



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

Ary Arai

Leandro Rocha Duarte

Projeto de Graduação Apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Engenheiro

Orientador: Alexandre Mussumeci

Rio de Janeiro
Fevereiro 2010

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

Ary Arai

Leandro Rocha Duarte

PROJETO FINAL SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DO PETRÓLEO DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DO PETRÓLEO.

Aprovado por:

**Prof. Alexandre Mussumeci Valim de Freitas, Ph.D.
CENPES - PETROBRAS**

**Prof. Paulo Couto, Dr. Eng.
DEI/POLI - UFRJ**

**Prof. Virgilio José Martins Ferreira Filho, D.Sc.
DEI/POLI - UFRJ**

**RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO, 2010**

Arai, Ary

Duarte, Leandro Rocha

Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas/
Ary Arai; Leandro Rocha Duarte. – Rio de Janeiro:
UFRJ/Escola Politécnica, 2010.

xv, 48 p: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alexandre Mussumeci

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/
Curso de Engenharia do Petróleo, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 47-48.

1. Incrustações Carbonáticas 2. Garantia de
Escoamento 3. Inibidores de Incrustação. I. Freitas,
Alexandre Mussumeci Valim de. II. Universidade Federal
do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de
Engenharia de Petróleo. III. Título.

Dedicatória

Dedicamos este projeto de fim de curso a nossa família e amigos, que nos apoiaram durante os cinco anos de graduação sempre acreditando em nosso sucesso. Dedicamos também ao nosso orientador, Alexandre Mussumeci, por ter nos guiado na execução deste trabalho.

Agradecimentos

Agradecemos ao Departamento de Tecnologia de Elevação e Escoamento do CENPES pela boa vontade, a Doutora Lenise do Couto Vieira pela ajuda, ao professor Roni Fábio Dalla Costa e ao Felipe Mauro Rena Cardoso pelo material cedido.

Agradecemos a todos os amigos da turma de Engenharia de Petróleo de 2005, especialmente os companheiros do CR, que tiveram um papel fundamental na conclusão desta longa jornada de cinco anos. Agradecemos também a Ana Carolina Chaves Católico e Guilherme Britto pela complementação das fontes deste projeto.

Sumário

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos	v
Sumário.....	vi
Glossário.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xiii
Resumo	Erro! Indicador não definido.
Abstract.....	Erro! Indicador não definido.
1. Introdução.....	1
2. Incrustação	2
2.1. Solubilidade dos Sais	3
2.2. Causas da Incrustação	6
2.3. Mecanismos de Formação de Incrustação.....	7
2.4. Tipos Mais Comuns de Incrustação	8
2.5. Carbonato de Cálcio	9
3. Abordagem do Problema	10

3.1.	Mecanismo da Incrustação por Carbonato de Cálcio.....	10
3.2.	Previsão do Potencial de Precipitação.....	11
3.2.1.	Características da Água Produzida.....	11
3.2.2.	Modelagem Termodinâmica.....	12
3.2.3.	Cinética da precipitação.....	14
3.3.	Análise da Incrustação.....	15
3.3.1.	Implicações na Produção de Água.....	16
3.4.	Estratégias de Controle de Incrustação	17
3.4.1.	Modificação do Fluido Injetado no Reservatório.....	17
3.4.2.	Modificação do Perfil de Escoamento dos Fluidos Produzidos.....	19
4.	Solução e Mitigação	20
4.1.	Métodos Corretivos.....	20
4.1.1.	Remoção Mecânica	20
4.1.2.	Remoção Química	21
4.1.3.	Operações Remotas	22
4.1.4.	Operações com Sonda	23
4.2.	Métodos Preventivos	24
4.2.1.	Mecanismo de Inibição de Nucleação.....	25

4.2.2.	Tipos de Inibidor	27
4.2.3.	Seleção de Inibidores.....	28
4.2.4.	Aplicação dos Inibidores de Incrustação	29
4.2.5.	Design do Tratamento de <i>Squeeze</i> de Inibidor	32
4.2.6.	Outros métodos Preventivos	34
5.	Estudo de Caso 1: Campo “B” – Saudi Aramco.....	36
5.1.	Análise química das águas conatas da formação	37
5.2.	Formação de Incrustação	37
5.3.	Composição de Incrustação	38
5.4.	Consequências do Crescimento de Incrustação	39
5.5.	Desincrustação usando métodos mecânicos e tratamento ácido – aplicações em campo	40
5.6.	Estratégias de Prevenção.....	41
5.6.1.	Tratamento com Inibidor Encapsulado.....	41
5.6.2.	Tratamento com <i>Squeeze</i> de Inibidor	43
6.	Conclusão.....	45
7.	Referências Bibliográficas.....	47

Glossário

Agente Quelante – Agentes químicos que formam moléculas complexas com íons metálicos, tornando-os inativos para que não possam reagir com outros elementos ou íons e produzam precipitados.

Água Conata – Água trapeada nos interstícios de uma rocha sedimentar durante a deposição, permanecendo aprisionada nos poros de uma rocha-reservatório antes do início da produção da mesma.

Arame (Wireline) – Arame especial bastante resistente, normalmente de 0,066 a 0,092 polegadas de diâmetro, usado para operações dentro do poço.

Batelada (Batch) – Ação de repetição, não contínua, envolvendo quantidades e/ou volumes em princípio constantes.

Breakthrough – Chegada de água, gás ou traçadores em poços produtores de óleo.

Flexitubo (coiled tubing) – Mangueira de aço de 3.800 a 5.400 m de comprimento, nos diâmetros usuais de 1.1/4", 1.1/2", 1.3/4" e 2", transportada em carretéis e usada para realizar várias operações de completação e intervenção de poço.

Incrustação – Depósitos químicos de sais inorgânicos, tipicamente sulfato de bário e estrôncio ou carbonato de cálcio e magnésio.

Intervenção (Workover) – Qualquer operação de intervenção em poço já completado, com o intuito de reparar ou estimular o poço a fim de prolongar, restaurar ou aumentar a produção de hidrocarbonetos.

Rathole (Saco do poço) – Segmento perfurado além do fundo do poço para garantir que a zona de interesse possa ser completamente avaliada. Esta seção do poço pode também ser usada para abandono de equipamentos de completação como, por exemplo, as cargas do canhoneio.

Salmoura (Brine) – Solução salina na qual a concentração de substâncias dissolvidas é extremamente elevada. São geralmente associadas a depósitos salinos ou água muito antigas situadas em grandes profundidades.

Shut-in – Tempo durante o qual o poço fica fechado, como, por exemplo, em testes de formação, feito geralmente pelo fechamento de uma válvula, como as válvulas do Blowout Preventers (BOP).

Slug – Termo utilizado para o padrão de escoamento multifásico intermitente, caracterizado pela alternância quase periódica de bolhas de gás e porções de líquido.

Squeeze – Injeção de fluido em poços visando o tratamento químico. No caso de tratamentos de remoção e prevenção de incrustação, pode-se injetar produtos químicos como inibidores, agentes quelantes ou ácidos.

String Shot – Operação destinada a desenroscar uma coluna de tubos, em um ponto predeterminado, com a utilização de explosivos.

Subsurface Safety Valve (SSSV) – Dispositivo de segurança instalado na parte de cima do poço para realizar o fechamento emergencial da produção em caso de emergência. Existem dois tipos de SSSV's: surface-controlled (controlada em superfície) e subsurface controlled (controlada em subsuperfície).

Water-cut – Fração volumétrica de água, relativa à vazão volumétrica total de uma mistura multifásica (óleo, água, gás), sendo as vazões volumétricas expressas nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Wellbore – Parede do poço propriamente dita, ou seja, região revestida do poço aberto ou não. Refere-se ao diâmetro interno da parede do poço, a interface da formação com o poço perfurado.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Incrustação em uma tubulação de descarte de água (P-40) (FONTE: GOMES e COSTA, 2009).	2
Figura 3.1 – Gráfico de massa de precipitado pela porcentagem de água do mar (Fonte: GOMES e COSTA, 2009).	13
Figura 3.2 – Gráfico de I.S. versus porcentagem de água do mar (FONTE: GOMES e COSTA, 2009).	14
Figura 3.3 – Localização do PDG, TPT e PM no sistema de produção.....	15
Figura 3.4 – Gráfico de pressão x tempo em um dado poço (FONTE: GOMES e COSTA, 2009).	16
Figura 3.5 – Planta de Nanofiltração (FONTE: DAHER, 2003)	18
Figura 3.6 – Membrana semipermeável de Nanofiltração (FONTE: CARDOSO, 2008)	18
Figura 4.1 – Barco de apoio para operações remotas, Blue Shark (Fonte: GOMES e COSTA, 2009)	23
Figura 4.2 – Sonda para Intervenções em águas profundas (Fonte: GOMES, 2009)..	24
Figura 4.3 – Imagens de CaCO ₃ sobre a superfície metálica do aço (FONTE: CARDOSO, 2007).....	26
Figura 4.4 – Acompanhamento de inibidor após tratamento por squeeze de inibidor (Fonte: GOMES, 2009)	33
Figura 4.5 – Gravel Packing com suas telas completamente incrustadas.	34
Figura 5.1 – Diagrama Esquemático do Tratamento com Inibidor Encapsulado (Fonte: Lewis <i>et al.</i> , 2003).....	42

Figura 5.2 – Diagrama Esquemático do Tratamento com Squeeze de Inibidor (Fonte: Lewis *et al.*, 2003) 44

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Variação dos coeficientes de atividade para cada força iônica.....	5
Tabela 4.1 – Inibidores de incrustação e suas características gerais.....	27
Tabela 4.2 – Métodos de aplicação de inibidores	29
Tabela 4.3 – Tratamentos por injeção contínua	31
Tabela 5.1 – Análise de Amostras típicas de Incrustação usando XRD.	38
Tabela 5.2 – Solubilidade ao Ácido em Amostras de Incrustação selecionadas.	38

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Petróleo.

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS

Ary Arai

Leandro Rocha Duarte

Fevereiro/2010

Orientador: Alexandre Mussumeci Valim de Freitas

Curso: Engenharia do Petróleo

A formação de depósitos de sais inorgânicos, conhecidos na indústria como incrustação ou *scale* é um dos problemas mais importantes e sérios na garantia de escoamento que geralmente envolve os sistemas de injeção de água. Algumas vezes a incrustação limita ou bloqueia a produção de óleo ao obstruir a matriz da rocha, fraturas ou canhoneados. A incrustação pode ser depositada também em diversos equipamentos e facilidades de produção e injeção de água.

Os tipos de incrustação mais comum são os sulfatos de bário e estrôncio e os carbonatos de cálcio e magnésio. Enquanto os sulfatos são precipitados devido à mistura de água do mar, rica em sulfato, com a água conata, rica em íons de bário e estrôncio, os carbonatos são precipitados devido à mudança na saturação, que é muito sensível a mudanças na temperatura, pressão e pH.

O objetivo deste trabalho é reunir as informações encontradas na literatura sobre a incrustação por carbonato de cálcio, através da realização de uma revisão bibliográfica que contém um breve resumo do tema, a abordagem do problema, os métodos de prevenção e mitigação. Além de um estudo de caso em um campo com nome não revelado.

Palavras-chave: Incrustação, Garantia de Escoamento, Carbonato de Cálcio, Depósitos Inorgânicos, Inibidor.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of requirement for the degree of Engineer.

STUDY OF CARBONATE SCALE FORMATION

Ary Arai

Leandro Rocha Duarte

February/2010

Advisor: Alexandre Mussumeci Valim de Freitas

Curso: Engenharia do Petróleo

The formation of inorganic salt deposits, known as scale in oil industry, is one of the most serious and important flow assurance problems which injection systems are generally engaged in. Scale sometimes limits or blocks oil production by plugging the formation matrix, fractures or perforated intervals. Scale also deposits in several production and water injection equipments and facilities.

The most common types of scale are the barium and strontium sulfate, and calcium and magnesium carbonate. While sulfate scale precipitate due to the mixture of sea water, rich in sulfate, and brine rich in barium and strontium ions; carbonate scale precipitate due to the change in saturation, which is very sensitive to changes in temperature, pressure and pH.

The objective of this study is to gather information in the literature about calcium carbonate scale, as doing a survey of the literature which contains a summary, the problem addressing, prevention and mitigation methods, as well as a case study.

Keywords: Scale, Flow Assurance, Calcium Carbonate, Inorganic Deposits, Inhibitor.

1. Introdução

Em campos de águas profundas *offshore*, cujo mecanismo de recuperação secundária mais usado é a injeção de água para a manutenção da pressão do reservatório acima da pressão de bolha, o entendimento do problema de deposição de sais inorgânicos a partir da água produzida é crucial para a redução de custos com perdas de produção.

Devido à descoberta de grandes reservatórios carbonáticos no pré-sal, com reservas estimadas da ordem de dezenas de bilhões de barris de petróleo, o tema de incrustação por carbonato de cálcio ganhará importância no que tange a garantia de escoamento para a produção de óleo desta nova fronteira petrolífera.

A formação de depósitos inorgânicos em tubulações de aço, bombas, válvulas e outros equipamentos e instalações, utilizados na produção de petróleo ou gás, resulta em vários problemas técnicos e econômicos, com um aumento de custo e perda de produção. Estes depósitos são geralmente formados por sulfato de bário/estrôncio ou carbonatos de cálcio/magnésio.

A ocorrência de depósitos de CaCO_3 deve-se principalmente à despressurização da água presente nos reservatórios petrolíferos, que desloca o equilíbrio $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ pela eliminação do CO_2 dissolvido. Por isso, este tipo de incrustação ocorre principalmente nas regiões onde há uma maior queda de pressão e/ou aumento de temperatura.

Outra questão que deve ser observada é a mistura da água injetada, geralmente do mar, com a água da formação ou água conata. A água do mar, rica em sulfato, ao se misturar com a água da formação, rica em íons divalentes de bário e estrôncio precipita sais inorgânicos.

Este trabalho tem como objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre o problema da incrustação em campos *offshore*, dando ênfase aos depósitos de carbonato de cálcio, mostrando o problema, suas soluções para a remediação e prevenção, além de um estudo de caso.

2. Incrustação

As incrustações inorgânicas, conhecidas também pelo termo *scale* em inglês, são formadas por sais de baixa solubilidade em água, que, quando precipitam, podem aglomerar-se em diferentes pontos do sistema de produção, causando perda parcial ou até mesmo total da vazão de produção, acarretando em prejuízo pela inoperância do poço e custos operacionais extras de intervenção e limpeza.

As incrustações podem ocorrer, por exemplo, na formação, canhoneado, no anular de telas de contenção de areia (*gravel pack*), na tubulação de produção. Nos equipamentos de sub-superfície (válvulas, bombas), de superfície (vasos separadores, tanques, bombas, etc.) e sistemas de reinjeção de água. Podemos observar na Figura 2.1 uma linha de descarte de água que sofreu uma grande diminuição em seu diâmetro interno devido à deposição de incrustação.



Figura 2.1 – Incrustação em uma tubulação de descarte de água (P-40) (FONTE: GOMES e COSTA, 2009).

Os problemas de incrustação respondem por perdas de produção significativas em províncias petrolíferas maduras como o Mar do Norte, sendo, portanto, uma das mais importantes causas de intervenção de poços de campos nos quais a água vem sendo injetada no reservatório por longo tempo.

2.1. Solubilidade dos Sais

A solubilidade do sal é de extrema importância para o conhecimento do potencial de incrustação, já que a deposição de sais inorgânicos só ocorrerá em salmouras cuja solubilidade é baixa para alguma espécie de sal. Alguns sais são poucos solúveis em água, como é o caso dos sulfatos de bário e estrôncio. Já no caso do carbonato de cálcio, a solubilidade depende fortemente das variações na pressão.

O processo de solubilização de um sal em água pode ser dividido em duas fases que são: a separação dos íons do retículo cristalino, e posterior solvatação dos íons separados. A solvatação é o processo no qual os íons separados do retículo cristalino são cercados por moléculas de água.

Olhando para a energia global do sistema sal e água, o que se tem é o fornecimento de energia para a remoção dos íons do retículo e a posterior liberação de energia no processo de hidratação. É através desse balanço que se percebe a maior ou menor solubilidade do sal em água. Em 1919, Born e Haber, estabeleceram a relação entre a energia do retículo cristalino e variáveis termoquímicas para explicar o fenômeno da solubilidade.

Para quantificar o fenômeno, basta quantificar a energia final e inicial do sistema, ou seja, pode-se aplicar a Lei de Hess. Concluindo o que foi dito anteriormente, a baixa solubilidade de um sal pode ser entendida como um resultado de uma baixa energia liberada no processo de solvatação e uma alta energia reticular para a quebra de ligações.

A razão de saturação R_S é usualmente definida como a razão do produto das atividades dos íons dividido pelo produto de solubilidade.

$$R_S = [Me] \cdot [An] / K_{ps} \quad (1)$$

Onde Me = cátions dos metais; An = ânions e K_{ps} = produto de solubilidade. (HUNTER 1993)

O K_{ps} é a constante termodinâmica do produto de solubilidade como na expressão a seguir:

$$K_{ps} = [a_b] \cdot [a_a] \quad (2)$$

Sendo a_b e a_a as atividades dos cátions B e A respectivamente.

A atividade química é uma medida do quanto as interações entre as moléculas de uma solução desviam da idealidade. A atividade é definida como o coeficiente de atividade, que leva em consideração outros íons em solução, vezes a concentração de íons. Assim, numa solução ideal o coeficiente de atividade é aproximadamente igual a 1 e a atividade pode ser aproximada como igual a concentração. Este parâmetro tem como efeito prático uma solubilidade real maior que a teórica (quando consideram-se substâncias puras). O coeficiente de atividade é função da temperatura T, da pressão P, e da força iônica Si.

Os efeitos da atividade são resultados das interações tanto eletrostáticas como covalentes entre os íons. A atividade de um íon é influenciada pela sua vizinhança, portanto, em soluções muito diluídas, as interações de um íon são desprezíveis, podendo-se considerar que a solução comporta-se idealmente. Nesse caso, substituir a atividade pela concentração é uma boa aproximação.

Um método bastante conhecido para o cálculo de atividade iônica é o proposto por Debye e Hückel em 1923, onde são utilizados os 3 passos descritos abaixo:

Primeiro, calcula-se a força iônica através da expressão a seguir:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2 \quad (3)$$

Onde I é a força iônica, C_i é a concentração molar do íon i presente na solução e z_i é a sua carga.

Depois, utiliza-se a fórmula para a obtenção dos coeficientes de atividade descrita abaixo:

$$\log f_z = \frac{-0,51.z^2.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (4)$$

Por último, calcula-se a atividade de um íon de carga z pela expressão:

$$a_{ion} = f_z \cdot C_{ion} \quad (5)$$

Onde f_z é o coeficiente de atividade deste íon e C a sua concentração.

Através da fórmula (3), pode-se observar que quanto mais íons na solução, maior é o valor da força iônica, já que trata-se de um somatório. Além disso, pelas equações (3), (4) e (5), percebe-se que quanto maior a força iônica, menores serão as atividades dos íons, aumentando assim a solubilidade dos sais. Já que há diminuição do numerador da equação (1) para um denominador constante.

Para melhor visualização deste fato, a tabela 2.1 indicará valores de atividade para cada força iônica, variando a carga dos íons.

Tabela 2.1 – Variação dos coeficientes de atividade para cada força iônica

Força iônica	coeficientes de atividade (fz)			
	íons de carga simples	íons de carga dupla	íons de carga tripla	íons de carga quádrupla
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,3
0,01	0,9	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

A indústria do petróleo utiliza muito o termo índice de saturação ao invés da razão de saturação, sendo necessário portanto apresentar uma definição para o termo. O índice de saturação geral, I_s , pode ser expresso como log de R_S :

$$I_s = \log(R_S) = \log \frac{[Me].[An]}{K_{ps}(T,p,Si)} \quad (6a)$$

$$I_s = \log[Me].[An] + pK_{ps}(T,p,Si) \quad (6b)$$

Onde os colchetes representam atividades em unidade molar e $pK_{ps} = -\log K_{ps}$.

Quando $I_s = 0$, a solução está em equilíbrio; já $I_s > 0$, indica supersaturação ou condição de incrustação; e $I_s < 0$ é condição de subsaturação ou condição de não-incrustação da solução. O desenvolvimento do índice de saturação para vários sais depende de encontrar os valores de K_{ps} que são uma função de T e P comuns na indústria do petróleo.

2.2. Causas da Incrustação

São vários os fatores que afetam o equilíbrio iônico heterogêneo: a temperatura, natureza do solvente (constante dielétrica), o tamanho das partículas, a força iônica do meio, o efeito de íons comuns, interações tipo ácido-base, etc.

No processo de produção de petróleo, são comuns as variações de pressão e temperatura ao longo do seu trajeto, tornando complexa a simulação do processo de precipitação dos sais. Entretanto, softwares como o *Multiscale* são capazes de realizar esse tipo de cálculo.

Na indústria do petróleo, são estas as principais causas de incrustação:

- ❖ Variações termodinâmicas como pressão, temperatura, concentração, pH, etc. que ocorrem ao longo do processo de produção do petróleo. A variação de temperatura assim como o decréscimo da pressão contribui para o processo que promove a formação das incrustações.

- ❖ Reação química decorrente da mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si, sob condições físicas favoráveis. A água de formação encontra-se inicialmente em equilíbrio químico com a rocha e hidrocarbonetos presentes, possui relativa dureza, isto é, uma concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} além de outros como HCO_3^- , etc. e a água de injeção, normalmente utiliza-se água do mar pela sua facilidade e abundância, como, por exemplo, em poços offshore, possui ânions como o SO_4^{2-} além de outra concentração de íons. Quando há a mistura entre as duas águas pode haver incompatibilidade e assim precipitação de compostos insolúveis como o

sulfato de bário, estrôncio ou cálcio. Dentre estes compostos o mais complexo é o BaSO_4 por ter menor solubilidade e maior dificuldade de remoção.

❖ Uma fração de gás dissolvido (CO_2 , por exemplo) se separa da fase óleo/água na pressão de bolha, durante o fluxo ascendente dos fluidos desde o reservatório. Como consequência disso o sistema se desloca para um novo ponto de equilíbrio (mudança de pH) mediante a precipitação de sais supersaturados na fase aquosa.

❖ Evaporação da água.

❖ Reações químicas microbiológicas: no qual as bactérias sulfato-reductoras liberam o gás sulfídrico como resultado de sua metabolização. Este gás ataca os equipamentos e produzem a deposição de sulfeto de ferro.

❖ Troca catiônica entre os cátions da água de injeção e os cátions das argilas. Neste caso, quando houver a dolomitização, a água se tornará rica em cálcio, resultando na precipitação de carbonato ou, eventualmente, sulfato de cálcio.

2.3. Mecanismos de Formação de Incrustação

A cristalização e formação de uma incrustação requerem a ocorrência de três fatores simultâneos (Oliveira apud York e Schorle, 1997): supersaturação, nucleação e tempo de contato.

A supersaturação ($I_s > 0$, sendo I_s o índice de saturação) é a causa primária da formação de incrustação sendo as alterações de pressão, temperatura, pH, etc., consideradas causas secundárias, pois estes fatores influenciam na solubilidade de um dado composto.

Por definição, a nucleação é o início de um processo de precipitação. Podem existir dois tipos de nucleação, com mecanismos distintos: nucleação homogênea e heterogênea.

A nucleação heterogênea ocorre quando há substâncias estranhas como, por exemplo, partículas em suspensão, microorganismos, etc., que reduzem a energia

necessária para a formação de uma superfície inicial para o crescimento da incrustação.

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

2.4. Tipos Mais Comuns de Incrustação

Os tipos mais comuns de incrustação encontrados na indústria do petróleo são os seguintes:

- ❖ Misturas de sulfatos de bário (barita), estrôncio (celestita), cálcio anidro (anidrita) e de cálcio di-hidratado (gesso), e de rádio. Ocorrem pela incompatibilidade entre a água do mar (concentração do íon sulfato em média 2800 mg/l) e a água de formação rica em cátions de metais alcalinos terrosos.

- ❖ Cristais de ferro, na forma de carbonato (siderita) e sulfeto (pirita).

- ❖ Misturas de carbonatos de metais alcalinos terrosos, (precipitam antes do breakthrough da água do mar), são gerados a partir da evolução de CO_2 da água da formação, o que faz a variação de pH em pressões mais baixas que a pressão de bolha. A precipitação dos carbonatos é favorecida pelo aumento de temperatura e a redução da pressão.

- ❖ Cristais de haletos que ocorrem principalmente na forma de NaCl (halita) precipitada, em face a redução de temperatura de evaporação de parte da água de formação.

- ❖ Sílica precipitada (calcedônio ou opala amorfa), processo esse normalmente associado à lixiviação térmica (injeção de vapor) ou alcalina da rocha reservatório.

- ❖ Incrustações com níveis altos de radioatividade num processo onde parte do metal alcalino terroso rádio lixiviado da rocha reservatório pela água de

injeção, co-precipita como sulfato à semelhança dos outros metais alcalinos terrosos, enquanto outra parte pode permanecer solúvel na água produzida.

2.5. Carbonato de Cálcio

O Carbonato de Cálcio (CaCO_3) é um mineral inorgânico quimicamente inerte com características alcalinas. Na natureza, o carbonato de cálcio pode ser encontrado em minerais em duas formas cristalinas: argonita, que apresenta a forma ortorrômbica; e a calcita, que apresenta a forma romboédrica ou trigonal.

Este mineral é bastante abundante, que corresponde a cerca de 4% da crosta terrestre e representa o composto inorgânico mais importante do ciclo do carbono (através do processo de carbonatação natural, o CaCO_3 é o mineral que mais imobiliza o CO_2 lançado na atmosfera). Este mineral é tido como o responsável por manter constante o pH das águas naturais. É muito utilizado na indústria de cimentos, de papel e de tintas. Apesar de seus atributos positivos, o CaCO_3 é um dos maiores causadores de incrustação salina em sistemas de aquecimento de água, torres de resfriamento, plantas de dessalinização e no escoamento de fluidos aquosos.

3. Abordagem do Problema

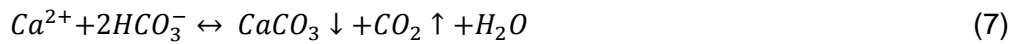
Como dito anteriormente, o problema da incrustação é dependente de diversos fatores como pressão, temperatura, composição, mistura das águas de formação e injeção, etc., por isso deve-se analisar disciplinas como: caracterização de reservatório, das águas de injeção e de formação, simulação do processo de precipitação, seleção e avaliação de inibidores, método de aplicação, técnicas de amostragem e de conservação de amostras, ensaios analíticos para detecção do inibidor de incrustação, manuseio de sólidos e segurança industrial.

Sabe-se que um poço de petróleo em águas profundas é um investimento da ordem de dezenas de milhões de dólares. Abordando de forma pró-ativa, é necessário realizar simulações para identificar o potencial e magnitude do problema da incrustação. Entretanto, temos que considerar as incertezas inerentes ao processo de simulação do fenômeno. Baixa confiabilidade de alguns dados de campo, da complexidade de se simular o comportamento de reservatório em termos de produção de água ao longo do período de produção, do regime hidrodinâmico sobre a incrustação e, da impossibilidade de avaliar o comportamento dos inibidores de incrustação quando submetidos a grandes diferenças de temperatura e pressão típicas dos sistemas de produção durante períodos prolongados de tempo.

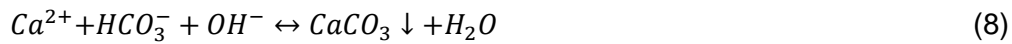
3.1. Mecanismo da Incrustação por Carbonato de Cálcio

O mecanismo de formação de CaCO_3 ocorre de maneira diferente do processo de formação dos sulfatos de bário, estrôncio ou cálcio, que surgem quando há mistura entre a água de formação e a água de injeção, causando a supersaturação e a precipitação destes compostos insolúveis e de difícil remoção como o BaSO_4 , por exemplo.

A reação do carbonato de cálcio mostra que a pressão exerce efeito fundamental neste tipo de incrustação, pois, com a queda de pressão natural durante a produção de óleo, podemos ficar abaixo da pressão de bolha, e assim há o desprendimento natural do CO_2 de toda a mistura. Por conseguinte, a reação abaixo será deslocada para a direita, para produzir mais CO_2 , por definição de Le Chatelier, e assim temos formação de CaCO_3 .



Para concluir o problema, percebemos que com a saída de gás carbônico, temos um aumento de pH na solução, o que torna o carbonato de cálcio ainda mais insolúvel, a reação abaixo mostrará a dependência do pH para precipitação de carbonato de cálcio.



Cabe ressaltar que o carbonato de cálcio possui uma característica não usual, porém importante, na qual a sua solubilidade diminui à medida que a temperatura aumenta. Portanto, a possibilidade de ocorrência de incrustação cresce com o aumento da temperatura e do pH, e diminuição da pressão e da salinidade total.

3.2. Previsão do Potencial de Precipitação

A ocorrência de um precipitado, a partir de um desequilíbrio momentâneo no sistema aquoso, pode ser avaliada com relação à sua tendência de formação (termodinâmica) e à velocidade de formação (cinética química). Os parâmetros considerados para o estudo são: composição química das águas envolvidas, pressão, temperatura, tempo e condições locais (restrição, turbulência, etc.). É necessário, portanto, fazer uma análise da água produzida.

3.2.1. Características da Água Produzida

Em unidades marítimas, onde se injeta água do mar para manutenção da pressão do reservatório, a principal causa de incrustação costuma ser a incompatibilidade química entre a água do mar e a água da formação.

Assim é fundamental o acompanhamento do teor de água do mar na água produzida. No acompanhamento cotidiano do campo, este é o único indicador preditivo do fenômeno.

Por exemplo, sabendo a composição da água de formação, da água do mar injetada e da água de produção conseguimos saber quanto de água do mar está sendo produzida. Com essa importante informação, sabemos a provável composição

dos cátions da água de produção. Quando medimos a água de produção, podemos ver a diferença entre o obtido e o esperado (calculado pelo sulfato) e assim constatar uma potencial incrustação.

Normalmente calcula-se a água do mar produzida através do íon sulfato, lembrando que para um cálculo mais preciso devemos descontar quanto de sulfato reagiu com íons como bário e estrôncio. Chama-se essa diferença entre o ânion de sulfato e os cátions de Ba e Sr de pseudo-íon e desta forma a concentração é obtida.

É importante salientar que uma simples queda na concentração de Bário ou Estrôncio na água não significa ocorrência de incrustação. Para que se confirme tal ocorrência é necessário que esta queda seja maior do que a prevista pelo efeito da diluição da água da formação com a água do mar.

3.2.2. Modelagem Termodinâmica

Processo de fundamental importância para a previsão de incrustação no sistema de produção. É realizada por simulação computacional que tem como objetivo prever a tendência de formação (índice de saturação), bem como a quantidade (massa de precipitado) que poderá ser formado de um composto sólido, a partir de seus constituintes presentes na fase aquosa.

Os principais softwares são o Okscale, Solmineq, GWB e o mais utilizado que é o Multiscale – Kaasa/1998 desenvolvido pela Universidade de Trondheim com o apoio da Statoil.

As condições de simulação deste programa são: salinidade até 300.000 mg/L de NaCl, temperatura variando entre 0 e 300°C e pressão entre 1 e 1000 bar.

Os resultados que podem ser obtidos com sua utilização são: equilíbrio trifásico (óleo, gás e água), cálculo do pH e concentrações iônicas, cálculo da água evaporada e potencial da formação de incrustação através do índice de saturação e a massa precipitada.

Um bom exemplo de como o programa nos auxilia está nos gráficos das Figuras 3.1 e 3.2. Neste caso, a incrustação observada é a de sulfato de bário, que, como

explicado anteriormente, se dá através da mistura entre águas de formação e a de injeção.

Na Figura 3.1, temos a massa de precipitado versus a porcentagem de água do mar. É interessante perceber que a probabilidade de haver a maior massa de precipitado encontra-se justamente durante o início da produção de água do mar injetada, picos por volta de 7%.

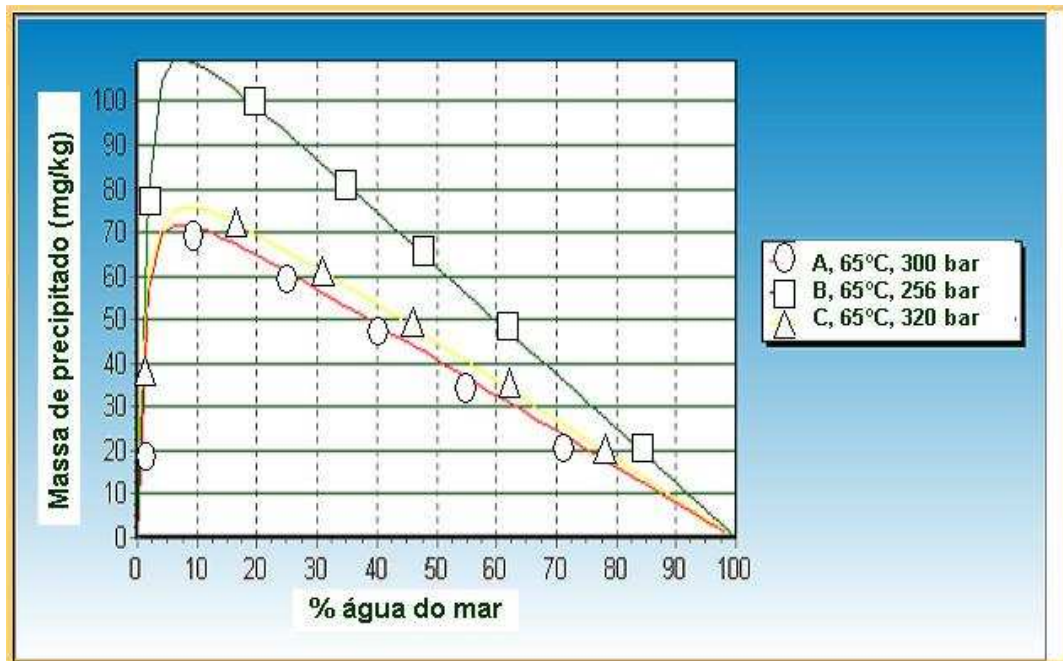


Figura 3.1 – Gráfico de massa de precipitado pela porcentagem de água do mar (Fonte: GOMES e COSTA, 2009).

Na Figura 3.2 temos o índice de saturação versus porcentagem de água do mar. Os dois gráficos estão juntos nesta análise justamente para salientar que a região de máximo I.S. não necessariamente coincide com a região onde, em havendo precipitação, a quantidade de incrustação será maior.

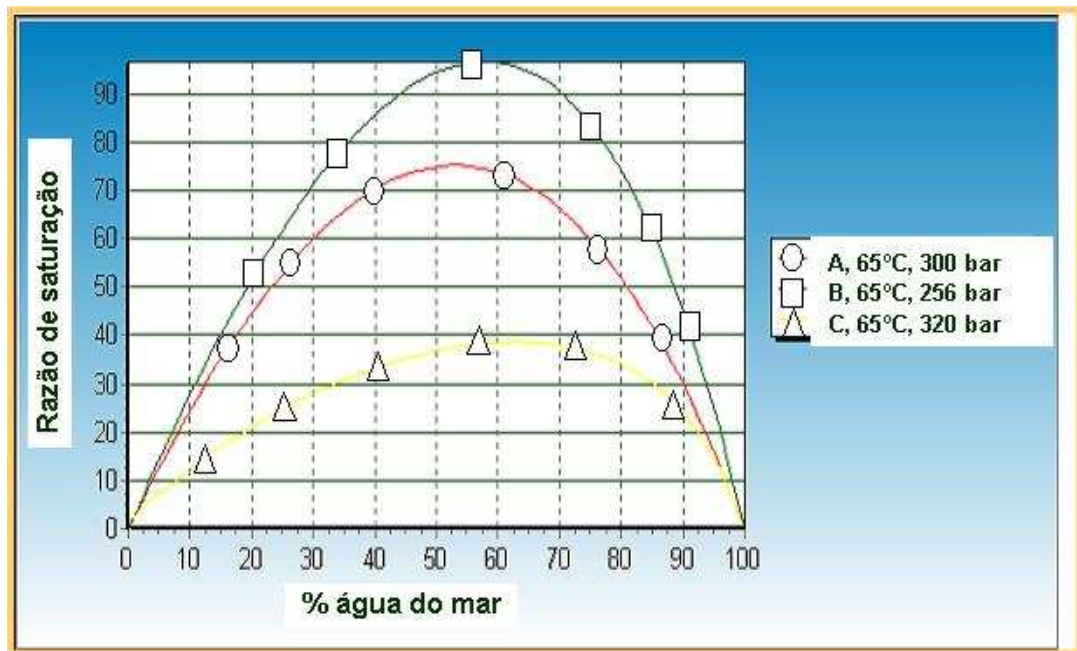


Figura 3.2 – Gráfico de I.S. versus porcentagem de água do mar (FONTE: GOMES e COSTA, 2009).

3.2.3. Cinética da precipitação

A Cinética da precipitação permite avaliar a velocidade e o mecanismo envolvido na reação química. Uma análise cinética da precipitação pode ajudar a prever o ponto onde a incrustação deverá ocorrer (reservatório, coluna de produção, riser, planta de processo).

Não basta apenas prever os locais de possível incrustação e sua massa mas entender o processo cinético, se haverá tempo de residência suficiente para que haja incrustação, já que o processo de incrustação ocorre apenas após a supersaturação, início da nucleação e após tempo suficiente, o crescimento de tais núcleos.

A taxa de reação é determinada por:

- ❖ Concentrações e propriedades dos reagentes.
- ❖ Presença de outras espécies no meio (catalisadores ou inibidores).
- ❖ Temperatura.
- ❖ Áreas das superfícies em contato com os reagentes.

3.3. Análise da Incrustação

Para se localizar os pontos de incrustação em unidades de produção é fundamental o emprego de dados tais como: P e T no fundo do poço medido pelo Permanent Downhole Gauge (PDG), na árvore de natal molhada pelo Temperature and Pressure Transducer (TPT) e a montante do choke (PM).

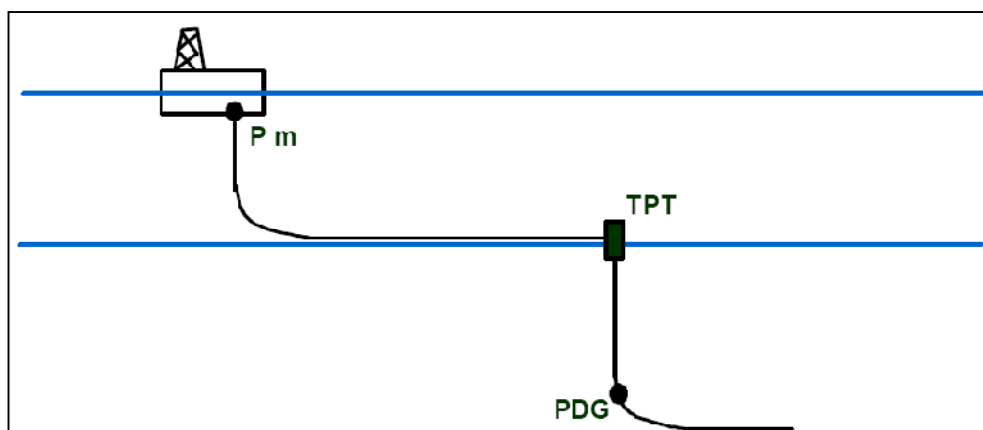


Figura 3.3 – Localização do PDG, TPT e PM no sistema de produção

Por meio de um gráfico pode-se verificar a variação na pressão gerada em cada um dos pontos medidos e assim constatar a ocorrência de incrustação em um trecho. Por exemplo, através da Figura 3.4, temos a pressão em cada um dos medidores variando com o tempo.

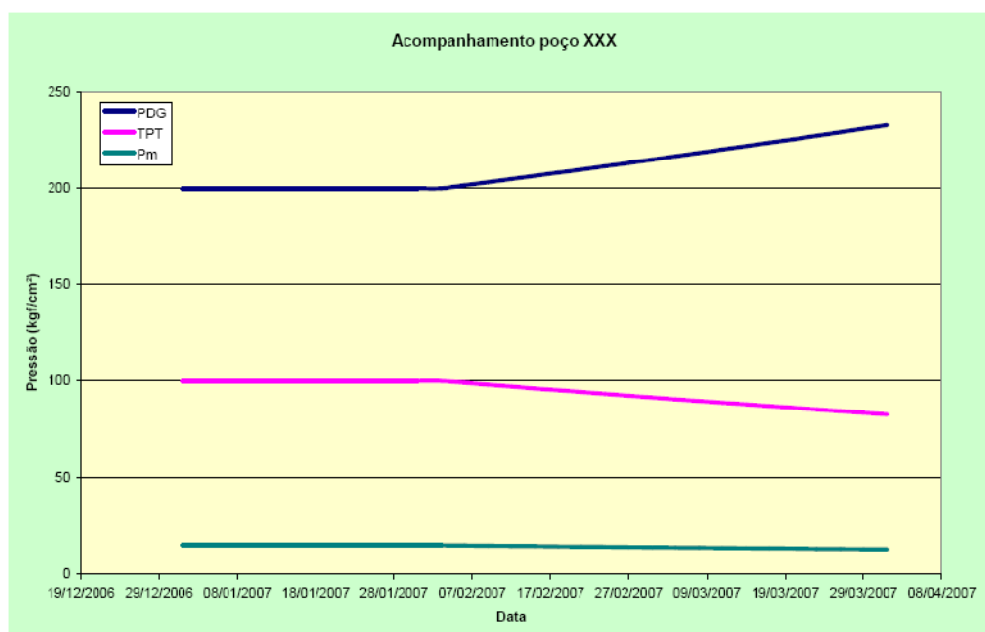


Figura 3.4 – Gráfico de pressão x tempo em um dado poço (FONTE: GOMES e COSTA, 2009).

Observando a variação de pressão nestes três pontos, podemos analisar em que trecho do sistema de produção existe a possibilidade de ocorrência de incrustação. Como o crescimento de incrustação em tubos diminui a seção transversal pela qual os fluidos escoam na tubulação, a região à montante do depósito experimentará um aumento na pressão, enquanto a região à jusante da zona afetada terá a pressão reduzida.

É possível perceber que, neste caso, a incrustação se dá entre o poço e a árvore de natal, portanto na linha de produção, pois a pressão aumenta com o tempo no fundo do poço e diminui na árvore de natal.

Além disso, vários instrumentos e parâmetros da planta de processo podem fornecer evidências da ocorrência de incrustação na planta.

Por exemplo:

- ❖ A dificuldade de atingir a temperatura ótima de separação dos fluidos, mesmo com os aquecedores de produção operando na capacidade máxima;
- ❖ Perda de eficiência nos hidrociclones no tratamento da água produzida;
- ❖ Perda de vazão nas tubulações de descarte de água produzida; etc.;
- ❖ É importante perceber que estes dados só podem fornecer evidências indiretas da ocorrência de incrustação na planta não sendo de forma nenhuma conclusivas.

3.3.1. Implicações na Produção de Água

Dependendo da localização da incrustação a sua presença pode afetar a Razão Água Óleo (RAO) do poço. Por exemplo, se a incrustação ocorrer entre o poço e o reservatório (canhoneados ou gravel).

Inicialmente, há uma porcentagem de BSW (Basic Sediments and Water) do poço enquanto este produz apenas água de formação. Gradativamente, este BSW aumenta até que há o Breakthrough, e com isto a mistura das águas de formação e injeção. Com a mistura inicia-se o processo de incrustação. Com o aumento do

tamponamento dos canhoneados ou da tela do gravel pack há a formação natural de cone de água, já que a incrustação ocorre justamente nos caminhos preferenciais de água, único meio de transporte dos íons.

Após remoção mecânica e química de incrustação ocorre um aumento abrupto de BSW. Mais adiante, há uma redução do cone de água com aumento da produção de óleo, provocando finalmente uma queda e um equilíbrio da razão água/óleo (RAO).

3.4. Estratégias de Controle de Incrustação

Descobrimo o potencial de incrustação do sistema de produção, cabe agora entender como é possível combater este problema.

GRAHAM et al. (1993) agruparam as estratégias de controle de incrustação em quatro amplas categorias a saber:

- ❖ Modificação do fluido injetado no reservatório;
- ❖ Modificação do perfil de escoamento dos fluidos produzidos;
- ❖ Tratamento químico das incrustações;
- ❖ Remoção do dano gerado.

3.4.1. Modificação do Fluido Injetado no Reservatório

Muito embora a reinjeção da água produzida ou de um aquífero possam ser utilizadas como água de injeção, a água do mar é ainda o fluido de injeção mais utilizado e disponível em ambientes offshore. Na grande maioria dos casos, é inviável técnico e economicamente utilizar outro tipo de fluido de injeção. É importante mencionar que a água de baixa salinidade pode promover o inchamento de argilas dentro do meio poroso, porém a utilização da água do mar possui o inconveniente de conter um elevado teor do ânion sulfato. A remoção deste íon por precipitação, antes da injeção no reservatório é economicamente inviável. O principal motivo para inviabilidade seria a falta de espaço na facilidade de produção. Outro problema é o manuseio do material sólido precipitado. Ou seja, embora seja um processo simples, não há viabilidade para campo.

Uma possível solução está nas plantas de nanofiltração (Figura 3.5), num processo chamado de dessulfatação, pois removem o sulfato da água do mar e encontra-se disponível na literatura. No Mar do Norte, este procedimento é utilizado desde 1998 no campo de Brae, operado pela Marathon. Dados de literatura indicam ser possível reduzir o teor de sulfatos da água do mar de 2650ppm para valores típicos na faixa de 50 – 120 ppm.



Figura 3.5 – Planta de Nanofiltração (FONTE: DAHER, 2003)

Um problema pode ser a incrustação da membrana da nanofiltração (Figura 3.6), pois 50 – 120 ppm ainda é uma concentração alta para incrustações. Outro ponto a considerar é onde a incrustação se forma dentro do reservatório. Simulações permitem prever o seguinte: caso a incrustação ocorra numa área afastada do poço injetor e do poço produtor não há riscos de diminuição dos índices de injetividade e de produção. Ou seja, mesmo havendo incrustação dentro do reservatório é possível que não haja risco futuro para a produção.

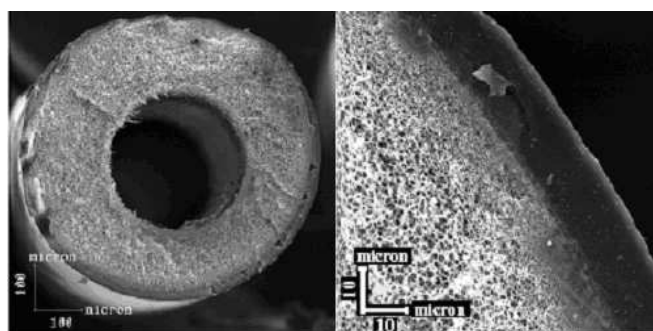


Figura 3.6 – Membrana semipermeável de Nanofiltração (FONTE: CARDOSO, 2008)

3.4.2. Modificação do Perfil de Escoamento dos Fluidos Produzidos

A água é o único meio de transporte dos íons que formam as incrustações e, sendo assim, o problema de incrustação está diretamente ligada a produção de água. Então, pode-se minimizar este problema em um sistema de produção se for possível modificar o volume e/ou vazão de água produzida.

Alguns dos meios mais comuns são:

- ❖ Novo alinhamento de poços para os trens de produção, assim evita-se a mistura de águas produzidas de diferentes poços com forte tendência a precipitação.
- ❖ Modificação mecânica do poço, isolamento de canhoneio produzindo água, troca de bomba, etc.
- ❖ Por algum meio de separação, de modo que a água seja removida do sistema de produção antes que a mesma alcance a região crítica de precipitação, etc.
- ❖ Por mudanças no regime de escoamento, diminuindo a queda de pressão ao longo da produção.

4. Solução e Mitigação

Existem duas maneiras de solucionar o problema da incrustação: métodos corretivos e métodos preventivos.

As técnicas de remoção de incrustação devem ser rápidas, não podem danificar o poço, coluna e o ambiente da formação, e efetivas na prevenção da precipitação. A melhor técnica depende de sabermos a quantidade e o tipo de incrustação presente, além da composição física ou textura. Escolher o método errado pode significar a rápida recorrência de incrustação.

4.1. Métodos Corretivos

Os métodos corretivos são utilizados no caso de já haver incrustação instalada no sistema de produção. Estes podem ser divididos em remoção mecânica e química.

4.1.1. Remoção Mecânica

Quando a remoção química por si só não é suficiente para remover o incrustado, utiliza-se a remoção mecânica combinada, sendo que o primeiro método utilizado é o mecânico, só após a retirada do excesso do material depositado aplica-se o método químico.

A remoção mecânica pode ser feita através de uma variada gama de ferramentas e técnicas aplicáveis na coluna de produção e nos canhoneados. Como as técnicas químicas, a maior parte das técnicas mecânicas tem um range limitado de aplicabilidade, então selecionar o método correto depende do poço e do depósito incrustado.

Um dos métodos mais antigos de remoção é a utilização de explosivos. Os explosivos geram uma grande quantidade de energia de impacto que pode remover a incrustação, mas ocasionalmente a coluna e o cimento são danificados.

A fim de reduzir os problemas causados pelos explosivos, reduziu-se a carga e o tipo de explosivo para não danificar a coluna. Uma linha de detonação conhecida

como *string shot* passou a ser utilizada. Ainda hoje esta técnica é aceita, especialmente como uma ferramenta de diagnóstico simples, já que utilizando as operações de arame durante o fluxo de detonação consegue-se perceber a tensão gerada e assim ter uma noção sobre o tipo e a localização da incrustação. Este método mostrou-se eficaz quando aplicado de forma a cobrir a zona de interesse além de reduzir a incrustação a apenas uma fina camada dentro da coluna, que posteriormente poderá ser tratada em uma remoção química.

Quando a camada é espessa, o recomendado são as técnicas de perfuração de rochas ou trituradores de aço. Brocas de impacto e tecnologia de trituração foram desenvolvidas para serem usadas em flexitubos dentro da configuração da coluna. Outra técnica seria o martelo de impacto, onde um martelo de percussão gera altas forças de choque removendo o depósito.

A remoção mecânica, apesar de ter custo elevado quando comparada com outros tratamentos, faz-se necessária nos casos nos quais a severidade da incrustação é alta e não é possível removê-la fazendo uso apenas de produtos químicos. Este processo também é indicado para os casos onde há mais de um tipo de incrustação, como, por exemplo, incrustações de sulfatos e carbonatos na mesma região. Neste caso, é necessário uma posterior remoção química.

É possível combinar a remoção química com a remoção mecânica com broca no interior das telas de contenção de areia (gravel pack) e na coluna de produção. Neste caso, a primeira etapa é a remoção mecânica seguida da remoção química.

4.1.2. Remoção Química

A remoção química é geralmente o primeiro método e o de menor custo a ser utilizado, especialmente quando a incrustação não é facilmente acessível ou quando os métodos mecânicos não são efetivos ou caros demais para o uso. Por exemplo, minerais carbonáticos são altamente solúveis em solução de ácido clorídrico e assim são facilmente dissolvidos. Incrustação por sulfatos duros são mais difíceis porque a incrustação tem uma baixa solubilidade ao ácido. Na matriz da formação, existe o tratamento por fortes agentes quelantes, compostos que quebram a resistência da

incrustação ao ácido, isolando e prendendo os íons metálicos (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , etc.) com sua estrutura do tipo anel fechado, impedindo que estes íons reajam e precipitem.

A maior parte dos tratamentos químicos é controlada segundo a sua acessibilidade à superfície de incrustação. Conseqüentemente, a razão de área de superfície por volume, ou de forma equivalente, razão área de superfície pela massa é um parâmetro importante no processo de desincrustação (*descaling*). Na coluna de produção muitas vezes ocorre que a deposição se dá em grandes volumes, porém com uma área de superfície pequena, dificultando o tratamento químico.

Outro problema são as zonas de alta permeabilidade na formação que dificultam a fixação dos inibidores. Uma solução para isto são as técnicas de enovelamento utilizando dispersantes e fluidos preflush (explicação na seção 3.2.1.) de surfactantes viscoelásticos. Eles agem como gel quando misturados com salmoura e como água em zonas de óleo ou gás. Assim é possível carrear a incrustação e não deixa a salmoura supersaturar.

Embora o tratamento com solução de HCl seja a primeira opção para a incrustação por carbonato de cálcio, a rápida reação do ácido pode mascarar um problema: o gasto de solução de ácido nos sub-produtos da incrustação são excelentes iniciadores do processo de reformação dos depósitos incrustantes. Para resolver esse problema, o dispersante além de dissolver o carbonato de cálcio deve ter ação quelante. Já existem alguns dispersantes de base EDTA (etileno diamino tetra acético) que promovem o efeito quelante para prender íons indesejados na solução, efeito este muito utilizado para a inibição de sulfato de bário, por exemplo. A seguir, reação química do carbonato de cálcio sendo dissolvido pelo HCl.



Observação: Para a remoção nas instalações de superfície, é feita recirculação de bateladas da solução de limpeza a quente.

4.1.3. Operações Remotas

As Operações Remotas são operações que não exigem a utilização de sonda. Feitas para desincrustação de sub-superfície até a formação produtora. Operação

realizada a partir da própria plataforma de produção, com utilização apenas de barco de apoio. As etapas das operações remotas são:

- ❖ Injeção de colchão de solvente (xileno);
- ❖ Bombeio de desincrustante;
- ❖ Hibernação do produto;
- ❖ Retorno à produção.

A Figura 4.1 mostra a embarcação de apoio Blue Shark, utilizada para a execução de operações de remotas em tratamentos de remoção de incrustação



Figura 4.1 – Barco de apoio para operações remotas, Blue Shark (Fonte: GOMES e COSTA, 2009)

4.1.4. Operações com Sonda

Operações com Sonda são realizadas quando as operações remotas já não produzem o efeito desejado. É possível realizar o jateamento do produto diretamente sobre as partes mais afetadas pela incrustação.

É possível combinar remoção química com remoção mecânica com broca no interior das telas e na coluna de produção. Neste caso, a primeira etapa é a remoção mecânica seguida de remoção química.

É importante lembrar que após uma operação de desincrustação é recomendável executar uma operação de squeeze de inibidor químico a fim de evitar que os ganhos obtidos com a desincrustação sejam rapidamente anulados.



Figura 4.2 – Sonda para Intervenções em águas profundas (Fonte: GOMES, 2009).

4.2. Métodos Preventivos

O custo de remoção de incrustações de um poço pode ser de mais de 2 milhões de dólares e o custo da queda de produção é ainda maior. Assim como a prevenção é melhor que a cura em práticas médicas, manter a produção nos poços saudável é a mais eficiente forma de produzir hidrocarbonetos.

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

Diluição é comumente empregado para controle de precipitação de halita em poços de alta salinidade. A diluição reduz a saturação no poço por estar sempre enviando água a todo o sistema de produção, inclusive para dentro da formação, e este é o método mais simples utilizado para prevenção de incrustação na coluna de produção.

Além da diluição, existem milhares de inibidores para diversas aplicações. A maioria destes bloqueia o crescimento da incrustação por meio de envenenamento do núcleo. Alguns inibidores têm ação quelante ou mantêm os reagentes numa forma solúvel. Os dois métodos podem ser eficazes, mas cada um requer cuidado na aplicação e no tratamento.

Inibidores quelantes possuem agentes complexantes que bloqueiam a precipitação ou o crescimento da incrustação, mas apenas por certo limite de supersaturação. Desequilíbrio pode ocorrer até mesmo nos sistemas protegidos e assim haver precipitação. Como os agentes quelantes consomem os íons de incrustação em proporção estequiométrica, a eficiência e o custo-benefício são baixos.

Por outro lado, os inibidores do tipo modificadores de superfície (*threshold* ou de baixa dosagem) interagem quimicamente com os locais de nucleação dos cristais reduzindo substancialmente suas taxas de crescimento. Inibidores *threshold* inibem efetivamente a formação de incrustação mineral a concentrações da ordem de 1000 vezes menor que a razão de balanço estequiométrico. Isto reduz consideravelmente o custo do tratamento, o que o torna o método mais utilizado.

4.2.1. Mecanismo de Inibição de Nucleação

O mecanismo para inibição da nucleação é baseado na adsorção endotérmica dos inibidores de incrustação nos cátions dos núcleos em crescimento, tornando positiva a energia livre de nucleação (ΔG) e dificultando que se atinja o raio crítico para formação dos cristais. Posteriormente, os núcleos são dissociados, liberando o inibidor de incrustação para a solução aquosa, possibilitando-o atuar novamente no processo de nucleação. Por isso as concentrações de inibidor são sub-estequiométricas (Graham et al., 2001).

Os inibidores atuam através de dois mecanismos diferentes, um deles impede a nucleação de cristais e outro impede o crescimento. Os inibidores de massa molecular mais baixa são os mais eficientes na inibição da nucleação pela maior facilidade de adsorção na estrutura dos núcleos. Já os de massa molecular mais alta são os mais eficientes na inibição do crescimento devido à maior área recoberta dos cristais pela adsorção do inibidor, diminuindo-se então o número de sítios de crescimento.

A Figura 4.3 ilustra o fato de que quanto maior a concentração de inibidor, menor o número de sítios de nucleação. Como a quantidade de locais é pequena, os cristais acabam crescendo mais do que quando não foi utilizado inibidor algum. É interessante observar também a forma com que os cristais crescem após a utilização do inibidor. Eles perdem o seu formato cúbico e por isso perdem em muito a sua aderência ao metal, devido à menor área de contato com a superfície.

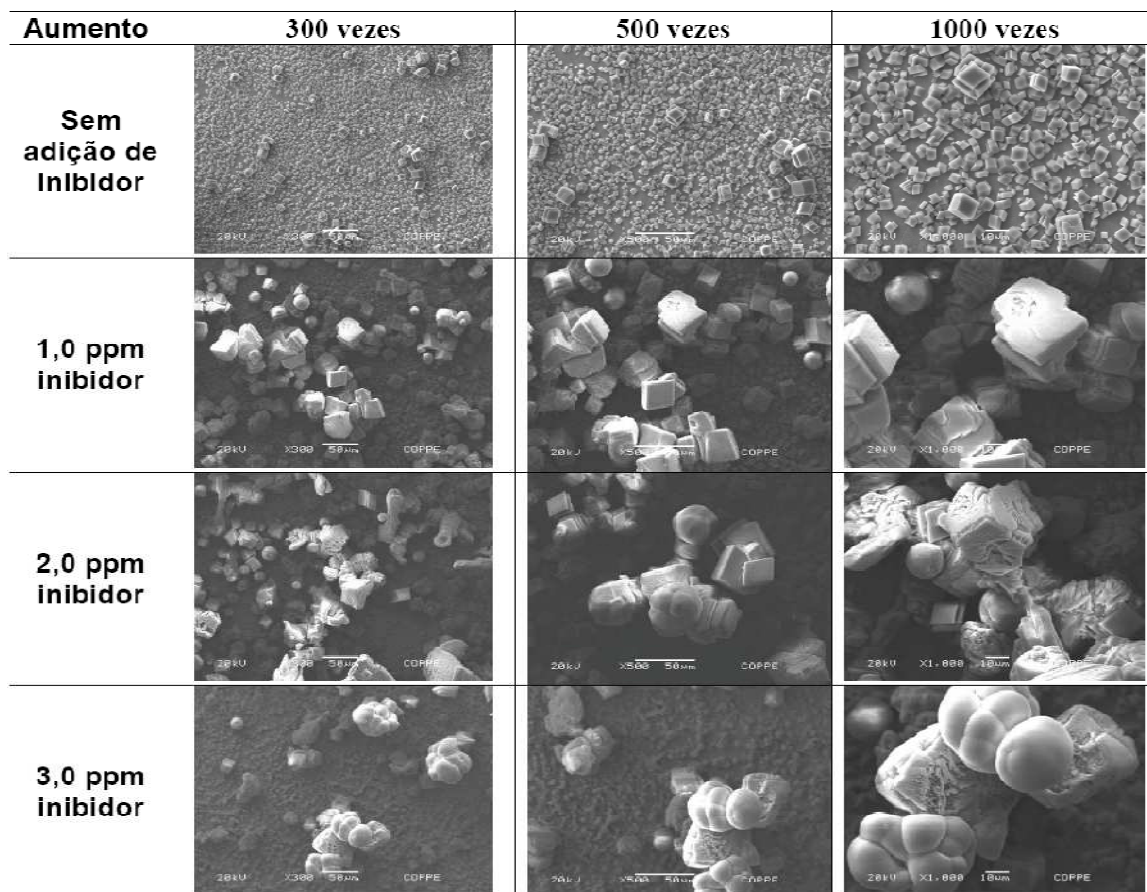


Figura 4.3 – Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do aço (FONTE: CARDOSO, 2007).

4.2.2. Tipos de Inibidor

As principais classes de inibidores incluem:

- ❖ Polifosfatos Inorgânicos
- ❖ Fosfatos de Ésteres Orgânicos
- ❖ Fosfonatos Orgânicos
- ❖ Polímeros Orgânicos

A Tabela 4.1 abaixo ilustrará as características gerais de performance destes inibidores.

Tabela 4.1 – Inibidores de incrustação e suas características gerais

Tipo	Estabilidade Hidrolítica	Estabilidade Térmica	Detecção
Polifosfonatos Inorgânicos	Baixa	Baixa	Boa
Ésteres de Fosfatos Orgânicos	Boa	Média	Boa
Fosfonatos Orgânicos	Excelente	Boa	Muito Boa
Polímeros Orgânicos	Excelente	Excelente	Difícil

Inibidores de base orgânica são convenientemente empacotados como um concentrado líquido e são mais estáveis quimicamente. Os ésteres de fosfatos podem ter uma relação custo-benefício muito boa, porém não são recomendados para temperaturas acima dos 175°F onde podem hidrolisar em algumas horas. Já os fosfonatos são bons até uma temperatura de 300°F. Os polímeros podem ser usados até a 400°F. Um fator importante para aplicações em alta temperatura é por quanto tempo o inibidor deverá funcionar. Mais baratos, os inibidores menos estáveis devem

ser aceitos para curtas durações, mas não para tratamentos de squeeze onde a atividade química deve sobreviver na formação por meses.

Os fosfonatos inorgânicos são sólidos não cristalinos. Eles estão disponíveis como polifosfonatos simples ou de solubilidade controlada. Uma das desvantagens deste tipo de inibidor está no fato deste ser sólido, dificultando seu manuseio, e são suscetíveis a degradação. Eles podem se decompor por hidrólise ou reversão rapidamente, particularmente em pH baixo ou alta temperatura.

Outra consideração importante é se um simples e acurado método está disponível para determinar a concentração de inibidor de incrustação na água de formação. Nos tratamentos de superfície, nós devemos ser hábeis para verificar a quantidade de inibidor que é adicionada. Determinar a concentração é fundamental para tratamentos de squeeze porque este é o único meio de determinar se temos produto suficiente sendo injetado na formação de interesse ou na água produzida.

As concentrações de fosfonatos e fosfatos de éster podem ser determinadas facilmente por método colorimétrico. Não há métodos aceitáveis analiticamente para verificação de concentração dos inibidores com base polimérica.

4.2.3. Seleção de Inibidores

Alguns fatores devem ser considerados para seleção dos inibidores como:

- ❖ **Tipo de incrustação.** Sabendo a composição da incrustação, é possível escolher o melhor inibidor químico.
- ❖ **Severidade da incrustação.** Alguns produtos são efetivos a altas taxas de incrustação.
- ❖ **Custo.** Considerando os preços dos inibidores e analisando os outros fatores para a escolha do inibidor ideal pode ser uma boa ideia. Algumas vezes o produto mais barato possui a melhor relação custo-benefício, outras vezes não.
- ❖ **Temperatura.** A estabilidade térmica de alguns tipos diferentes de inibidores foi discutida na seção anterior. Altas temperaturas e maior vida útil (por exemplo, squeeze) limitam a escolha do produto.
- ❖ **Clima.** O ponto de fluidez deve ser considerado para uma operação em clima frio.

❖ **Técnica de Aplicação.** Esta é a mais importante se o inibidor sofre o squeeze para a formação. Isto significa que um método de detecção acurado está disponível. Como mencionado, há um método padrão para fosfatos de éster e fosfonatos, mas os métodos analíticos para os inibidores poliméricos são incertos.

❖ **Viscosidade.** Este fator é importante quando forem consideradas longas aplicações de umbilicais como em aplicações remotas em campos submarinos.

4.2.4. Aplicação dos Inibidores de Incrustação

Aplicação de inibidor para tratamento de superfície é simples uma vez que se encontra em uma área problemática. Tipicamente, o produto é medido continuamente na parte incrustada.

Projetar um programa de tratamento para prevenção de incrustação em poços é mais difícil. É menos certo onde começa a deposição, onde o inibidor deve ser colocado para ser mais efetivo, e aplicar o produto na concentração desejada de forma contínua é ainda mais difícil.

Tabela 4.2 – Métodos de aplicação de inibidores

Tratamento	Grau de Dificuldade	Comentários
Tratamento em Bateladas	Simple	Controle ruim
Injeção Contínua	Mais Complexo	Controle bom
Squeeze	Complexo	Proteção começa por dentro da formação

Em poços de produção, a deposição da incrustação pode começar na própria formação, no canhoneado, na bomba ou outro equipamento de sub-superfície, na coluna de produção, ou em tubos na superfície. O melhor tratamento é o de maior custo-benefício que vai levar a concentração correta de inibidor até a salmoura antes

da deposição se iniciar. Há 3 tipos de tratamento de poço: em bateladas (*batch*), injeção contínua e tratamento de squeeze. A Tabela 4.2 mostra informações gerais acerca destes métodos.

❖ **Tratamento em bateladas.** Tratar o poço produtor periodicamente com injeção de inibidor pelo anular é o método de aplicação mais simples. Este método possui dois grandes problemas:

1) Provê baixo controle após a concentração de inibidor misturar-se a salmoura produzida. A concentração química é geralmente alta inicialmente e então cai rapidamente. Isto significa um tratamento com produto sobressalente no início seguido de um tratamento precário.

2) O inibidor atinge apenas parte da coluna de produção. Se a incrustação começa a se formar no fundo da coluna, nos canhoneados ou na formação, o produto entra tarde demais.

❖ **Injeção Contínua.** Um método melhor, porém mais complexo é bombear inibidor para o fundo do poço continuamente. Dois dos métodos de colocação mais comuns são a utilização da válvula de *gas lift* e o flexitubo, mandril de injeção química. Uma técnica nova a ser testada em alguns campos é a *downhole chemical injection pump* (DHCIP). A Tabela 4.3 compara as características de cada um dos 3 métodos.

A principal vantagem destes métodos é o aumento do controle na injeção do tratamento químico. O inibidor de incrustação pode ser injetado na água produzida tão longe quanto o fundo da coluna e na concentração ótima de forma contínua. Entretanto, estes métodos não previnem a deposição de incrustação nos canhoneados ou na própria formação.

Todas as técnicas têm a desvantagem de precisar de equipamentos extras (custo de capital e de operação) se compararmos com o tratamento por bateladas. A complexidade aumentada significa que tais sistemas requerem atenção (manutenção) para operar apropriadamente. Problemas comuns incluem falhas na bomba e plug de componentes críticos. A válvula de *gas lift* e o flexitubo são usados frequentemente.

Tabela 4.3 – Tratamentos por injeção contínua

Característica	Válvula de Gas Lift	Flexitubo	DHCIP
Perda de Produção	Sim	Sim	Sim
Proteção de toda a tubulação	Não	Sim	Sim
Custo	Baixo	Alto	Alto
Risco de falha mecânica quando instalado	Baixo	Alto	Médio
Problemas especiais	Risco de mistura pobre, deve ser monitorado	Formação de plugues, manutenção regular	Tecnologia não comprovada, formação de plugues

❖ **Squeeze de inibidor.** Tratamento de squeeze de inibidor é outra maneira comum de aplicar inibidor no poço produtor. A maior vantagem desta técnica consiste no fato que o inibidor é colocado dentro do reservatório, provendo proteção a começar de dentro da formação. Geralmente o poço é tratado primeiro para remover a incrustação já existente (acidificação). Segundo Shuler e Jenkins (1989), após o tratamento temos o pré-flush químico onde desemulsificante é injetado. Este é seguido pela solução de inibidor e depois por um *overflush* (geralmente água de formação) para empurrar o inibidor a alguns pés dentro da formação. O poço é fechado por algumas horas para permitir que o inibidor seja retido pela formação por adsorção nas superfícies das rochas ou por precipitação na formação. Finalmente, a produção é reiniciada.

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

Infelizmente, a concentração química residual não pode ser controlada facilmente. Inicialmente, pouco produto é visto como retorno de *overflush*. Depois temos uma alta concentração de inibidor representando que o material não adsorveu ou precipitou. Finalmente, há uma longa e gradual depleção do produto químico. Quando a concentração de inibidor cai abaixo da concentração mínima de efetividade para aquela água de produção, o tratamento de *squeeze* deve ser repetido para manter produção. O número de barris de água produzida tratada ou a duração do tratamento é chamado de vida de *squeeze*.

Destes procedimentos, os mais utilizados são os de injeção contínua. Isto se deve ao fato de não precisar parar a produção como no caso do *squeeze*, o que encarece bastante o procedimento. Protege melhor o poço do que no caso da batelada.

4.2.5. Design do Tratamento de *Squeeze* de Inibidor

Para escolher um produto efetivo, um número de fatores deve ser considerado quando projetar um tratamento por *squeeze* inibidor de incrustação.

❖ **Taxa de produção.** Quanto maior a taxa de produção de água, maior o trabalho de *squeeze* é requerido para tratar este maior volume de salmoura. Como uma primeira aproximação, cada tambor de inibidor deve tratar de 10.000 a 100.000 bbl de água produzida. Um fator relatado é a velocidade do fluido na zona tratada. Dados da literatura sugerem que a colocação e a dessorção do inibidor pode ser controlada cineticamente e então sensível a vazão.

❖ **Quantidade de inibidor.** Quanto mais produto utilizado, maior é a vida de *squeeze*. Entretanto, não é porque dobramos a quantidade de inibidor que dobraremos também a vida de *squeeze*. Esse valor tem fator menor que dois.

❖ **Volume de *overflush*.** Este volume precisa ser grande o bastante para dirigir o inibidor por vários pés dentro do reservatório. Desta forma, o inibidor tem mais chances de adsorver ou precipitar, e decresce a alta concentração que retorna inicialmente.

❖ **Concentração Mínima de Inibidor (MIC).** Concentração mínima de inibidor (MIC). A vida de *squeeze* pode ser melhorada consideravelmente se a concentração de inibidor cair de forma segura para valores menores. Esta opção pode estar disponível em poços de produção onde a tendência a incrustação é baixa. A Figura 4.4 mostra o acompanhamento do inibidor após o tratamento por *squeeze* de inibidor. Neste caso, a MIC é de 10 mg/l.

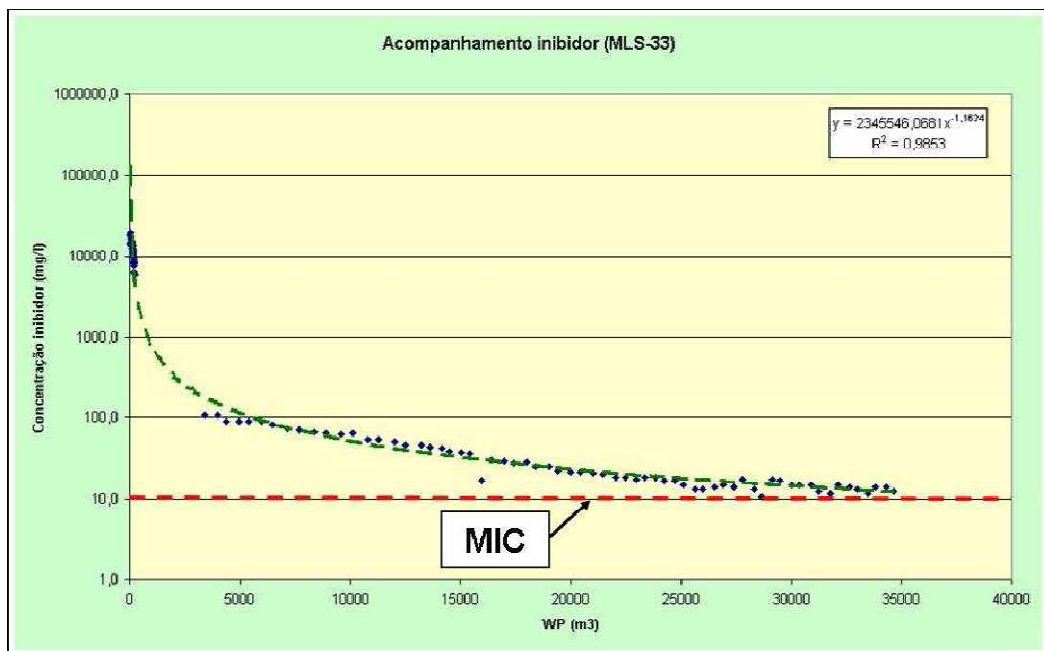


Figura 4.4 – Acompanhamento de inibidor após tratamento por *squeeze* de inibidor (Fonte: GOMES, 2009)

❖ **Tratamentos Repetidos.** A vida de *squeeze* tende a melhorar com subsequente tratamento porque eles levam a vantagem do produto químico deixado para trás na formação por *squeezes* anteriores.

❖ **Características de Retenção.** A forma como o inibidor é retido e misturado à água de produção pode afetar a vida de *squeeze*. A vida é mais longa para tratamentos que contam com a precipitação do que aqueles que confiam estritamente na adsorção. Nestas precipitações de *squeeze*, cálcio é introduzido seja pelo *slug* de inibidor, seja pelo *pre-flush* ou *overflow*. Um perigo deste método de *squeeze* com precipitação é que o sal de cálcio/inibidor pode ser formado muito rápido e causar danos a formação.

4.2.6. Outros métodos Preventivos

Foram comentados anteriormente os métodos de injeção contínua de inibidores de incrustações, através do sistema de gas lift ou de uma linha capilar exclusiva, além do squeeze de inibidor. Além destes temos:

❖ **Dessulfatação da água do mar.** Este método vem crescendo em interesse a cada dia. A utilização da nanofiltração, por exemplo, já vem sendo utilizada, porém é preciso ter cuidado com a tela de filtração, pois esta pode incrustar. Também é válido notar que este sistema funciona como um mecanismo de filtração seletiva, pois apenas os sulfatos são filtrados. Há uma seleção feita pelo filtro e outra por repulsão aniônica, e precisam ser bem feitas, pois caso sejam filtrados outros íons, a solubilidade dos íons diminui e conseqüentemente aumenta-se o índice de saturação do sistema.

❖ **Areia do gravel packing impregnada com inibidores.** Este método claramente funciona para evitar a incrustação nos filtros do equipamento. Porém, não é eficiente no longo prazo, pois o inibidor acaba se perdendo com o tempo. A Figura 4.5 apresenta uma foto de um Gravel Packing com incrustação.



Figura 4.5 – Gravel Packing com suas telas completamente incrustadas.

❖ **Reinjeção de água produzida e injeção de água do aquífero.** A técnica funciona, pois evita a mistura de águas incompatíveis, e assim a incrustação por sulfatos.

5. Estudo de Caso 1: Campo “B” – Saudi Aramco

O paper SPE 81569, Scale Mitigation Enhances Safety and Production, mostra soluções para os problemas de segurança operacionais causados por incrustações de carbonato de cálcio em campos carbonáticos offshore operados pela Saudi Aramco. Este tipo de incrustação pode ser formado em qualquer superfície onde há uma queda de pressão suficiente para que os fluidos produzidos depositem os sólidos. Esta deposição ocorre em equipamentos da cabeça de poço como válvulas, colunas de produção e canhoneados.

O campo “B” está localizado tanto no *onshore* e *offshore* ao longo da costa ocidental do Golfo Árabe. Possui uma forma alongada do norte ao sul, estrutura anticlinal e mede 40 km de comprimento e 19 km de largura, e foi descoberto em junho de 1964, com a produção iniciada em 1967.

Este campo possui 11 reservatórios produtores de óleo, cujas profundidades variam de 2133 a 3048 metros. O óleo produzido é o *Arab Extra Light crude* com 7,5% de H₂S e 4,5% de CO₂. Os dois principais reservatórios carbonáticos são os HN e HD, que possuem baixa permeabilidade, entre 1 a 50 mD. Uma Análise granulométrica da lama de perfuração usando XRD (*X-Ray Diffraction*) da parte central de HN indica que a zona de interesse contém 97-100% em peso de calcita e 0-3% de anquerita.

A fim de manter a pressão, a injeção de água periférica começou em 1973 usando 14 poços injetores no reservatório HN e 28 no HD. A injeção de água foi extraída de um aquífero raso, com reinjeção de água produzida por um sistema de separação e segregação. O *breakthrough* ocorreu no reservatório HN em meados de 1975 e no fim de 1978 no HD. As facilidades que lidam com água foram instaladas em 1983. O corte de água foi crescendo gradualmente e, atualmente o *water-cut* é de 32% em volume.

A primeira ocorrência de incrustação foi em 1987. Desde então, a incrustação tornou-se um problema cada vez mais difícil de ser resolvido. O crescimento dos depósitos tem resultado em problemas operacionais e perda de produção.

5.1. Análise química das águas conatas da formação

O Total de Sólidos Dissolvidos (TSD) para a salmoura do reservatório HN varia de 27.000 a 230.000 mg/l. A concentração de íon cálcio está na faixa de 1.904 a 18.876 mg/l. O TSD para a água conata do reservatório HD é maior que para o reservatório HN e varia na faixa de 33.400 a 292.000 mg/l. A concentração de íon cálcio está na faixa de 2.392 a 39.280 mg/l.

É importante notar que o TSD de água produzida decresceu monotonicamente ao longo dos últimos anos. Isto se deve ao baixo TSD da água de injeção (de 17.000 a 25.000 mg/l). A água do aquífero dilui a água da formação e reduz a incrustação de carbonato de cálcio.

5.2. Formação de Incrustação

A água conata das formações produtivas do Campo “B” tem forte tendência para formar incrustação de carbonato de cálcio com Índice de Saturação (Is) entre 0,1 e 0,4. Durante a produção, a formação experimenta uma redução gradual na pressão conforme os fluidos são produzidos. Isto acarreta na mudança de fase do dióxido de carbono (CO_2) que é liberado da fase aquosa, o que induz a precipitação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

A incrustação de $CaCO_3$ pode ser observada nos 1000 pés do topo da coluna de produção. Os poços produtores de água do campo “B” com valores de Is positivos foram encontrados formando incrustações de carbonato de cálcio. As tabelas 5.1 e 5.2 dão a composição mineralógica das amostras de incrustação coletadas de vários poços neste campo. A incrustação de carbonato de cálcio está presente em todas as amostras em várias concentrações. As amostras continham também incrustação de sulfato: cálcio e estrôncio. Isso pode ter sido causado pela mistura de água de injeção (*breakthrough*) com a água da formação.

Os esforços iniciais para minimizar a formação de incrustação de carbonato de cálcio em poços produtores de água incluem restringir a produção do poço para a pressão na cabeça de poço seja maior que 350 psi. Nestas condições, o CO_2

continuará dissolvido em solução e, portanto, não haverá formação de incrustação na coluna de produção. No entanto, essa limitação da produção não prevenirá a formação de incrustação à jusante (*downstream*) do poço, onde a pressão será menor que 350 psi. Há uma necessidade de tratamentos de mitigação de incrustação para prevenir a formação de incrustação em todo o sistema.

Tabela 5.1 – Análise de Amostras típicas de Incrustação usando XRD.

Poços	CaCO ₃	CaSO ₄	SrSO ₄	FeS ₂	NaCl
B-60	92	1	1	4	2
B-73	93	-	-	3	4
B-3	100	-	-	-	-
B-7	30	6	-	60	4
B-9	65	3	32	-	-

Tabela 5.2 – Solubilidade ao Ácido em Amostras de Incrustação selecionadas.

Poço		B-72					B-121					B-148				
Composição da Incrustação		CaCO ₃	Sulfetos de Ferro	FeCO ₃	CaSO ₄	SrSO ₄	CaCO ₃	Sulfetos de Ferro	FeCO ₃	CaSO ₄	SrSO ₄	CaCO ₃	Sulfetos de Ferro	FeCO ₃	CaSO ₄	SrSO ₄
Composição Amostra		96	2	-	-	2	2	-	-	13	85	15	63	22	-	-
Solubilidade do Ácido	Peso antes do Teste	5,27					5,04					5,21				
	Peso após Teste	0,184					4,805					3,204				
	Solubilidade (%)	96,5					4,7					38,5				

5.3. Composição de Incrustação

As amostras de incrustação coletadas em vários poços indicam que a incrustação não é homogênea e contém várias espécies químicas. Incrustação por carbonato de cálcio estava presente em todas as amostras mostradas na Tabela 5.1.

Entretanto, a incrustação de sulfato também estava presente em diversos poços. A formação de incrustação por sulfato neste campo deve-se, principalmente, a mistura da água de injeção com a água da formação. Este tipo de incrustação é encontrado em poços onde o *breakthrough* de água de injeção ocorreu.

Além disso, as amostras de incrustação contêm várias espécies de sulfeto de ferro. Como mencionado anteriormente, o óleo neste campo contém sulfeto de hidrogênio. Uma vez que o poço começa a produzir água, o sulfeto de hidrogênio partirá na fase aquosa, reagindo com os tubos do poço e formando várias espécies de sulfeto de ferro. A presença de incrustação de sulfato e sulfeto de ferro complicará o processo de remoção de incrustação. Sulfatos de cálcio e estrôncio não são solúveis em HCl. Eles podem ser removidos mecanicamente ou usando agentes quelantes. Além disso, nem toda espécie de sulfetos é solúvel em ácidos inorgânicos e será necessário sequestrantes de sulfeto de hidrogênio caso haja a necessidade de usar um ácido inorgânico. Isso prevenirá a reprecipitação de sulfeto de ferro e do enxofre.

5.4. Consequências do Crescimento de Incrustação

A Saudi Aramco usa equipamentos de segurança incluindo *Subsurface Safety Valves* (SSSVs) e *Surface Safety Valves* (SSVs) atuadas por linha de controle como proteção para poços com altas pressões. Essas *Safety Valves* são inspecionadas a cada semestre em poços que produzem água não tratada com inibidores químicos de incrustação para garantir uma operação apropriada. As válvulas mestras da cabeça de poço são usadas para executar adequadamente o fechamento dos poços e *crown valves* são usadas para acessar a linha de produção para operações com arame. As válvulas de *choke* também são usadas para o controle de vazão e são vulneráveis a incrustação conforme a queda de pressão ocorre na válvula.

O acúmulo de incrustação é encontrado normalmente nos 1000 pés mais ao topo; próximos ao *nipple* do SSSV que causa inúmeros problemas operacionais como o aprisionamento das SSSVs; na cabeça do poço e *choke*; na SSV e válvulas mestres; e nos *flowlines* de superfície causando redução no diâmetro e, portanto, reduzindo a vazão. As SSSVs presas que não podem ser recuperadas por arame devem ser resgatadas por acidificação (operações de desincrustação) ou *workover's* caros. Três

operações de desincrustação foram necessárias para limpar a cabeça de poço. Os destroços do poço, incluindo as incrustações, bloquearam algumas linhas de controle de poço como a B-43 que precisava de uma intervenção para ser limpa. Além disso, uma obstrução da coluna possivelmente devido ao acúmulo de incrustação ao longo do *inline tubing* da SSSV no B-31 resultou em uma prisão de arame na pescaria. Os acúmulos de incrustação dentro dos *flowlines* e válvulas estão impedindo várias cabeças de poço e diversas válvulas que operem adequadamente. Vários poços tiveram válvulas de poço substituídas devido à incrustação nas válvulas mestres e *crown valves*. Os *chokes* afetados pela incrustação são usados como indicadores da tendência de incrustação no poço.

5.5. Desincrustação usando métodos mecânicos e tratamento ácido – aplicações em campo

Operações de desincrustação (*descaling*) são normalmente executadas por flutuadores ou por embarcações dedicadas para a prestação de serviços. O ácido (2000 galões de 15% em peso de HCl) é armazenado na plataforma. Os aditivos de ácido incluíram: inibidor de corrosão, sequestrante de H_2S , e surfactante. Note que o surfactante e o sequestrante de H_2S são misturados logo antes da bomba a fim de prevenir quaisquer degradações químicas. Vale lembrar que uma solução de soda cáustica de 1 a 2 % em peso foi usada para neutralizar o ácido residual que poderia estar presente nos fluidos produzidos.

A tabela 5.2 apresenta a solubilidade ao ácido e alguns exemplos de incrustação. Note que todas as incrustações por carbonato são solúveis ao ácido clorídrico. Do ponto de vista mecânico, foi usado para remover a incrustação insolúvel ao ácido (sulato e sulfeto de ferro com razão molar de enxofre e ferro de aproximadamente 2) um flexitubo equipado com o bocal rotativo. *Slugs* de fluidos gelificados foram circulados no poço para carrear os sólidos gerados na área ao redor do poço.

Após a execução de operações de desincrustação, a inspeção das válvulas da cabeça de poço e dos equipamentos relacionados indicou que este método é o mais efetivo para a remoção de incrustação e com custos eficientes para operações de campo.

5.6. Estratégias de Prevenção

Dois métodos de mitigação de incrustação foram testados em laboratório e implementados no campo. Estes métodos são o de inibidor encapsulado e os tratamentos por *squeeze* de inibidor. O último método fornece uma prevenção limitada. Com a implementação de poços horizontais de longo alcance, a completação dupla e de capacidades de espaço limitado para o método de encapsulamento, um método de *squeeze* foi desenvolvido e, então, refinado para a aplicação em campo.

5.6.1. Tratamento com Inibidor Encapsulado

Tratamento com inibidor de incrustação encapsulado foi implementado em poços com *rathole* suficiente (maior que 9 metros, 30 ft de comprimento). O *slurry* (cápsulas no fluido carreador cercada por uma membrana) é bombeado para dentro do poço onde as cápsulas são assentadas no *rathole*. O peso específico das cápsulas é aproximadamente 1,5 g/cm³, que é maior que o da formação. Quando o poço é colocado em produção, ocorre a difusão do inibidor pela membrana para o fluxo de produção e prevenindo a formação de incrustação. A Figura 5.1 mostra um diagrama esquemático de um típico tratamento por cápsulas.

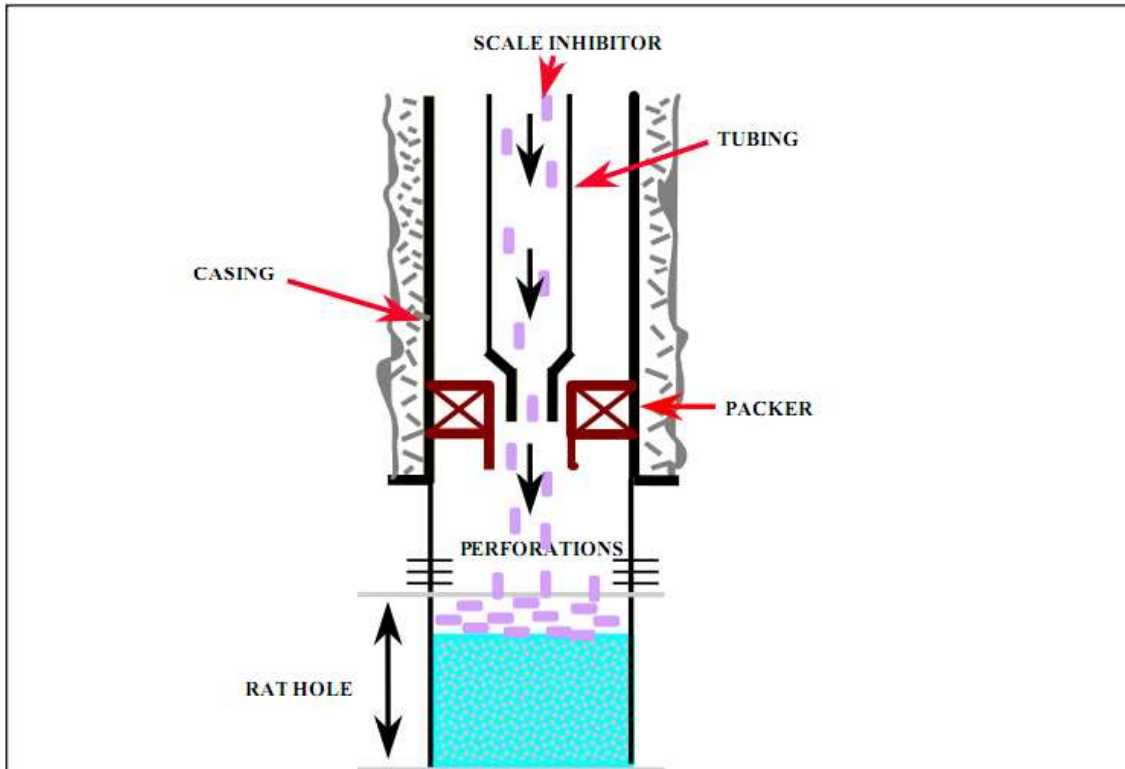


Figura 5.1 – Diagrama Esquemático do Tratamento com Inibidor Encapsulado
(Fonte: Lewis *et al.*, 2003)

Baseado na experiência de campo, o tratamento com cápsula teve algumas vantagens incluindo o fato de o inibidor não ser bombeado diretamente na formação (LEWIS, *et al.* 2003). Isto é uma preocupação muito importante especialmente em formações de baixa espessura, nas quais bombear um grande volume de água pode causar influxo de água e formação de emulsão. Este método é simples e econômico para o uso em campo e não há necessidade de longos períodos de *shut-in*, que podem afetar na produção do poço. O método não inclui precipitação de inibidor na formação. Portanto, o potencial de dano à formação é mínimo. Por outro lado, o método com inibidor encapsulado possui algumas limitações. A vida efetiva do tratamento é curta. Os poços horizontais não podem ser tratados com inibidores encapsulados, devido às suas longas seções abertas. Poços verticais completados sem os *ratholes* não podem ser tratados também. Finalmente, o material da membrana vai acumular no *rathole* e pode limitar o número de tratamentos que podem ser feitos num dado poço.

Vinte e cinco poços foram tratados com inibidores encapsulados entre 1995 e 1999. Destes poços, dois mostraram evidências de incrustação. Estes poços foram desincrustados e estão previstos para receber o tratamento por método de *squeeze*.

5.6.2. Tratamento com Squeeze de Inibidor

Após o desenvolvimento de método com cápsulas, um tratamento de *squeeze* convencional foi desenvolvido. Este método inclui bombear um inibidor químico que não cause dano diretamente na formação. Em comparação com o método de tratamento com cápsulas, o tratamento com *squeeze* possui uma vida mais longa. Isto poderia reduzir significativamente a frequência de desincrustação e tratamentos com *squeeze*. Além disso, todos os poços horizontais e verticais, incluindo poços sem *ratholes* podem ser tratados por este método. Isto pode atender a todo o campo eliminando a necessidade de usar o uso de cápsulas de vida curta.

No entanto, o método convencional de *squeeze* requer grandes volumes de químicos, flexitubo para a injeção e grande quantidade de recursos das plataformas para a execução. O custo total de um tratamento foi estimado em 18 vezes maior que o outro tratamento. Com este custo, o método de *squeeze* foi considerado de custo proibitivo.

Várias modificações foram introduzidas a fim de reduzir os custos deste método. Isto incluiu eliminar o uso de flexitubo, o uso de um flutuador ao invés de uma embarcação, minimizando o volume do *preflush* aquoso e fases de inibidor e substituir o *overflow* aquoso por diesel. Este último ajuda na sustentação do poço após o tratamento do *squeeze*. A Figura 5.2 é um diagrama que mostra os estágios deste tratamento. Quarenta e um poços foram tratados com o método de *squeeze* de inibidor desde 1999.

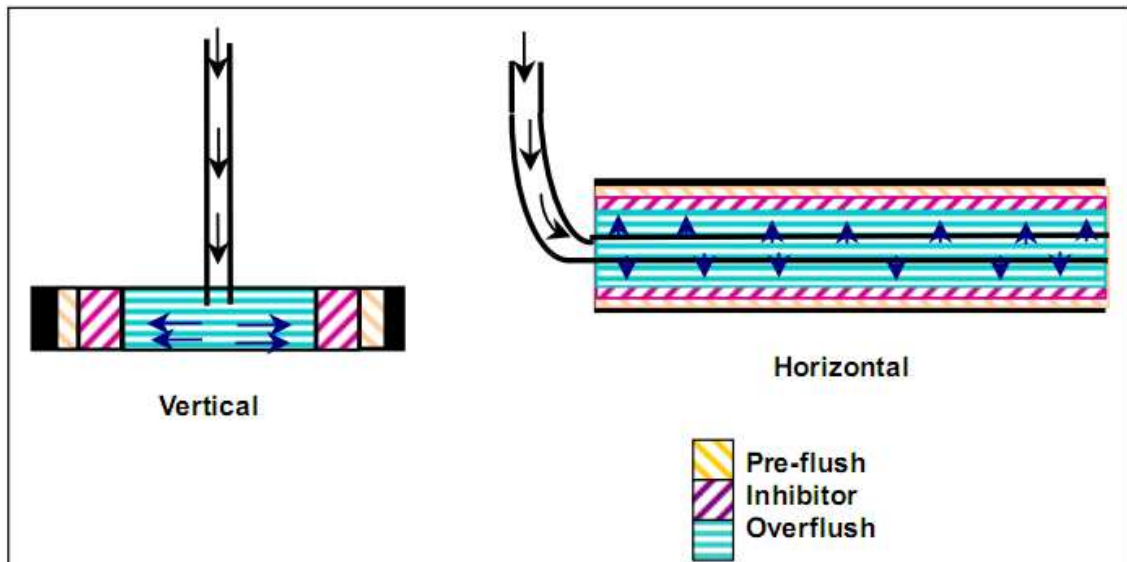


Figura 5.2 – Diagrama Esquemático do Tratamento com Squeeze de Inibidor
(Fonte: Lewis *et al.*, 2003)

A única limitação deste processo é que os químicos são injetados diretamente na formação e isto pode causar dano à formação. Entretanto, um projeto de tratamento adequado incluindo o uso de pré e pós-flushes reduz o potencial de dano que pode ocorrer aos tratamentos de incrustação por *squeeze*.

6. Conclusão

O problema da incrustação inorgânica causada pelos depósitos de carbonatos ainda é pouco estudado no Brasil, já que não há ocorrência relevante de problemas operacionais devido ao acúmulo de sais carbonáticos. No entanto, este tema entrará em evidência com a exploração do petróleo da camada pré-sal, cujas rochas reservatórios são formações carbonáticas.

Com este trabalho podemos concluir que:

- ❖ A precipitação de carbonatos ocorre, principalmente, devido à queda de pressão, havendo a dissolução de gás carbônico e aumento no pH da salmoura. Por isso, esta incrustação pode ocorrer na formação, no canhoneado, nas telas de contenção de areia (*gravel pack*), na coluna de produção, nos equipamentos de sub-superfície (válvulas, bombas), de superfície (vasos separadores, tanques, bombas, etc.) e sistemas de reinjeção de água.

- ❖ A cristalização e formação de uma incrustação requerem a ocorrência de três fatores simultâneos: supersaturação, nucleação e tempo de contato.

- ❖ A modelagem termodinâmica assim como as técnicas de análise das águas e a contínua medição das pressões e temperaturas em pontos distintos do sistema de produção são ferramentas indispensáveis para o controle e a prevenção das incrustações.

- ❖ Os métodos preventivos de incrustação possuem custos bem menores que os métodos de remoção, que podem custar até 2 milhões de dólares sem contar o prejuízo com a parada de produção.

- ❖ Os inibidores de nucleação de incrustação são mais eficientes em custo-benefício quando comparados com os inibidores com agentes quelantes, pois os primeiros podem ser usados em concentrações sub-estequiométricas.

- ❖ No estudo de caso analisado, o tratamento com *squeeze*, com vida de inibição efetiva entre 5 e 10 anos, obteve uma maior efetividade que o tratamento com inibidor encapsulado, com vida de inibição efetiva entre 1 e 4 anos. No entanto,

algumas mudanças foram feitas para diminuir o custo do tratamento de *squeeze*, cujo custo era proibitivo.

7. Referências Bibliográficas

CARDOSO, F M R. “Estudos da adesão de CaCO₃ sobre as superfícies metálicas utilizando a microbalança de cristal de quartzo: cinética da formação e inibição da adesão.” *xvi*, 2008: 87.

DAHER, José Sérgio. “Avaliação de Incrustação de Sais Inorgânicos em Reservatórios Inconsolidados Através da Simulação Numérica.” tese de doutorado, UENF, Macaé, 2003.

DEEPSTAR PROJECT REPORT. “Flow Assurance Design Deadline.” 2001.

FERNÁNDEZ, Eloi Fenández y, Oswaldo A PEDROSA Jr., e Antônio Correia de PINHO. *Dicionário do petróleo de língua portuguesa: exploração e produção de petróleo e gás: uma colaboração Brasil, Portugal e Angola*. Rio de Janeiro: Lexikon, 2009.

GOMES, Roberto Motta, e Roni Fábio Dalla COSTA. *Garantia de Escoamento: Incrustações Inorgânicas*. Apostila, Salvador: Universidade Petrobras, 2009.

GRAHAM, G M, e M M JORDAM. “In Oilfield Scale: Formation, Inhibition and the Design of Improved Squeeze Treatments - Experimental Procedure Manual.” Versão 2.0 (Setembro 1995).

GRAHAM, G M, K S SORBIE, e I LITTLEHALES. “Water Management Offshore Conference.” *The Detection and Assay of Oilfield Scale Inhibitors in Laboratory and Field Brines*. Dyce, Aberdeen, Escócia, Reino Unido, Outubro de 1993.

HUNTER, Margaret Ann. “Alkalinity and phosphonate studies for scale prediction and prevention.” , Rice University, Houston, 1993.

LEWIS, D R, K A ZAINALABEDIN, N S Al-Habib, T M Al-Beajji, A M Al-Qahtani, e H A Nasr-EI-Din. “Scale Mitigation Enhances Safety and Production.” *SPE 81569*, 2003: 8.

NANCOLLAS, G H, e M M REDDY. “The Crystallisation of Calcium Carbonate. II. Calcite Growth Mechanism.” *J. of Colloid and Interface Science* 37, 1971: 824.

ODDO, J E, e M B TOMSON. "Why Scale Forms and How to Predict It." *SPEPF* 47, Fevereiro de 1994.

OLIVEIRA, M C K. "Barium Sulphate Precipitation Study for Reinjection of Produced Water in Petroleum Wells." tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

RAMSEY, Mark. "Schlumberger Oilfield Glossary." *Schlumberger*. <http://www.glossary.oilfield.slb.com/> (acesso em 02 de fevereiro de 2010).

RAMSTAD, K, T TYDAL, K M ASKVIK, e P FOTLAND. "Predicting Carbonate Scale in Oil Producers From High-Temperature Reservoirs." *SPE Journal*, Dezembro de 2005.

SHULER, P J, e W H JENKINS. "SPE Offshore Europe 89." *Prevention of Downhole Scale Deposition in the Ninian Field*. 1989.