formando um ácido solúvel.
- (ii) Aditivos orgânicos que reagem com a gipsita resultando em água dispersa ou em um lodo facilmente bombeável.
- (iii) Solventes que formam um complexo solúvel com o íon cálcio. Os catalisadores inorgânicos comumente utilizados para a gipsita são os carbonatos e hidróxidos, que como os autores destacam, vem sendo utilizados há vários anos e representam um método clássico para o tratamento de incrustações oriundas da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Realizou-se um estudo laboratorial com três tipos de aditivos químicos para remoção da gipsita. Analisando os resultados, verificou-se que os aditivos inorgânicos não removeram significativamente os cristais de gipsita sem acidificação. Os aditivos orgânicos foram mais eficientes na remoção física ou desintegração da gipsita, resultado da ação de desgaste. Citrato de

sódio e glicolato de potássio não tiveram eficiência apreciável na remoção da gipsita, em relação aos compostos inorgânicos seguidos de tratamento ácido. Acetato de potássio foi mais efetivo do que citrato ou glicolato de potássio e também mais efetivo do que aditivos inorgânicos seguidos de tratamento ácido. É destacado neste trabalho que a ação dos inibidores ocorre quando o aditivo químico encobre o núcleo micro-cristalino e inibe o crescimento do cristal, o que impede o crescimento de partículas maiores, tendendo a mantê-las em solução.

Também é destacado por *Jewell et al. (1971)* que inibidores líquidos apresentam muitos problemas comparando-se com inibidores a base de polifosfonatos no estado sólido.

Outra técnica lembrada envolve a adição de inibidores de incrustação em meio ácido durante a remoção do agente incrustante ou durante o tratamento de estimulação. Altas concentrações de bicarbonato na água de formação da região e altas concentrações de sulfato na água injetada geraram ocorrência praticamente imediata, de incrustações após o tratamento ácido. Com a adição de inibidores oriundos de ácidos orgânicos, as incrustações foram controladas e um longo tempo de inibição da incrustação foi observado.

Collins et al. (2000) apresentaram um estudo avaliando a aplicação de emulsões (água em óleo por exemplo), que mostrou ser bastante efetivo no controle de incrustações. Os experimentos consistiram na preparação da emulsão, determinações reológicas, testes de escoamento em meio poroso, taxas de retenção do inibidor e taxa de cisão da emulsão.

Collins et al. (2000) citam que não se observou danos à permeabilidade aplicando os sistemas emulsionados. A utilização da emulsão também reduziu a quantidade de inibidor residual, não retido pela rocha-reservatório, presentes em maior quantidade em tratamentos com inibidores convencionais. É destacado que a característica não aquosa do sistema emulsionado potencialmente permite o ingresso do inibidor em partes do reservatório inatingíveis para sistemas com formulações em base aquosa, e pôde melhorar o contato entre o inibidor de incrustação e fluidos do reservatório no decorrer da produção.

Como citado por *Collins et al. (2000)*, na aplicação marítima, o inibidor de incrustação normalmente é comprimido na forma de uma solução aquosa com a água do mar, esta última selecionada devido a sua ampla disponibilidade e também ao fato de reduzir defeitos na formação

os quais podem ocorrer utilizando soluções de baixa força iônica. Porém, é ressaltado que este tipo de tratamento não é satisfatório para todos os tipos de reservatórios, como ocorreu no Campo de Magnus, onde problemas de baixa produtividade de óleo foram relatados, resultantes da baixa permeabilidade do reservatório após o tratamento. Os problemas têm sido associados com efeitos de molhabilidade e saturação na região próxima ao poço produtor. A solução salina contendo o inibidor tenderá a se depositar nas vizinhanças do poço produtor, desde que a natureza hidrofílica / aquosa restringirá o escoamento em espaços porosos mais remotos do reservatório. Isto também tem efeito na redução do tempo de residência, impedindo o escoamento do óleo através da região, que se tornará uma região predominantemente saturada com água. Os autores destacam que vários estudos vêm sendo feitos com o objetivo de investigar os tratamentos de injeção dos inibidores para o reservatório e para mitigar os efeitos da molhabilidade do reservatório. Como por exemplo, as chamadas rotas intermediárias baseadas em moléculas de baixo peso molecular (anfóteras), ou seja, possuindo afinidade para água e para óleo, com os inibidores na forma ativa de sólidos em suspensão.

Nesse estudo foram avaliados diferentes sistemas com condições específicas de concentração e estabilidade sob propriedades típicas dos reservatórios (principalmente temperatura).

O artigo focalizou o estudo no desenvolvimento de uma emulsão água em óleo contendo o inibidor de incrustação: ácido dietileno triamino pentafosfônico (DETAPMP), mostrando que este sistema pode aumentar o tempo de vida útil do tratamento.

Segundo *Nasr-El-Din et al. (2004)*, a barita pode ser removida do poço por meios mecânicos ou químicos. Meios químicos não são efetivos para remover a incrustação inorgânica presente no poço. Isto é devido ao acúmulo excessivo da incrustação no fundo do poço, aderindo à coluna de produção. Solventes químicos ou agentes quelantes não são efetivos neste caso devido à baixa área superficial da barita. Os meios mecânicos, maceração e/ou perfuração, podem ser usados se a barita invadir a formação ou precipitar na formação devido à mistura de águas incompatíveis. Meios mecânicos tradicionais não podem ser utilizados para remover barita se a precipitação corre na formação. Porém, o fraturamento hidráulico ou estimulação ácida podem ser usados para tratar especificamente a zona danificada, entretanto esta técnica é onerosa e não pode

ser aplicada para todos os poços. Os meios químicos são mais eficientes para dissolver a barita presente na formação.

No mesmo artigo é mencionado que produtos químicos baseados em agentes quelantes como ácidos aminocarboxílicos, EDTA e DTPA são típicos aditivos químicos usados para dissolver o sulfato de bário. O DTPA é um dos mais efetivos. Ele tem um ligante octodentado que forma um forte quelato 1:1 em uma solução de pH 12. Quelato é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos. No caso do DTPA, o mesmo se liga ao centro metálico com os átomos de oxigênio (carboxilato) e com mais três átomos de nitrogênio para formar o composto $BaDTPA^{3-}$. Porém, a grande questão associada ao uso de DTPA e EDTA é a baixa dissolução da barita. Uma forma de contornar este problema é o uso de catalisadores para acelerar a taxa de dissolução. Exemplos de catalisadores seriam carbonatos, oxalatos e fluoretos. Estes quelantes devem ser usados em pH acima de 12 e catalisadores devem ser inseridos nas formulações. É também importante preparar uma solução quelante utilizando água desmineralizada. A água do mar contém cátions bivalentes (Ca, Mg) que reduzem a eficiência do quelante. Além disso, neste trabalho também é mencionada a baixa biodegradabilidade destes compostos, ressaltando que estes aditivos químicos fizeram parte da lista de químicos que deverão ser substituídos em acordo com as diretrizes da HCMS (*harmonized management chemical system*). Na Figura 2.1 são apresentadas as estruturas químicas do EDTA e DTPA. Na Figura 2.2 é apresentada a estrutura química dos diésteres.

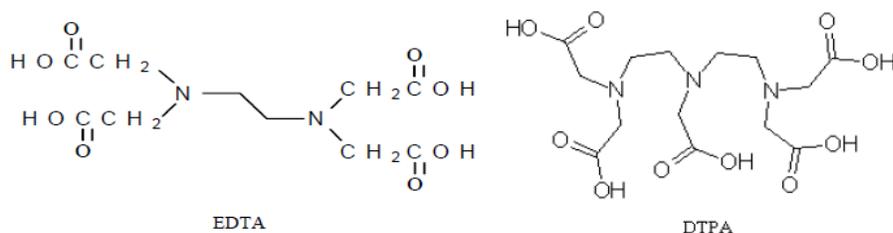


Figura 2.1 Estrutura química do EDTA e DTPA (reproduzido de *Nasr-El-Din et al., 2004*).

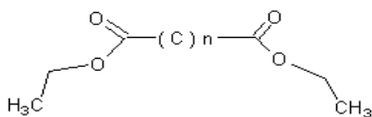


Figura 2.2 Estrutura química típica dos diésteres ($n=4$ a 8).

Os ésteres podem ser classificados de acordo com os ácidos carboxílicos e álcoois utilizados na sua síntese. Os diésteres, que estão em grande número na classe dos ésteres, são geralmente produtos da reação do ácido adípico, azeláico ou sebático com álcoois contendo de seis a treze carbonos, como 2-etil hexanol. Porém, podem ser produzidos com etanol e metanol por exemplo. Como destacado por *Wits (1989)*, os diésteres tem boa resistência à oxidação, alta lubricidade, baixa volatilidade e ponto de fulgor em torno de 37,7 °C. Também é mostrado neste trabalho que os diésteres são em geral altamente biodegradáveis e apresentam baixa toxicidade ao ser humano.

2.4 Simulação Numérica

Mackay et al. (1999) discutem técnicas de simulação aplicadas à modelagem da injeção de inibidores de incrustação por compressão (*squeeze treatments*). Em seu trabalho, destaca cinco áreas associadas com o diagnóstico e prevenção de tais problemas:

- (i) Previsão da produção de água: a formação de incrustação e deposição ocorre somente com o início da produção de água. Simuladores de reservatórios podem ser utilizados para prever quando e onde a produção de água é esperada e também quais os tipos de água (injetada, conata, ou do aquífero) são produzidas. É destacado que simuladores de reservatórios, com a opção de traçadores, podem ser adaptados para a diferenciação entre os vários tipos de águas: conata, de aquífero e de injeção.
- (ii) Prever a tendência de incrustação: a massa do mineral que se depositará pode ser calculada utilizando modelos termodinâmicos, a partir da água de composição, dados de temperatura e pressão.
- (iii) Tabelas de interação rocha-inibidor: oriundas de testes laboratoriais para saber a quantidade de inibidor que será adsorvido na rocha reservatório.
- (iv) Prever a alocação do inibidor.
- (v) Otimizar tratamentos: visando estender o tempo de vida do tratamento, trabalhando com parâmetros de concentração e vazões de bombeamento, por exemplo.

Os autores destacam a utilização de simuladores de reservatórios para prever a produção de água, a alocação do inibidor e otimizar os tratamentos por intermédio de análises de sensibilidade utilizando, dentre outros, os simuladores IMEX (*Computer Modelling group Ltda*) e ECLIPSE 200 (*Schlumberger Ltda*). No campo de modelagem do tratamento da incrustação por compressão do inibidor, também é destacada a utilização de simuladores de reservatórios, além da utilização do mesmo na modelagem em regiões próximas ao poço.

Mackay et al. (2000) discutem a aplicação da técnica de tratamento de incrustação via compressão do inibidor em poços horizontais no Campo de Alba, Mar do Norte. Neste campo de petróleo, tem destaque a formação de incrustações oriundas do sulfato de bário devido a incompatibilidade das águas do mar e de formação, sendo que a deposição mineral ocorre na proporção de 1:20 (água do mar : água de formação). Porém, incrustações inorgânicas de sulfato de estrôncio e sulfato de cálcio também ocorrem. É destacado neste estudo que o tratamento típico empregado naquele campo para um dado inibidor consiste em três estágios:

- (i) Primeiro estágio consistindo de injeção de solução contendo inibidor (20% em massa) na água do mar.
- (ii) Segundo estágio, representando a etapa principal do tratamento, consistindo de solução inibidora (5% em massa) na água do mar.
- (iii) Um fluxo (jateamento) adicional consistindo da solução contendo o inibidor, na concentração de 50 ppm na água do mar. Sendo que os dois primeiros estágios são utilizados com o objetivo de saturar a matriz com o inibidor, e o objetivo do fluxo adicional de inibidor é propagar o inibidor ao longo do reservatório.

O estudo *Mackay et al. (2000)* foi dividido em duas etapas. Primeiramente realizou-se a modelagem na região próxima ao poço produtor com o objetivo de reproduzir o fluxo após o tratamento, para isso, utilizou-se um novo simulador: ASSIST2. A segunda etapa envolveu análises de sensibilidade, definindo um tratamento genérico de injeção através do meio poroso. Os principais parâmetros estudados foram:

- (i) Concentração do inibidor no primeiro estágio de adição (*pre-flush*).
- (ii) Volume de aditivo químico inibidor de incrustação no estágio principal.
- (iii) Volume de aditivo químico inibidor de incrustação no estágio posterior.

(iv) Adsorção na rocha para diferentes aditivos químicos.

Os resultados apresentados pelos autores sugerem que:

- (i) A concentração que retorna com a água produzida pode ser significativamente reduzida com o aumento do volume de injeção de aditivo químico no estágio posterior ao primeiro estágio, com o intuito de propagar o inibidor na rocha.
- (ii) O tempo de vida útil do tratamento seria estendido com o aumento do volume de aditivo químico empregado no estágio posterior ao primeiro estágio.
- (iii) A divisão do volume do inibidor de incrustação em partes iguais nos estágios implicaria em aumento do tempo de vida útil do tratamento na fração de 1/3.
- (iv) A injeção de 50 % v/v do aditivo químico no primeiro estágio apresentou uma pequena vantagem em relação ao tempo de vida útil do tratamento, enquanto a injeção da totalidade do volume de aditivo químico no primeiro estágio implicou em redução no tempo de vida útil do tratamento.

Os resultados da modelagem pelo ASSIST2, baseados em sistemas utilizando poços horizontais de forma genérica, sugerem que os parâmetros de maior importância nos tratamentos de injeção de inibidor de incrustação por compressão são: a concentração do inibidor utilizado na operação e o volume do inibidor empregado no estágio posterior ao primeiro estágio de injeção do inibidor. Análises com o ASSIST2 mostraram que a concentração do inibidor necessário poderia ser reduzida pela metade sem afetar de forma significativa o tempo de vida do tratamento.

No trabalho de *Mackay et al. (2002)* sobre a previsão do encontro de águas incompatíveis dentro dos limites do reservatório e o impacto do controle de incrustações no desenvolvimento de campos marginais em lâminas de água profunda, é ressaltado que as incrustações formadas em pontos distantes do poço produtor têm impacto negligenciável na produção. Da mesma forma, no trabalho de *Bedrikovetsky et al. (2003)* é lembrado que o coeficiente de difusão em meio poroso é proporcional à velocidade, e a intensidade de misturas é muito alta nas vizinhanças do poço produtor, logo seria perfeitamente aceitável assumir que a mistura de águas injetadas e produzidas ocorre totalmente nas proximidades do poço produtor.

Mackay et al. (2002) destacam que em casos onde a severidade das incrustações é alta, a remoção dos íons sulfatos da água de injeção é uma alternativa para o controle das incrustações. É citado que ambos os métodos de mitigação de incrustações tem custos associados, *CAPEX* (para o caso de sistemas de remoção dos ânions SO_4^{-2}) e *OPEX* (caso optar-se por aditivos químicos para inibir a incrustação inorgânica). A avaliação da severidade em relação às incrustações pode ser realizada por meio de cálculos termodinâmicos com o intuito de prever a quantidade que irá depositar. Dentre as fases do desenvolvimento do campo, as estratégias de tratamento e controle de incrustações devem ser consideradas já na fase de projeto. São apresentados diagramas esquemáticos das mudanças durante o ciclo de vida do campo, de forma geral e para mecanismos de produção específicos: capa de gás, aquífero e produção com injeção de água do mar. Também é apontada uma avaliação sobre a dificuldade de controle de incrustações para diferentes configurações de poços, em função do acesso e tipo de completação, atribuindo um fator de dificuldade.

Capítulo 3

Mecanismos da Incrustação Inorgânica

Serão apresentados neste capítulo os conceitos básicos associados aos mecanismos de incrustação inorgânica.

3.1 Definições e mecanismos da deposição mineral

Incrustações são oriundas da deposição de minerais inorgânicos de baixa solubilidade. Segundo *Marques et al. (2001)*, incrustações podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas, e que precipitam podendo se acumular na formação, canhoneados, telas de *gravel pack*, colunas de produção e equipamentos de superfície.

Os tipos de incrustações inorgânicas mais encontradas são:

- (i) Convencionais: calcita (CaCO_3), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), barita (BaSO_4) e celestita (SrSO_4).
- (ii) Exóticas: siderita (FeCO_3), sulfeto de ferro (FeS) e halita (NaCl);
- (iii) Radiotivas: RaSO_4 , Pb^{210} e Po^{210} .

A Figura 3.1 apresenta incrustações inorgânicas mais frequentemente encontradas em campos de petróleo.

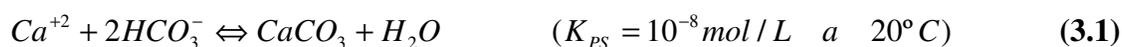


Figura 3.1 Incrustações inorgânicas mais frequentes.

Ainda de acordo com *Marques et al. (2001)*, os depósitos minerais mais encontrados na Bacia de Campos são a barita, celestita e anidrita. Aragonita, que é uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio que cristaliza no sistema ortorrômbico, tem ocorrência rara. A halita também pode ser encontrada.

3.2 Ânion carbonato

De todos os tipos de incrustações presentes nos campos de petróleo, o tipo mais abundante é o constituído de carbonato. A precipitação do carbonato de cálcio irá depender das condições de equilíbrio (reproduzido de *Becker, 1998*):



A ampla distribuição de bicarbonato de cálcio dissolvido contido na água de formação favorece a formação de incrustação oriunda deste tipo quando apreciáveis quantidades de cátions cálcio tornam-se disponíveis. Esta presença de bicarbonato solúvel é devida, em parte, ao uso por parte de bactérias para produzir cápsulas, exoesqueletos, etc. A forma da deposição de acordo com o produto de solubilidade do carbonato de cálcio é altamente variável e depende de vários fatores.

A temperatura e pressão são dois fatores físicos extremamente importantes na forma de incrustação assumida pelo sal de baixa solubilidade. Altas temperaturas e decréscimo na pressão favorecem a formação de incrustação, desde que estas condições favorecem a concentração de íons no solvente água pela difusão gasosa na solução. O período de tempo requerido para os gases escapem da solução iônica é dependente das condições de temperatura e pressão.

A Figura 3.2 mostra os mais prováveis arranjos dos ânions carbonatos em vários arranjos cristalinos com diferentes números de coordenação.

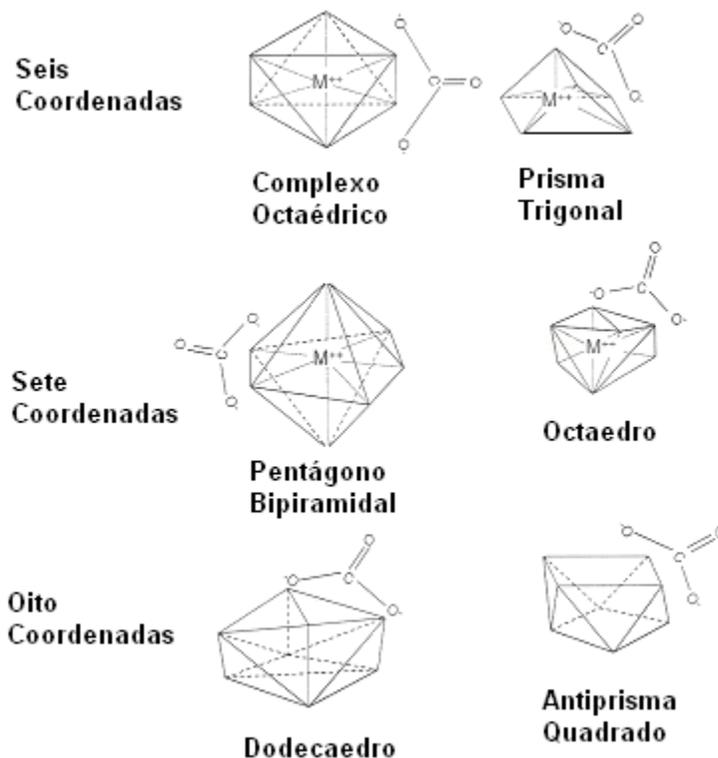


Figura 3.2 Sais de carbonato com complexo catiônico possuindo número de coordenação igual a seis, sete e oito (reproduzido com modificações de *Becker, 1998*).

3.3 Ânion sulfato

O número de coordenação do metal central não é alterado pela mudança de ânions do tipo carbonato para o tipo sulfato. Entretanto, o sal metálico resultante da neutralização de cargas por um maior e mais forte ânion sulfato causa uma maior distorção do complexo de coordenação. Assim, as formas dos cristais oriundas de múltiplas combinações de sais complexados apresentam diferentes morfologias quando unidades de células individuais são deformadas. A deformação do complexo também reduz a capacidade de aceitar água nos sítios ligantes ativos. Esta incompatibilidade em aceitar água de coordenação muda as características de solubilidade do sal complexo.

Uma tendência geral do aumento de solubilidade na água é observada com o aumento da coordenação pela água nos sítios ligantes disponíveis dos sais metálicos. Desta forma, um decréscimo do número de sítios ligantes resulta em uma menor solubilidade na água. O número

de coordenação (sítios ligantes) assumido pelo metal central depende da disponibilidade de níveis de energia que o metal possui. Eles são determinados pelas condições físicas a qual o cátion metálico é exposto. Condições de alta energia térmica geralmente favorecem altos níveis de energia disponíveis para combinação com grupos ligantes em potencial. Desde que sítios de coordenação consistem de níveis de energia, eles estão relacionados a restrições quânticas que demandam a discretização destes níveis. Assim, o mais alto número de coordenação é determinado pelo mais alto estado quântico alcançado pelas orbitais metálicas disponíveis. Efeitos eletrônicos exercidos pelos grupos iônicos ligantes também afetam mudanças na natureza do complexo e o número de coordenação assumido pelo cátion metálico. Desta forma, os efeitos do ambiente exercidos por espécies aniônicas irão agir no sentido de aumentar a energia do cátion central providenciando um diferencial de potencial eletrostático. Esta diferença de potencial pode ser alta, como no caso de um forte ânion sulfato, ou baixa como no caso de um ânion carbonato.

A Figura 3.3 indica algumas das mais comuns condições de coordenação apresentadas pelos íons complexos de sulfatos com metais bivalentes. As formas deturpadas dos complexos metálicos não são mostradas na Figura 3.3. Entretanto, deve ser mencionado que as maiores forças iônicas que os ânions sulfatos possuem podem resultar em uma maior distorção da geometria do complexo. Distorções do complexo podem variar de uma completa conversão desta geometria até uma simples contração ao longo de um eixo simétrico. A Figura 3.4 mostra alguns exemplos destas distorções geométricas. Desde que distorções da geometria dos complexos afetam de forma geral a morfologia do cristal, o tipo de cristal de incrustação formada oriunda do ânion sulfato deve ser diferente daqueles formados por carbonatos.

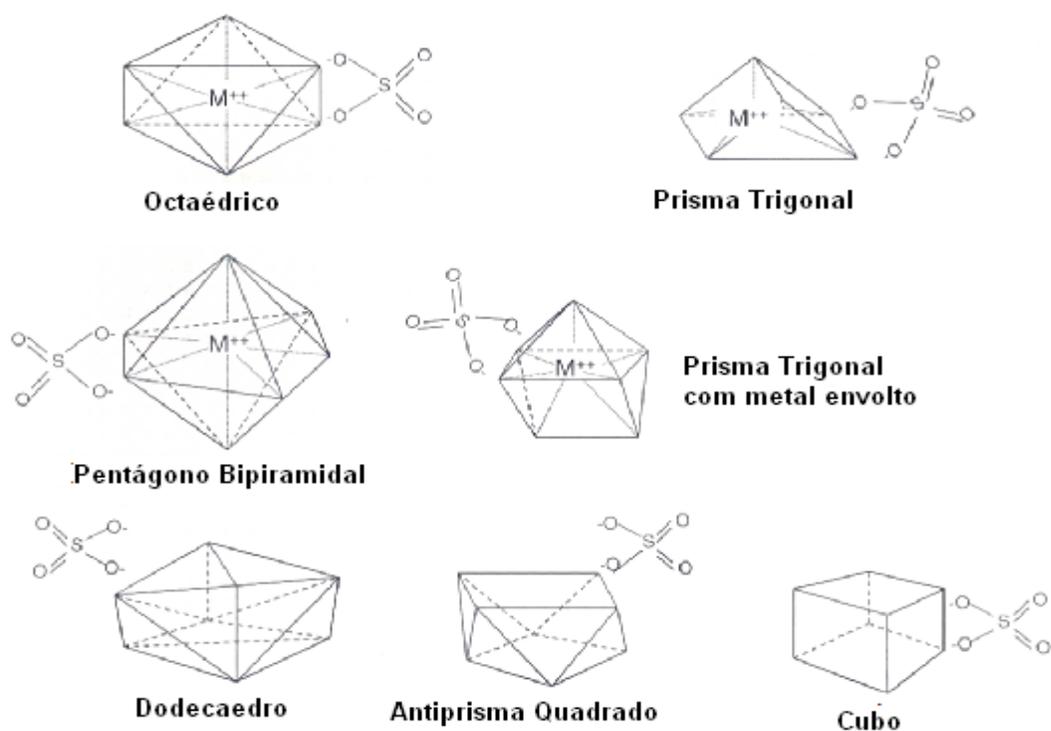


Figura 3.3 Complexos de metais bivalentes e ânion sulfato (reproduzido com modificações de *Becker, 1998*).

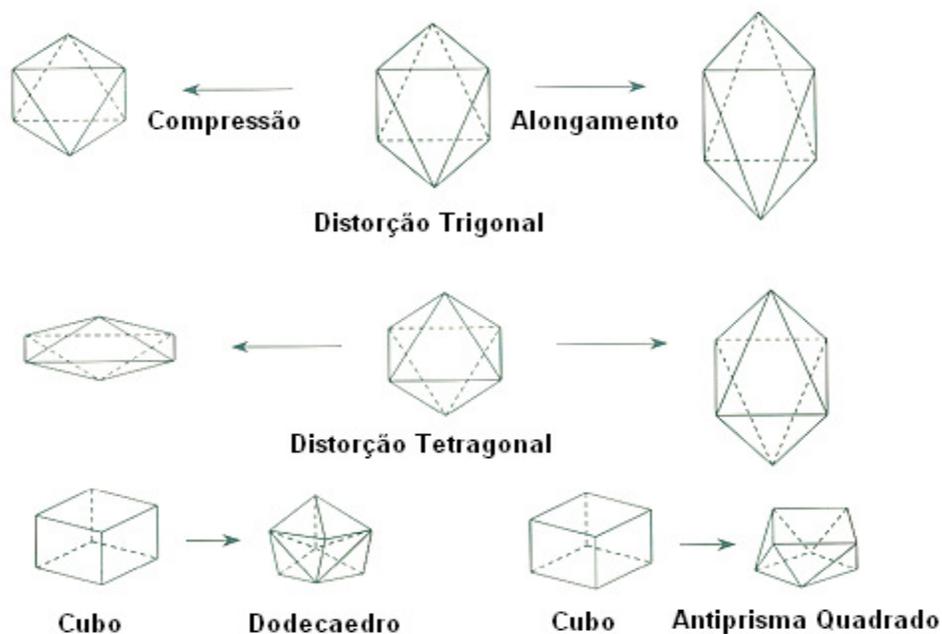
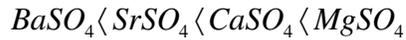


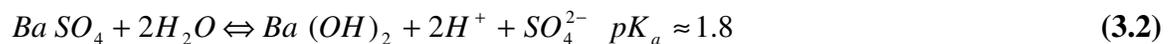
Figura 3.4 Distorção de coordenação, seis e oito, de um complexo octaédrico e cúbico (reproduzido com modificações de *Becker, 1998*).

A comparação entre sais complexos de metais alcalinos terrosos encontrados em alguns sistemas de óleo cru indica que sais de grandes íons seguem tendências previsíveis se mudanças na energia de hidratação são dominantes. Assim, a solubilidade segue a seguinte ordem:



Dados de tamanho e solubilidade de agentes incrustantes a 25 °C e 1 atm podem ser encontrados em *Becker (1998)*.

O deslocamento de ânions sulfatos de sais de íons complexos metálicos é mais difícil do que de carbonatos. O forte ânion SO_4^{2-} (alto pK_b ou baixo pK_a) requer drásticos e reduzidos valores de pH (alta concentração de prótons) para protonar o $BaSO_4$ por exemplo, isto é ilustrado abaixo conforme descrito por *Becker (1998)*:



As condições para transferência de ligantes nos complexos metálicos de sulfato de bário são menos susceptíveis a existir em emulsões. Complexos de carbonato de bário são susceptíveis a transferência similar de grupos ligantes, mas grandes cátions Ba^{+2} tendem a ser ligeiramente mais estáveis devido a sua maior energia de hidratação. A possibilidade de transferência de grupos ligantes resulta em dicas de como um programa de tratamento de sucesso pode ser aplicado com o intuito de interferir na formação da incrustação. Os cátions bivalentes de bário, cálcio, magnésio e estrôncio permitem que sais iônicos sejam formados utilizando ânions de valências variáveis.

Estas estruturas aniônicas podem ter uma vasta gama de formas, de monovalente até polivalente, dependendo de sua configuração molecular, produzindo complexos de várias solubilidades. O EDTA é um bom exemplo de um ânion multivalente que possui duas aminas e quatro grupamentos acetatos capazes de interagir com sítios ligantes de metais complexos. Incrustações do tipo carbonato são particularmente vulneráveis ao ataque deste ânion, e sua adição aos sistemas contendo carbonatos metálicos frequentemente resulta na redução de depósitos de incrustações oriundas de carbonatos. Porém, o sucesso desta molécula no controle de incrustações é altamente dependente do pH do sistema. A Tabela 2.2 mostra outros grupos

polifuncionais aniônicos e não iônicos capazes de ocupar múltiplos sítios ligantes nos complexos metálicos, como poliacrilatos, polimaleatos, poliéteres, polifumeratos, dentre outros.

Tabela 2.2 Exemplos de grupos polifuncionais aniônicos e não iônicos (reproduzido de *Becker, 1998*).

Nome do ligante	Fórmula	Ligações
Etilenodiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	2
Propilenodiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	2
Dietilenotriamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	3
Trietilenotetraamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	4
Oxalato	$-\text{OOC}-\text{COO}^-$	2

O tamanho e a composição das funções não polares presentes no grupo ligante determinam o grau de dispersão no solvente. Assim, cadeias maiores de grupos alifáticos tendem a orientar o complexo resultante para a fase orgânica, enquanto grupos substituintes menores e mais polares dirigem-se para a fase de maior polaridade (normalmente água). Aqui, novamente, torna-se claro que as estruturas macro agregadas exibidas por complexos metálicos levam a variações de funcionalidade do comportamento nos produtos resultantes.

3.4 Crescimento do cristal

A água presente nos sistemas água-óleo é particularmente rica em cátions cálcio, bário e magnésio, ocorrendo uma combinação com os ânions carbonatos, sulfatos e sulfetos. Cada uma destas combinações produz sais que possuem solubilidade variável em sistemas aquosos. Dependendo das condições de pH, temperatura, pressão, estes sais exibirão baixa solubilidade. Consequentemente, os sistemas aquosos contendo estes sais tendem a alcançar um ponto de saturação em baixas concentrações.

A saturação de um solvente (água) por um soluto (sal iônico) produz uma condição metaestável. Esta condição leva a separação de fases (sais iônicos irão se alternar de íons dispersos para cristais) necessariamente para re-estabelecer uma condição de equilíbrio satisfatória. Esta mudança de fase requer que os sais em excesso em relação àqueles livremente solúveis no solvente acumulem em pontos na fase líquida. Os sais então interagem para excluir o solvente e crescer até um tamanho suficiente para ascender e rearranjarem-se no solvente. A

interação destes sais e a exclusão de solvente destes sais constituem o fenômeno de cristalização. A forma com que este sal múltiplo do solvente excluído se agrega, determina a morfologia da incrustação resultante. Existem fundamentalmente seis diferentes arranjos de cristais. Conforme Figura 3.5, estes consistem de isométrico, tetragonal, monoclinico, triclinico, ortorômbico e hexagonal.

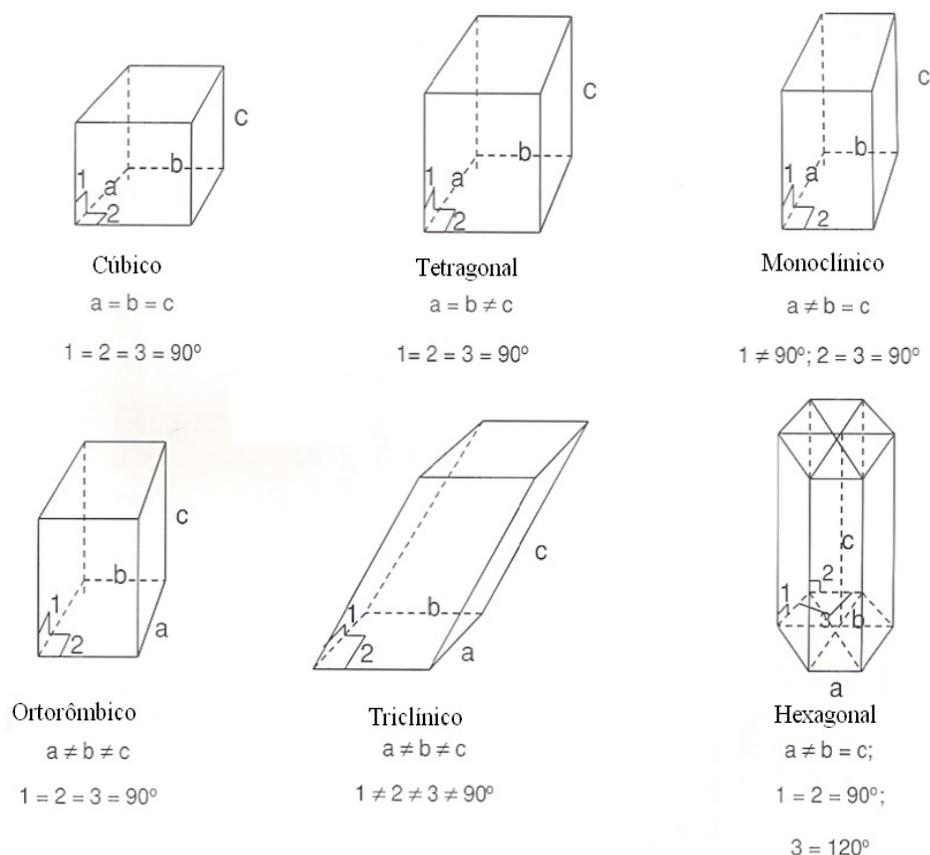


Figura 3.5 Seis diferentes formas de arranjos de cristais, ângulos são denotados por números e distâncias por a, b e c, (reproduzido de *Becker, 1998*).

As forças que governam a formação de agregados metálicos de cristais são oriundas da necessidade do sistema manter uma concentração em equilíbrio do soluto em solvente. As forças de agregação envolvem a eficiência da proteção dos grupos ligantes dos metais dos sais (neutralização da carga catiônica do metal por grupos ligantes).

Sistemas petrolíferos são largamente compostos por duas formas de ligantes: iônico e não iônico. As formas iônicas são os ânions comumente associados com o bário e cálcio: como sulfatos e carbonatos por exemplo. Os ligantes não iônicos podem variar de água (o mais comum

ligante não iônico) até complexos cíclicos alquil, aril e alquil aril aminas, álcoois e éteres. Estatisticamente, a alta incidência de água nestes sistemas favorece grupos ligantes com água, salvando-se a afinidade de uma espécie polar ou bipolar para que o sítio de coordenação seja fortemente favorecido. A forma que os cristais assumem é determinada pela extensão na qual grupos de água ligantes são excluídos do(s) sítio(s) de coordenação e número de coordenação do sal complexo. Assim, as formas das incrustações podem ser de sais com alguma água de coordenação presente, ou não, dependendo da solubilidade do complexo de coordenação. Pode-se afirmar que geralmente, o complexo contendo o mais alto número de ligantes de água é mais solúvel em sistemas aquosos. Desta forma, a formação e dissolução de complexos aquosos ligantes prova ser uma situação de equilíbrio que favorece a dissolução.

A cristalização principia com um mecanismo de nucleação pelo qual se forma um pequeno cristal. Num líquido homogêneo, o processo principia pela associação ocasional de moléculas do soluto, provocadas pelo movimento caótico normal das moléculas. Juntam-se ao aglomerado moléculas adicionais e ele principia a assumir o espaçamento regular das moléculas e a formar uma nova fase (embrião). O embrião tem em geral vida curta e redissolve-se com facilidade em virtude do gradiente de concentração favorecer a transferência de massa do embrião para a solução. À medida que a supersaturação aumenta, a adição de maior número de moléculas ao embrião torna-se mais provável, o embrião cresce e se estabiliza e forma-se um núcleo do cristal. Esta é a nucleação primária. Termodinamicamente a solubilidade dos cristais diminui à medida que suas dimensões aumentam. Logo, uma vez que o núcleo de um cristal esteja bem formado, a sua tendência é crescer.

A nucleação secundária, que é a precipitação sobre a superfície de um cristal, explica a maior parte da formação de sólidos. A cristalização secundária ocorre pela formação de novos núcleos nas superfícies e arestas de sementes de cristal presentes no magma, seguida pela quebra e afastamento destes núcleos, e também pela formação de núcleos em áreas de baixo teor de energia, nas vizinhanças das superfícies dos cristais ou das superfícies do equipamento.

Os cristais também podem formar-se pela cristalização heterogênea no qual um material estranho constitui um sítio para a nucleação e o crescimento do cristal. A situação é complicada,

pois a maioria destes mecanismos provoca aumento da nucleação nas condições de elevada supersaturação e nos magmas concentrados.

As teorias mais antigas concluíam que a nucleação só poderia ocorrer em supersaturações superiores a um valor mínimo e que numa região de supersaturação mais baixa não poderia ocorrer nucleação, como indica a linha tracejada no diagrama da Figura 3.6 para o sulfato de bário.

O crescimento dos cristais é um processo pelo menos tão complicado quanto a nucleação. A mais provável entre as teorias do mecanismo do crescimento supõe que ela ocorra como deslocamentos sobre a superfície. O deslocamento é auto-sustentável e o cristal cresce numa sequência espiralada provocada por forças superficiais.

Boerlage et al. (2001), em um estudo sobre a deposição de incrustações em osmose reversa com base no sulfato de bário, apresentam considerações, taxas de nucleação e tempo de indução para os cristais. A Figura 3.6 mostra:

- (i) Zona não saturada onde o sulfato de bário é solúvel e não há possibilidade de precipitação.
- (ii) Zona metaestável (supersaturado) onde precipitação espontânea não é desejável.
- (iii) Zona instável onde precipitação espontânea é extremamente desejável.

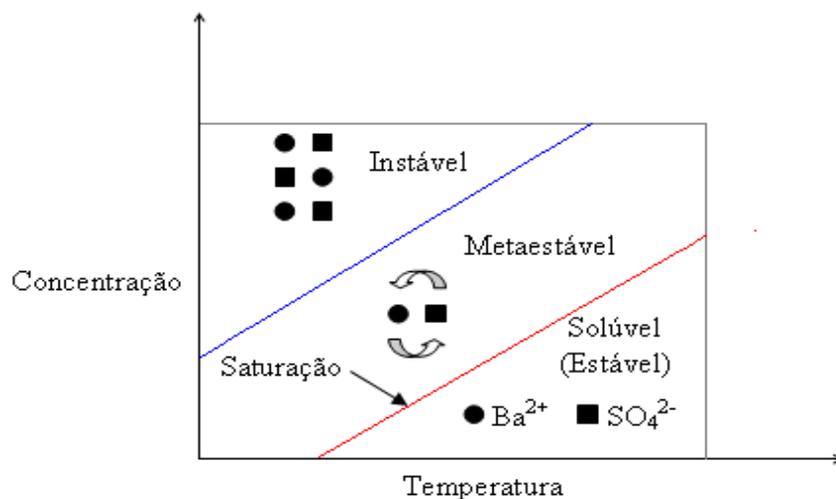


Figura 3.6 Solubilidade-supersaturação para o sulfato de bário (reproduzido de *Boerlage et al., 2001*).

3.4.1 Supersaturação

Este é o mais importante parâmetro em relação à precipitação mineral. Uma solução supersaturada contém mais íons do que seria termodinamicamente possível, o que significa que brevemente o sal precipitará. O grau de supersaturação é quem governa as forças das reações de precipitação, e um alto grau de supersaturação implica em altas possibilidades para a ocorrência da precipitação do sal. Entretanto, a supersaturação não mensura a quantidade de sal que irá precipitar.

3.4.2 Cinética da reação

A cinética de uma reação determinará a velocidade para que a reação alcance o equilíbrio termodinâmico. A cinética de reação é influenciada por vários fatores, sendo a temperatura o mais importante.

Seja uma dada espécie química A, que é um dos reagentes desaparecendo como resultado da reação química. O reagente limitante geralmente é selecionado como base para os cálculos. A taxa de desaparecimento de A, $-r_A$, depende da temperatura e da composição. Para muitas reações ela pode ser escrita como o produto da constante da taxa de reação k em função das concentrações (atividades) de várias espécies envolvendo a reação:

$$-r_A = [k_A(T)][fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (3.4)$$

Esta expressão cinética fornece uma relação entre a taxa de reação e a concentração das espécies envolvidas na reação. A taxa específica de reação, k_A , como a taxa de reação, $-r_A$, é sempre referida a uma espécie particular na reação e normalmente deve ser subscrita com relação àquela espécie. A constante da taxa de reação k é fortemente dependente da temperatura como sugerido por Arrhenius:

$$k_A(T) = \xi e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.5)$$

onde:

ξ - fator de frequência

E - energia de ativação, J/mol ou cal/mol

R - constantes dos gases

T - temperatura absoluta.

Outras variáveis apresentam efeitos menos pronunciados e assumir a forte dependência da constante da taxa de reação química com a temperatura é válido na maioria das reações industriais e em laboratório (*Fogler, 1999*).

A dependência da taxa de reação ($-r_A$) com a concentração das espécies presentes, $f_n(C_j)$ é praticamente, sem exceção, determinada por experimentos laboratoriais. Embora a dependência funcional possa ser postulada teoricamente, são necessários experimentos para confirmar a forma proposta. Uma das formas mais comuns desta dependência é o produto da concentração de espécies individuais reagindo, cada qual com sua contribuição:

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.6)$$

Os expoentes na equação culminam com o conceito de ordem da reação, que refere-se a potência com que as concentrações das espécies envolvidas são consumidas, α com relação à espécie química A e β com relação à espécie química B, a ordem global da reação é $n = \alpha + \beta$.

Na verdade, as taxas das reações químicas devem ser escritas em termos de atividade, a_i ($a_i = \gamma_i \cdot C_i$, onde γ_i é o coeficiente de atividade):

$$-r_A = k'_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.7)$$

Porém, para muitos sistemas de reações químicas, os coeficientes de atividade química, γ_i , não se alteram apreciavelmente durante o curso da reação e podem ser incorporados à constante taxa de reação específica:

$$-r_A = k'_A C_A^\alpha C_B^\beta = k'_A (\gamma_A C_A)^\alpha (\gamma_B C_B)^\beta = (k'_A \gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta) C_A^\alpha C_B^\beta = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.8)$$

No trabalho de *Bedrikovetsky et al. (2003)* são apresentados estudos laboratoriais e matemáticos em meios porosos sobre a formação de incrustações, com a apresentação de

diferentes expressões para as taxas de reações químicas para o sulfato de bário, bem com a determinação das constantes das taxas de reação química (k).

As taxas de precipitação para diferentes sais variam bastante. Enquanto o NaCl precipitará espontaneamente se estiver supersaturado, soluções podem estar supersaturadas com relação ao CaCO_3 e FeCO_3 por várias horas ou dias, mesmo em altas temperaturas. Enquanto o grau de supersaturação determina se um sal irá precipitar ou não, a cinética irá prever a rapidez com que as reações de precipitação irão ocorrer. Desta forma, é necessário incluir considerações cinéticas em uma avaliação do potencial de incrustações.

3.5 Variações na temperatura e pressão

No reservatório, a água contendo os íons está em equilíbrio com a vizinhança nas condições de temperatura e pressão. Na medida em que a água é produzida, o equilíbrio sofre distúrbios desde que a mesma é movida para condições de menores temperaturas e pressões. Uma queda de pressão ocasionará uma redução na solubilidade do CaCO_3 , e desta forma um aumento na taxa de supersaturação do mesmo, enquanto uma queda de temperatura terá efeito contrário. O efeito global de uma queda de temperatura e pressão pode desta forma influenciar um aumento ou decréscimo na taxa de saturação do CaCO_3 , dependendo da mudança de temperatura em relação à mudança de pressão.

A temperatura e a pressão na qual a incrustação se forma é um aspecto importante no controle efetivo da mesma. Consequentemente, estes fatores físicos devem ser levados em conta quando é aplicado um tratamento químico. Se o cristal incrustante se forma em temperaturas ou pressões acima ou abaixo daquelas de cristalização do inibidor, então o mecanismo de inibição é dependente principalmente da concentração. Entretanto, se os sais incrustantes e sais inibidores cristalizam nas mesmas condições de pressões e temperatura, o mecanismo de inibição favorece o efeito de distorção do cristal.

É importante salientar que formas de incrustação que ocorrem em fluidos no meio petrolífero são fortemente influenciadas pela pressão parcial da água sob dadas condições de temperatura e pressão. Quando a temperatura é suficientemente alta para vaporizar a água sob

dada pressão, o equilíbrio entre o solvente (água) e a água de coordenação do sal complexo é alterado. Quando este equilíbrio é alterado, a solubilidade do complexo também é alterada. Este comportamento é importante para avaliar o tipo de inibidor a ser utilizado, desde que a pressão de vapor pode afetar a disponibilidade de interações entre os grupos ligantes. Além disso, o comportamento do inibidor em diferentes fases (óleo e água) também é muito importante. Se sob dadas condições de temperatura e pressão, o inibidor exibe alta solubilidade na fase contínua (óleo), ele estará disponível na fase aquosa para formação da incrustação. Esta separação de fases é mais pronunciada nos grupamentos ligantes não iônicos nos quais a solubilidade de poliaminas, por exemplo, em solventes orgânicos aumenta com a temperatura.

Os efeitos de distorção dos cristais podem ser atribuídos a dois mecanismos básicos: interação entre os grupos ligante-ligante e alterações do número de coordenação. Interações entre os grupamentos ligantes são dependentes do tamanho e composição dos grupos fixados nos sítios ligantes do metal. Alteração do número de coordenação envolve extremas interações entre sítios ligantes e grupos ligantes. Estas forças de interação geralmente requerem uma combinação de condições drásticas de temperatura e pressão aliada à alta influência da eletronegatividade do grupo ligante. Interações entre os grupos ligantes e alterações do número de coordenação podem ocorrer como um efeito combinado, ou eles podem operar independentemente.

3.6 Efeito do pH e pressão parcial do CO₂ e H₂S

Há uma importante diferença entre soluções aquosas contendo incrustantes com íons sulfatos e soluções aquosas contendo incrustantes com íons carbonato e sulfeto. Enquanto os sulfatos são mais ou menos independentes do pH, há uma forte dependência da solubilidade dos carbonatos e sulfetos. Isto torna a previsão de carbonatos e sulfeto mais complexas do que a previsão dos sulfatos, já que são necessários realizar cálculos de pH e concentração para as várias espécies de carbonatos e sulfetos. A presença de outros ácidos, como ácidos orgânicos, também deve ser incluída nos cálculos. Um dos principais motivos para a precipitação do CaCO₃ durante a recuperação de óleo é o aumento do pH devido à transferência de CO₂ da fase aquosa para a fase óleo ou gás devido à queda de pressão.

O pH do solvente é um importante fator que afeta a natureza e a concentração de sais metálicos complexos. Muitas vezes o ânion contido em um complexo pode formar um ácido fraco com um íon hidrogênio, como acontece no caso de ácido carbônico do carbonato de cálcio. Este ácido fraco é consideravelmente mais solúvel em água do que o carbonato de cálcio “pai” e após certo período de tempo se decompõem em CO₂ e água. Efeitos de solvente similares podem ser atribuídos à presença de ânions OH⁻ em uma solução de sais metálicos complexo.

3.7 Mistura de águas incompatíveis

Duas águas são chamadas de incompatíveis se elas interagem quimicamente e ocorre precipitação mineral quando as mesmas se misturam. Um exemplo típico de águas incompatíveis é a água do mar com altas concentrações de Sulfato (SO₄⁻²) e baixas concentrações de bário (Ba⁺²) e estrôncio (Sr⁺²), e água de formação com baixas concentrações de sulfato (SO₄⁻²), porém altas concentrações de cálcio (Ca⁺²), bário (Ba⁺²) e estrôncio (Sr⁺²). A mistura destas águas pode causar a precipitação de CaSO₄, BaSO₄ ou SrSO₄. Água do mar é frequentemente injetada no reservatório para manter a pressão do mesmo e aumentar a recuperação de óleo.

Segundo *Vetter et al.*, (1975) o processo de formação da incrustação inorgânica também pode ocorrer em condições normais de operação, onde o BaSO₄ não resulta necessariamente da mistura de águas incompatíveis dentro do equipamento de produção, incluindo os poços. Isto quer dizer que o BaSO₄ foi transportado para o poço através da água que passou previamente pela formação. Logo, a água contendo os sais entra no poço como uma solução supersaturada de BaSO₄, ou se torna supersaturada em algum local dentro do mesmo. Portanto, deve-se avaliar as condições que irão mudar o produto solubilidade do BaSO₄ durante o fluxo de água a partir da formação através do poço e todo o sistema produtivo. As três condições físicas essenciais que afetam o valor numérico do produto de solubilidade de sais inorgânicos como BaSO₄ são oscilações dos seguintes parâmetros: (a) composição química dos sais presentes na água, (b) temperatura e (c) pressão. Sempre que ocorrem mudanças nestes parâmetros, há também uma alteração do produto solubilidade do BaSO₄. Para se determinar a quantidade de BaSO₄ precipitado oriundo de cada barril de água fluindo por qualquer ponto do sistema, é necessário

conhecer a composição da água e os perfis de temperatura e pressão antes e após passar pelo local em questão.

3.8 Efeitos de outros compostos

A presença de outros compostos influencia o índice de saturação para os sais precipitantes de várias formas. A presença de ácidos orgânicos irá influenciar diretamente o pH e desta forma o potencial para a precipitação de carbonatos e sulfetos. Sabe-se também que a força iônica influencia a solubilidade do sal. Por exemplo, a solubilidade do SrSO_4 em uma solução 2,5 M é aproximadamente sete vezes maior do que a solubilidade em água pura. O motivo é mudança no coeficiente de atividade com o aumento da força iônica. Sais distintos terão diferentes efeitos nos coeficientes de atividade.

3.9 Previsão da incrustação

Para prever a tendência à incrustação, é necessária a avaliação termodinâmica (equilíbrio) e a cinética da reação que irá formar o incrustante. De um modelo de equilíbrio é possível calcular se termodinamicamente existe a possibilidade do mineral precipitar, e a quantidade máxima de incrustante que pode precipitar sob certas condições.

3.10 Mecanismos da inibição

Todos os mecanismos químicos de inibição de incrustação envolvendo o controle efetivo da deposição requerem a incorporação de um grupo ligante em sítios ativos do metal de transição. Isto na maioria das vezes demanda que o aditivo químico inibidor desloque o grupo aniônico ligante no complexo ocupando seu lugar. A inibição também pode ser realizada pelo deslocamento de alguns ou de todos os ligantes não iônicos, deixando os ligantes aniônicos inalterados. Lembrando que um complexo metálico é constituído pelo metal e por certos íons e

moléculas, denominado ligantes, seguros por ele. Cada ligante está ligado ao metal através da sobreposição de uma orbital vazia do metal com uma orbital cheia do ligante. Às vezes, além de ligações σ há também ligações π , correspondendo à sobreposição de uma orbital cheia do metal com uma orbital vazia no ligante, as quais se denominam retro-ligações. Portanto, as ligações são covalentes com variável caráter iônico, consoante à extensão com que as cargas positivas e negativas no metal e no ligante contribuem para mantê-los unidos.

O deslocamento dos ligantes aniônicos pode ser feito introduzindo aditivos químicos com fortes ânions, para sulfatos, ou fosfatos para carbonatos. Este deslocamento também pode ser feito por via geométrica com di-ânions (por exemplo, diglicolatos ou diacetatos para carbonatos) e por efeito combinado, não iônicos/aniônico (por exemplo, agentes quelantes EDTA para carbonatos e sulfatos). O deslocamento de não iônicos ligantes podem também alterar a morfologia da incrustação sem o deslocamento de grupos aniônicos.

Em algumas moléculas que funcionam como ligantes, há mais do que um átomo que pode compartilhar um par de elétrons com o metal. O ligante tem mais do que um ponto de ligação e diz-se bidentado, tridentado etc. Um ligante destes pode, formando um anel, segurar o metal entre os dentes por dois (ou mais) dos respectivos pontos de ligação. Um ligamento deste tipo denomina-se quelação. Em geral, a quelação dá um complexo muito mais estável do que os formados por ligações de ligantes separados de forma análoga.

A eficiência de grupamentos ligantes não iônicos é dependente de sua habilidade para deslocar outros grupamentos não iônicos do metal de transição. O ligante não iônico mais comum encontrados em sistemas petrolíferos é a água. Assim, a habilidade de um inibidor não iônico em deslocar água do sítio ativo é fundamental para avaliar a eficiência do inibidor. Dois fatores importantes que determinam a eficiência de um inibidor no deslocamento ligantes - água, são: eletronegatividade de grupos ligantes e sua concentração em relação à água presente. Obviamente, o ajuste da concentração do inibidor é uma inapropriada e onerosa aproximação, sendo a aproximação por intermédio da eletronegatividade a mais indicada. Poucas moléculas possuem a polaridade da água ou a eletronegatividade do oxigênio. Assim, é vantajoso ter o efeito combinado de vários grupamentos eletronegativos presentes na mesma molécula. Aditivos químicos contendo grupamentos eletronegativos com orientações apropriadas podem

efetivamente deslocar água por interações entre grupos. Muitos destes químicos são poliaminas (por exemplo, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina e tetraetilenopentamina).

Complexos de cátions de grupos bivalentes (metais alcalino-terrosos) podem existir na forma de vários graus de coordenação, de seis até oito sítios-ligantes. Além disso, o grau com que estes sítios são ocupados pode variar de dois ânions e ligantes não iônicos até quatro, cinco ou seis ligantes não iônicos. Quando grupos destes sais complexos agregados formam cristais, a geometria agregada depende do número e composição dos grupos ligantes ocupantes.

Fatores que são importantes na avaliação de um inibidor de incrustação são: o efeito químico em relação à solubilidade na fase aquosa, taxa de troca de grupos aniônicos ligantes, efeitos de distorção no complexo resultante. Comportamentos de solubilidade de fases, afinidade por troca de ânions, taxa de permutas dos ânions, podem ser obtidos por vários métodos. Estes métodos incluem a adição de ligantes não iônicos graxos e/ou reposicionamento de ligantes aniônicos por ânions graxos. As estruturas de alguns grupos ligantes aniônicos estão indicadas na Figura 3.7.

As forças de distorção do complexo podem ser alcançadas pela inclusão de múltiplos grupos aniônicos, estruturalmente alocados em uma configuração molecular que mantém uma específica distância entre cada grupo funcional aniônico. Assim, os critérios para se obter um inibidor de incrustação adequado, são:

- (i) A fórmula estrutural do inibidor deve possuir de dois até três grupos aniônicos separados por no máximo quatro carbonos.
- (ii) A fórmula estrutural do inibidor deve conter de dois até seis heteroátomos eletronegativos com espaçamento aproximado entre a ligante similar distância ao metal complexo. A estrutura base deve conter um grupo substituinte que pode causar um problema esteárico entre complexos metálicos adjacentes.

Assim, bissulfatos, trissulfatos, fosfatos e sulfetos são ligantes aniônicos aceitáveis no projeto de um inibidor de incrustação efetivo; polialquil sulfetos e polialquil éteres podem ser substituídos por poliaminas. Em síntese, o objetivo é produzir um inibidor capaz de reagir

preferencialmente com formas potenciais de incrustação, alterando sua estrutura, e reduzindo sua capacidade de cristalização.

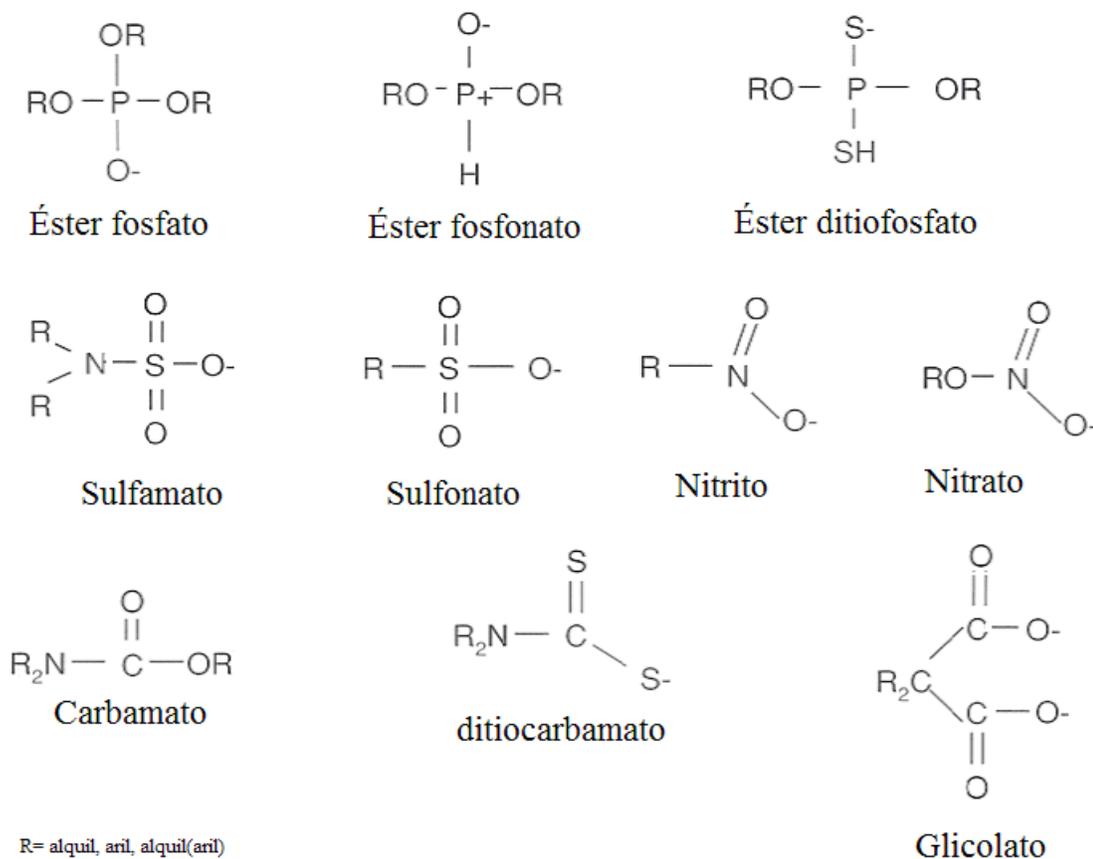


Figura 3.7 Estruturas de alguns grupos ligantes aniônicos (reproduzido com modificações de Becker, 1998).

Existem três tipos genéricos de inibidores de incrustação: éster-fosfato, fosfonatos (ATMP, DTPMPA, HEDP, EDTMPA etc.) e polímeros (PAA, PMA, PPCA, PVS). Alguns exemplos estão indicados desde a Figura 3.8 até a Figura 3.12.

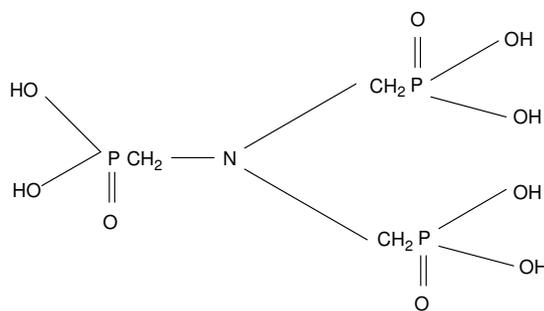


Figura 3.8 ATMP (ácido amino trimetileno fosfônico).

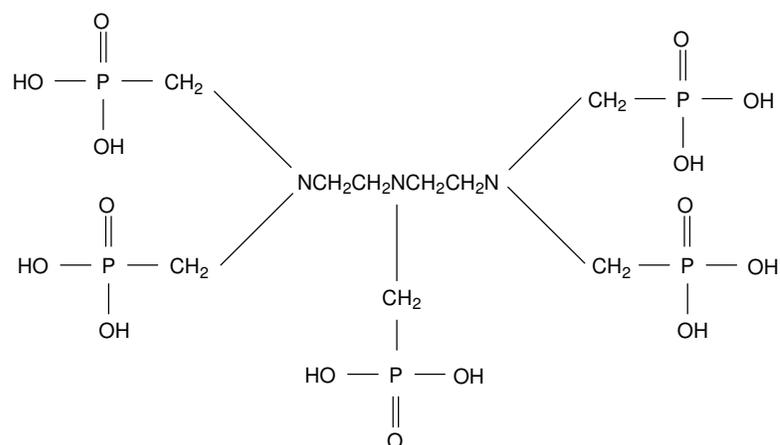


Figura 3.9 DTPMPA (ácido dietilenotriamino pentametileno fosfônico).

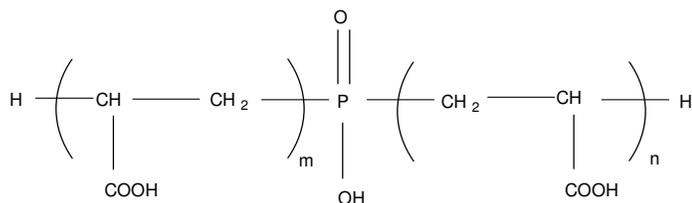


Figura 3.10 PPCA (ácido fosfínico policarboxílico).

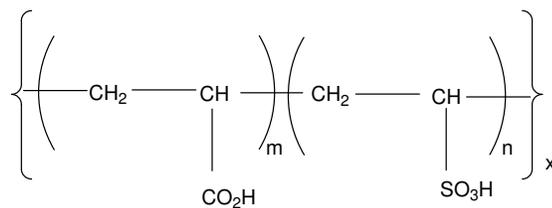


Figura 3.11 Vs-Co (copolímero de acrilato sulfonado).

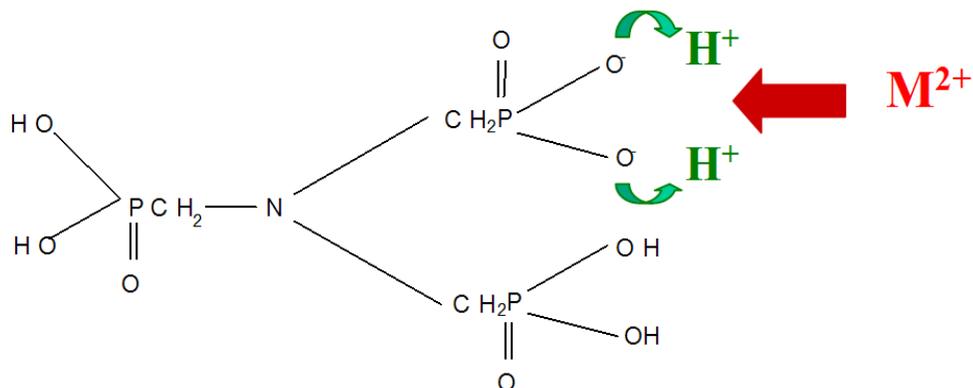


Figura 3.12 Mecanismo de inibição exemplificado para o ATMP ($\text{pH} > \text{pK}_{\text{ac}}$).

Para a seleção do projeto a ser adotado para a inibição das incrustações deve-se levar em conta características da inibição, forma do tratamento e possibilidade de injeção do inibidor por compressão (*squeezing treatment*).

O desempenho da inibição pode ser avaliado por:

- (i) Testes estáticos (*jar tests*), com duração de 2 a 24 h para avaliação da capacidade de inibição do cristal, interferência de parâmetros como temperatura e concentração do inibidor.
- (ii) Testes dinâmicos para avaliação de parâmetros de temperatura, concentração do inibidor, análise considerando a pressão e habilidade para retardar o crescimento dos cristais.

3.11 Requisitos para quelação

O quelante deve conter dois átomos que possam se ligar ao mesmo íon metálico. Os átomos ligantes devem ser capazes de doar um ou ambos os elétrons para a formação da ligação metal-ligante (ligação coordenada ou coordenada covalente). Exemplos de átomos doadores são: nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo. Além disso, os átomos doadores podem funcionar como um grupo funcional ácido ou básico, assim como -COOH (carboxil), =O (carbonil) ou -NH₂ (amino).

O ligante deve formar um anel heterocíclico sendo o metal o elemento que fecha o anel. O ligante deve conter dois átomos doadores que se liguem ao mesmo átomo de metal, formando então uma estrutura anelar de quelação. É importante lembrar que um complexo de metal é diferente de um metal quelato. Em um complexo, o metal pode estar ligado a apenas um átomo do ligante, formando uma molécula de cadeia alicíclica. Deve também ser notado que os metais no Grupo I A da tabela periódica (Li, K, Na etc.) não podem ser quelados devido à baixa eletronegatividade e a alta tendência de liberar elétrons. Geralmente, estes metais podem ser apenas complexados.

Impedimento estérico é a interferência ou a inibição de uma reação, devido ao tamanho de uma ou de outra parte reativa. O impedimento estérico é uma característica não apenas do ligante, mas também do raio atômico do metal. Na medida em que o ligante é envolvido, é estericamente e energeticamente improvável que um polipeptídeo grande ou um ligante com cadeias laterais volumosas sejam capazes de quelar metais. Seus dois átomos doadores potenciais estariam muito distantes para inclinação necessária para ambos alcançarem a zona reativa do metal. O raio do átomo de metal também deve ser considerado. Quanto menor o íon metálico, menor o número de ligantes que podem potencialmente posicionar-se de forma a quelar o cátion. Quanto maior o ligante, menor o número que pode ser envolvido na formação de quelatos. Além disso, se os ângulos entre os elementos que formam o anel heterocíclico forem muito agudos devido a poucos membros (quatro ou menos) o quelato será instável e se quebrará facilmente. Muitos membros (sete ou mais) também resultarão em um quelato instável. Os anéis quelatos mais estáveis são aqueles que possuem cinco ou seis membros.

A proporção molar entre o ligante e o metal deve ser pelo menos de 1:1. Se a quantidade de ligantes for inadequada para a quantidade de metal a ser quelada, então é impossível uma reação de quelação completa.

Capítulo 4

Técnicas para Controle de Incrustações Inorgânicas

Neste capítulo, serão apresentadas fundamentos teóricos associados à estratégia de produção com injeção de água, às principais técnicas empregadas nos campos petrolíferos para inibir a incrustação inorgânica, bem como técnicas auxiliares do tratamento como a estimulação do poço.

4.1 Estratégias de produção

A escolha de uma estratégia de produção é uma tarefa de grande importância na qual se deve considerar o mecanismo de produção natural do campo, pontos de drenagem e injeção e os recursos disponíveis. Ela determina o fator de recuperação dos reservatórios e a vazão de produção, que influenciam a análise econômica realizada para avaliar a atratividade de cada projeto. A injeção de água é um dos métodos mais utilizados devido aos baixos custos e benefícios advindos deste procedimento. Em geral, o esquema de produção já é inicialmente previsto com injeção de água, pois em muitos reservatórios, a manutenção de pressão é essencial para que o bom desempenho da produção.

No monitoramento de um sistema de produção por injeção de água deve-se observar os seguintes fatores:

- (i) Qualidade da água.
- (ii) Presença de gases corrosivos dissolvidos, sais, bactérias presentes, sólidos dissolvidos e em suspensão.
- (iii) Análise de íons.

- (iv) pH.
- (v) Corrosividade.
- (vi) Contaminantes no óleo.
- (vii) Presença de FeS.
- (viii) Instalações do laboratório em campo.
- (ix) Fontes de água, poços injetores e sistemas de injeção. Além do sistema de injeção de água, deve-se acompanhar parâmetros relacionados ao reservatório, poços e facilidades.

De forma similar aos poços produtores, o comportamento de um poço injetor é função de propriedades específicas do reservatório. Dependendo da capacidade de produzir e injetar fluidos (produtividade e injetividade), pode-se fazer um estudo da relação ideal entre poços produtores e injetores para maximizar a drenagem de maneira econômica, pois a escolha dos poços produtores/injetores (padrão geométrico da malha) deve também ser estudada de modo a otimizar a recuperação. Os esquemas mais conhecidos são: “linha direta” (*direct line drive*), “linha esconsa” (*staggered line drive*), malha de 4, 5, 7 ou 9 pontos (*four, five, seven or nine-spot*).

Este método pode não ser adequado para alguns casos. Entre os reservatórios mais comuns para os quais não é indicado o uso de injeção de água estão os que são heterogêneos e apresentam pouca continuidade, pois o efeito da injeção de água pode não chegar ao produtor. Em outros campos, pode ocorrer o contrário, ou seja, a água escoar por fraturas ou caminhos preferenciais causando uma produção de água elevada desde o início da injeção. O início do aparecimento da incrustação inorgânica está associada ao início da produção de água pelo poço produtor.

4.2 Inibidores de incrustação inorgânica comerciais

Frequentemente, os inibidores de incrustação inorgânica são comercializados como uma solução aquosa de sais aniônicos. Assim, sais de sódio e potássio são muito comuns nesta área. Produtos do tipo poliaminas são frequentemente neutralizadas com ácidos minerais (hidroclórico e sulfúrico) para produzir produtos altamente solúveis em água (*Becker, 1998*). Ácidos livres também são produzidos (por exemplo: poliacrílico, fosfônico, sulfônico e sulfoamidas).

Entretanto, formulações com não iônicos e ácidos orgânicos bipolares são algumas vezes necessários, particularmente quando o sistema no qual ele é aplicado, consiste principalmente de óleo.

Poliaminas utilizadas para inibição de incrustações inorgânicas são frequentemente compostas de repetidas unidades NH_2 , separadas por grupos etil. Estas poliaminas tipicamente exibem vários graus de solubilidade em água. Quando um sistema em que estas aminas são adicionadas é óleo, os pacotes de surfactantes são adicionados para aumentar sua dispersibilidade no óleo. Algumas aminas polifuncionais são a etilenodiamina e dietilenotriamina (*Becker, 1998*).

O grupo alquil dos surfactantes alcança a fase óleo com a parte polar no centro da micela. Assim, os arranjos moleculares de pacotes óleo-dispersantes para incrustação são capazes de serem suspensos no óleo como macro-agregados e em água como sais livremente dissociados.

Os grupos polares utilizados para aditivos inibidores de incrustação inorgânica são altamente aniônicos em caráter, e como consequência, eles terão considerável dissociação quando estiverem em água. A forma macro-agregada que estes produtos terão é uma função do meio no qual está localizada e a natureza dos substituintes não polares. Assim, as formulações para estes produtos podem também ser conduzidas baseadas nas características de solubilidade de frações não polares do ânion. Em alguns casos o ácido formado destes produtos aniônicos pode ser combinado com poliaminas para produzir sais com atividades de ambos: poliaminas e o ânion.

4.2.1 Inibidores de incrustação ácidos

Formas protonadas de inibidores de incrustação aniônicas são frequentemente empregados como aditivos químicos em sistemas de compressão de inibidores. Teoricamente estes inibidores podem ser adsorvidos pela rocha de formação e re-lançados na fase aquosa após um período de tempo, onde eles podem interferir com a formação de incrustação.

Um ciclo interessante de adsorção e dessorção, está envolvido nas técnicas de compressão de inibidores de incrustação inorgânica (*squeeze treatments*). Geralmente o aditivo químico é comprimido na formação de um poço onde ele se deposita no silicato (presente no arenito). O

poço retorna a produzir e o aditivo químico é monitorado periodicamente nos fluidos produzidos. O aditivo químico previamente adsorvido é gradualmente dessorvido da rocha de silicato e dispersa na fase aquosa dos fluidos produzidos. Como a temperatura e pressão são alteradas ao longo do poço produtor, incrustações começam a se formar. Com a formação da incrustação, o inibidor de incrustação adsorve nos cristais alterando sua forma. A alteração da forma do cristal causa alterações na formação normal da incrustação inorgânica, impedindo a deposição desta nas tubulações de produção e facilidades de superfície.

Esta técnica de compressão do inibidor pode ser considerada como dependente do comportamento de fase, desde que o processo de adsorção ou dessorção é do líquido para sólido e do sólido de volta para líquido. A reversibilidade destes processos é extremamente importante para a efetividade desta técnica de compressão. A Figura 4.1 ilustra uma descrição de um ácido poliacrílico no processo de adsorção reversível na rocha de silicato. A força responsável pela adsorção/dessorção envolve um gradiente de difusão que aumenta com as mudanças do ambiente aquoso com o restabelecimento da produção do fluido sob formação.

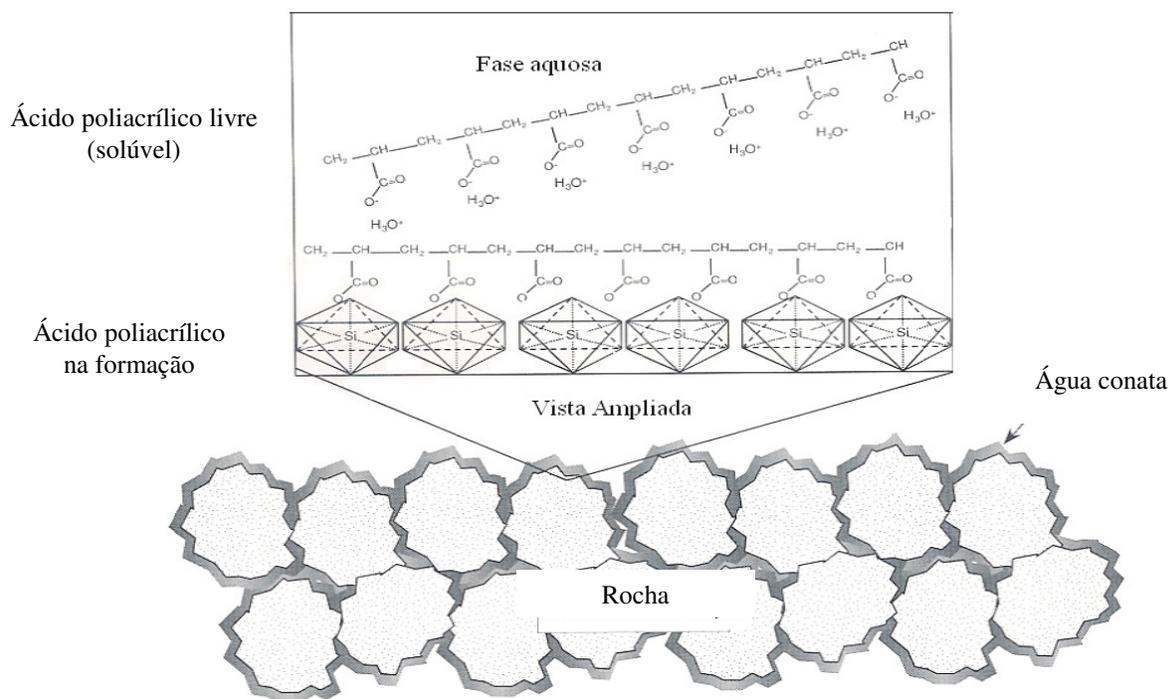


Figura 4.1 Adsorção e dessorção de inibidor de ácido poliacrílico em rocha de silicato (reproduzido de *Becker, 1998*).

A quantidade de inibidor de incrustação lançado é função da concentração do equilíbrio no inibidor na água conata (capilaridade – camada: água/silicato). Também é função do gradiente de difusão entre ele e a fase externa que está mudando: “água livre”.

Os processos de aplicação de injeção do inibidor são comumente feitos com fosfonatos e éster fosfatos, desde que estes podem ser monitorados rapidamente por métodos espectroscópicos. As aplicações com ácidos poliacrílicos são mais difíceis de serem monitoradas.

4.2.2 Adsorção do inibidor

Para ocorrer interação entre a incrustação inorgânica e o inibidor deve-se avaliar a força de associação do grupo ligante do inibidor com o(s) sítio(s) do(s) ligante(s) do complexo. No caso de inibidores de incrustação iônicos, as forças aniônicas entre o grupo ligante e sítio ligante deve ser competitivas com as forças existentes entre os grupos ligantes naturais. Estas incluem carbonatos, sulfatos e sulfetos. Alternativamente, a concentração do inibidor deve ser maior que a de grupos aniônicos ligantes naturais presentes em solução. No caso das poliaminas, as combinações estatisticamente favoráveis de grupos aminos num grupo ligante simples devem oprimir os grupos ligantes naturais. Por outro lado, será menos provável trocar com outros grupos ligantes.

A adsorção do inibidor em uma incrustação inorgânica deve ocorrer antes da formação global de incrustação. Segue que a formação da incrustação é um processo multi-estágio. A formação da incrustação inorgânica requer no mínimo três estágios de interação agregada: cristalização, nucleação primária e secundária. O primeiro estágio é a formação do complexo do sal metálico (nucleação). O segundo estágio é a organização do complexo metálico em estrutura cristalina e o terceiro é a formação de rearranjos dos cristais gerando a incrustação.

4.3 Tratamentos típicos para inibição de incrustações inorgânicas: Processo Holístico

A estratégia para aplicação de técnicas para prevenir ou solucionar problemas de incrustação inorgânica segue um processo holístico, conforme Figura 4.2.

Aplicação	<i>Shut-in</i>	Retorno para produção	Desempenho	Remediar o problema
Serviços de bombeamento.	Reduzir o tempo de fechamento do poço.	Velocidade de retorno para a produção.	Avaliar aditivos químicos.	Tecnologias de dissolução da incrustação inorgânica.
Projeto .	Controle de fluxo cruzado.	Aumentar o Índice de Produtividade.	Avaliar tecnologias disponíveis.	
	Minimizar defeitos oriundos da formação de blocos de água.	Minimizar o impacto de emulsões óleo em água.	Utilizar simuladores.	

Figura 4.2 Processo Holístico para prevenir ou solucionar problemas de incrustação inorgânica.

Segundo *Jordan et al. (2000)*, a utilização de grandes volumes de aditivos químicos em poços com baixa fração de água (até 10%) durante o período de retorno dos fluidos da produção, após o período de estagnação (*shut in*) pode resultar na formação de blocos de água e causar mudanças na permeabilidade relativa na região próxima ao poço produtor. Neste caso, deve-se utilizar um conjunto contendo o inibidor de incrustação, solvente orgânico com óleo cru para solucionar tal problema. Estes inibidores são retidos no reservatório da mesma forma que os inibidores de base aquosa.

4.3.1 Tratamentos típicos para remediar e prevenir incrustações inorgânicas

Inibidores de incrustação adicionados na água de injeção tendem a ser adsorvidos na rocha, em torno do poço injetor, e desta forma dificilmente alcançariam o poço produtor, não oferecendo proteção ao processo de produção. Alguns profissionais alegam ser ideal tratar os primeiros 0,5 até 1 milhão de barris de água injetada para manter o poço injetor livre de incrustação e desta forma manter a injetividade. A seguir são apresentadas as técnicas mais utilizadas pela indústria petrolífera no controle de incrustações inorgânicas:

- (i) Compressão do inibidor de incrustação por jateamento (*bullheading*) ou com auxílio de tubulação em espiral (*coiled tubing*).
- (ii) Injeção contínua no poço (*downhole*) via umbilical.
- (iii) Injeção contínua por intermédio de sistema de *gas-lift*: os inibidores de incrustação formulados em meio aquoso ou oleoso, que permanecerão na fase líquida quando aplicados com *gas-lift*.
- (iv) Cápsulas impregnadas com o inibidor em ponto alternativo próximo ao poço de produção, lançando o inibidor no fluido ao passar pelo mesmo.
- (v) Imbibição com ácidos ou quelantes: soluções podem ser formuladas (blendas comerciais) com estimulação ácida que quando se dissolve permeia a matriz, ocorrendo a adsorção do inibidor posteriormente.
- (vi) Intervenção mecânica com jateamento ou trituração.
- (vii) Remoção de sulfatos: sistemas de membranas do tipo nanofiltração ou controle do índice de qualidade da água do mar, resultando em níveis reduzidos de sulfato entre 40 e 120 mg/L. Na ausência de uma unidade de dessulfatação, inibidores de incrustação podem ser requeridos para impedir a formação de incrustações em trocadores de calor, bombas etc.

4.3.2 Tratamentos utilizando compressão do inibidor

Consiste no deslocamento da solução contendo o inibidor de incrustação no espaço poroso nas proximidades do poço produtor com subsequente retenção e liberação na superfície rochosa,

dessorvendo, ou dissolvendo, na água produzida. Pode ser na forma convencional ou por precipitação. No método de injeção por compressão convencional, ocorre a adsorção do aditivo químico inibidor de incrustação, polímero ou fosfonato, na superfície mineral do qual dessorverá, posteriormente, na água produzida. Para a precipitação de um complexo de cálcio ou cálcio-magnésio com inibidores de incrustação do tipo polímeros ou fosfonatos, estes irão se dissolver na água produzida.

Estes tipos de tratamentos são empregados quando a fração de água alcança certo nível onde problemas de incrustação não poderão mais ser controlados economicamente por simples dissolução dos depósitos formados. Isso geralmente acontece quando fração de água produzida alcança frações superiores a 5 % (*Jordan et al., 2000*).

Segundo *Mackay et al. (2002)*, em poços completados em intervalos curtos no reservatório, é possível implementar o tratamento efetivamente por injeção da superfície (*bullhead*: adsorção, precipitação). Casos onde o intervalo de completação é longo, frequentemente é necessário inserir no poço e usar tubulação em espiral (*coiled tubing*) para difundir o inibidor ou outro método de dispersão de fluido. Como destacado pelos autores, a frequência dos tratamentos por compressão do inibidor dependerá da mínima concentração de inibidor necessária para inibir a formação de incrustações. No trabalho de *Dyer et al. (2002)*, é apresentada uma técnica laboratorial para a determinação da mínima concentração de inibidor requerida para condições específicas.

A vida útil do tratamento de incrustação via compressão do inibidor também depende da tendência incrustante do fluido, que muda com o tempo, dependendo da fração de água do mar ou água produzida.

A aplicação em campo envolve um processo de multi-estágios com tempo de duração típica de 12 a 24 h:

- (i) Testes de injetividade.
- (ii) Pré-injeção (*pre-flush*) para preparar o poço para o tratamento, utilizando desemulsificantes (quebra de emulsão) e inibidores de incrustação. Nesta etapa o inibidor é bombeado na concentração de 0,1 % v/v em KCl ou água do mar (*Jordan et al., 2000*).

- (iii) Injeção principal do inibidor (concentração de 5 a 30 % v/v na água do mar ou KCl).
- (iv) Injeção adicional (*overflush*) para deslocar o inibidor no reservatório, aproximadamente 3 a 25 ft (aproximadamente de 1 a 8 m).
- (v) Período de fechamento do poço (*shut in*) para permitir a retenção do inibidor por precipitação ou adsorção na rocha reservatório num período de aproximadamente 3 a 18 h.
- (vi) Retorno por intermédio dos fluidos de produção, o sucesso do tratamento pode ser avaliado pela concentração dos íons bário que retornam com os fluidos produzidos.

As vantagens deste tipo de tratamento são:

- (i) Vasta gama de inibidores disponíveis.
- (ii) Aplicação seguindo estratégia definida.
- (iii) Proteção nas proximidades do poço produtor.
- (iv) Duração do tratamento.
- (v) Os tratamentos podem ser planejados.
- (vi) Baixos investimentos são requeridos

Em contrapartida, as desvantagens são:

- (i) Alto custo operacional.
- (ii) Aumento do risco operacional.
- (iii) Potencial para ocasionar danos na formação.

4.3.3 Mecanismos de retenção

Um dos principais mecanismos é o processo de adsorção/dessorção que é uma interação, do tipo física/química, entre a molécula inibidora de incrustação com a superfície mineral do reservatório. Este mecanismo é função do tipo de inibidor, composição da água de formação, pH da água de formação, pH de aplicação, molhabilidade do reservatório e mineralogia do reservatório (principalmente abundância e tipos de argila).

O fenômeno de adsorção pode ocorrer por ligações de hidrogênio (espécies protonadas), e pontes de cálcio, em condições acima do pK_a do ácido. Isto é exemplificado na Figura 4.3 e Figura 4.4.

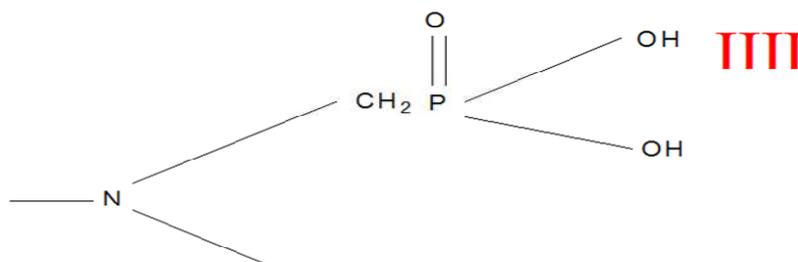


Figura 4.3 Mecanismo adsorção por ligações de hidrogênio.

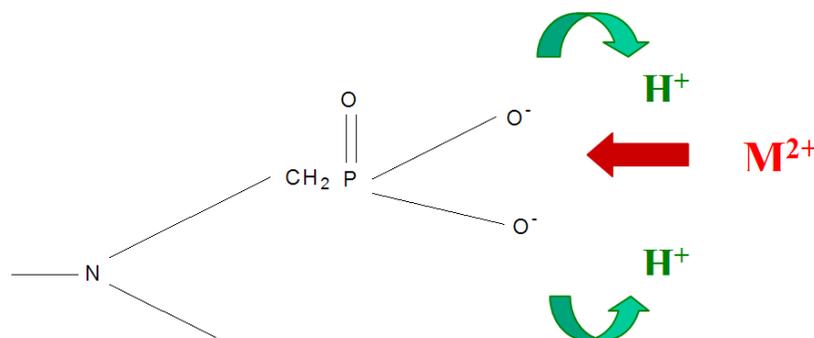


Figura 4.4 Mecanismo de adsorção por pontes de cálcio.

O mecanismo de precipitação envolve a adsorção do inibidor de incrustação seguido da precipitação na superfície mineral. O processo de precipitação é função do tipo de inibidor, pH de aplicação e nível de íons bivalentes presente no meio. O mecanismo de precipitação pode oferecer certas vantagens sobre o processo de adsorção quando o sistema requer concentração mínima de inibidor acima de 15 ppm como destacado por *Jordan et al. (2000)*.

4.3.4 Injeção contínua

O sistema de injeção química baseia-se no bombeamento contínuo do aditivo químico até o ponto onde deseja-se remediar o problema. Estes sistemas geralmente são acompanhados de sensores e monitoramento digital. As vantagens deste sistema perante aos outros métodos são:

- (i) Pode ser aplicado para alta gama de inibidores.
- (ii) Utilização química efetiva.
- (iii) Habilidade para combinar diferentes produtos químicos.
- (iv) Tratamento contínuo.
- (v) Baixo custo operacional.

Em contrapartida as desvantagens são:

- (i) Alto custo fixo (*CAPEX*).
- (ii) Problemas de corrosão.
- (iii) Dificuldade para avaliar a compatibilidade com selos mecânicos.
- (iv) Somente ocorre a proteção da coluna de produção.
- (v) Potencial de bloquear injeção.

4.3.5 Aplicação do inibidor na forma de cápsulas em compartimento

Este método consiste na aplicação do inibidor na forma encapsulada, com liberação sucessiva do inibidor, alocado em uma espécie de compartimento (*rat hole*) nas proximidades do poço produtor. As principais características do método são:

- (i) A inserção é por injeção através da superfície (*bullheading*), tubulação em espiral (*coiled tubing*) ou por queda livre (gravidade).
- (ii) É efetivo contra incrustações contendo os ânions carbonato e sulfato somente nas tubulações;
- (iii) Não invade a formação.
- (iv) Ideal para poços operando com baixa pressão.

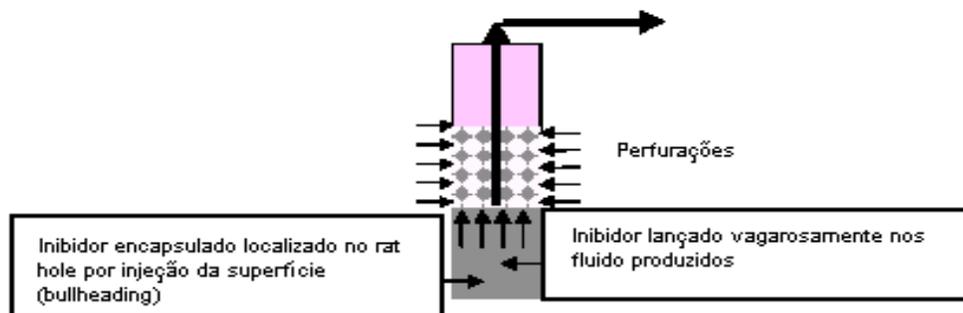


Figura 4.5 Inibidor encapsulado (reproduzido com modificações de *Al-Mulhim et al., 1999*).

4.3.6 Imbibição por ácidos ou quelantes

Consiste na absorção de ácidos ou agentes quelantes pela rocha. As principais características deste tratamento são:

- (i) Efetivo contra carbonatos, mas a ação é limitada contra sulfatos.
- (ii) Alta frequência de intervenção em relação aos tratamentos via compressão do inibidor.
- (iii) Declínio da produção devido às frequentes intervenções.

4.4 Tecnologia empregando meios sólidos para controle de incrustação inorgânica

4.4.1 Estimulação do reservatório por fraturamento

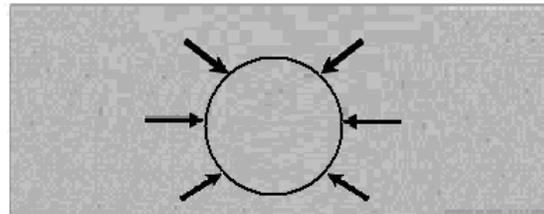
Uma vez que o poço tenha sido construído, sua produção pode ser limitada pela baixa permeabilidade natural do reservatório ou por reduções da permeabilidade induzidas por defeitos no espaço poroso ocorrido durante a perfuração ou produção. A criação de fraturas hidráulicas é um dos processos de estimulação mais utilizados para contornar estas limitações.

Os fluidos hidráulicos mais comumente utilizados são polímeros naturais como o guar, contendo borato ou metais de transição (Zr e Ti) para formar géis viscoelásticos (*Maitland, 2000*).

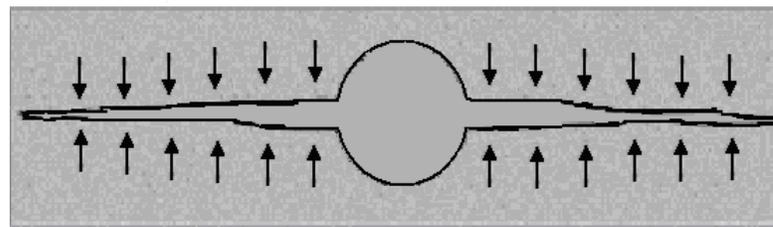
Estes fluidos transmitem pressão hidráulica à rocha para induzir fraturas na formação, na qual areia ou outras partículas cerâmicas são transportadas pelo gel originando um conjunto de partículas cerâmicas no meio poroso que mantém as fraturas abertas oriundas da pressão do fluido. Uma vez que as partículas cerâmicas estão devidamente localizadas, agentes oxidantes ou enzimas são utilizadas para degradar o gel retido nos limites do conjunto de partículas cerâmicas.

A Figura 4.6 ilustra como a produção de óleo pode ser limitada devido ao fluxo radial no poço (topo). A criação hidráulica de duas fraturas verticais opostas (fundo) se estendendo até 300m do poço aumenta a produtividade do mesmo devido ao fluxo linear em fraturas altamente condutivas (*Maitland, 2000*). Isto pode ser feito por areia transportada na fratura durante a sua criação por fluidos viscoelásticos de fraturamento, prevenindo o fechamento do poço quando a

pressão principia reduzir e a produção inicia. A permeabilidade deste leito contendo as partículas cerâmicas é crucial para o aumento da eficiência da produção de óleo pela criação de fraturas.



Fluxo restringido pela geometria radial



Aumento de produtividade devido a criação de fraturas

Figura 4.6 Diagrama esquemático demonstrando como a criação de fraturas pode aumentar a produtividade (reproduzido de *Maitland, 2000*).

4.4.2 Escoamento radial: estimulação de poço

A descrição matemática do escoamento radial de fluidos simula o escoamento de um fluido do reservatório, ou parte do reservatório, na direção do poço produtor.

Para a geometria radial, em regime permanente, tem-se que para um poço produzindo em taxa constante, q , $dp/dt = 0$, para todos os pontos no interior da célula radial. A pressão p_e e toda a pressão permanece constante com o tempo. Esta condição é real principalmente levando-se em conta o intuito de manter a pressão constante no sistema, como em sistemas de produção de água deslocando água.

O fluxo radial é o que melhor caracteriza o movimento dos fluidos do reservatório para o poço na maioria das situações. Algumas premissas são assumidas sobre o reservatório:

- (i) Espessura constante.

- (ii) Homogêneo em toda sua extensão, com relação a todas as propriedades da rocha.
- (iii) Isotrópico em relação à permeabilidade.
- (iv) Saturado com um único fluido.
- (v) O poço é completado em todo o intervalo produtor para assegurar o fluxo radial em toda a espessura do reservatório.

Sob tais condições a lei de Darcy para o fluxo radial para o óleo como fase única pode ser expressa como:

$$q = \frac{KA}{\mu} \frac{dp}{dr} \quad (5.1)$$

Desde que o fluxo é constante, ele é o mesmo em qualquer parte da área radial, $A = 2\pi rh$, localizado em uma distância r do centro do sistema. Desta forma a equação torna-se:

$$q = \frac{2\pi rKh}{\mu} \frac{dp}{dr} \quad (5.2)$$

Separando as variáveis e integrando-as, tem-se:

$$\int_{p_{wf}}^p dp = \frac{q\mu}{2\pi Kh} \int_{r_w}^r \frac{dr}{r} \quad (5.3)$$

onde p_{wf} é o símbolo convencional para a pressão de fundo do poço. A integração resulta em:

$$p - p_{wf} = \frac{q\mu}{2\pi Kh} \ln \frac{r}{r_w} \quad (5.4)$$

Em particular, quando $r = r_e$, tem-se:

$$p_e - p_{wf} = \frac{q\mu}{2\pi Kh} \ln \frac{r_e}{r_w} \quad (5.5)$$

Quando um poço está sendo perfurado, sempre é necessário a existência de um diferencial de pressão positivo agindo do poço produtor em direção a formação para prevenir o influxo de fluidos do reservatório. Assim, alguns dos tipos de fluidos de perfuração escoam para a formação e partículas suspensas na lama podem parcialmente bloquear o espaço poroso, reduzindo a permeabilidade e criando zonas danificadas nas vizinhanças do poço produtor.

Tal situação é descrita pela Figura 4.7, onde r_a representa raio desta zona. Se o poço sofresse algum dano, o perfil de pressão seria para $r < r_a$ indicado pela linha tracejada na figura, onde devido à redução de permeabilidade na zona que sofreu o dano, o que implicaria que a queda de pressão seria maior do que o normal, ou que p_{wf} seria reduzida. Esta queda de pressão é definida por van Everdingen (Dake, 1978) como:

$$\Delta p_{dano} = \frac{q\mu}{2\pi Kh} S \quad (5.6)$$

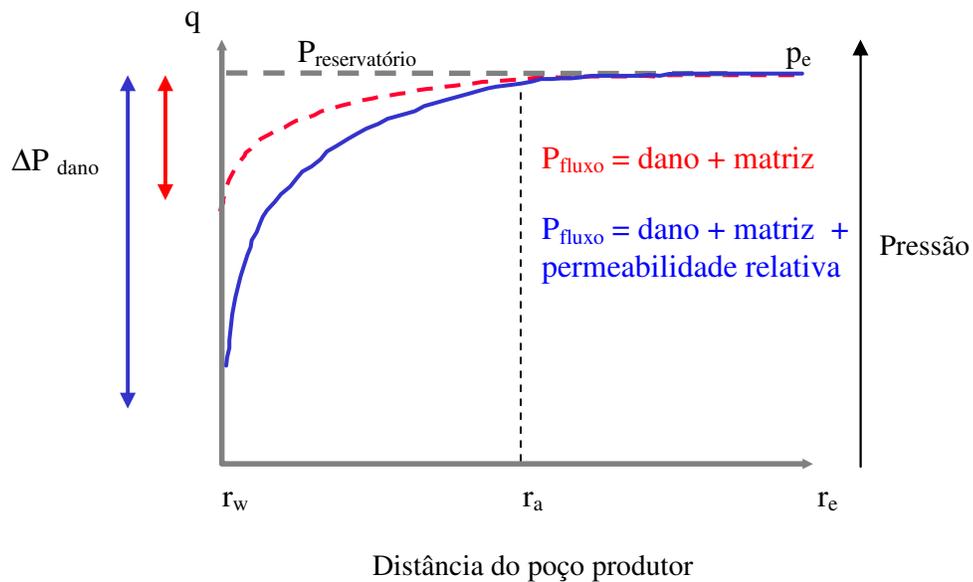


Figura 4.7 Perfil de pressão radial para um poço “danificado” (reproduzido com modificações de Dake, 1978).

onde ΔP_{dano} é atribuído à restrição oriunda de redução de permeabilidade na zona ao redor do poço e S é o fator mecânico do fator de restrição (dano), que é um número adimensional. Esta definição pode ser incluída na equação originando a equação para escoamento em regime permanente:

$$p_e - p_{wf} = \frac{q\mu}{2\pi Kh} \left(\ln \frac{r_e}{r_w} + S \right) \quad (5.7)$$

Expressando a equação em Darcy:

$$p_e - p_{wf} = 141,2 \frac{q\mu B_o}{Kh} \left(\ln \frac{r_e}{r_w} + S \right) \quad (5.8)$$

onde o fator geométrico 2π foi absorvido na constante. Esta equação é frequentemente expressa como mostrado na Equação (5.9):

$$IP = \frac{q}{p_e - p_{wf}} = \frac{7,08 \times 10^{-3} Kh}{\mu B_o \left(\ln \frac{r_e}{r_w} + S \right)} \quad (5.9)$$

onde IP, ou índice de produtividade de um poço, é uma forma de mensurar diretamente o desempenho do poço.

Na Equação (5.9) assume-se que o poço foi completado em todo o intervalo de produção, implicando em escoamento radial em todo o intervalo completado. Se por algum motivo o poço penetrar parcialmente na formação, o escoamento não será totalmente radial. Desta forma, por exemplo, em uma região restrita na base do poço, o escoamento poderia ser caracterizado como esférico ao invés de radial.

Como destacado por *Dake (1978)*, o desvio do escoamento radial devido à incidência de fluidos restritos levam a uma queda de pressão adicional na região do poço produtor e podem ser interpretados como um dano adicional. Isto é devido ao desvio do fluxo radial que ocorre em uma região restrita em torno do poço, alterando a vazão, levando a perturbações instantâneas no perfil de pressão do poço produtor sem efeitos transientes associados. Este pseudo-dano pode ser determinado como função de dois parâmetros, a razão de penetração b e o razão h / r_w , onde:

$$b = \frac{\text{intervalo total aberto ao escoamento}}{\text{espessura total da zona produtora}}$$

e

$$\frac{h}{r_w} = \frac{\text{espessura da zona produtora}}{\text{raio do poço produtor}}$$

Aumentando-se a penetração no poço é possível aumentar o IP, mas em muitos casos poços são completados de forma restrita no reservatório para evitar produção excessiva de gás ou água de camadas individuais ou para prevenir a formação de cones.

Para aumentar o valor do índice de produtividade do poço (IP), pode-se utilizar técnicas de estimulação. As formas nas quais o poço pode ser estimulado pode ser deduzida variando parâmetros individuais na equação acima com o intuito de aumentar o IP. Os vários métodos são descritos abaixo:

- (i) Remoção do dano (S): antes de realizar investimento para remover um dano mecânico positivo, é necessário checar se a formação foi realmente danificada durante a perfuração. Isto pode ser feito por testes de pressão, sendo normalmente feito após a completação do poço. Se for determinado que S é positivo, os danos na formação podem ser reduzidos por estimulação ácida. O tipo de ácido utilizado depende da natureza da rocha reservatório e o tipo de material obstruindo os poros que serão removidos. Como resultado do sucesso do trabalho, o dano pode ser reduzido a zero ou mesmo tornar-se negativo.
- (ii) Aumento da permeabilidade efetiva (K): isto pode ser conseguido, originando aumento do índice de produtividade com o fraturamento hidráulico, onde fluidos injetados em altas pressões são mantidos no poço para induzir fraturas verticais na formação. Uma vez que as fraturas tenham sido iniciadas, elas podem ser propagadas na formação pelo aumento de pressão no poço, injetando um fluido adequado para o fraturamento, utilizando, por exemplo, partículas cerâmicas.
- (iii) Redução da viscosidade (μ): a viscosidade pode ser significativamente reduzida com o aumento da temperatura do óleo.
- (iv) Aumento do intervalo de completação do poço na formação (h).

Capítulo 5

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para avaliar a remoção química de incrustações de sulfato de bário utilizando diferentes aditivos químicos, através de testes laboratoriais e posteriormente através de simulação numérica.

Metodologia

O estudo foi dividido em duas etapas: primeiramente, foram realizados testes laboratoriais para avaliar o desempenho de aditivos químicos visando dissolver incrustação inorgânica de sulfato de bário, realizando testes comparativos com o sal alcalino do DTPA, o DPTA pentassódico, e apresentando ponderações relacionadas ao desempenho, temperatura e pH. Deve-se ressaltar que a idéia do estudo não foi avaliar de forma quantitativa a capacidade de remoção química dos aditivos químicos, o que pode ser melhorado consideravelmente com adição de catalisadores, mas sim avaliar a metodologia proposta e identificar potenciais aditivos químicos para esta aplicação.

Os testes laboratoriais foram divididos em testes de dissolução e determinação de tamanho de partículas após a barita passar por ataque químico. Embora os testes clássicos de dissolução sejam realizados em condições estáticas conforme descrito em *Putnis et al. (2008)*, aqui neste trabalho todos os testes foram feitos sob agitação devido ao fato do diéster ser imiscível em água. Os testes de determinação de diâmetro de partículas não foram baseados na literatura e seguiram observações feitas durante os experimentos laboratoriais.

Posteriormente, estratégias de mitigação da deposição mineral foram avaliadas para um poço de petróleo através de simulação numérica. As considerações matemáticas utilizadas para a simulação de fluxo são discutidas neste capítulo.

5.1 Testes laboratoriais

A etapa laboratorial foi dividida em seis etapas, denominadas baterias de testes.

Na primeira bateria de testes, três diésteres de diferentes pesos moleculares permaneceram em contato com a barita por um período de 30 dias. Utilizou-se 250 mL do aditivo químico e 20 g de barita. As amostras foram deixadas em repouso sob temperatura média de 25^o C, sob pressão atmosférica local de 0,94 kgf/cm² (701 mm Hg). Após o período de 30 dias, o(s) aditivo(s) químico(s) que causaram a formação de um “depósito gelatinoso” na superfície da barita foram selecionado(s). Este filme gelatinoso poderia indicar a formação de um complexo metal-aditivo químico, indicando a ocorrência da reação (Clemmit *et al.*, 1985). É importante lembrar que um complexo metálico é diferente de um metal quelato. Em um complexo, o metal pode estar ligado a apenas um átomo do ligante, formando uma molécula de cadeia alicíclica. No caso de um metal quelato, o ligante deve conter dois átomos doadores que se liguem ao mesmo átomo de metal, formando então uma estrutura anelar de quelação.

Dos três diésteres, somente o diéster 1 apresentou o comportamento acima descrito, indicando potencial para remoção do sulfato de bário. As propriedades químicas dos diésteres utilizados, bem como do DTPA pentassódico (C₁₄H₁₈O₁₀N₃Na₅) são mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Aditivos químicos utilizados e suas propriedades químicas.

	DTPA Pentassódico	Diéster 1	Diéster 2	Diéster 3
pH ¹	12	5 - 7	5 - 7	5 - 7
Matéria ativa (%)	50	99,74	99,50	99,00
Massa molecular (g/mol)	503,26	132	244	160
Massa específica a 25°C (g/mL)	1,29	1,03	0,96	1,09

1: para o DTPA utilizado pH medido em solução aquosa a 1% e para os diésteres solução a 5%.

As incrustações inorgânicas de sulfato de bário são dissolvidas com soluções aquosas alcalinas com pH entre 8 e 14, sendo o ideal 11 a 13, de um ácido poliaminocarboxílico, de preferência EDTA ou DTPA ou mesmo sais alcalinos dos mesmos. Em todos os testes, o desempenho das formulações contendo os diésteres foram comparadas com uma formulação comercial contendo o sal pentassódico do DTPA.

A barita utilizada nos experimentos foi obtida por intermédio de empresas de mineração. A barita oriunda de campos petrolíferos, por exemplo, poderia apresentar traços de compostos químicos radioativos dificultando as análises laboratoriais em termos de segurança.

Nas Tabela 5.2 é apresentada a análise elementar da barita utilizada nos testes. Na Tabela 5.3, a porcentagem mássica calculada, bem como o número de moles dos elementos químicos relacionados.

Tabela 5.2 Análise elementar da barita utilizada via fluorescência de raios X ².

.Componente	Fração mássica (%)	g / mol
BaO	30,70	153,33
SO ₃	14,40	80,06
MgO	12,00	40,30
SiO ₂	8,60	60,08
CaO	8,50	56,08
Fe ₂ O ₃	1,40	159,69
SrO	0,61	103,62
MnO	0,13	70,94
K ₂ O	0,10	94,20
TiO ₂	0,05	79,87
Perda ao fogo a 100°C	17,70	-
Outros	5,81	-

2: A descrição da técnica pode ser consultada em *Vogel, 2002*.

A perda ao fogo indicada na Tabela 5.2 verifica em percentuais quanto de voláteis (H₂O e CO₂) e matéria-orgânica são eliminados na temperatura de 100°C.

Tabela 5.3 Concentração da barita utilizada nos testes.

Elemento	Fração Mássica (%)	mol
Ba ⁺²	27,50	0,200
S ⁻²	5,77	0,180
Sr ⁺²	0,52	0,006

Na Tabela 5.4 a análise da barita sob ataque químico com HCl é apresentada. A barita sofreu ataque químico com HCl para avaliar a pureza da mesma, lembrando que o sulfato de bário não é susceptível ao ataque químico com HCl.

Tabela 5.4 Barita antes e após o ataque químico com HCl.

	Análise 1	Análise 2
Massa Inicial (g)	22,68	22,68
Massa Final (g)	14,75	15,59
Diferença (g)	7,93	7,08
Pureza (%)	65,03	68,78

Embora na literatura seja possível encontrar a concentração ideal do DTPA para dissolver a barita, como mostrado no trabalho de *Putnis et al. (2008)*, que foi de 0,5 M a 80°C, o mesmo não acontece para os diésteres. Por isso, a maioria dos testes foram feitos variando e contrapondo o volume de cada aditivo químico.

Nas seguintes baterias de testes o diéster 1, que acabou se sobressaindo sobre os demais na primeira bateria, tornou-se o foco de estudo mais detalhado. Na segunda bateria de testes avaliou-se a dissolução do sulfato de bário, mensurando o cátion bário no sobrenadante. Para a terceira bateria de testes, visando avaliar o ataque químico na superfície da barita, os sólidos foram analisados utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV).

5.1.1 Segunda e terceira bateria de testes

A segunda e terceira bateria de testes foram executadas conforme o seguinte procedimento:

- (i) Saturou-se o diéster utilizado nos experimentos com água desmineralizada: na vidraria contendo 700 mL de diéster, adicionou-se 700 mL de água desmineralizada, aqueceu-se até 60° C, sob agitação por 30 minutos. Em seguida separou-se o diéster da água.
- (ii) Preparou-se 250 mL de cada formulação, conforme Tabela 5.5 e Tabela 5.6 para segunda bateria e Tabela 5.7 para a terceira bateria de testes. As propriedades da solução de silicato de sódio utilizadas para aumentar o pH das soluções contendo os diésteres, estão indicadas na Tabela 5.8.
- (iii) Aqueceu-se as soluções até 75 ± 5 °C.

- (iv) Mediu-se o pH e densidade das formulações. A densidade e pH destas formulações estão indicados na Tabela 5.9 para a segunda bateria e na Tabela 5.10 para a terceira bateria de testes.
- (v) Acionou-se a agitação (40 rpm), que foi mensurado com auxílio do tacômetro. A mesma rotação foi utilizada em todos os experimentos.
- (vi) Adicionou-se 20 g de barita e iniciou-se a contagem do tempo. Foram utilizadas duas pedras de barita, totalizando as 20 g.
- (vii) Retiraram-se amostras do centro do béquer sob agitação após 1 hora e filtrou-se usando tela metálica de diâmetro de 125 mm e filtro Buchner. Um frasco de 30 mL foi utilizado para coletar as amostras.
- (viii) As formulações da segunda bateria de testes foram enviadas para o laboratório analítico para análise do teor de bário via ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) e os sólidos foram descartados. A descrição da técnica de ICP-OES pode ser consultada em *Vogel, 2002*.
- (ix) Para a terceira bateria de testes os sólidos foram analisados através de microscopia de varredura eletrônica. Além dos sólidos oriundos das formulações indicadas na Tabela 5.10, a pedra de barita sem passar pelo tratamento químico também foi analisada.

Tabela 5.5 Formulações para a segunda bateria de testes.

	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	-	-	-	-	-	-	-
Diéster 1 (mL)	75	175	75	175	75	175	75
Água Desmineralizada (mL)	-	-	175	75	175	75	-
Solução aquosa a 5% de silicatos de sódio (mL)	175	75	-	-	-	-	175
Molaridade (M)	2,33	5,44	2,33	5,44	2,33	5,44	2,33

Tabela 5.6 Formulações para a segunda bateria de testes.

	2H	2I	2J	2K	2L	2M
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	-	175	-	-	175	-
Diéster 1 (mL)	175	-	250	-	-	-
Água Desmineralizada (mL)	-	75	-	250	75	250
Solução aquosa a 5% de silicatos (mL)	75	-	-	-	-	-
Molaridade (M)	5,44	0,89	7,77	-	0,89	-

Tabela 5.7 Formulações para a terceira bateria de testes.

	3A	3B	3C	3D
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	-	-	175	-
Diéster 1 (mL)	175	175	-	-
Água Desmineralizada (mL)	75	-	75	250
Solução aquosa a 5% de silicatos (mL)	-	75	-	-
Molaridade (M)	5,44	5,44	0,89	-

Tabela 5.8 Solução de silicato de sódio.

NaOH (%)	55
Dissilicato de sódio (%)	29
Água (%)	16
Insolúveis (%)	< 0,1
Massa específica a 25°C (g/mL)	0,92
pH (solução aquosa a 1%)	11,2

Tabela 5.9 Densidade e pH das formulações da segunda bateria de testes.

	(2A, 2G)	(2B, 2H)	(2C, 2E)	(2D, 2F)	(2I, 2L)	(2K, 2M)	2J
pH	9	9	5	5,5	13	6	5
Densidade a 25°C (g/mL)	1,036	1,023	1,005	1,017	1,208	0,999	1,004

Tabela 5.10 Densidade e pH das formulações da terceira bateria de testes.

	3A	3B	3C	3D
pH	5	9	13	5
Densidade a 25°C (g/mL)	1,017	1,023	1,208	0,999

5.1.2 Quarta e quinta bateria de testes

Na quarta bateria de testes, a barita previamente moída foi submetida ao tratamento químico durante 20 h a 75 ± 5 °C para avaliar o cátion bário dissolvido no sobrenadante bem como o diâmetro de partícula após o tratamento. Na quinta bateria de testes o mesmo teste foi realizado, porém a barita foi submetida a um meio com temperatura de 45 ± 5 °C.

5.1.2.1 Procedimento geral

O procedimento geral para os testes de dissolução e determinação do diâmetro de partículas é abaixo descrito:

- (i) A barita utilizada nesta etapa foi previamente macerada, moída, e depois segregada utilizando peneiras de classificação de materiais granulados na seguinte faixa de diâmetro: 4,0 mm - Tylor 5 (mesh 5), ABNT 5; 1,19 mm - Tylor 14 (mesh 14), ABNT 16; 1,0 mm - Tylor 16 (mesh 16), ABNT 18; 0,42 mm - Tylor 35 (mesh 35), ABNT 40.
- (ii) Padronizou-se para o teste a utilização de partículas com diâmetro $\geq 1,19$ mm e $< 4,0$ mm.
- (iii) Em balão volumétrico de 250 mL, pesou-se 10 g da barita previamente moída.
- (iv) Preparou-se as soluções conforme a Tabela 5.11 e Tabela 5.12.
- (v) Aqueceu-se as soluções até 75 ± 5 °C para as formulações da quarta bateria de testes e 45 ± 5 °C para as formulações da quinta bateria de testes.
- (vi) Adicionou-se a formulação em balão volumétrico contendo a barita previamente pesada.
- (vii) Acoplou-se o balão no sistema contendo o agitador e banho de silicone para o aquecimento e iniciou-se a cronometragem de tempo.
- (viii) Regulou-se a rotação do agitador utilizando tacômetro para 40 rpm, que foi suficiente para suspender a barita no balão.
- (ix) Deixou-se em agitação e temperatura constante durante 20 h. Os balões permaneceram parcialmente vedados para evitar alta evaporação de água.

- (x) Retirou-se amostras do centro do balão após 20 h e filtrou-se a solução utilizando tela metálica de diâmetro de 125 mm e filtro Buchner. Um frasco de 30 mL foi utilizado para coletar as amostras.
- (xi) Amostras do sobrenadante foram enviadas ao laboratório analítico para análise do teor de bário via ICP-OES.
- (xii) Os sólidos (partículas de barita) foram secos em estufa durante 1 h a 70°C.
- (xiii) Determinou-se o diâmetro das partículas das amostras após o tratamento químico.

5.1.2.2 Procedimento para a determinação do diâmetro de partículas

A determinação do diâmetro de partículas das amostras foi executada conforme o seguinte procedimento:

- (i) Foi traçado um quadrado de 1,5 x 1,5 cm (Figura 5.1).
- (ii) Lançou-se aleatoriamente a amostra de barita sobre o papel.
- (iii) Utilizou-se as linhas do quadrado como guia, considerando somente as amostras presentes nos limites deste quadrado.
- (iv) A contagem das pedras em cada faixa de diâmetro foi feita usando a maior dimensão da pedra. Faixas em mm: $0 < d < 1$, $1 \leq d < 2$, $2 \leq d < 3$ e $3 \leq d < 4$.
- (v) Obteve-se a quantidade em cada faixa.
- (vi) Repetiu-se o procedimento e calculou-se a média (em %).



Figura 5.1 Disposição das partículas de barita

Tabela 5.11 Formulações para a quarta bateria de testes.

	4A	4B	4C	4D	4E	4F
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	100	-	-	-	-	-
Diéster 1 (mL)	-	40	-	40	40	-
Água Desmineralizada (mL)	-	60	100	-	60	100
Solução aquosa a 5% de silicatos (mL)	-	-	-	60	-	-
Molaridade (M)	0,51	1,24	-	1,24	1,24	-

Tabela 5.12 Formulações para a quinta bateria de testes.

	5A	5B	5C	5D	5E	5F
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	100	-	-	-	-	-
Diéster 1(mL)	-	40	-	40	40	-
Água Desmineralizada (mL)	-	60	100	-	60	100
Solução aquosa a 5% de silicatos (mL)	-	-	-	60	-	-
Molaridade (M)	0,51	1,24	-	1,24	1,24	-

Tabela 5.13 Densidade e pH das formulações da quarta e quinta bateria de testes.

	(4A, 5A)	(4B, 5B)	(4C, 5C)	(4D, 5D)	(4E, 5E)	(4F, 5F)
pH	12	5	5	9	5	5
Densidade (g/mL)	1,305	1,010	0,999	1,023	1,038	0,999

5.1.3 Sexta bateria de testes

Na sexta bateria de testes, a barita não fragmentada com menor área superficial disponível para o ataque químico, foi utilizada. O objetivo desta etapa é avaliar a capacidade do diéster de dissolver a barita com menor área superficial. Outro objetivo desta bateria é avaliar a ordem de grandeza do tamanho do complexo formado, por isso utilizou-se tela metálica com porosidade igual a 125 mm e papel filtro quantitativo (faixa preta) de 0,0075 mm.

Embora o foco do trabalho seja o cátion bário, para esta bateria de testes também foram identificados os cátions estrôncio e cálcio.

5.1.3.1 Ensaio a 25 ± 5 °C

A determinação dos cátions bário e estrôncio nas amostras submetidas a temperatura de 25 ± 5 °C foi executada conforme o seguinte procedimento:

- (i) Preparou-se as soluções conforme a Tabela 5.14, em béquer sob temperatura ambiente de 25 ± 5 °C.
- (ii) Colocou-se o béquer sob agitador magnético. Ajustou-se a rotação de modo que o diéster ficasse miscível na água, favorecendo o contato com a superfície da barita. O mesmo tipo de agitador magnético e rotação foi utilizado para todas as amostras.
- (iii) Adicionou-se 20 g de barita e iniciou-se a contagem do tempo. Utilizou-se uma única pedra de barita, totalizando as 20 g.
- (iv) Retirou-se amostras do centro do béquer sob agitação após 1 hora, filtrou-se usando tela metálica de diâmetro de 125 mm e transferiu-se esta alíquota para frasco de 30 mL.
- (v) Somente para as amostras 6A e 6D, retirou-se amostras do centro do béquer sob agitação após 1 hora, filtrando-as com papel filtro quantitativo (faixa preta) de porosidade igual a 0,0075 mm e transferiu-se para frasco de 30 mL.
- (vi) Enviou-se as amostras do sobrenadante para o laboratório analítico para análise do teor de bário e estrôncio via ICP-OES.
- (vii) Descartou-se os sólidos.

Tabela 5.14 Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 25 ± 5 °C

	6A	6B	6C	6D	6E	6F
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	0,1	7	-	-	-	-
Diéster 1 (mL)	-	-	-	100,8	28,6	-
Água desmineralizada (mL)	249,9	243	250	149,2	221,4	250
Molaridade (M)	0,001	0,036	-	3,13	0,89	-

5.1.3.2 Ensaio a 75 ± 5 °C

A determinação dos cátions bário e estrôncio nas amostras submetidas a temperatura de 75 ± 5 °C foi executada conforme o seguinte procedimento:

- (i) Preparou-se as soluções conforme a Tabela 5.15, em béquer e aqueceu-se até 75 ± 5 °C.
- (ii) Colocou-se o béquer sob agitador magnético. Ajustou-se a rotação de modo que o diéster ficasse miscível na água, favorecendo o contato com a superfície da barita. O mesmo tipo de agitador magnético e rotação foi usado para todas as amostras.
- (iii) Adicionou-se 20 g de barita e iniciou-se a contagem do tempo. Utilizou-se uma única pedra de barita, totalizando as 20 g.
- (iv) Retirou-se amostras de 5 mL do centro do béquer sob agitação após 1 hora, filtrou-se usando tela metálica de diâmetro de 125 mm e transferiu-se esta alíquota para frasco de 30 mL.
- (v) Somente para as amostras 6H, 6N, 6O, 6P, 6R, retirou-se amostras do centro do béquer sob agitação após 1 h, filtrando-as com papel filtro quantitativo (faixa preta) de porosidade igual a 0,0075 mm e transferiu-se para frasco de 30 mL.
- (vi) Enviou-se as amostras do sobrenadante para o laboratório analítico para análise do teor de bário e estrôncio via ICP-OES.
- (vii) Descartou-se os sólidos.

Tabela 5.15 Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 75 ± 5 °C.

	6G	6H	6I	6J	6K
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	247,1	70,2	247,1	7	-
Água desmineralizada (mL)	2,9	179,8	2,9	243	250
Molaridade (M)	1,26	0,36	1,26	0,04	-

Tabela 5.16 Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 75 ± 5 °C.

	6L	6M	6N	6O	6P	6Q	6R
Água desmineralizada (mL)	149,2	247,1	149,2	221,4	-	250	149,2
Diéster 1 (mL)	100,8	2,9	100,8	28,6	250	-	-
Diéster 2 (mL)	-	-	-	-	-	-	100,8
Molaridade (M)	3,13	0,09	3,13	0,89	7,77	-	1,59

5.1.3.3 Ensaio a 75 ± 5 °C durante 24 h

A determinação dos cátions bário e estrôncio nas amostras submetidas a temperatura de 75 ± 5 °C durante 24 h foi executada conforme o seguinte procedimento:

- (i) Preparou-se as soluções conforme a Tabela 5.17, e aqueceu-se até 75 ± 5 °C.
- (ii) Colocou-se o béquer sob agitador magnético. Ajustou-se a rotação de modo que o diéster ficasse miscível na água, favorecendo o contato com a superfície da barita. O mesmo tipo de agitador magnético e rotação foi usado para todas as amostras.
- (iii) Adicionou-se 20 g de barita e iniciou-se a contagem do tempo. Utilizou-se uma única pedra de barita, totalizando as 20 g.
- (iv) Retirou-se amostras de 5 mL do centro do béquer sob agitação após 1 h, 3 h, 6 h e 24 h respectivamente.
- (v) Filtrou-se as amostras usando tela metálica de diâmetro de 125 mm e transferiu-se esta alíquota para frasco de 30 mL contendo 25 mL de água destilada.
- (vi) Para as mesmas amostras, porém no tempo correspondente a 24 h, retirou-se alíquotas de amostras do centro do béquer sob agitação e filtrando-as com papel filtro quantitativo (faixa preta) de porosidade igual a 0,0075 mm e transferiu-se para frasco de 30 mL.
- (vii) Enviou-se as amostras do sobrenadante para o laboratório analítico para análise do teor de bário e estrôncio via ICP-OES.
- (viii) Descartou-se os sólidos.

Tabela 5.17 Formulações para a sexta bateria de testes sob a temperatura de 75 ± 5 °C durante 24 h.

	6S	6T	6U	6V	6X
Solução aquosa a 50% de DTPA pentassódico (mL)	70,2	-	-	-	-
Água desmineralizada (mL)	179,8	149,2	221,4	-	149,2
Diéster 1 (mL)	-	100,8	28,6	250	-
Diéster 2 (mL)	-	-	-	-	100,8
Molaridade (M)	0,36	3,13	0,89	7,77	1,59

5.2 Simulação numérica

Para estudar o impacto do fenômeno de incrustação inorgânica do tipo sulfato de bário na produção de óleo, um simulador numérico contendo a opção de traçador associado ao avanço da água do mar no reservatório foi utilizado. A modelagem segue a premissa que a deposição mineral do tipo sulfato de bário é resultado da incompatibilidade entre água injetada (água do mar, contendo o ânion sulfato) e água de formação (contendo o cátion bário). Este modelo de simulação leva em consideração o efeito acumulativo da deposição em torno do poço e consequentemente o impacto no índice de produtividade.

Realizou-se a simulação numérica considerando um cenário base, onde a deposição ocorre e representa o pior cenário em termos de produção de óleo. Posteriormente, foram realizadas simulações considerando-se operações de remoção total da incrustação inorgânica nas proximidades do poço produtor. Todas as estratégias foram posteriormente avaliadas através de uma análise econômica simplificada.

O processo foi modelado por uma tabela que define a taxa de deposição da incrustação por vazão de água produzida que alcança cada conexão do poço produtor (Tabela 5.18). A deposição depende da fração da água do mar presente na água produzida, assim um traçador foi utilizado no modelo de simulação para representar a fração de água do mar.

Tabela 5.18 Incrustação em função da fração de água do mar.

Água do mar (fração)	Incrustação inorgânica (kg/m ³)
0	0
0,05	0,300
0,10	0,338
0,20	0,311
0,40	0,236
0,50	0,194
0,60	0,152
0,80	0,072

Os dados da Tabela 5.18 são oriundos de experimentos laboratoriais. Neste trabalho, os dados de tendência de precipitação do sulfato de bário determinados por *Bezerra et al. (2004)* em condições de reservatório a 115°C e 122,3 kgf/cm², relativos ao campo de Namorado foram utilizados. Na Tabela 5.19 é mostrada a constituição da água de formação para este campo.

Tabela 5.19 Constituição da água de formação no campo de Namorado.

Constituinte (mg/L)	Namorado
Sódio	33500
Potássio	1906
Cálcio	2760
Magnésio	374
Bário	229
Estrôncio	415
Sulfato	-
Bicarbonato	968
Cloreto	59100
Salinidade	97390
pH (25° C)	8

Uma segunda tabela define como a quantidade presente de incrustação inorgânica depositada altera o índice de produtividade do poço (Tabela 5.20). O cálculo do efeito do dano é realizado explicitamente. Assim, no final de cada rodada de simulação, a massa depositada em torno de conexão é incrementada de acordo com o fluxo de água e da concentração de água do mar. Isto se traduz em um fator de redução do índice de produtividade para cada conexão.

Tabela 5.20 Redução do índice de produtividade em função da deposição de sulfato de bário.

Deposição de sulfato de bário (kg/m)	Índice de produtividade (fração)
0	1,000
1690	0,955
3380	0,913
5070	0,871
8450	0,793
11830	0,720
15210	0,653
18590	0,591
25350	0,480
32110	0,386
38870	0,307

O procedimento para o cálculo da deposição de sulfato de bário e do impacto no índice de produtividade indicados na Tabela 5.20, bem como as condições de simulação, são a seguir demonstrados.

5.2.2 Precipitação do sulfato de bário

A metodologia de cálculo da precipitação do sulfato de bário, do dano à permeabilidade e da consequente redução do índice de produtividade do poço, baseia-se no procedimento apresentado por *Jamiahadi et al. (2008)*, que foi utilizado para o sulfato de cálcio.

No presente trabalho, utilizou-se o pior cenário descrito na Tabela 5.18, que corresponde a 0,338 kg de sulfato de bário precipitado / m³ de água produzida referente a fração de água do mar igual a 10%. Utilizando a vazão do poço injetor de 5000 m³/d (Tabela 5.25), tem-se a taxa de deposição do sulfato de bário conforme Equação (6.1):

$$\frac{m_s}{t} = 1690 \quad (6.1)$$

Os resultados dos cálculos da deposição mineral m_s , estão indicados na Tabela 5.22. Uma consideração importante adotada é que a reação química que ocorre com a mistura das águas

incompatíveis é instantânea e irreversível, logo o sulfato de bário formado não diluiu-se novamente.

A taxa deposição mineral na superfície dos grãos do leito \dot{m}_s , para um período de tempo t , foi calculada através da Equação (6.2):

$$\dot{m}_s = \frac{m_s}{t} \frac{1}{S_p} \quad (6.2)$$

sendo S_p a área total da superfície externa dos grãos e N_p é o número total de grãos no leito.

Assumiu-se um volume de controle com dimensões em i , j e k como indicados na Tabela 5.21. Este volume de controle representaria a região do reservatório próxima ao canhoneado do poço produtor. Para diâmetro das partículas, assumiu-se o valor de 0,002 m. Com isso, calculou-se o número de partículas no leito (assumindo a forma de um paralelepípedo), $N_p = D_p / D_{vci} * D_p / D_{vcj} * D_p / D_{vck}$. Para o cálculo de S_p , utilizou-se a Equação (6.3):

$$S_p = N_p \pi d_p^2 \quad (6.3)$$

A Tabela 5.21 detalha as premissas usadas para o cálculo do número de grãos, da área superficial externa total dos grãos S_p , e a taxa de deposição mineral \dot{m}_s .

Tabela 5.21 Considerações para o cálculo da área superficial externa dos grãos.

Densidade do sulfato de bário, ρ_{BaSO_4} , (kg/m ³)	2500
Diâmetro de partícula, D_p , (m)	0,002
Comprimento do volume de controle na camada i , D_{vci} , (m)	10
Comprimento do volume de controle na camada j , D_{vcj} , (m)	10
Comprimento do volume de controle na camada k , D_{vck} , (m)	3
Número de grãos, N_p	$3,8 \times 10^{11}$
Área superficial externa total dos grãos, S_p , (m ²)	$4,7 \times 10^{05}$
Taxa de deposição mineral, \dot{m}_s , kg/(m ² .d)	0,00790

Com a substituição da Equação(6.3) na Equação (6.2) e incorporando a porosidade, tem-se a Equação (6.4):

$$m_s = \frac{6(1-\phi_0)V_b \dot{m}_s t}{d_p} \quad (6.4)$$

A deposição altera o índice de produtividade das camadas próximos ao poço. Estes valores são calculados a partir de efeito da incrustação sobre a porosidade e consequentemente na permeabilidade. O volume de precipitado, considerando a densidade média do sulfato de bário, BaSO₄, equivalente a 2500 kg/m³, resulta na Equação (6.5):

$$V_s = \frac{6(1-\phi_0)V_b \dot{m}_s t}{\rho_s d_p} \quad (6.5)$$

Assim, a fração do volume do meio poroso que é ocupado pela incrustação é dada pela Equação (6.6):

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_b} = \frac{6(1-\phi_0) \dot{m}_s t}{2500 d_p} \quad (6.6)$$

Portanto, a relação de porosidade no tempo t em relação ao início (sem deposição) pode ser calculada a partir da Equação (6.7):

$$\frac{\phi_t}{\phi_0} = 1 - \frac{\phi_s}{\phi_0} = 1 - \frac{6(1-\phi_0) \dot{m}_s t}{2500 d_p \phi_0} \quad (6.7)$$

onde:

t - tempo, d

d_p - diâmetro de partícula, m

N_p - número total de grãos no leito

\dot{m}_s - taxa de deposição mineral, kg/m².s

S_p - área superficial dos grãos, m²

V_p - volume do grão, m³

V_s - volume da incrustação, m³

V_b - volume do leito, m³

ϕ_t - porosidade no tempo t , fração

ϕ_0 - Porosidade inicial, fração

ϕ_s - porosidade para o meio poroso sendo ocupado pela incrustação, fração

A porosidade, calculada considerando o dano, está indicada na Tabela 5.22.

5.2.3 Permeabilidade danificada pela incrustação inorgânica

Para o cálculo da permeabilidade no meio utilizou-se a Equação (6.8):

$$K = \frac{\phi_t^3 d_p^2}{6(1 - \phi_t)^2 (25 + 0.292 \text{Re}_m)} \quad (6.8)$$

Como demonstrado por *Jamiahadi et al. (2008)*, a Equação (6.8) é oriunda da combinação das correlações de Carman-Kozeny, válida para o cálculo da queda de pressão em meios porosos homogêneos não consolidados para sistemas em regime de escoamento laminar e turbulento, com a correlação de Dupuit e Forcheimer. Neste mesmo trabalho, *Jamiahadi et al. (2008)* apresentaram outras correlações para o cálculo da queda de pressão no meio poroso e suas considerações.

Nas vizinhanças do poço produtor, o regime de escoamento turbulento está presente, logo embora o número de Reynolds provavelmente seja afetado com a deposição mineral, este efeito não foi considerado. Assim, a permeabilidade foi relacionada com a porosidade escrevendo a Equação (6.8) para um meio poroso limpo e em seguida para o meio contendo a deposição mineral.

Dividindo-se estas equações, tem-se a Equação (6.9):

$$\frac{K_t}{K_i} = \left(\frac{\phi_t}{\phi_i} \right)^3 \left(\frac{1 - \phi_0}{1 - \phi_t} \right)^2 \quad (6.9)$$

onde:

t - tempo, d

K_t - permeabilidade, mD

K_i - permeabilidade inicial no leito, mD

ϕ_t - porosidade, fração

ϕ_0 - Porosidade inicial, fração

ϕ_i - Porosidade inicial do leito, fração

A permeabilidade K_t , calculada pela Equação (6.9), afeta diretamente o índice de produtividade do poço, expresso pela Equação (6.10):

$$IP = \frac{2\pi Kh}{\mu \ln\left(\frac{r_e}{r_w} - \frac{1}{2}\right)} \quad (6.10)$$

O índice de produtividade do poço, foi normalizado em relação ao caso sem o fenômeno de incrustação inorgânica, fornecendo a fração do IP para qualquer instante t sob influência da incrustação inorgânica, dado pela Equação (6.11):

$$Fração\ do\ IP = \frac{K_t}{K_i} \quad (6.11)$$

Os resultados estão indicados na Tabela 5.22 e são dados de entrada para o modelo de simulação (Tabela 5.20).

Tabela 5.22 Cálculos de redução do índice de produtividade.

Deposição mineral, m_s (kg)	Porosidade, ϕ_t (fração)	Permeabilidade, K_t (mD)	IP (fração)
0	0,260	2000	1,000
1690	0,257	1911	0,955
3380	0,254	1825	0,913
5070	0,250	1742	0,871
8450	0,244	1586	0,793
11830	0,238	1440	0,720
15210	0,231	1306	0,653
18590	0,225	1181	0,591
25350	0,212	960	0,480
32110	0,199	772	0,386
38870	0,187	614	0,307

5.2.1 Modelo do reservatório

No presente estudo utilizou-se o modelo de simulação do campo Namorado, que apresentava outros poços produtores e injetores que não fizeram parte do escopo deste trabalho, considerando que somente o poço produtor “P” e injetor “I” tiveram o fenômeno de incrustação inorgânica associado. Para o reservatório, utilizou-se malha Cartesiana: $60_i \times 35_j \times 7_k$, totalizando 14700 blocos. As dimensões dos blocos correspondem a $D_i=D_j=150$ m e as dimensões D_k estão indicados na Tabela 5.23, que também mostra as regiões onde o poço produtor e injetor foram completados.

Tabela 5.23 Completação do poço produtor “P” e injetor “I”.

Tipo de Poço	i	j	k	D_k
Produtor de óleo, “P”	26	15	1	33,15
	26	16	1	32,69
	26	17	1	30,52
Injetor de água, “I”	25	13	7	25,70
	25	14	7	25,74
	25	15	7	25,82

Os dados do reservatório e principais fluidos envolvidos estão indicados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 Dados do reservatório e fluidos.

Porosidade, (fração)	0,26
Compressibilidade da rocha a $322,77 \text{ kgf/cm}^2$, $(\text{kgf/cm}^2)^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{-05}$
Fator volume de formação da água a 1 kgf/cm^2 , (m^3/m^3)	1,02
Compressibilidade da água a 1 kgf/cm^2 , $(\text{kgf/cm}^2)^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-05}$
Densidade do óleo, (Água = 1)	0,886
Densidade do gás, (Ar = 1)	0,740

O traçador utilizado para identificar a água do mar na água produzida foi associado ao poço injetor “I”. As condições operacionais estabelecidas no modelo de simulação estão mostradas na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 Condições operacionais para o poço produtor “P” e injetor “I”.

Tipo de Poço	BHP (kgf/cm ²)	Vazão máxima, Vazão _{máx} (m ³ /d)	Vazão mínima, Vazão _{mín} (m ³ /d)	Fração de água máxima, WCUT _{máx} fração	Razão gás/óleo máxima, RGO _{máx} (m ³ /m ³)
Produtor de óleo (P)	51,0	2500	100	0,9	600
Injetor de água (I)	336,5	5000	500	-	-

Os dados PVT usados no modelo de simulação para a fase óleo estão apresentados na Tabela 5.26 e na 0 para a fase gás.

Na 0 são apresentados dados de permeabilidade relativa e pressão capilar para o sistema óleo/água e na Figura 5.2 são mostradas as curvas de permeabilidade relativa para o sistema água/óleo.

Tabela 5.26 Dados de PVT do óleo em função da pressão.

Pressão, P (kgf/cm ²)	Fator volume de formação do óleo, B _o (m ³ /m ³)	Razão solubilidade, R _s (m ³ /m ³)	Viscosidade do óleo, μ _o cP
0,00	1,15	1	3,78
35,16	1,2	33,45	2
52,74	1,22	41,99	1,83
70,32	1,241	51,07	1,65
87,90	1,262	59,96	1,51
105,48	1,283	69,04	1,38
123,06	1,304	77,58	1,27
140,64	1,324	85,59	1,18
158,23	1,345	93,06	1,11
175,81	1,366	101,07	1,05
210,97	1,408	113,52	0,93
281,29	1,493	148,81	0,76
316,45	1,535	165,04	0,686
351,61	1,577	181,27	0,621
399,99	1,635	203,61	0,541
1,61	0,621	442	-

Tabela 5.27 Dados de PVT do gás em função da pressão.

Pressão, P (kgf/cm ²)	Fator volume de formação do gás, B _g (m ³ /m ³)	Viscosidade do gás, μ _g cP
0	0,94	0,012
35,16	0,034	0,0125
52,74	0,023	0,0132
70,32	0,0155	0,0139
87,90	0,0127	0,0144
105,48	0,011	0,0148
123,06	0,0091	0,0154
140,64	0,0077	0,016
158,23	0,0071	0,0166
175,81	0,0065	0,0174
210,97	0,0053	0,018
281,29	0,0039	0,0199
316,45	0,0035	0,021
351,61	0,0031	0,022
399,99	0,0027	0,0235

Tabela 5.28 Permeabilidade relativa e pressão capilar do sistema óleo/água em função da saturação de água.

Saturação de água, S _w (fração)	Permeabilidade relativa à água, K _{rw}	Permeabilidade relativa ao óleo, K _{ro}	Pressão capilar, óleo/água, P _{c_{ow}} (kgf/cm ²)
0,24	0	0,71	0,539
0,28	0	0,70	0,294
0,32	0,001	0,69	0,245
0,36	0,002	0,68	0,196
0,40	0,003	0,65	0,157
0,44	0,005	0,60	0,118
0,48	0,006	0,50	0,088
0,52	0,008	0,38	0,072
0,56	0,010	0,25	0,049
0,60	0,020	0,16	0,047
0,64	0,050	0,08	0,036
0,68	0,100	0,03	0,034
0,72	0,200	0,0005	0,034
0,74	0,400	0	0,033

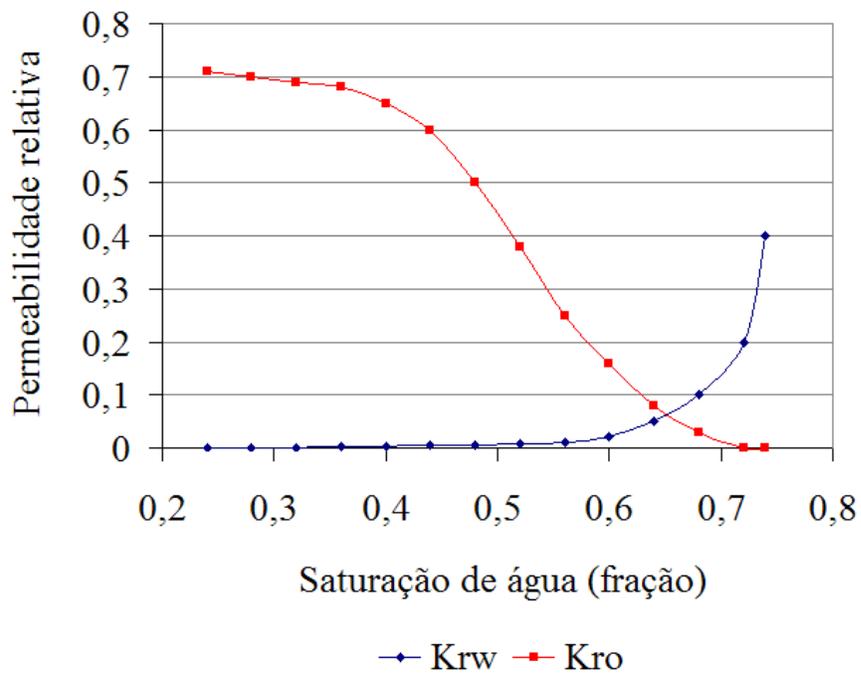


Figura 5.2 Permeabilidade relativa para sistema óleo/água em função da saturação de água.

Os dados de pressão capilar inseridos no modelo de simulação estão indicados na Figura 5.3.

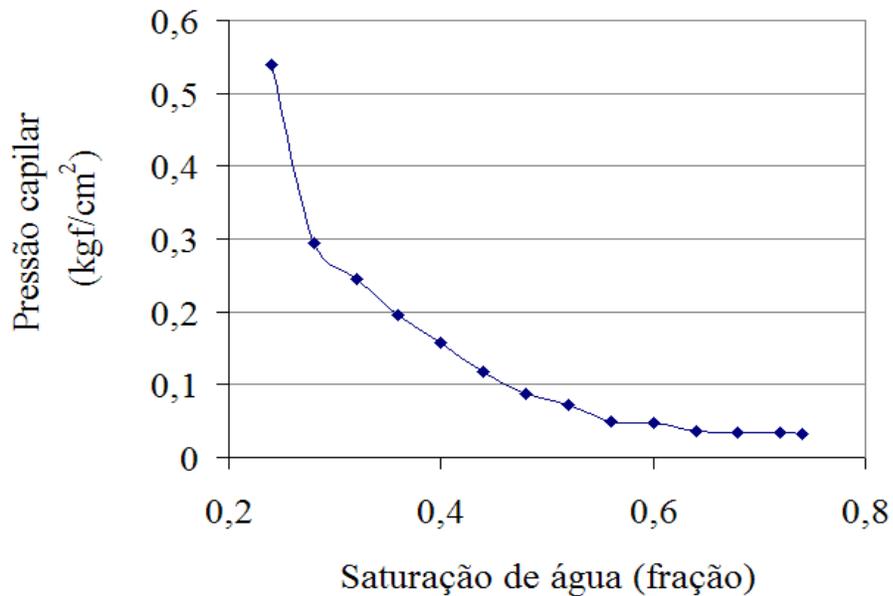


Figura 5.3 Pressão capilar do sistema óleo/água em função da saturação de água.

Na Tabela 5.29 são mostrados os dados de permeabilidade relativa do sistema óleo/gás e na e na Figura 5.4 mostra-se as curvas de permeabilidade relativa para este mesmo sistema.

Tabela 5.29 Permeabilidade relativa do sistema óleo/ gás em função da saturação de gás.

Saturação de gás, S_g fração	Permeabilidade relativa ao gás, k_{rg}	Permeabilidade relativa ao óleo, k_{ro}
0,44	0,34	0
0,48	0,25	0,003
0,52	0,2	0,006
0,58	0,13	0,008
0,60	0,11	0,01
0,66	0,07	0,02
0,70	0,045	0,03
0,74	0,035	0,04
0,78	0,03	0,056
0,84	0,02	0,09
0,94	0,004	0,29
0,96	0,002	0,38
1	0	0,71

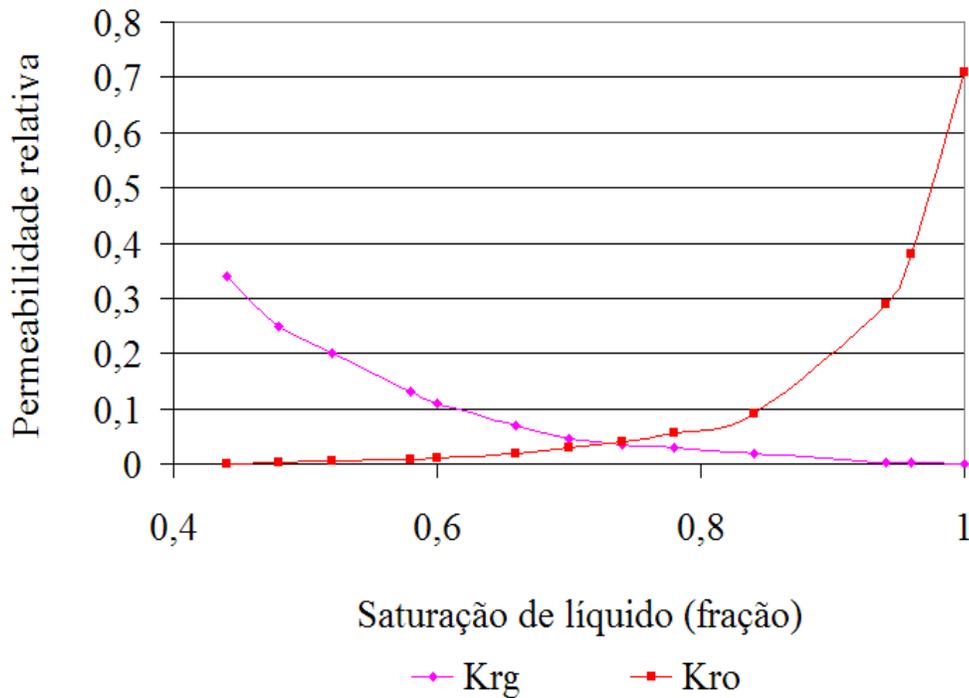


Figura 5.4 Permeabilidade relativa para o sistema óleo/gás em função da saturação de líquido.

5.2.4 Remoção da incrustação inorgânica

Após a modelagem da deposição de sulfato de bário no poço, foram avaliadas estratégias de remoção da incrustação inorgânica considerando remoção total do depósito. Os produtos químicos para remoção da incrustação são aplicados na região próxima ao poço produtor com o intuito de alcançar uma taxa de remoção alta para executar a operação preferencialmente num tempo máximo de um dia de fechamento do poço produtor.

Atualmente, os aditivos químicos comercialmente disponíveis são baseados em compostos como o DTPA, porém outros aditivos químicos como catalisadores ou ativadores são usados em conjunto para aumentar de forma considerável a taxa de dissolução. Um dos objetivos do presente trabalho foi avaliar um procedimento que possa avaliar possíveis aditivos químicos não só do ponto de vista laboratorial, mas também em termos de estratégia de produção, através de simulação numérica.

Considerando mitigação total da deposição, o primeiro passo foi identificar quando o aditivo químico deveria ser aplicado visando maximizar a produção de óleo num horizonte de 5811 dias que corresponde à data de fechamento do poço produtor “P”. Foram consideradas as seguintes situações:

- (i) Caso base com deposição.
- (ii) Remoção total em 996 dias após o início de produção de água.
- (iii) Remoção total em 1361 dias após o início de produção de água.
- (iv) Remoção total em 2091 dias após o início de produção de água.
- (v) Remoção total em 2456 dias após o início de produção de água.
- (vi) Remoção total em 2821 dias após o início de produção de água.
- (vii) Remoção total em 3186 dias após o início de produção de água.
- (viii) Remoção total em 3551 dias após o início de produção de água.
- (ix) Remoção total em 3916 dias após o início de produção de água.
- (x) Remoção total em 4281 dias após o início de produção de água.

Após identificar o melhor período de tempo para remoção total da incrustação inorgânica, fez-se a simulação com a melhor taxa de dissolução alcançada no laboratório para o teste de 24 h.

O último passo foi avaliar através do cálculo do VPL (valor presente líquido) a viabilidade da aplicação do aditivo químico para remover a incrustação inorgânica.

5.2.5 Modelo econômico

Visando avaliar a viabilidade econômica de diferentes estratégias de remoção da incrustação, fez-se uma análise econômica simplificada, calculando-se o VPL (valor presente líquido), para cada estratégia considerando apenas como entrada de caixa a receita referente ao óleo produzido e como saída de caixa o custo de produção do óleo do poço produtor “P”, como mostrado na Equação (6.12):

$$VPL = \sum_{t=1}^n \frac{FC_i}{(1+l)^t} \quad (6.12)$$

onde:

t - é período de tempo, anos

n - duração total do projeto, anos

FC_i - fluxo de caixa no período i considerando as entradas e saídas de caixa, US\$

l - taxa de desconto anual, %

Uma lista completa de parâmetros de entrada considerados pode ser visualizada na Tabela 5.30.

Tabela 5.30 Lista de todos os parâmetros de entrada especificados no modelo econômico.

Taxa de desconto anual	7,50	%
Preço do óleo	70	US\$/bbl
Custo de produção do óleo	4,00	US\$/bbl

A diferença do VPL, encontrada para cada estratégia com o caso base sem remoção da incrustação inorgânica, foi comparada com o custo de uma operação de intervenção em campo para mitigar o problema. Caso esta diferença apresentasse valor superior ao custo de intervenção, a estratégia de remoção seria viável economicamente, caso contrário não seria interessante mitigar a deposição para o caso em questão.

Para o custo de uma operação de remoção da incrustação inorgânica em campo, considerando uma operação remota onde o produto é injetado a partir do barco de estimulação via a própria plataforma, o custo médio da operação assumido (barco + produto químico) está indicado na Tabela 5.31. Considerando a vazão média do poço produtor “P” igual a 2500 m³/d, também calculou-se um custo associado ao fechamento deste poço para um período de intervenção de três dias.

Tabela 5.31 Custos para intervenção do poço visando aplicação do aditivo químico.

Custo médio da operação	0,300	US\$ Milhões
Perda de Produção (poço fechado)	3,300	US\$ Milhões
Custo total	3,602	US\$ Milhões

O contexto temporal adotado corresponde ao número de dias, desde o início da execução de simulação, até o período de 5811 dias (data de fechamento do poço produtor). Foi realizado cálculo de VPL para o caso base e para as situações envolvendo a melhor estratégia de remoção incrustação inorgânica, ou seja, para as seguintes condições:

- (xi) Caso base com deposição.
- (xii) Remoção total em 996 dias após o início de produção de água.
- (xiii) Remoção total em 1361 dias após o início de produção de água.
- (xiv) Remoção total em 2091 dias após o início de produção de água.
- (xv) Remoção total em 2456 dias após o início de produção de água.
- (xvi) Remoção total em 2821 dias após o início de produção de água.
- (xvii) Remoção total em 3186 dias após o início de produção de água.
- (xviii) Remoção total em 3551 dias após o início de produção de água.
- (xix) Remoção total em 3916 dias após o início de produção de água.
- (xx) Remoção total em 4281 dias após o início de produção de água.

Capítulo 6

Neste capítulo são apresentados os resultados dos testes laboratoriais para dissolver a barita utilizando aditivos químicos como diéster e DTPA pentassódico, bem como resultados de mitigação da incrustação inorgânica em um poço de petróleo usando simulação numérica.

Resultados e Discussões

Os resultados estão divididos em testes laboratoriais e simulação numérica.

6.1 Testes laboratoriais

Na Tabela 6.1, são apresentados os resultados encontrados nas determinações de Bário nas amostras da segunda bateria de testes. Resultados dados em mg/kg de bário dissolvido.

Tabela 6.1 Resultados encontrados nas determinações de Bário para a segunda bateria de testes.

	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J	2K	2L	2M
pH	9	9	5	5	5	6	9	9	14	5	7	12	5
T°C	77,4	74,3	75,1	72,0	71,4	73,9	73,4	80,0	74,7	78,3	73,0	73,6	74,9
Bário (mg Ba/kg)	40	7	3,0	19	49	82	17	11	79	2	6,0	5,0	9,0

A Tabela 6.2 apresenta os valores médios das réplicas apresentadas na Tabela 6.1. As formulações de diéster 1 5,44 M (2D, 2F), apresentaram os melhores resultados em termos de dissolução do sulfato de bário do que as amostras menos concentradas de diéster 1 2,33 M (2A, 2G). Os resultados com DTPA pentassódico 0,89 M (2I, 2L) também apresentaram resultados consideráveis.

Tabela 6.2 Resultados encontrados nas determinações de Bário para a segunda bateria de testes: média das réplicas.

	(2A, 2G)	(2B, 2H)	(2C, 2E)	(2D, 2F)	(2I, 2L)	(2K, 2M)	2J
pH	9	9	5	5,5	13	6	5
T°C	75,4	77,15	73,25	72,95	74,15	73,95	78,3
Bário (mg Ba/kg)	28,5	9	26	50,5	42	7,5	2

Na Figura 6.1 são apresentadas micrografias de amostras de barita com e sem tratamento químico para a terceira bateria de testes, evidenciando as características do tratamento com diéster. A existência de cavidades na amostra tratada com diéster e DTPA pentassódico está indicada através de seta. Estas cavidades não são observadas na amostra tratada com água (3D) e para o branco (barita sem tratamento).

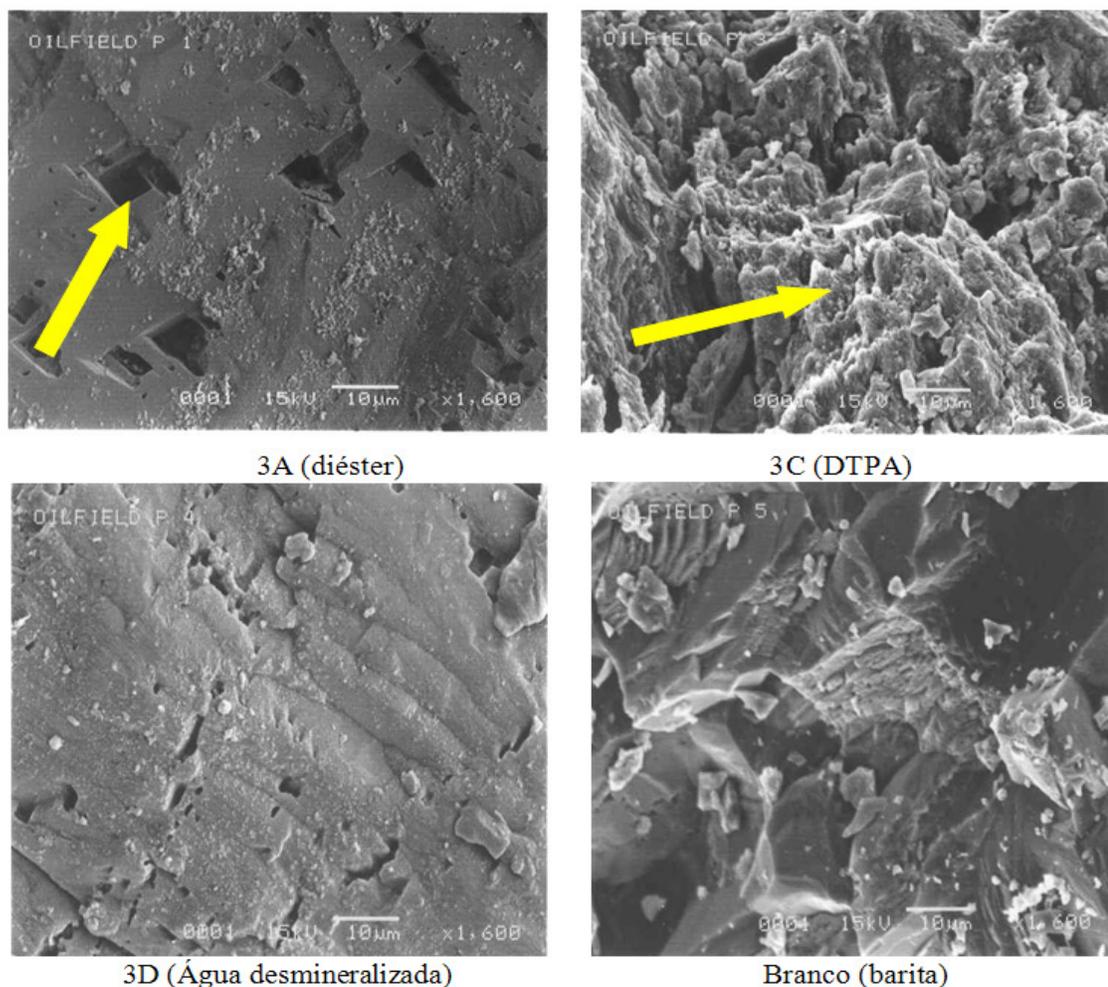


Figura 6.1 Micrografia após o tratamento (3A, 3C e 3D) e barita sem tratamento (branco).

Na Tabela 6.3, são apresentados os resultados referentes às taxas de dissolução da barita, com relação as determinações de Bário e Estrôncio nas amostras da quarta bateria de testes, que foi executada sob temperatura de 75 ± 5 °C. As formulações de DTPA pentassódico 0,51 M (4A), e de diéster 1 1,24 M (4B), apresentaram resultados consideráveis para a dissolução do sulfato de bário. Outro resultado importante é que a amostra contendo o diéster 1 foi eficiente mesmo em pH 5. Em relação ao estrôncio, a amostra 4A, contendo DTPA pentassódico apresentou desempenho superior. O impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas é apresentado na Tabela 6.4 para o branco (barita) e para as demais amostras na Tabela 6.5.

Tabela 6.3 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a quarta bateria de testes.

	4A	4B	4C	4D	4E	4F
pH	12	5	5	10	5	5
T°C	72,23	73,4	76,3	77,2	78,3	79,0
Bário (mg Ba/kg)	387	361	172,0	117	119	314
Estrôncio (mg Sr/kg)	7	3	2,0	1	1	3

Tabela 6.4 Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas para o Branco (barita) para a quarta bateria de testes (%).

Amostra / Faixa (mm)	$1 \leq d < 2$	$2 \leq d < 3$	$3 \leq d < 4$
Teste 1	29	47	24
Teste 2	14	61	25
Teste 3	19	53	28
Média	21	54	26

A Tabela 6.5 mostra os resultados para a quarta bateria de testes. Nesta tabela observa-se novamente um melhor desempenho para as amostras 4A e 4B, onde partículas com diâmetro menor a 1 mm estavam presentes, indicando a propriedade de dissolução ou fragmentação da barita.

Tabela 6.5 Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas (valores médios) para a quarta bateria de testes (%).

Amostra / Faixa (mm)	$0 < d < 1$	$1 \leq d < 2$	$2 \leq d < 3$	$3 \leq d < 4$
4A	Presente	49	39	11
4B	Presente	33	50	17
4C	-	28	48	24
4D	-	25	52	23
Branco	-	21	54	26

A Tabela 6.6 e Figura 6.2 mostram os resultados para a quinta bateria de testes, que foi executada sob temperatura de 45 ± 5 °C. Como também observado na quarta bateria de testes, as amostras contendo DTPA pentassódico 0,51 M (5A) e diéster 1 1,24 M (5D) apresentaram os melhores resultados tanto em termos de diâmetro de partícula como para o estrôncio e bário dissolvido (Tabela 6.7). Deve-se observar que os valores de sulfato de bário dissolvidos foram menores para as formulações desta bateria. Tal comportamento, de melhor desempenho para temperaturas mais altas, já é descrito para formulações com base no DTPA na concentração 0,5 M (Putnis *et al.*, 2008), mas desconhecido para a classe dos diésteres.

Tabela 6.6 Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas (valores médios) para a quinta bateria de testes (%).

Amostra / Faixa (mm)	0 < d < 1	1 ≤ d < 2	2 ≤ d < 3	3 ≤ d < 4
5A	Presente	31	56	13
5B	-	30	56	14
5C	-	25	50	25
5D	Presente	39	57	4
5E	-	34	56	10
5F	-	31	59	10
Branco	-	21	54	26

A Figura 6.2 mostra o perfil da distribuição de diâmetros para as amostras da quinta bateria de testes. Estes resultados podem indicar outra propriedade dos diésteres inerentes à dissolução, que seria a de fragmentador da barita.

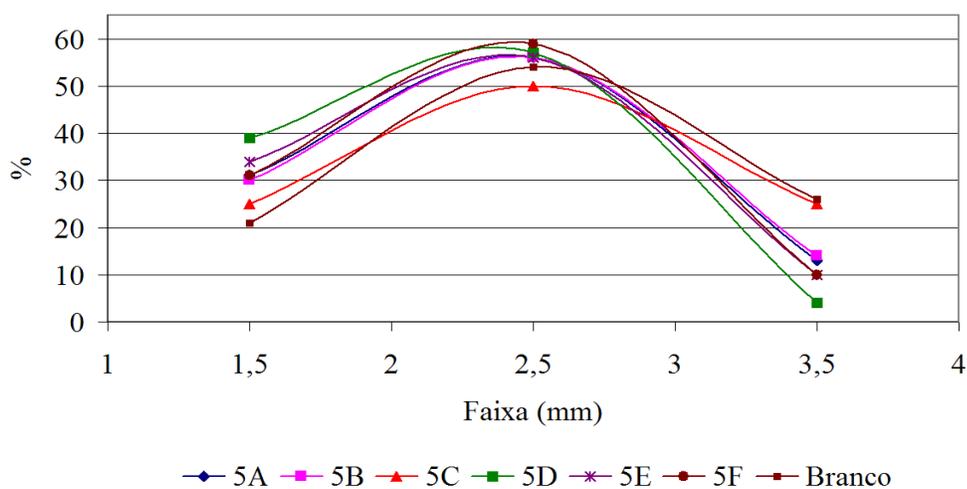
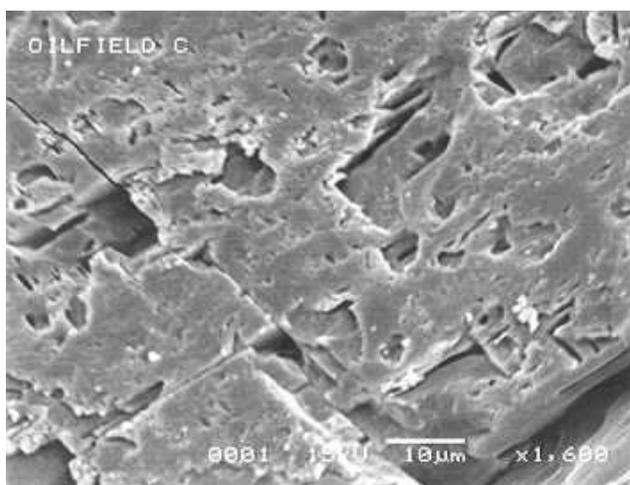


Figura 6.2 Impacto dos aditivos químicos na distribuição do tamanho de partículas para a sexta bateria de testes.

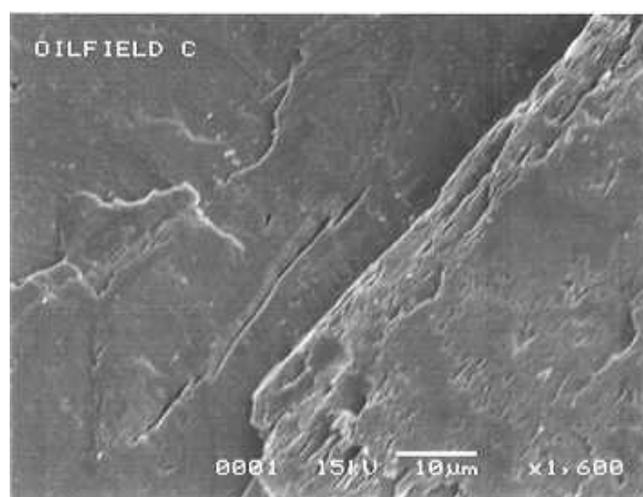
Os resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio nas amostras da quinta bateria de testes estão apresentados na Tabela 6.7 e em seguida nas micrografias conforme Figura 6.3, Figura 6.4 e Figura 6.5. Nestas figuras, é possível notar a ausência de cavidades como ocorreu previamente na Figura 6.1.

Tabela 6.7 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a quinta bateria de testes.

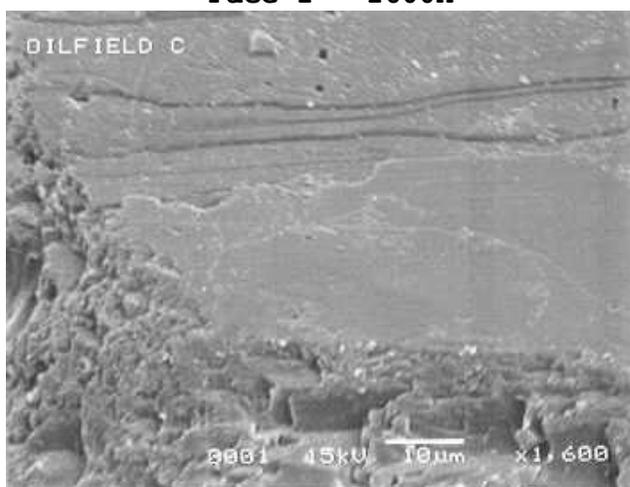
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
pH	12	5	5	12	5	5
T°C	44,9	42,6	44,2	45,9	44,5	44,0
Bário (mg Ba/kg)	134	14	108	225	321	48
Estrôncio (mg Sr/kg)	2	-	1	4	3	-



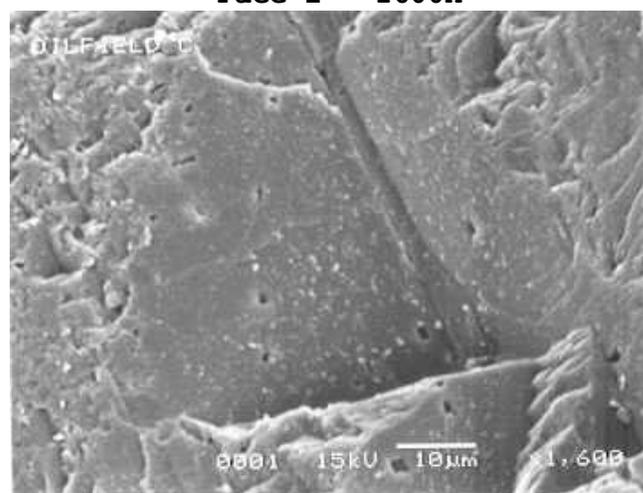
Face 1 - 1600X



Face 2 - 1600X

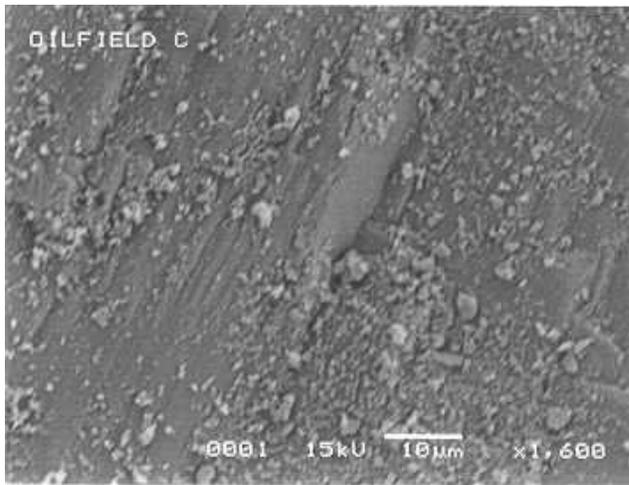


Face 3 - 1600X

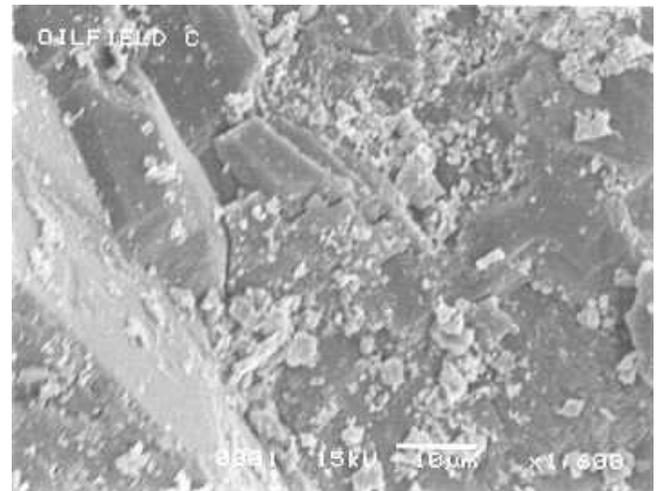


Face 4 - 1600X

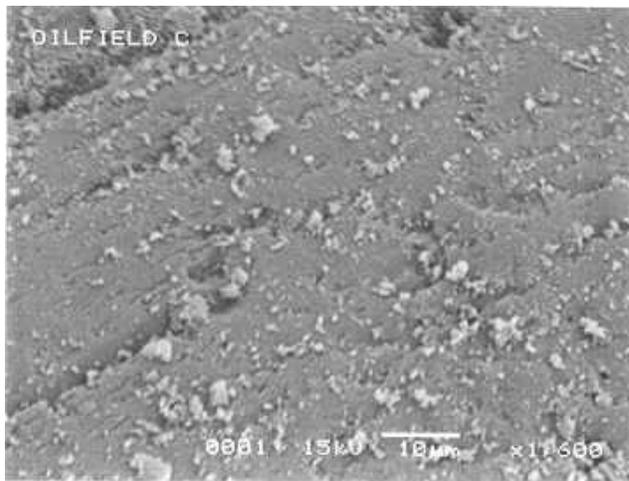
Figura 6.3 Micrografia para barita após o tratamento - amostra 5A.



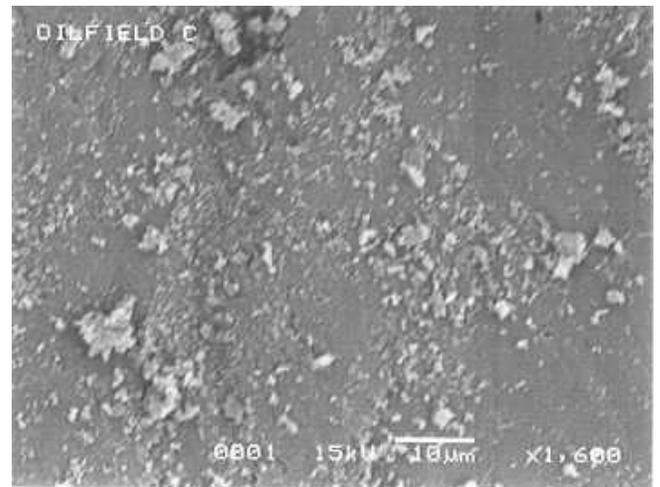
Face 1 - 1600X



Face 2 - 1600X



Face 3 - 1600X



Face 4 - 1600X

Figura 6.4 Micrografia para barita após o tratamento - amostra 5B.

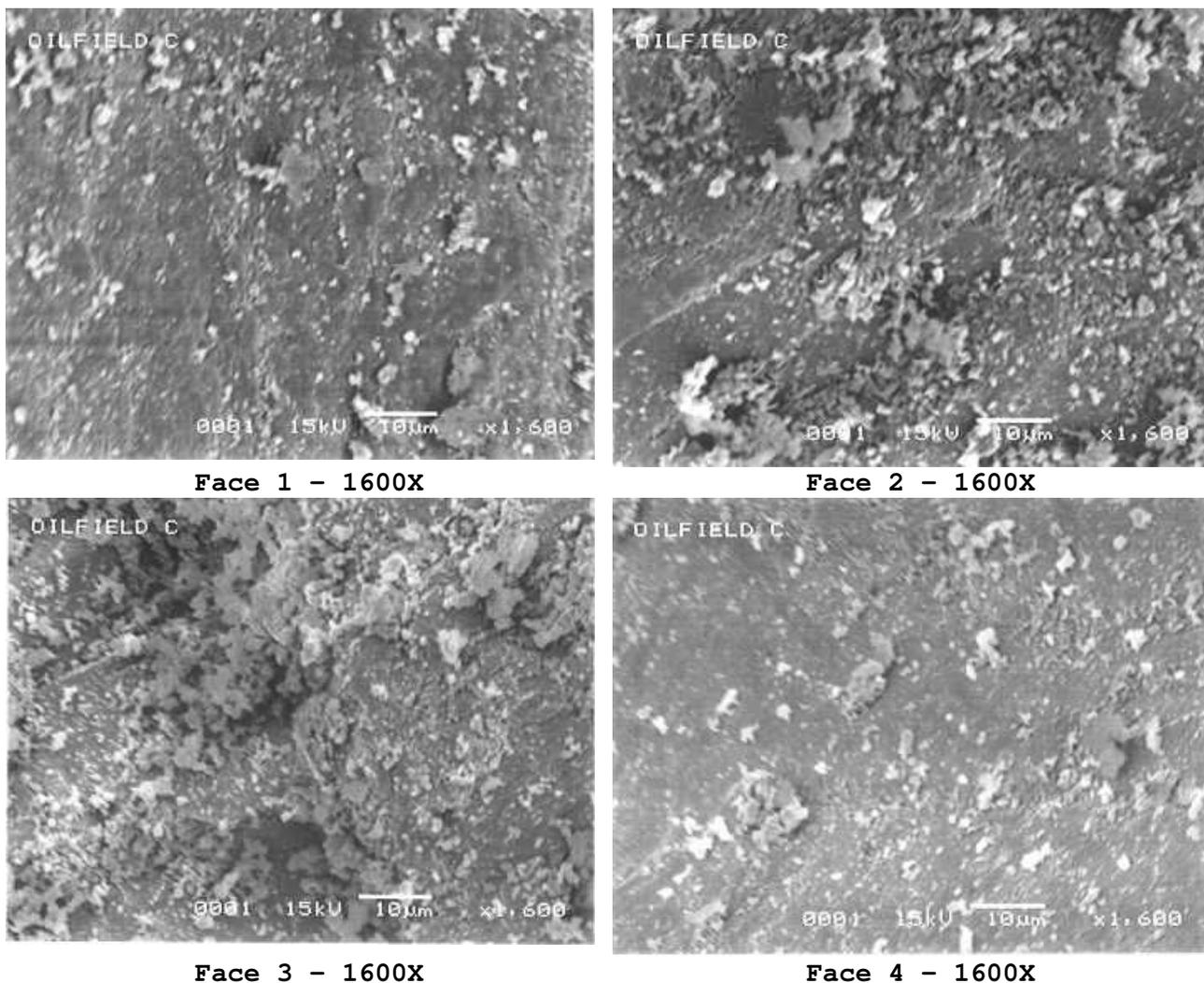


Figura 6.5 Micrografia para barita sem tratamento (branco).

A sexta bateria de testes visou mostrar o impacto da área superficial da barita no desempenho dos aditivos químicos para dissolver a barita. Na Tabela 6.8 são mostrados os resultados do teste sob temperatura ambiente e filtradas com tela metálica. As taxas de dissolução para todas as amostras foram baixas e praticamente equivalentes às formulações contendo somente água.

Tabela 6.8 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 25 °C e filtradas com tela metálica.

	6A	6B	6C	6D	6E	6F
Bário (mg Ba/kg) após 1 h	6,6	18,0	0,6	6,0	7,2	0,6
Estrôncio (mg Sr/kg) após 1 h	-	-	-	-	-	-

Na Tabela 6.9 são mostrados os resultados dos testes sob temperatura ambiente e filtradas com papel filtro. Comparando-se com os resultados da Tabela 6.9 verifica-se que praticamente não há diferença no tamanho do complexo formado.

Tabela 6.9 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 25 °C e filtradas com papel filtro.

	6A	6D
Bário (mg Ba/kg) após 1 h	6,6	0
Estrôncio (mg Sr/kg) após 1 h	-	-

Na Tabela 6.10 são mostrados os resultados para a temperatura média de 75 °C e filtradas com tela metálica. Na Tabela 6.11 são apresentados os resultados para amostras filtradas com papel filtro. Novamente, não é evidenciada diferença nos resultados para as amostras analisadas em termos de tamanho do complexo formado.

Tabela 6.10 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C e filtradas com tela metálica.

	6G	6H	6I	6J	6K	6L	6M	6N	6O	6P	6Q	6R
Bário (mg Ba/kg) após 1 h	10,8	27,0	15,6	3,0	1,8	6,6	2,4	4,2	-	-	4,8	-
Estrôncio (mg Sr/kg) após 1 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 6.11 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C e filtradas com papel filtro.

	6H	6N	6O	6P	6R
Bário (mg Ba/kg) após 1 h	27,0	6,6	-	-	-
Estrôncio (mg Sr/kg) após 1 h	0,6	-	-	-	-

Na Tabela 6.12 e Tabela 6.13 são mostrados os resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio nas amostras da sexta bateria de testes, submetidas a agitação e aquecimento a 75 °C durante 1, 3, 6 e 24 horas. A amostra contendo DTPA pentassódico 0,36 M (6S) apresentou um desempenho superior às demais. Desta vez, as amostras filtradas com tela de 125 mm (Tabela 6.12 e Figura 6.6) apresentaram considerável incremento na quantidade de bário e estrôncio em relação às amostras com o papel filtro de porosidade igual a 0,0075 mm (Tabela 6.13). Tal fato pode ser atribuído a erros laboratoriais ou pode indicar que os aditivos químicos

agem sobre os contaminantes da barita como fragmentador da mesma, ou seja, simplesmente enfraquecendo a ligação com outros componentes. Desta forma, o cátion não estaria em solução e seria retido facilmente pelo papel filtro de porosidade de 0,0075 mm. Este efeito foi mais pronunciado para as amostras contendo o diéster 1.

Tabela 6.12 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C filtradas com tela metálica.

	6S	6T	6U	6V	6X
Bário (mg Ba/kg) após 1 h	32,4	6,6	-	-	-
Bário (mg Ba/kg) após 3 h	189,6	7,8	-	-	-
Bário (mg Ba/kg) após 6 h	388,8	8,4	-	-	-
Bário (mg Ba/kg) após 24 h	412,8	9,6	13,8	0,6	12,0
Estrôncio (mg Sr/kg) após 1 h	0,6	-	-	-	-
Estrôncio (mg Sr/kg) após 3 h	2,4	-	-	-	-
Estrôncio (mg Sr/kg) após 6 h	5,4	-	-	-	-
Estrôncio (mg Sr/kg) após 24 h	22,8	-	-	-	-

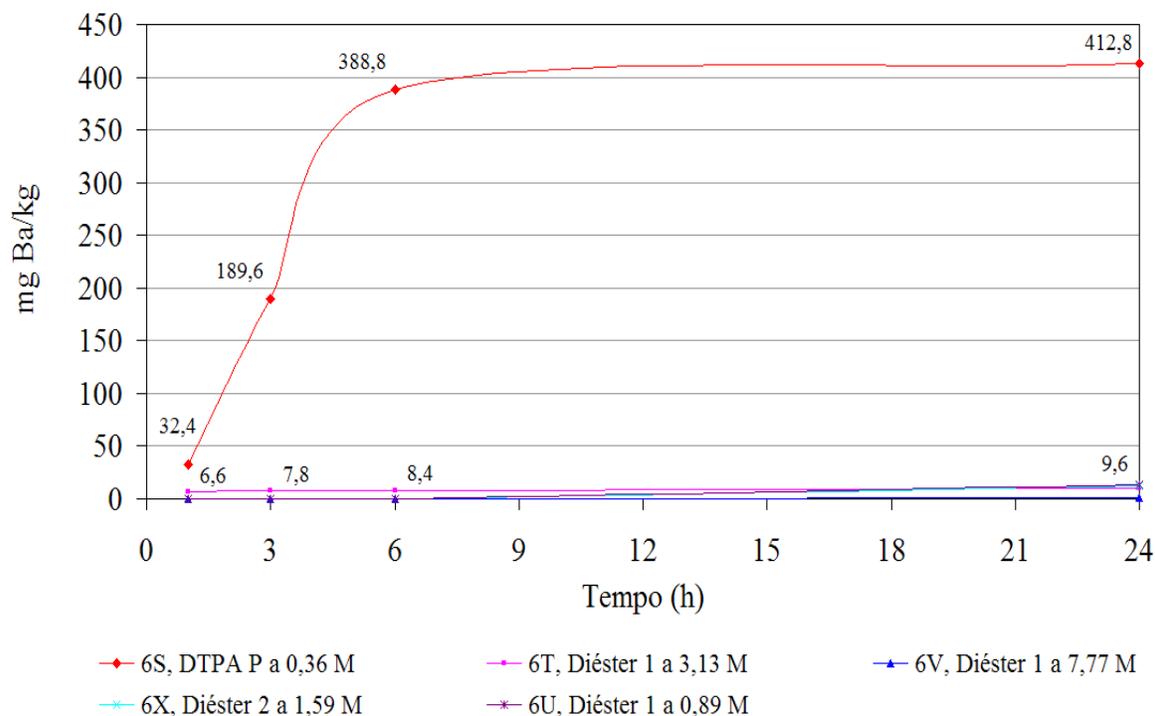


Figura 6.6 Resultados encontrados nas determinações de Bário para amostras contendo DTPA pentassódico e diéster da sexta bateria de testes filtradas com tela metálica.

Tabela 6.13 Resultados encontrados nas determinações de Bário e Estrôncio para a sexta bateria de testes sob temperatura de 75 °C filtradas com papel filtro.

	6S	6T	6U	6V	6X
Bário (mg Ba/kg) após 24 h	93,6	0,2	0,3	-	0,2
Estrôncio (mg Sr/kg) após 24 h	3,5	-	-	-	-

6.2 Simulação numérica

Na Figura 6.7 são mostrados os resultados de produção de óleo para o caso base onde a incrustação de sulfato de bário foi associada a um poço produtor “P” e o caso onde o fenômeno não está presente (caso base sem deposição). O efeito em termos de índice de produtividade é apresentado na Figura 6.8 onde são apresentados resultados a partir do dia em que a precipitação do sulfato de bário começa a ocorrer, como será mostrado posteriormente na Figura 6.11, isto ocorre a partir de 1162 dias. Este declínio não é resultante exclusivamente do fenômeno de incrustação inorgânica e também está associada à depleção do reservatório.

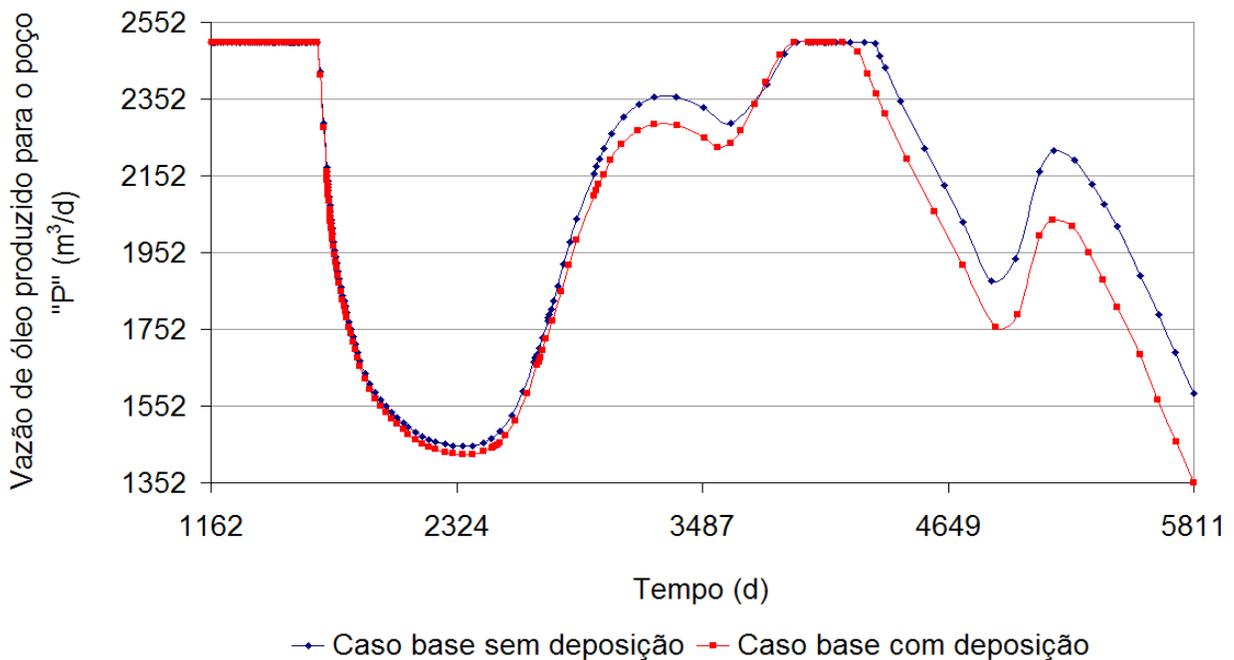


Figura 6.7 Vazão de óleo para o poço produtor “P” a partir de 1162 dias de produção.

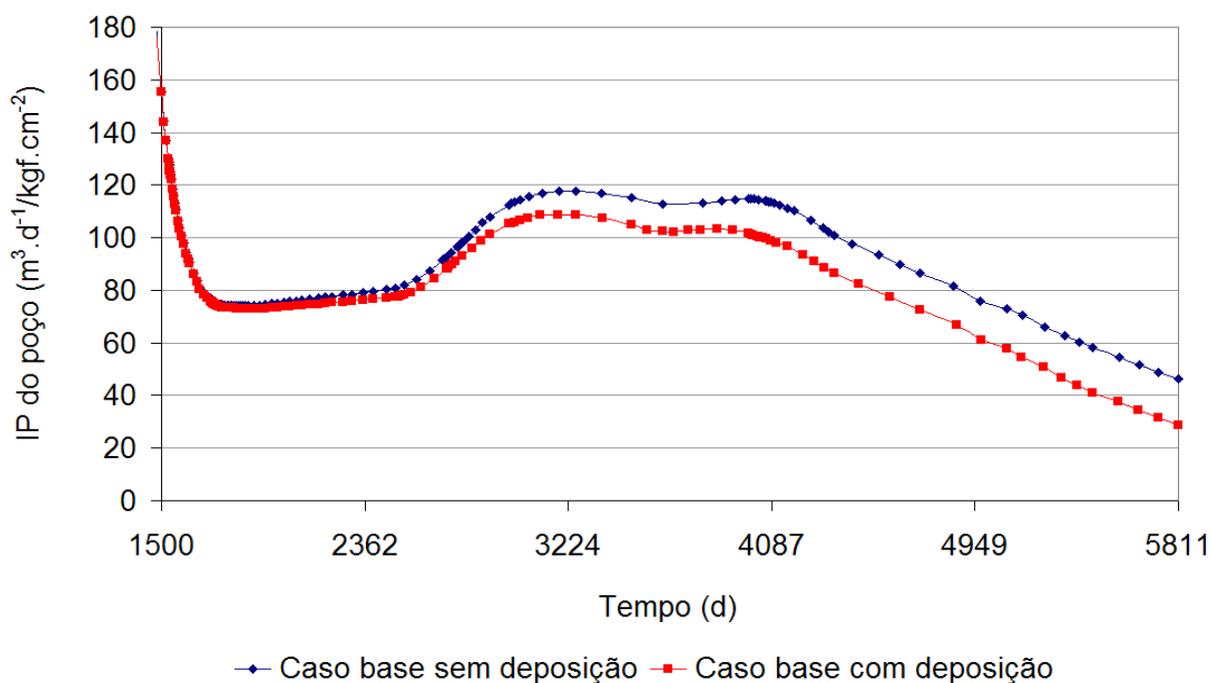


Figura 6.8 Índice de produtividade do poço produtor “P” a partir de 1500 dias de produção.

Na Tabela 6.14, é mostrado a saturação de óleo nas três regiões de completação do poço produtor para o caso base sem deposição mineral no período de produção de 1530 dias, e para o período de 5811 dias que corresponde a data de fechamento do poço produtor. Os parâmetros de controle operacionais do poço foram previamente mostrados na Tabela 5.25.

Tabela 6.14 Dados de saturação de óleo (fração) para o caso base sem deposição.

	i=26, j=15, k=1	i=26, j=16, k=1	i=26, j=17, k=1
Caso base sem deposição (1530 dias)	0,464	0,358	0,372
Caso base sem deposição (5811 dias)	0,319	0,327	0,329

Na Tabela 6.15 são apresentados resultados de saturação de óleo para o caso base com e sem a deposição de sulfato de bário. As completações 15 e 16 tiveram uma maior redução na saturação de óleo. Da mesma forma, conforme Tabela 6.16, apresentaram um ligeiro acréscimo nos valores de saturação de água.

Tabela 6.15 Dados de saturação de óleo (fração) para os casos com e sem deposição.

	i=26, j=15, k=1	i=26, j=16, k=1	i=26, j=17, k=1
Caso base sem deposição (5811 dias)	0,319	0,327	0,329
Caso base com deposição (5811 dias)	0,320	0,325	0,328

Tabela 6.16 Dados de saturação de água (fração) para os casos com e sem deposição.

	i=26, j=15, k=1	i=26, j=16, k=1	i=26, j=17, k=1
Caso base sem deposição (5811 dias)	0,681	0,673	0,670
Caso base com deposição (5811 dias)	0,680	0,675	0,672

6.2.1 Deposição de sulfato de bário

Na Figura 6.9, verifica-se que a produção de água é mais acentuada nas completações 16 e 17. A Figura 6.10 mostra que a completação 15 tem maior tendência à incrustação de sulfato de bário devido à fração de água do mar presente na água produzida próxima a 10%.

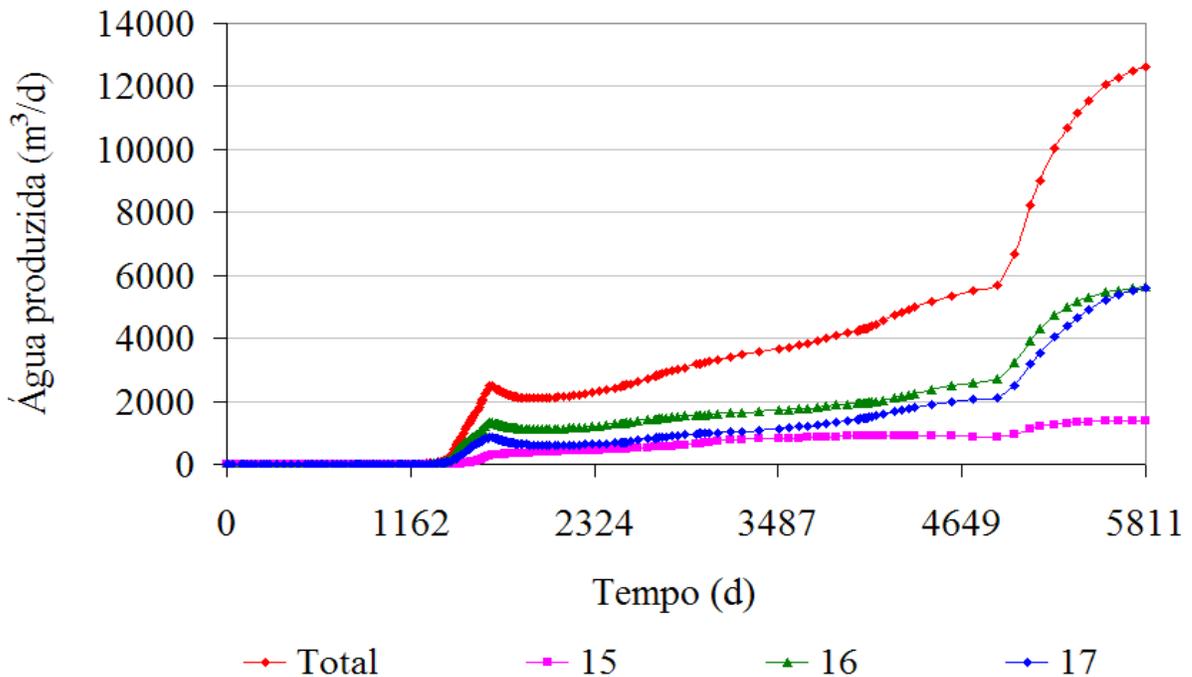


Figura 6.9 Produção de água por completações para o poço produtor “P”.

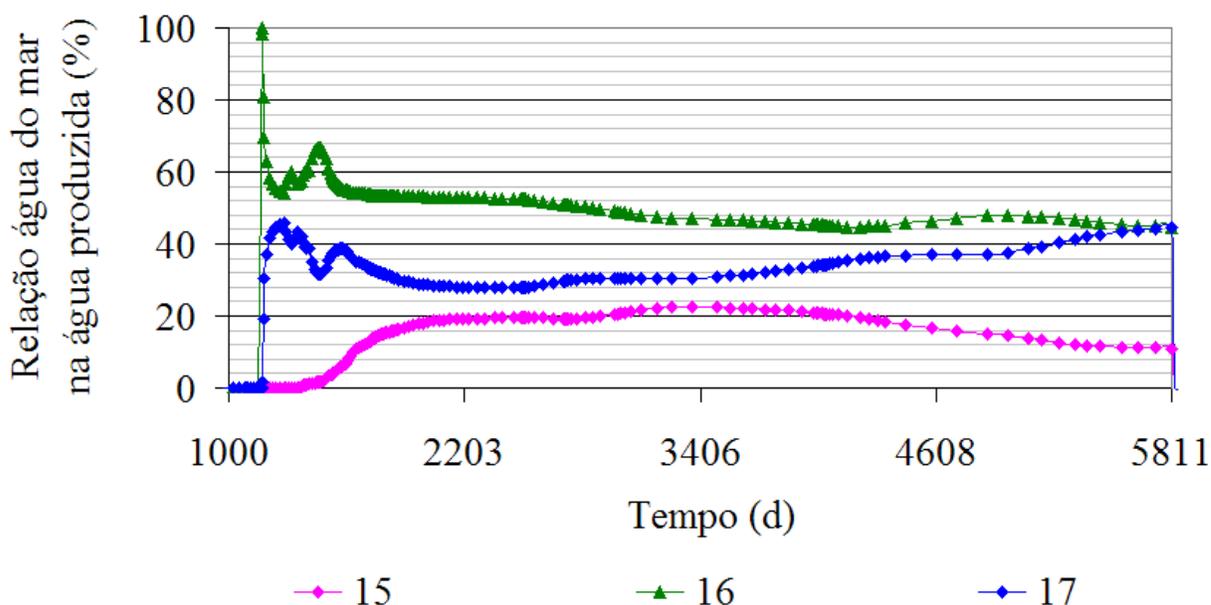


Figura 6.10 Água do mar na água produzida por completações para o poço produtor “P”.

A Figura 6.11 apresenta a deposição de sulfato de bário por completação e na Figura 6.12 a respectiva redução do índice de produtividade. Como esperado devido a fração da água do mar na água produzida (Figura 6.10), a deposição é mais pronunciada na completação 15. Embora a vazão de água produzida seja maior nas completações 16 e 17, na completação 15 a relação água do mar e água da formação favorece uma maior taxa de formação da incrustação inorgânica (Tabela 5.18). A redução do índice de produtividade oriunda da deposição é evidenciada na Figura 6.12 com uma redução de 0,40 para a completação 15 e, para as completações 16 e 17, uma redução de 0,35 e 0,34 respectivamente.

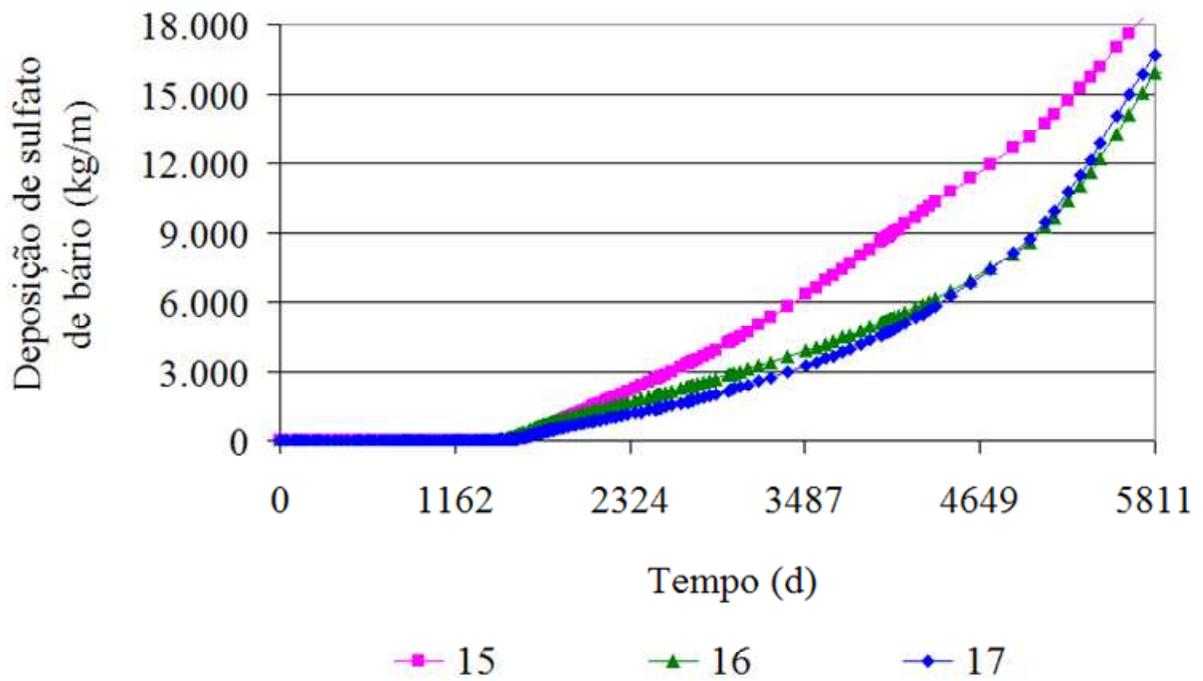


Figura 6.11 Deposição de sulfato de bário nas completções do poço produtor “P”.

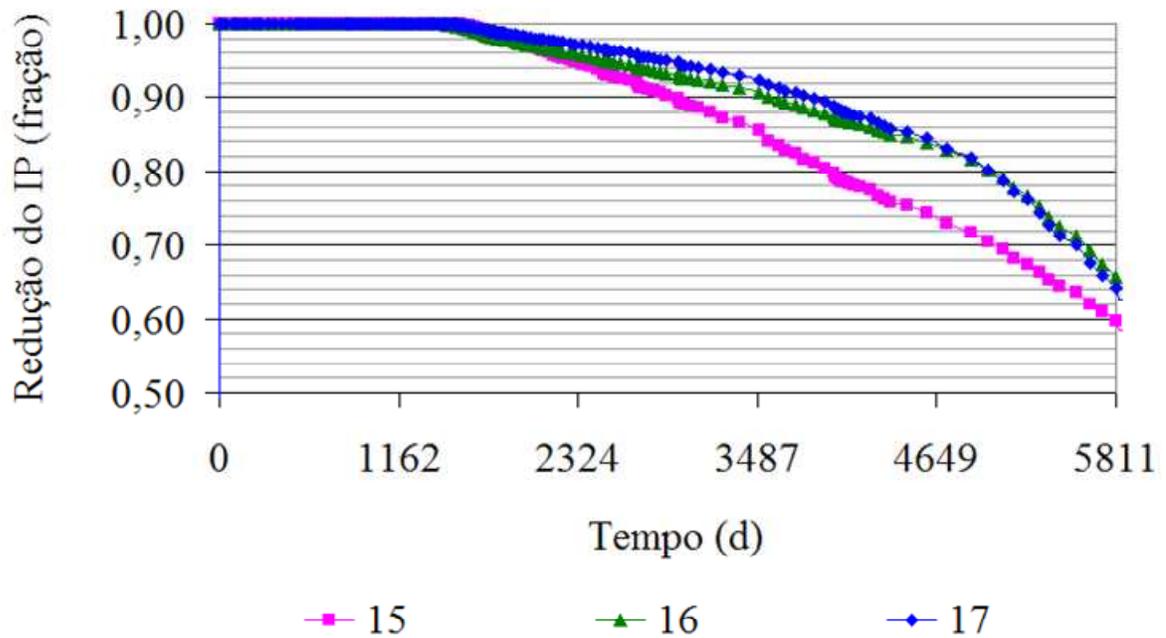


Figura 6.12 Redução do índice de produtividade associada às completções do poço produtor “P”.

6.2.2 Remoção da incrustação inorgânica

A remoção da incrustação de sulfato de bário para várias estratégias ao longo do tempo está indicada na Figura 6.13, para a completção 15, na Figura 6.14, para a completção 16 e na Figura 6.15 para a completção 17.

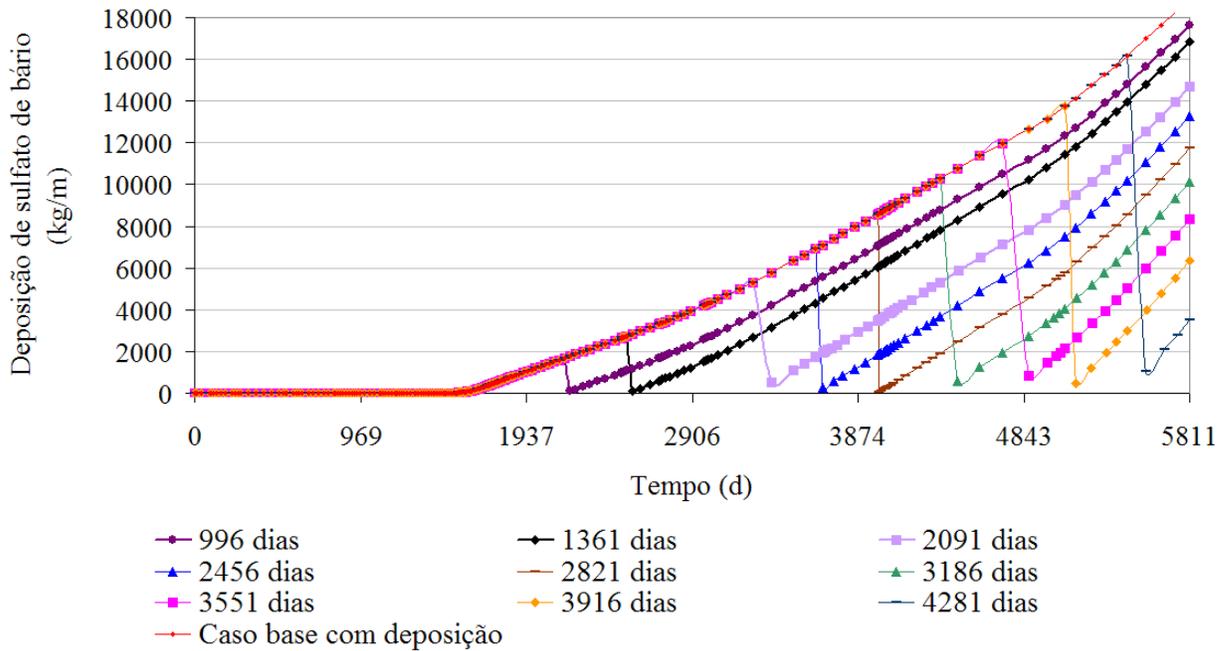


Figura 6.13 Deposição de sulfato de bário na completção 15 do poço produtor “P” para várias estratégias de remoção.

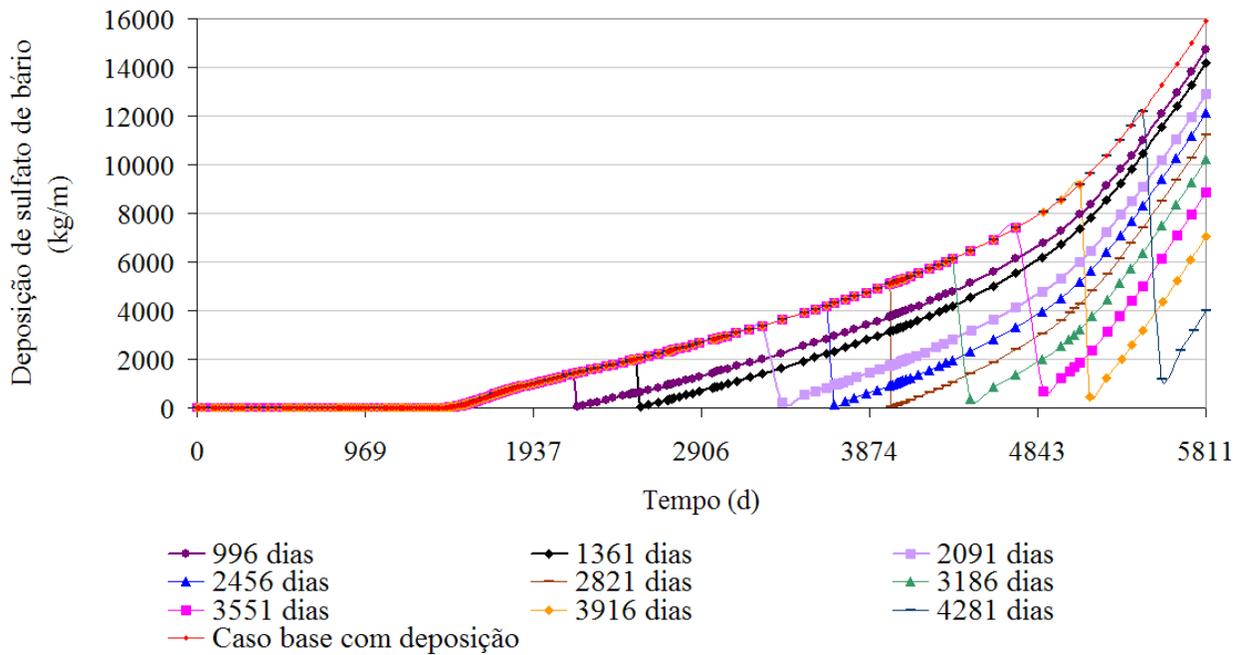


Figura 6.14 Deposição de sulfato de bário na completção 16 do poço produtor “P” para várias estratégias de remoção.

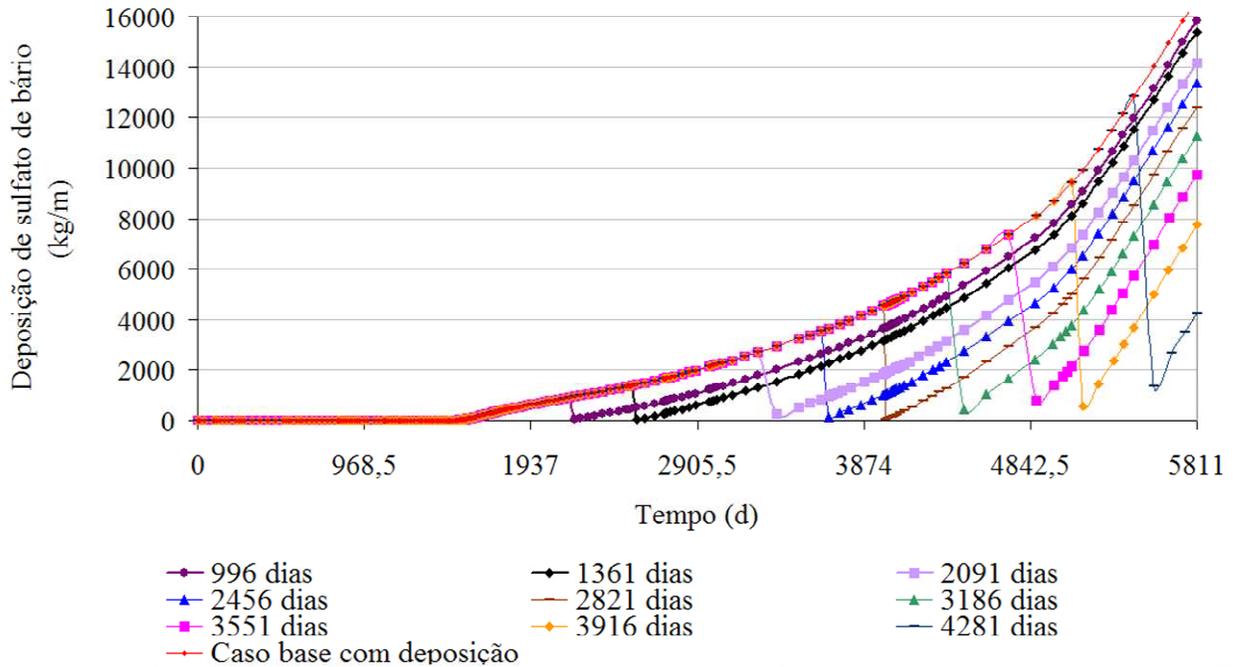


Figura 6.15 Deposição de sulfato de bário na completção 17 do poço produtor “P” para várias estratégias de remoção.

As pressões dos blocos nas regiões próximas às completações do poço produtor são mostradas na Figura 6.16, para a completação 15, Figura 6.17, para a completação 16 e na Figura 6.18 para a completação 17. Para todas as completações, é evidenciada a queda de pressão quando a operação de remoção da incrustação inorgânica é realizada, aproximando-se da região ideal correspondente àquela sem deposição.

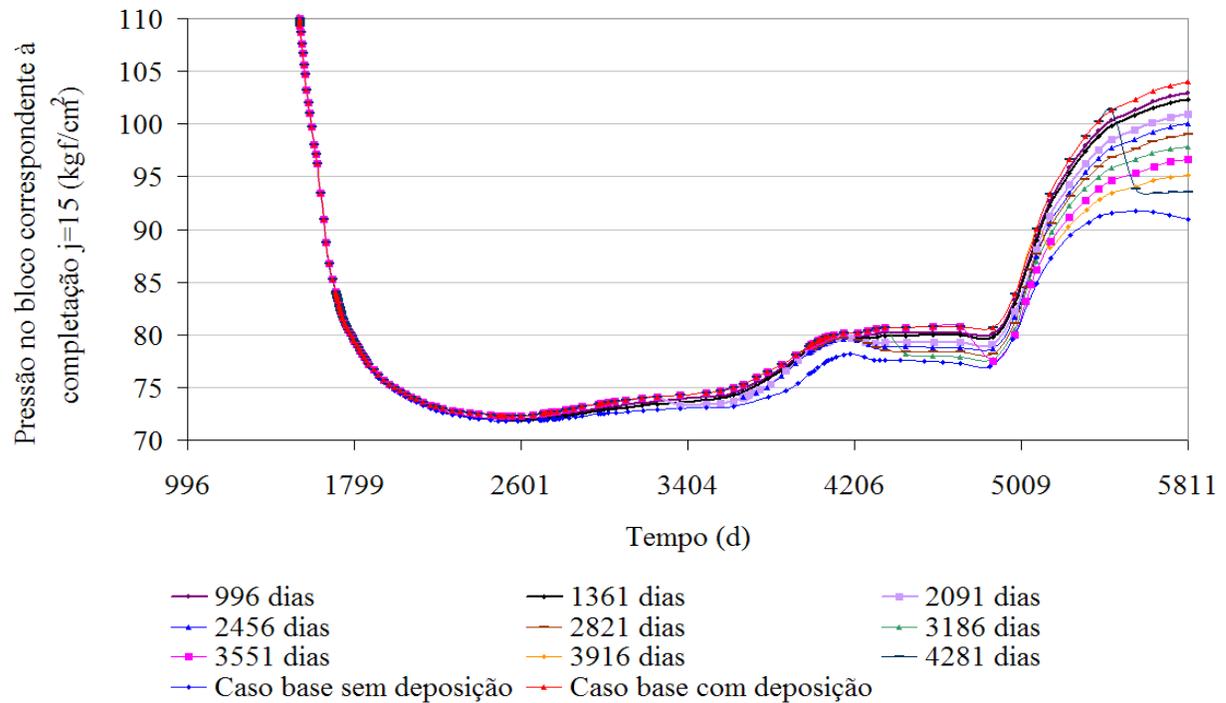


Figura 6.16 Pressão na região da completação 15 do poço produtor “P” em diferentes estratégias de remoção.

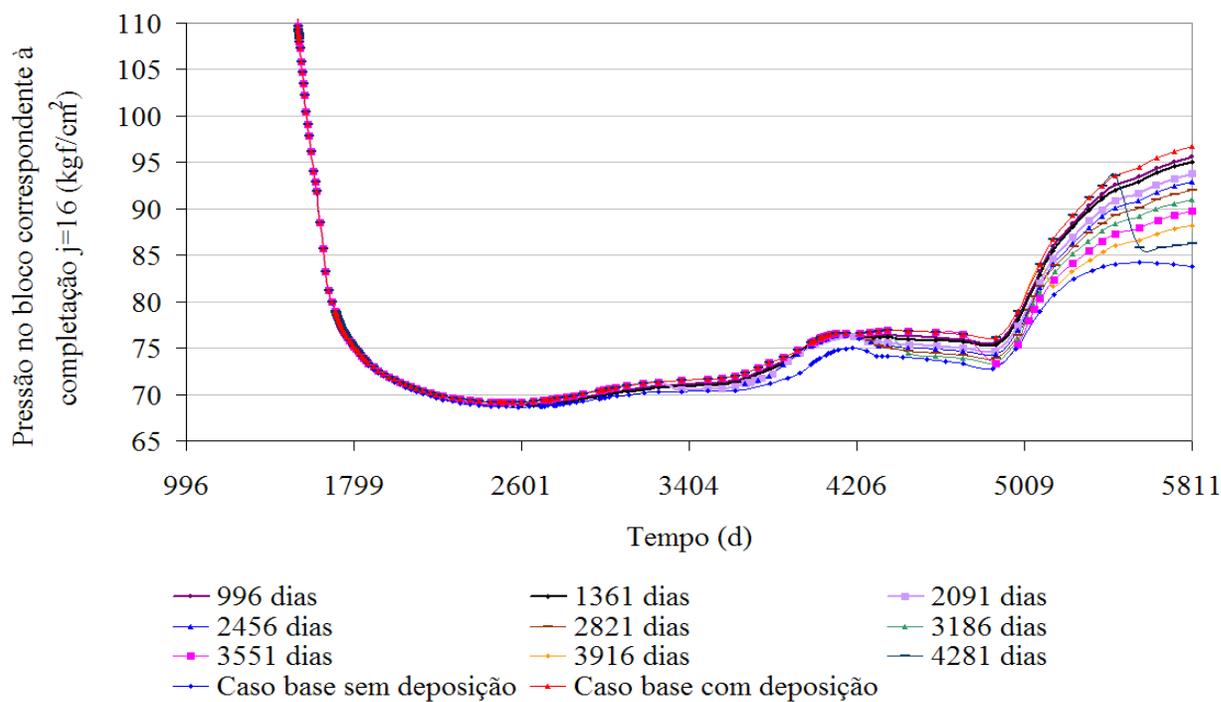


Figura 6.17 Pressão na região da completação 16 do poço produtor “P” em diferentes estratégias de remoção.

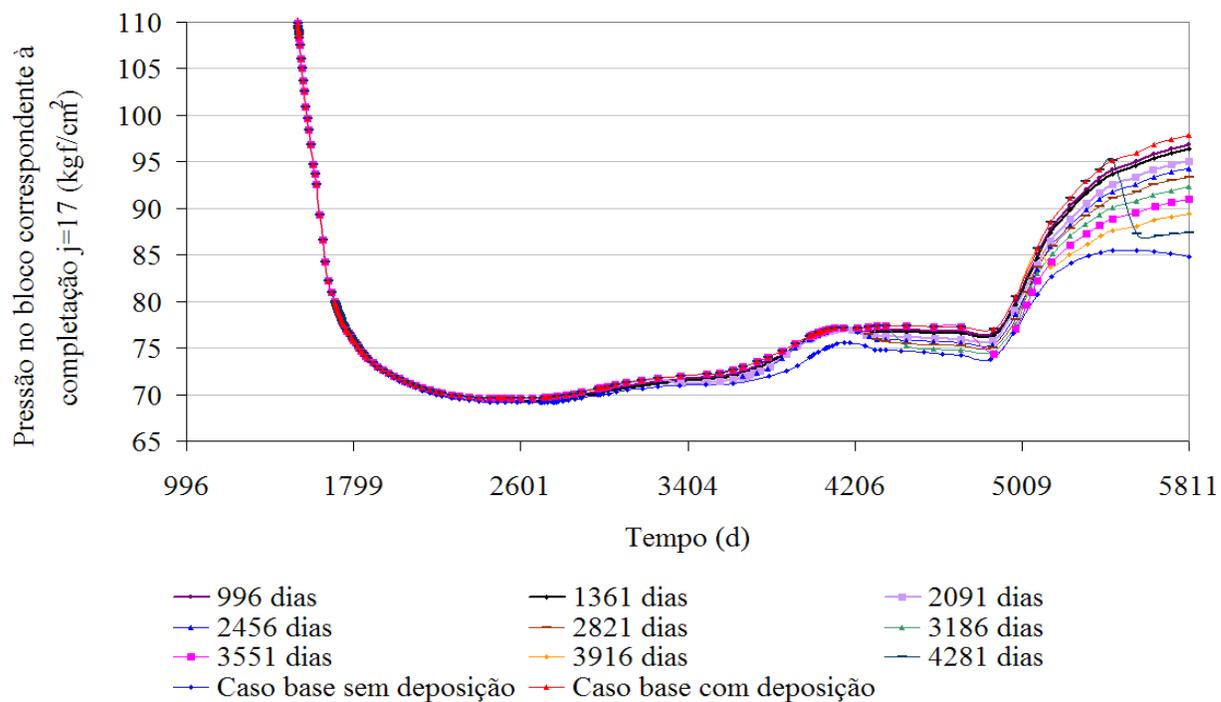


Figura 6.18 Pressão na região da completação 17 do poço produtor “P” em diferentes estratégias de remoção.

Na Figura 6.19, é mostrado o incremento de água acumulada para o poço produtor “P” num horizonte de 5811 dias para várias estratégias de remoção total da barita em relação ao caso base com deposição. Na Figura 6.20 tem-se incremento de óleo acumulado para o mesmo poço produtor “P”. As estratégias foram definidas aleatoriamente através de séries temporais relacionadas ao início de produção de água pelo poço produtor “P”. Verifica-se que as operações com remoção da deposição apresentam um período ótimo para realizar a remoção da incrustação inorgânica, que seria para a estratégia correspondente a 3186 dias após o início da produção de água pelo poço “P”. Após este período a remoção torna-se menos eficiente em termos de incremento de produção acumulada.

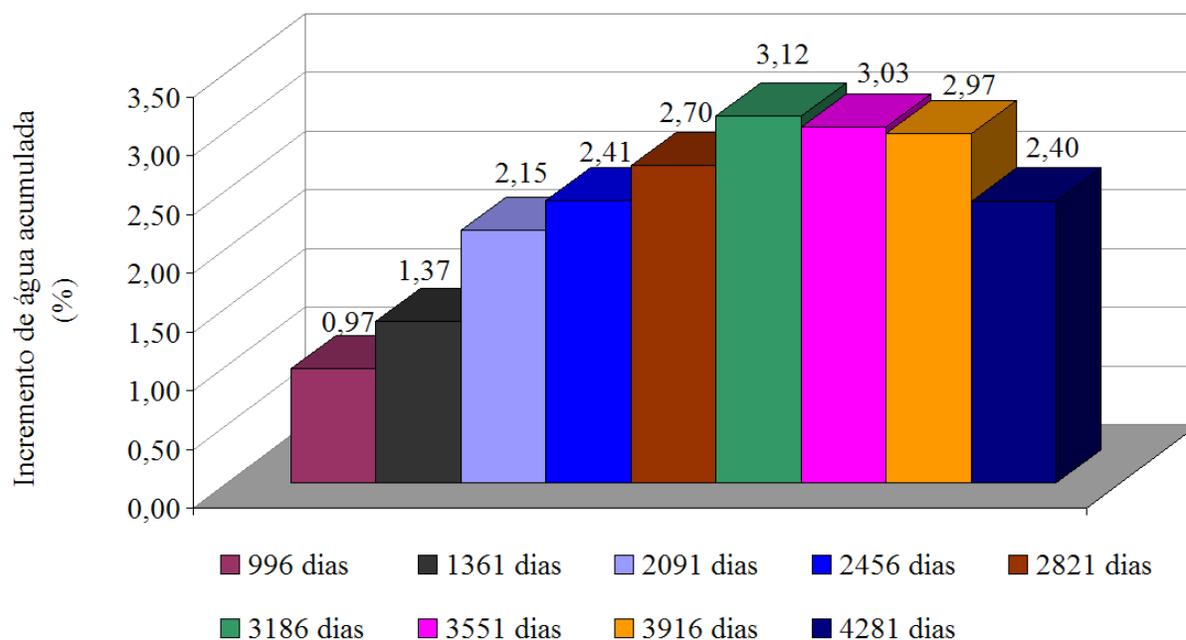


Figura 6.19 Incremento de água acumulada em relação ao caso base com deposição para o poço produtor “P” em várias estratégias de remoção.

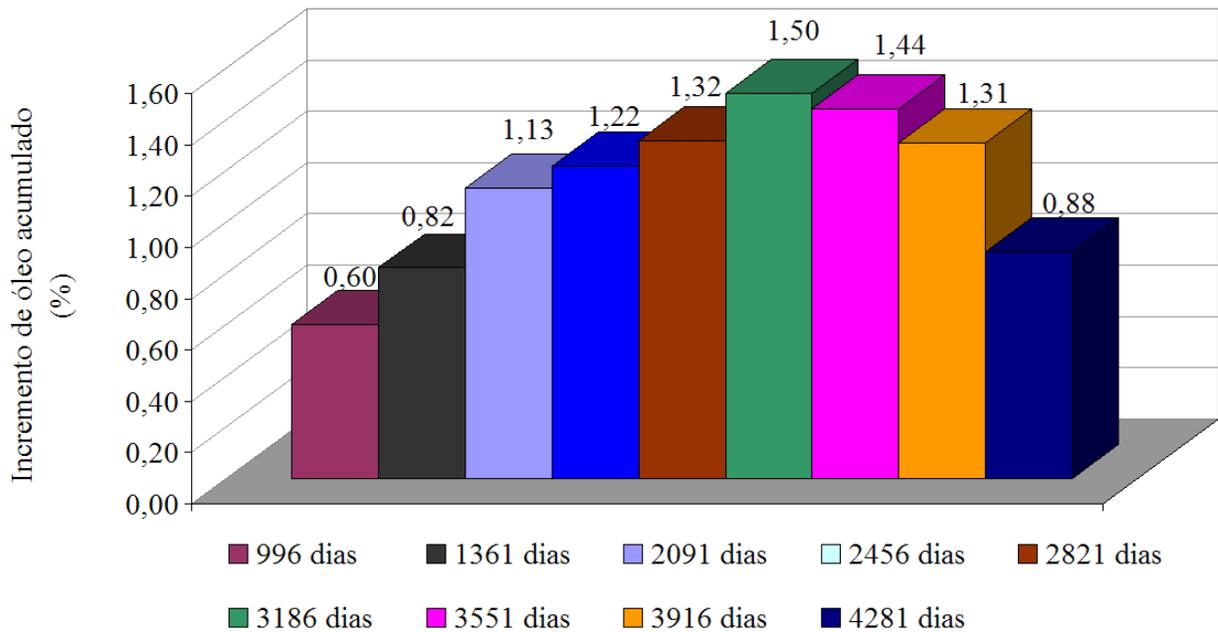


Figura 6.20 Incremento de óleo acumulado em relação ao caso base com deposição para o poço produtor “P” em várias estratégias de remoção.

Na Figura 6.21, são mostrados os resultados de incremento de VPL para as várias estratégias de remoção já considerando os custos de intervenção, conforme Tabela 5.31, em relação ao caso base contendo a deposição de sulfato de bário sem mitigação (pior cenário). Deve-se ressaltar que o cálculo de VPL foi feito de forma simplificada para o poço produtor “P” num horizonte de produção de 5811 dias (data de fechamento do poço produtor), considerando como receita somente o óleo produzido e como despesa o custo de produção do óleo (Tabela 5.30).

Pode-se observar na Figura 6.21 que todas as estratégias de remoção da incrustação mostraram valores positivos de incremento de VPL, indicando que a remoção seria viável economicamente. Porém, conforme ocorreu com a produção acumulada, ficou evidenciado um ponto ótimo de remoção que seria após 3186 dias após o início de produção de água pelo poço produtor “P”.

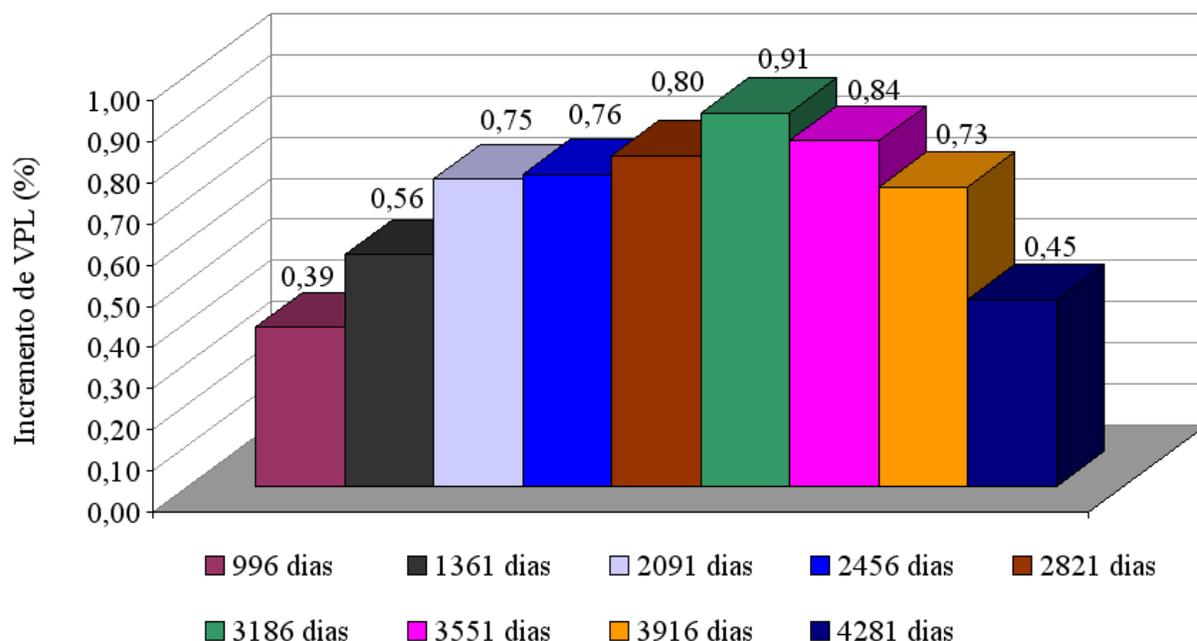


Figura 6.21 Incremento de VPL em relação ao caso base com deposição para o poço produtor “P” em várias estratégias de remoção.

Na maioria das atividades em campo, um aditivo químico usado para dissolução começa a ser interessante quando ainda no laboratório, apresenta um valor de dissolução igual ou superior a 4000 mg/kg. Os resultados encontrados em laboratório, tanto para o diéster como para o DTPA, mostraram baixas taxas de dissolução (< 500 mg Ba/kg). Como indicado na Figura 6.6 para o teste de dissolução durante 24 h, a amostra 6S contendo DPTA pentassódico apresentou o melhor resultado (412 mg Ba/kg). Considerando a composição da barita (Tabela 5.3), este valor corresponde a 1,18% de remoção por dia. O incremento de óleo acumulado para esta taxa de remoção no período de 3186 dias após a produção de água, foi de 0,03 % de incremento de óleo acumulado em relação ao caso base com deposição (horizonte de 5811 dias). Em termos de VPL, considerando os custos associado à intervenção do poço (Tabela 5.31) foi de -0,189 % em relação ao caso base com deposição. Logo, para baixas taxas de dissolução de sulfato de bário, não é interessante do ponto de vista econômico aplicar o aditivo químico associado aos altos custos de intervenção.

Capítulo 7

Conclusões e Recomendações

O intuito deste estudo foi avaliar aditivos químicos para remoção de incrustação inorgânica do tipo sulfato de bário. O diéster 1, devido aos resultados iniciais, teve maior destaque nos testes que foram executados variando a concentração, temperatura e pH. Os resultados foram comparados com amostras contendo DTPA pentassódico. Atualmente, o DTPA e os sais deste composto como o DTPA pentassódico, são componentes largamente utilizados em formulações para remoção de incrustação inorgânica de sulfato de bário. O diéster não é miscível em água e, por isso, todos os experimentos foram realizados sob agitação.

O desempenho dos aditivos químicos baseados em DTPA e EDTA é conhecido no segmento de petróleo, porém algumas desvantagens como ecotoxicidade fazem a busca de novos aditivos químicos ser mandatória. Embora os resultados iniciais apontem que o diéster 1 seja capaz de dissolver a incrustação inorgânica do tipo sulfato de bário, é cedo para afirmar que trata-se de um aditivo químico capaz de dissolver a barita. Os resultados sugerem que a interação do diéster pode também estar associada com a presença de outros componentes na barita (contaminantes) daí a fragmentação das “pedras” como também foi observado.

É evidente que a interação de parâmetros como agitação, teor de água, temperatura devem ser melhor investigados. A Tabela 6.1 mostra dados muito divergentes nas réplicas em relação à concentração do bário no sobrenadante após o tratamento. Uma característica bastante interessante observada foi o fato do diéster 1 apresentar bons resultados em pH 5 nos testes de dissolução do sulfato de bário. As microscopias também indicaram o ataque na superfície da barita pelo diéster 1.

Em relação a simulação numérica constatou-se que a técnica pode ser utilizada para avaliar estratégias de remoção da incrustação inorgânica em poços de petróleo, mas isso é restrito à

região do reservatório próximo ao poço produtor, não sendo possível avaliar o fenômeno nas proximidades do poço injetor ou mesmo ao longo do reservatório. As características de formação e acumulação do sulfato de bário devido ao encontro de águas incompatíveis devem ser previamente definidas em laboratório. A redução do índice de produtividade do poço pode ser associado à deposição mineral seguindo a modelagem matemática demonstrada. Desta forma, alinhando experimentos laboratoriais com simulação numérica é possível avaliar o impacto da incrustação inorgânica integrando ensaios laboratoriais e simulação numérica.

7.1 Conclusões

O estudo apresentado neste trabalho gerou as seguintes conclusões:

- (1) Os diésteres, especialmente o diéster 1, foram identificados e caracterizados em laboratórios como aditivos químicos “potenciais” para dissolver incrustação inorgânica do tipo sulfato de bário. Porém, as taxas de dissolução devem ser consideravelmente melhoradas com auxílios de catalisadores por exemplo.
- (2) Os resultados dos testes com a barita em menor área superficial apresentaram taxas de dissolução praticamente desprezíveis para o diéster. Porém, amostras contendo DTPA pentassódico apresentaram resultados consideráveis de dissolução do sulfato de bário. Trabalhos futuros serão necessários para completar o mapa de desempenho e aplicação dos diésteres para posicioná-los como aditivos químicos capazes de dissolver a barita
- (3) Os resultados sugerem que o diéster 1 em proporção mássica de 30 a 40% já apresenta bom desempenho. Por outro lado, amostras com 100% em massa do mesmo diéster apresentaram os piores resultados, isto pode estar associado a um excesso de agente quelante competindo pelo cátion bário.
- (4) Os resultados de determinação do diâmetro de partículas sugerem o diéster 1 como agente fragmentador da barita, contrapondo à ação de dissolver. Isto é evidente pela redução do diâmetro de partículas comparando-se com amostras sem tratamento e efeitos mais pronunciado que para a amostra contendo DTPA pentassódico.

- (5) O diéster 1 apresentou desempenho superior ao DTPA pentassódico para a temperatura de 75 °C e também se mostrou não ser dependente do pH para formar complexos estáveis.
- (6) O diéster 1 foi efetivo mesmo em pH igual a 5 o que pode proporcionar uma inovação nas técnicas de dissolução de incrustação inorgânica, normalmente feitas em pH alcalinos.
- (7) O desempenho dos diésteres é influenciado pela massa molecular e estrutura química, permitindo a otimização da seleção do produto.
- (8) Os diésteres em geral têm excelente biodegradabilidade, porém testes de biodegradabilidade em água do mar (OECD306) são necessários. Análises de ecotoxicidade deste produto químico com organismos marinhos como o *Lytechinus variegatus* e *Mysidopsis juniae* seriam essenciais para a avaliação de ecotoxicidade.
- (9) A vazão de óleo produzido e o índice de produtividade do poço sugerem que a produção é afetada de forma considerável pela presença da incrustação inorgânica nas proximidades do poço produtor.
- (10) Em relação à estratégia de mitigação ficou evidenciado a possibilidade de otimizar a aplicação do aditivo químico no tempo.
- (11) A análise feita para diferentes estratégias indicam que para este caso seria viável economicamente mitigar o problema, porém devido aos possíveis altos custos associados à estratégia de remoção, isso deve ser bem estudado logo após o início da produção de água no poço.
- (12) No caso específico apresentado, a fração de água do mar variou bastante durante os 5500 dias de produção apresentados. O ponto crítico é quando a fração alcança 10% do total da água produzida, resultante em maior taxa de incrustação nas proximidades do poço produtor. Obviamente o volume de água produzida deve ser levado em conta. Esta análise mostrou-se eficiente para definir o melhor momento para remover a incrustação inorgânica.

7.2 Recomendações

- (1) Trabalhos futuros serão necessários para completar o mapa de desempenho e aplicação destes novos diésteres para posicioná-los como aditivos químicos para dissolver a barita. Uma avaliação estatística por intermédio de um planejamento de experimentos é necessária para avaliar interações e correlações de parâmetros como temperatura, massa molecular do diéster, concentração, agitação e presença de contaminantes na barita.
- (2) Devido às características de não miscibilidade em água dos diésteres, não foi possível avaliar o desempenho desta função química em testes estáticos, que são os testes convencionais. Logo é requerido para os próximos testes identificar um emulsificante com HLB (balanço hidrofílico lipofílico) adequado que não comprometa as propriedades do diéster em meio aquoso.
- (3) Testes futuros devem ser feitos no sentido de avaliar a interação dos diésteres com a rocha reservatório, testes como curvas de adsorção para várias faixas de temperatura e pressão.
- (4) Modelar fenômeno de incrustação inorgânica através da simulação numérica para vários poços de petróleo num mesmo campo de petróleo, avaliando a influência de heterogeneidades do reservatório no fenômeno.

Referências Bibliográficas

- AL-MULHIM, A. K.; WINGROVE, M. D.; SARBAR, M. A. *Effectiveness of Scale Inhibitor Squeezes in the Mitigation of Tight Emulsions in Saudi Arabian Wet Crude Oil*. Houston: SPE 56642, out. 1999.
- BECKER, J.R. *Corrosion & Scale Handbook*. Tulsa: Penn Well Publishing Company, 1998. p. 19-109.
- BEDRIKOVETSKY, P. G.; LOPES, R.P.; ROSÁRIO, F.F.; BEZERRA, M.C.; LIMA, E. A. *Oilfield Scaling - Part I: Mathematical and Laboratory Modelling*. Trinidad: SPE 81127, abr. 2003.
- BEZERRA, M. C.; ROSÁRIO, F. F.; ROCHA, A. A. *Assessment of Scaling Tendency of Campos Basin Fields Based on the Characterization of Formation Waters*. Aberdeen: SPE 87452, mai. 2004.
- BOERLAGE, S. F. E.; KENNEDY, M. D.; BREMERE, I.; WITKAMP, G. J.; HOEK, J.P.V.; SCHIPPERS, J. C. *The Scaling Potential of Barium Sulphate in Reverse Osmosis Systems*. Amsterdam: Elsevier Science Ltda, ago. 2001.
- BORENG, R. et al. *Creating Value with Green Barium Sulphate Scale Dissolvers - Development and Field Deployment on Statfjord Unit*. Aberdeen: SPE 87438, mai. 2004.
- CLEMMIT, A. F.; BALLANCE, D. C.; HUNTON, A. G. *The Dissolution of Scales in Oilfield Systems*. Aberdeen: SPE 14010, set. 1985.
- COLLINS, I. R.; JORDAN, M. M.; TAYLOR, S. E. *The Development and Application of a Novel Scale Inhibitor for Deployment in Low Water Cut, Water Sensitive or Low Pressure Reservoirs*. Aberdeen: SPE 60192, jan. 2000.

- DAKE, L. P. *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. p. 115 – 120.
- DENNEY, D. *Insights Into Water Control a Review*. Journal of Petroleum Technology – JPT/SPE, mar. 2003. p. 61.
- DYER, S. J.; GRAHAM, G.M. *The Effect of Temperature and Pressure on Oilfield Scale Formation*. Edinburgh: Journal of Petroleum Science and Engineering, jul. 2002. Volume 35. p. 95-107.
- FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3^a ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1999. p. 68-75.
- JAMIAHLAHMADI, M.; STEINHAGEN, H.M. *Mechanisms of Scale Deposition and Scale Removal in Porous Media*. International Journal of Oil Gas and Coal Technology, 2008. Volume 1 - 2. p. 81-108.
- JEWELL, R. J.; BROGDON, B. R.; LASATER, R. *New Products to Solve Scale Problems*. Louisiana: SPE 3550, out. 1971.
- JORDAN, M. M.; COLLINS, I. R.; GYANI, A. *Coreflood Studies to Examine Potential Application of Novel Scale Inhibitor Products to Minimise Intervention During Field Life Cycle*. Aberdeen: SPE 74666, jan. 2002.
- JORDAN, M. M.; GRAFF, C.J.; COOPER, K.N. *Development and Deployment of a Scale Squeeze Enhancer and Oil-Soluble Scale Inhibitor To Avoid Deferred Oil Production Losses During Squeezing Low-Water Cut Wells*. Louisiana: SPE 58725, fev. 2000.
- MACKAY, E. J.; SORBIE, K. S. *An Evaluation of Simulation Techniques for Modelling Squeeze Treatments*. Houston: SPE 56775, out. 1999.
- MACKAY, E. J.; SORBIE, K. S. *Brine Mixing in Waterflooded Reservoirs and the Implications for Scale Prevention*. Aberdeen: SPE 60192, jan. 2000.

- MACKAY, E.J.; JORDAN, M. M.; TORABI, F. *Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments*. Louisiana: SPE 73779, fev. 2002.
- MAITLAND, G.C. *Oil and Gas Production*. Cambridge: Elsevier Science Ltda, 2000. Volume 5. p. 301-311.
- MARQUES, L.C.C.; PEREIRA, A.Z.I.; MEIRELLES, J. R.; GONÇALVES, M.A.C. *How Petrobras Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin, Brazil*. Aberdeen: SPE 68327, jan. 2001.
- NASR-EL-DIN, H.A.; AL-MUTAIRI, A. H.; AL-HAJJI, H.H. *Evaluation of a New Barite Dissolver: Lab Studies*. Louisiana: SPE 86501, fev. 2004.
- PINTO, A. C. C.; GUEDES, S. S.; BRUNH, C. H. L.; GOMES, J. A. T.; SÁ, A. N. *Marlim Complex Development: A Reservoir Engineering Overview*. Buenos Aires: SPE 69438, mar. 2001.
- PUTNIS, C. V.; KOWACS, M.; PUTNIS, A. *The Mechanism and kinetics of DTPA-promoted Dissolution of Barite*. Münster: Elsevier Science Ltda, set. 2008. Volume 23. p. 2778-2788.
- ROBINSON, K. *Troubleshooting Mature Waterfloods*. Aberdeen: SPE 11903-MS, set. 1983.
- ROCHA, A. A.; FRYDMAN, M.; FONTOURA, S. A. B.; ROSÁRIO, F.F.; BEZERRA, M.C.M. *Numerical Modelling of Salt Precipitation During Produced Water Reinjection*. Aberdeen: SPE 68336, jan. 2002.
- SATMAN, A.; UGUR, Z.; ONUR, M. *The Effect of Calcite Deposition on Geothermal Well Inflow Performance*. Istanbul: Elsevier Science Ltda, jun. 1999. Volume 28. p. 425-444.
- SILVA, M.F.; MALTA, M. S.; ZAPPAROLLI, L. H.; SILVA, P. M. *Integrated Management in a Mature Field in the Brazilian Continental Margin*. Buenos Aires: SPE 107062, abr. 2007.
- WITS, J. J. *Diester Compressor Lubrificants Petroleum Chemical Plant Service*. The Journal of Synthetic Lubrication, 1989. Volume 5. p. 319-326.

YANG, M.; STEWART A. C.; DAVIES, G. A. *Interaction Between Chemical Additives and Their Effects on Emulsion Separation*. Denver: SPE 36617, out. 1996.

VETTER, O. J. G. *How Barium Sulfate Is Formed: An Interpretation*. California: SPE 4297, 1975.

VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 6^a ed. Rio de Janeiro: editora Guanabara Koogan, 2002.