

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

ADRIANO MAX DE CAMURÇA LIMA

**AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EM OPERAÇÕES DE
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

São Cristóvão (SE)

2020

ADRIANO MAX DE CAMURÇA LIMA

**AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EM OPERAÇÕES DE
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr. Roberto Rodrigues De Souza

São Cristóvão (SE)

2020

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

L586a Lima, Adriano Max de Camurça
Avaliação de inibidores de incrustação em operações de
produção de petróleo / Adriano Max de Camurça Lima ; orientador
Roberto Rodrigues de Souza. - São Cristóvão, 2020.
88 f. :il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2020.

1. Engenharia química. 2. Sedimentos de depósitos. 3.
Carbonato de cálcio. 4. Inibidores químicos. I. Souza, Roberto
Rodrigues de, orient. II. Título.

CDU 66.07

ADRIANO MAX DE CAMURÇA LIMA

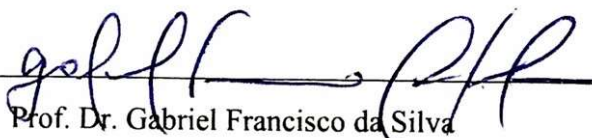
**AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO EM OPERAÇÕES DE
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe em 20 de fevereiro de 2020.

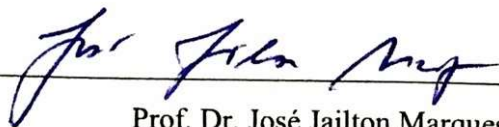
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. ~~Roberto~~ Rodrigues de Souza – Orientador
Universidade Federal de Sergipe - UFS



Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva
Universidade Federal de Sergipe - UFS



Prof. Dr. José Jailton Marques
Universidade Federal de Sergipe - UFS

Dedico esta conquista aos meus pais amados, Adailton e Antonia, por acreditarem nos meus sonhos e projetos, e pelo amor incondicional.

Agradecimento

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as sortes e bênçãos que já foram derramadas sobre minha vida e por me ensinar a tomar posse de todas as vitórias que já me foram dadas. Obrigado Senhor, por estar comigo em todos os momentos da minha vida. Sem o Senhor eu nada poderei fazer.

Ao meu pai, Adailton Santos Lima, por ser meu amigo, por me ensinar a batalhar e conquistar os meus sonhos e projetos, por me ensinar os princípios e valores da vida. À minha mãe, Antonia Maria Camurça Lima, por ser minha amiga, por acreditar incondicionalmente em meus sonhos, por torcer e vibrar por cada conquista.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza, por toda esforço empregado, pela paciência, pela dedicação, pela amizade e por ter acreditado na concretização deste trabalho desde o início. Obrigado professor pelos ensinamentos.

Aos colegas e amigos do mestrado que se fizeram presentes nesta trajetória, especialmente Sheila Oliveira, Yasmin Oliveira, Luan Flores, Felipe Abreu e Diego Fonseca, pelo incentivo e companheirismo.

Aos colegas e amigos Cochiran Pereira, Eloisa Borges e João Harlley, pela paciência, pela atenção, pelo conhecimento passado e por colaborarem de forma significativa com as realizações das análises.

A Universidade Federal de Sergipe por ter me concedido a oportunidade de desenvolver a pesquisa e colaborar para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental – LABAM da Universidade Federal de Sergipe pelo uso da infraestrutura.

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a infraestrutura analítica.

Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS) pelo uso da infraestrutura para as análises de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT-UFS), localizado no Núcleo de Petróleo e Gás – NUPEG da Universidade Federal de Sergipe.

Ao Laboratório de Tecnologias Alternativas – LTA, localizado na Universidade Federal de Sergipe pelo uso da infraestrutura.

A Universidade Tiradentes e ao Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação (LPCI) pelo uso da infraestrutura para as análises, em especial ao Prof. Dr. Elton Franceschi pela cordialidade, atenção, paciência e colaboração.

A empresa IOSIS PRODUTOS QUÍMICOS pelo fornecimento dos inibidores, em especial a Alessandra Bueno pela atenção, cordialidade e colaboração.

A empresa PETROLAB INDUSTRIAL e COMERCIAL LTDA, pelo fornecimento dos inibidores, em especial a Rafaela Wanderley e Letícia Machado, pela atenção, cordialidade e colaboração.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar” (Josué 1:9).

Resumo

A variação de temperatura e pressão durante a produção de petróleo configura um cenário propício para o surgimento de depósitos inorgânicos. Ocasionalmente pelas variações nestes parâmetros e pelos minerais dissolvidos na água produzida com o petróleo, a precipitação mineral provoca inúmeros problemas na indústria. A aplicação de inibidores se faz necessária para retardar ou evitar a deposição inorgânica em máquinas e equipamentos envolvidos nos processos produtivos. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de inibição de seis produtos comerciais à base de fosfonato utilizados para prevenir a deposição de CaCO_3 . O ácido dietileno triaminopentametileno fosfônico (DETPMP) e o ácido amino trismetileno fosfônico (ATMP) comumente utilizados, e quatro produtos novos, o petrolab A (PLBA), petrolab B (PLBB), petrolab C (PLBC) e petrolab D (PLBD). Os testes foram realizados variando-se as temperaturas e dosagens de aplicação dos inibidores. As análises para determinar a concentração de cátions de cálcio foram feitas através da Espectrofotometria de Absorção Atômica. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para investigar alterações morfológicas nos cristais provenientes das soluções em que os inibidores apresentaram os melhores resultados. O ATMP apresentou melhor resultado na temperatura de 60°C e os inibidores PLBC e PLBD apresentaram melhores resultados nos testes realizados a 80°C e 100°C respectivamente. Os cristais provenientes dos experimentos apresentaram deformações morfológicas, com cada inibidor atuando de maneira distinta nas superfícies cristalinas. O teste dinâmico de eficiência revelou que comportamento do inibidor selecionado está diretamente ligado às condições e à configuração do cenário de aplicação do produto. Já, o inibidor PLBD apresentou desempenhos distintos no cenário sintético e no cenário real.

Palavras-chave: Incrustação, Carbonato de Cálcio, Eficiência de inibição, Inibidores.

Abstract

A variation in temperature and pressure during oil production sets an adequate scenario for the appearance of inorganic deposits. Caused by changes in these parameters and by minerals dissolved in water with petroleum, a mineral causes numerous problems in industrial sectors. The application of inhibitors is necessary to delay or prevent inorganic deposition in machines and equipment involved in the production processes. In this work, the inhibition efficiency of six commercial products based on phosphonate used to prevent the deposition of CaCO_3 was evaluated. Phosphonic diethylene triaminopentamethylene acid (DETPMP) and the commonly used amino trismethylene phosphonic acid (ATMP), and new chemicals, petrolab A (PLBA), petrolab B (PLBB), petrolab C (PLBC) and petrolab D (PLBD). The tests were performed varied as temperatures and doses of application of the inhibitors. Measures to determine the concentration of calcium cations were made using atomic absorption spectrophotometry. A scanning electron microscopy (SEM) was performed to investigate morphological changes in the crystals, following the solutions in which the inhibitors detected the best results. The results shown in the ATMP showed better results at a temperature of 60°C and the inhibitors PLBC and PLBD showed better results in the tests performed at 80°C and 100°C , respectively. The crystals obtained from experiments described morphological deformations, with each inhibitor acting differently on the crystalline surfaces. The dynamic efficiency test revealed that the behavior of the selected inhibitor is directly activated in the conditions and in the configuration of the product application scenario, the PLBD inhibitor exhibits different performances in the synthetic scenario and in the real scenario.

Keywords: Scale, Calcium Carbonate, Inhibition efficiency, Inhibitors.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da salmoura norma NACE.....	32
Tabela 2: Planejamento Experimental 1.....	33
Tabela 3: Planejamento Experimental 2.....	34
Tabela 4: Disposição geral das amostras.....	34
Tabela 5: Composição química da salmoura do cenário real.....	38
Tabela 6: Cálculo da eficiência de cada inibidor em cada concentração em relação a Ca^{2+} , 60°C.....	41
Tabela 7: Cálculo da eficiência de cada inibidor em cada concentração em relação a Ca^{2+} , 80°C.....	43
Tabela 8: Cálculo da eficiência de cada inibidor em cada concentração em relação a Ca^{2+} , 100°C.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Incrustação em linha de fluxo.....	6
Figura 2: Principais incrustações inorgânicas.....	8
Figura 3: MEV de CaCO_3	10
Figura 4: Processo de cristalização.....	12
Figura 5: Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e temperatura.....	18
Figura 6: Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e pressão.....	19
Figura 7: Relação simultânea entre a pressão e temperatura na solubilidade de CaCO_3	19
Figura 8: Relação entre a concentração de CO_2 e a temperatura.....	20
Figura 9: Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e o pH.....	21
Figura 10: Estrutura química DETPMP.....	25
Figura 11: Estrutura química ATMP.....	26
Figura 12: Eficiência de inibição de seis inibidores de incrustação em diferentes dosagens a 80°C por 24hr.....	28
Figura 13: Monitoramento do Tube block test.....	29
Figura 14: Sistema de filtração. Bomba de vácuo da Solab, modelo SL-61.....	33
Figura 15: Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Shimadzu, modelo AA-700.....	35
Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura, JOEL, modelo JSM-6510 LV.....	37
Figura 17: Tube blocking test (TBT). Scalavel, fabricado pela VINCI Technologies.....	39
Figura 18: Eficiência de inibidores a 60°C.....	42
Figura 19: Eficiência de inibidores a 80°C.....	43
Figura 20: Eficiência de inibidores a 100°C.....	45
Figura 21: Comparativo da eficiência do DETPMP.....	46
Figura 22: Comparativo da eficiência do ATMP.....	48
Figura 23: Comparativo da eficiência do PLBA.....	49
Figura 24: Comparativo da eficiência do PLBB.....	51
Figura 25: Comparativo da eficiência do PLBC.....	52
Figura 26: Comparativo da eficiência do PLBD.....	54
Figura 27: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na ausência de inibidores, (a) cristais obtidos a 60°C, (b) cristais obtidos a 80°C e (c) cristais obtidos a 100°C.....	58
Figura 28: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na presença do inibidor ATMP, (a) MEV de cristais com ampliação de 50 x, (b) MEV de cristais com ampliação de 200 x.....	59
Figura 29: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na presença do inibidor PLBC, (a) MEV de cristais com ampliação de 500 x, (b) MEV de cristais com ampliação de 1000 x.....	60

Figura 30: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na presença do inibidor PLBD, (a) MEV de cristais com ampliação de 1000 x, (b) MEV de cristais com ampliação de 500 x.....	61
Figura 31: Monitoramento do teste dinâmico de eficiência no Tube Block Test.....	63
Figura 32: Teste dinâmico do inibidor PLBD a 100°C e 65 psi.....	64
Figura 33: Teste dinâmico do inibidor PLBD a 120°C e 132 psi.....	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Água produzida.....	4
3.2. Incrustação.....	5
3.2.1. Problemas associados à deposição inorgânica.....	5
3.2.2. Sais e Tipos de incrustação.....	7
3.2.2.1. Carbonato de cálcio.....	8
3.2.3. Mecanismo geral de formação de incrustação.....	10
3.3. Equilíbrio do sistema.....	13
3.3.1. Variáveis do processo de precipitação.....	16
3.3.2. Taxa de supersaturação e índice de saturação.....	17
3.3.3. Influencia da temperatura, pressão, pH e CO ₂ na precipitação.....	18
3.3.4. Índice de saturação de Langelier e índice de saturação de Stiff e Davis.....	22
3.4. Técnicas para controle de incrustações.....	22
3.4.1. Inibidores de incrustação inorgânica.....	23
3.4.2. Tipos de inibidores.....	24
3.4.3. Métodos de avaliação de eficiência de inibição.....	26
3.4.3.1. Teste Estático.....	27
3.4.3.2. Teste dinâmico.....	28
4. METODOLOGIA.....	30
4.1. Materiais e equipamentos.....	30
4.1.1. Inibidores.....	30
4.1.2. Água sintetizada e água produzida cenário real.....	30

4.1.3.	Laboratórios e equipamentos.....	30
4.2.	Métodos.....	31
4.2.1.	Teste Estático de medida de eficiência.....	31
4.2.2.	Preparo das Soluções.....	32
4.2.3.	Descrição do processo de aquecimento.....	35
4.2.4.	Determinação das concentrações de cálcio.....	35
4.2.5.	Obtenção de Amostras Cristalinas.....	36
4.2.6.	Análise morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura.....	37
4.2.7.	Teste dinâmico.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1.	Eficiência dos inibidores a 60°C.....	41
5.2.	Eficiência dos inibidores a 80°C.....	42
5.3.	Eficiência dos inibidores a 100°C.....	44
5.4.	Comparação das eficiências em diferentes temperaturas.....	46
5.4.1.	DETPMP - Dietileno Triaminopentametileno Fosfônico.....	46
5.4.2.	ATMP - Ácido Amino Trismetileno Fosfônico.....	47
5.4.3.	PLBA.....	49
5.4.4.	PLBB.....	50
5.4.5.	PLBC.....	52
5.4.6.	PLBD.....	53
5.5.	Análise morfológica dos precipitados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
5.6.	Teste dinâmico de eficiência - <i>Tube Blocking Test</i>	62
6.	CONCLUSÃO.....	66
7.	REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

Durante a vida produtiva de um campo petrolífero ocorre a produção simultânea de gás, óleo e água. A produção associada destes fluidos combinado com a turbulência proveniente do escoamento no interior de tubulações e equipamentos são as causas para a geração de emulsão, em que tais substâncias alcançam a superfície em um estado emulsionado. Os fluidos são elevados do fundo do poço até a superfície por meio de tubulações. Posteriormente tais substâncias são transportadas a equipamentos e estruturas localizados nas plantas industriais para que ocorra o processo de separação (THOMAS, 2004). O petróleo bruto é produzido com uma mistura de quantidades variáveis de substâncias como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos (BRASIL *et al.*, 2014).

A produção de petróleo provoca a queda de pressão do reservatório que armazena os hidrocarbonetos. Para suprir a variação deste parâmetro são utilizados alguns procedimentos que visam compensar a queda de produtividade do reservatório. Um dos principais métodos consiste na injeção de água no interior do reservatório, com a finalidade de manter a pressão interna dos poros da rocha e consequentemente os índices de produção de petróleo permanecem elevados (THOMAS, 2004).

A incompatibilidade química da água injetada com a água presente no reservatório desde a sua formação, associada à combinação de diferentes circunstâncias como a supersaturação de íons, mudanças de temperatura e pressão durante a produção de petróleo e gás e mudanças do pH do meio, estabelecem condições propícias para formação de depósitos inorgânicos (OLAJIRE, 2015). A variação de temperatura e pressão durante a produção de fluidos são fatores que levam à saturação excessiva dos minerais que estão dissolvidos na água, colaborando para a precipitação mineral (KODEL *et al.*, 2012).

A deposição mineral gera problemas operacionais em equipamentos e estruturas localizados na superfície, provocando a obstrução de tubos e poços, a redução da eficiência das bombas e dos trocadores de calor envolvidos nos processos produtivos (WANNER *et al.*, 2017; ZHAO e CHEN, 2013). Além de afetar os equipamentos de superfície, os efeitos da deposição inorgânica podem atingir o reservatório e a coluna de produção (OLAJIRE, 2015). Compostos inorgânicos podem precipitar e incrustar no interior de reservatórios, quando há a injeção de fluidos na formação. O fluxo de fluido pode diminuir e obstruir os poros da estrutura geológica, causando danos irreparáveis com a redução da permeabilidade e consequentemente a garantia de escoamento dos fluidos (REGENSPURG *et al.*, 2010).

Em setores industriais que apresentam problemas relacionados às incrustações, muitos métodos são adotados para controlar a deposição mineral em plantas industriais. Os inibidores de incrustação são considerados aditivos que são aplicados para evitar ou retardar deposição de minerais (AL-HAMZAH e FELLOWS, 2015). O método de controle de incrustação mais comum e eficaz é o uso de inibidores de incrustação (WANG *et al.*, 2009), considerada a principal técnica empregada no controle de incrustações alcalinas como carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2), afetando a formação de sulfato de cálcio (CaSO_4) (ZOTZMANN *et al.*, 2018).

Os inibidores foram desenvolvidos com o intuito de serem aplicados no setor petrolífero e em setores industriais que apresentem esta problemática (ZOTZMANN *et al.*, 2018). A eficiência dos inibidores de incrustação dependerá da configuração dos parâmetros do sistema em que são aplicados, como: a concentração de íons, temperatura, pH e pressão. A eficiência de inibição também depende de como são utilizados, levando em consideração a concentração e o método de aplicação (AL-HAMZAH e FELLOWS, 2015). Estas condições devem ser consideradas quando a eficiência de inibição for testada em laboratório (ZOTZMANN *et al.*, 2018). Muitos produtos que podem ser utilizados e considerados como inibidores de depósitos inorgânicos. Geralmente tais substâncias são moléculas ou polímeros hidrossolúveis com vários grupos funcionais, nos quais os mais comuns são fosfonato, carboxilato e sulfonato (WANG *et al.*, 2014).

O inibidor o dietilenotriamina pentametileno fosfônico ou ácido metileno fosfônico (DETPMP) é um dos inibidores comerciais comumente utilizado na indústria petrolífera (OLAJIRE, 2015) que pode retardar o crescimento de cristais (CHEN *et al.*, 2004; SOUSA e BERTRAN, 2014). O ácido amino trismetileno fosfônico (ATMP) é um inibidor de incrustação que também é bastante utilizado para prevenir a formação de CaCO_3 no setor petrolífero, em plantas de termelétricas e plantas de refinarias de petróleo (ZOU *et al.*, 2013). Neste trabalho seis inibidores à base de fosfonato tiveram suas eficiências de inibição avaliadas na prevenção da deposição de carbonato de cálcio utilizando os testes estáticos e dinâmicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência dos produtos comerciais inibidores de incrustações à base de fosfonato, por meio de testes estáticos e dinâmicos em salmouras sintéticas.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de inibição dos inibidores comerciais dietilenotriamina pentametileno fosfônico (DETPMP), ácido amino trismetileno fosfônico (ATMP), petrolab A (PLBA), petrolab B (PLBB), petrolab C (PLBC) e petrolab D (PLBD), em diferentes faixas de temperatura, por meio de testes estáticos.
- Identificar o melhor para cenário de aplicação dos inibidores, no que se refere às faixas de temperaturas aplicadas durante os experimentos.
- Estudar o efeito da eficiência para cada inibidor nas temperaturas aplicadas e suas respectivas dosagens.
- Investigar as alterações quanto à morfologia dos cristais gerados durante os experimentos por meio de análises realizadas com MEV.
- Avaliar a eficiência dos inibidores com melhores resultados provenientes do teste estático por meio do teste dinâmico de eficiência em uma salmoura baseada na norma NACE STANDARD TM0374-2001.
- Avaliar a eficiência do inibidor com melhor resultado provenientes do teste dinâmico de eficiência em uma salmoura com composição baseada em cenário real.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Água produzida

A água está contida nos reservatórios de petróleo, seja proveniente de um aquífero ou de saturação intersticial na zona de óleo e/ou gás (ROSA *et al.*, 2006). O petróleo bruto é produzido com uma mistura de quantidades variáveis de substâncias como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos. Apesar de não ser um componente intrínseco do petróleo a água está presente em todo o processo produtivo, sendo considerado como um componente denominado e classificado como não hidrocarboneto (BRASIL *et al.*, 2014). Durante a produção de petróleo, a água produzida acaba absorvendo e carregando grande quantidade de contaminantes devido ao seu contato com o óleo nos processos de extração, recuperação ou até fissuramentos na produção de um poço (THOMAS, 2004).

Dentre os contaminantes presentes na produção de petróleo estão os compostos metálicos, que se apresentam como sais inorgânicos de Na, Ca, Mg etc. Estas substâncias são consideradas como um tipo de não hidrocarboneto e que não constituem o petróleo, mas estão dissolvidos ou presentes na água emulsionada que é produzida em conjunto. O teor de água emulsionada no petróleo é determinado pelo método ASTM D96, é conhecido pelo termo em inglês *Basic Sediments and Water (BS&W)*, em que o valor aceito pelas refinarias é de 1% de água presente no petróleo. Entretanto, é desejável valores menores que este, uma vez que é na água que se concentra os sais, principais contaminantes (BRASIL *et al.*, 2014). O teor de sal geralmente aceito nas refinarias é de 285 mg/L (THOMAS, 2004).

A composição química da água produzida é definida de acordo com a geologia de formação do reservatório de petróleo e da sua própria formação. Esta composição muda para cada localidade devido às características próprias de cada formação geológica. Assim, a caracterização química detalhada do campo petrolífero é necessária para prever o destino e os efeitos que esta água produzida irá provocar durante a produção de petróleo (DÓREA *et al.*, 2007).

A água é um dos contaminantes mais indesejáveis no processo de produção de petróleo, sendo que a quantidade de água produzida varia em função de fatores como as características do reservatório de onde são produzidos os fluidos, idade dos poços produtores e o método de recuperação utilizado no reservatório (THOMAS, 2004). A salinidade da água emulsionada pode variar bastante em função do reservatório do qual ela é proveniente, uma

vez que as características químicas são influenciadas pela formação geológica (BRASIL *et al.*, 2014).

As águas produzidas provenientes de reservatórios de petróleo apresentam quantidades de sais, gases dissolvidos e materiais em suspensão. Os teores de sais dissolvidos são três ou até quatro vezes superiores quando comparados com as concentrações encontradas na água do mar. Esses valores aumentam com a profundidade das formações geológicas das quais são provenientes, aumentando a salinidade (THOMAS, 2004). A variação de temperatura e pressão durante a produção de fluidos são fatores que levam à saturação excessiva dos minerais que estão dissolvidos na água (KODEL *et al.*, 2012). As deposições inorgânicas, ou simplesmente incrustação, surgem devido a alta concentração de sais e as variações nos parâmetros durante os processos produtivos.

3.2. Incrustação

A incrustação inorgânica é caracterizada pela formação de depósitos minerais duros em um determinado ambiente, os quais são conhecidos como incrustação por precipitação ou por deposição. A nomenclatura incrustação é utilizada para referenciar os depósitos inorgânicos que aderem em uma superfície qualquer em um determinado ambiente (ANTONY *et al.*, 2011). Desde que existam as condições necessárias para o surgimento destas estruturas cristalinas.

A incrustação inorgânica se forma como consequência de ambiente saturado com sal inorgânico e que adere a superfície de estruturas. Os sais irão precipitar caso a concentração em um determinado ambiente seja maior que a sua solubilidade. É na fase aquosa no ambiente petrolífero que se concentram os principais cátions e ânions, sendo estes os responsáveis por formar incrustação (COSMO, 2013). O surgimento dos depósitos inorgânicos provoca o surgimento de uma série de problemas operacionais, principalmente no setor petrolífero.

3.2.1. Problemas associados à deposição inorgânica

A água produzida provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino de petróleo. Na produção e no transporte a problemática está associada à necessidade de superdimensionar estruturas e equipamentos, aumento no consumo de energia e questões relacionadas à segurança operacional. Ao sofrer variações de temperatura e pressão durante a produção, a água pode provocar problemas de corrosão e incrustação devido a sua

composição química e teores elevados de sais, provocando danos em tubulações, equipamentos e acessórios, fatores que podem gerar acidentes e danos humanos ou ambientais. No processo de refino a presença de cloretos de cálcio e magnésio pode gerar corrosão, o que acarreta na redução de espessura de linhas, paredes de vasos de pressão e tubos de trocadores de calor (THOMAS, 2004).

Compostos inorgânicos também podem precipitar e incrustar no interior de reservatórios, quando há a injeção de fluidos na formação. O fluxo de fluido pode diminuir e obstruir os poros da estrutura geológica, causando danos irreparáveis com a redução da permeabilidade e consequentemente a garantia de escoamento dos fluidos (REGENSPURG *et al.*, 2010). A presença de incrustação inorgânica também ocasiona sérios problemas em membranas, reduzindo o fluxo do permeado ou aumentando a pressão transmembranar (ANTONY *et al.*, 2011).

A redução do diâmetro de tubulações ocasionada pelo acumulo e deposição de estruturas cristalinas, afeta diretamente a produção de fluidos. A Figura 1 apresenta a obstrução de uma linha de fluxo provocada por deposição inorgânica (OLAJIRE, 2015). A formação de incrustação inorgânica é um dos problemas mais graves do setor petrolífero, o que leva a obstrução de tubos e equipamentos. As deposições inorgânicas diminuem a taxa de produção de petróleo e afetam o tempo de vida útil das estruturas envolvidas (KHORMALI *et al.*, 2018; MACEDO *et al.*, 2019).



Figura 1: Incrustação em linha de fluxo.

Fonte: Olajire, 2015.

A deposição mineral gera problemas operacionais em equipamentos e estruturas localizados na superfície, provocando a obstrução de tubos e poços, a redução da eficiência das bombas e dos trocadores de calor envolvidos nos processos produtivos (WANNER *et al.*, 2017; ZHAO e CHEN, 2013). A precipitação inorgânica é uma das principais preocupações quando se considera a garantia de fluxo na produção de petróleo e gás, ocasionam reduções significativas na produtividade de campos petrolíferos (BINMERDHAH, 2012).

3.2.2. Sais e Tipos de incrustação

Na água produzida existem íons dissolvidos, dentre eles os cátions de cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) e ânions carbonatos (CO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}). A reação entre estes íons forma principalmente CaCO_3 e sulfato de bário (BaSO_4) (OLAJIRE, 2015). O carbonato de cálcio é considerado o principal componente de incrustações inorgânicas (CHAUSSEMIER *et al.*, 2015).

Na água produzida também estão presentes sólidos provenientes de formações rochosas, de processos corrosivos e de incrustações como carbonato de cálcio e sulfato de bário, estrôncio e cálcio. (MOTTA *et al.*, 2013). As águas produzidas geralmente apresentam concentrações de cálcio superiores às concentrações de magnésio, contem pequenas quantidades de sulfato e teores ligeiramente elevados de bário e estrôncio (THOMAS, 2004).

Os sais que estão presentes na água produzida são principalmente os carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. São os principais responsáveis por problemas de relacionados a corrosão e incrustação (BRASIL *et al.*, 2014). Segundo a *American Standard Test Method* as principais incrustações encontradas no setor petrolífero estão apresentadas na Figura 2 apresenta (ALMEIDA NETO, 2012). Dentre os tipos mais comuns de incrustações encontradas no setor petrolífero o carbonato de cálcio é a mais encontrada, isto porque a água produzida supersaturada e com a variação dos parâmetros operacionais induzem a precipitação de CaCO_3 (SENTHILMURUGAN *et al.*, 2011). Este estudo trata somente das incrustações de carbonato de cálcio, quanto a sua formação e aplicação de métodos para evitar a sua formação.

NOME	FÓRMULA	NOME	FÓRMULA
Acemita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Hidroxi-Apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Analcita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fosfato de magnésio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
Anidrita	CaSO_4	Magnetita	Fe_3O_4
Aragonita	CaCO_3	Quartzo	SiO_2
Barita	BaSO_4	Serpentina	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Ferro	Fe
Burqueita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaSO}_4$	Siderita	FeCO_3
Calcita	CaCO_3	Sílica (amorfa)	SiO_2
Carbonato de ferro	FeCO_3	Sulfeto de ferro	FeS
Celestita	SrSO_4	Magnesita	MgCO_3
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Carbonato de sódio	Na_2CO_3
Cobre	Cu	Silicato de sódio	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Cuprita	Cu_2O	Fosfonato ferroso de sódio	NaFePO_4
Óxido de ferro	FeO	Tenorita	CuO
Goetita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tenardita	Na_2SO_4
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Xonotlita	$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Halita	NaCl		
Hematita	Fe_2O_3		

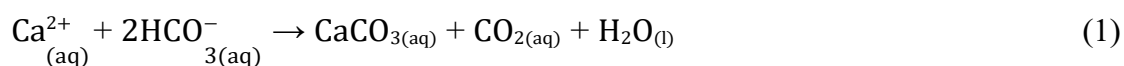
Figura 2: Principais incrustações inorgânicas.

Fonte: Almeida Neto, 2012.

3.2.2.1. Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é considerado o principal componente de incrustações inorgânicas (ANTONY *et al.*, 2011; CHAUSSEMIER *et al.*, 2015). Predominante em incrustações depositadas a partir de água natural, especialmente em sistemas de resfriamento devido às características inversas do sistema, no que se refere à temperatura e solubilidade (WANG *et al.*, 2009).

O carbonato de cálcio é uma incrustação alcalina e é formada devido à quebra do íon de bicarbonato. O nível de incrustação depende diretamente dos níveis de cálcio e bicarbonato presentes na água. A decomposição do bicarbonato é afetada diretamente pelo aumento do pH da temperatura, sendo afetada também pelo SDT (sólidos dissolvidos totais) (ANTONY *et al.*, 2011). A Equação 1 se refere a precipitação do carbonato de cálcio (KUMAR *et al.*, 2018; OLAJIRE, 2015).



O carbonato de cálcio é abundantemente encontrado na natureza, apresenta a dureza e a resistência como características predominantes, sendo a calcita, a aragonita e a vaterita seus três polimorfos. A calcita geralmente é formada em temperatura ambiente e tem uma forma de cristal hexagonal, enquanto a aragonita pertence ao sistema ortorrômbico e mudanças irreversíveis ocorrem em sua morfologia, para a calcita, quando expostas a aquecimento a temperaturas elevadas. O aumento da temperatura provoca o aumento da taxa de transformação, quando a aragonita está em contato com água ou alguma solução contendo carbonato de cálcio a transformação pode ocorrer mesmo em temperatura ambiente (ZHAO e CHEN, 2013).

Dentre os polimorfos de carbonato de cálcio a calcita é a forma mais termodinamicamente estável e a vaterita é a forma menos estável de CaCO_3 . Entretanto, mesmo que a calcita seja o polimorfo termodinamicamente mais estável, a aragonita ou a vaterita podem se estabilizar em determinadas temperaturas, na presença de outros íons ou em contato com inibidores, sofrendo interferência destes outros fatores (ANTONY *et al.*, 2011).

A utilização de inibidores de incrustação provoca modificações nos cristais que estão presentes no meio, dispersos em solução ou depositados em superfície. Tais substâncias não só podem inibir o crescimento de cristais de calcita, mas também podem transformar uma grande quantidade de calcita em aragonita, ou seja, os inibidores modificam os cristais em relação à morfologia e estrutura (LI *et al.*, 2015). Uma vez que a calcita é a forma mais estável termodinamicamente, esta transformação ocasionada pela ação do inibidor afeta a estabilidade da estrutura morfológica do cristal.

As variações nas concentrações de inibidores afetam o tamanho dos cristais de calcita. Os resultados de estudos mostram que com o aumento da concentração, a forma cúbica dos cristais se desgasta e apresenta alterações quanto à morfologia (ZOTZMANN *et al.*, 2018). A Figura 3 apresenta a imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em que alterações morfológicas após a aplicação dos inibidores são perceptíveis, com a configuração dos sólidos modificada; a Figura 3a apresenta um cristal perfeito de carbonato de cálcio e a Figura 3b o cristal deformado pela ação do inibidor (WANG *et al.*, 2014). A ação dos inibidores e como ocorrem as deformações morfológicas serão discutidas posteriormente neste trabalho.

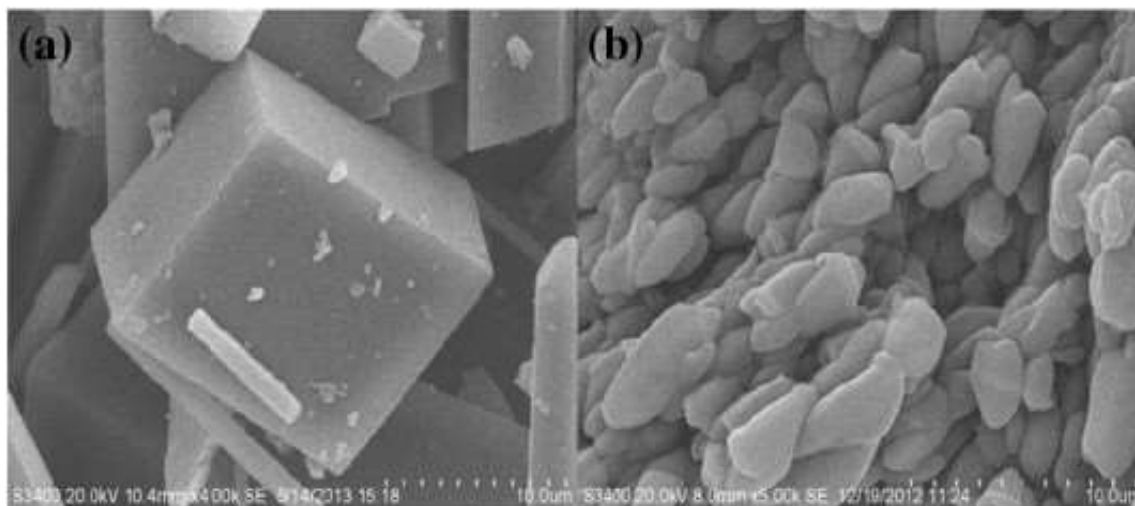


Figura 3: MEV de CaCO_3 .

Fonte: WANG et al., 2014.

Além de conhecer as causas que podem provocar alterações nos cristais, como a influência de temperatura e a presença de inibidores, é importante também entender como se dá a formação de estruturas cristalinas em um meio aquoso. Os mecanismos de formação de depósitos inorgânicos trazem informações interessantes de como ocorrem as etapas envolvidas no processo de formação de cristais.

3.2.3. Mecanismo geral de formação de incrustação

A formação de incrustação ocorre devido à combinação de diferentes fatores, como a supersaturação de íons, mudanças de temperatura e pressão durante da produção de petróleo e gás, mudanças do pH do meio e a incompatibilidade química de diferentes substâncias que colaboram para o acúmulo de material inorgânico (OLAJIRE, 2015). A incrustação consiste em um fenômeno complexo que geralmente passa por processos que envolvem a supersaturação da solução, nucleação dos cristais, precipitação de cristais no meio, crescimento de cristais e a aderência em equipamentos (ANTONY *et al.*, 2011; ZHAO e CHEN, 2013)

- Supersaturação

A supersaturação da água produzida ocorre quando a concentração de sal aumenta e fica acima do limite de solubilidade, induzindo a precipitação do sal. Quando duas águas incompatíveis são misturadas, como a água do mar injetada no reservatório e a água de

formação. A água produzida fica supersaturada com componentes de incrustação porque a água do mar tem uma alta concentração de sulfato (SO_4^{2-}) e a água de formação é rica em íons como cálcio (Ca^{2+}) e bário (Ba^{2+}) (OLAJIRE, 2015).

A cristalização geralmente é causada pela solubilidade inversa dos sais, em que esta capacidade de solubilização dos minerais é dependente da temperatura, isto requer que a supersaturação dos sais ocorra antes da precipitação. Geralmente, a condição de supersaturação sozinha pode não ser uma razão suficiente para um sistema iniciar a cristalização (ZHAO e CHEN, 2013).

Termodinamicamente, a cristalização ou precipitação se torna possível quando a atividade dos íons em solução está acima do seu limite de saturação, fazendo com que a solução se configure como supersaturada. Além das condições de supersaturação, a cinética da precipitação também deve ser considerada, pois é um fator determinante da severidade da incrustação (ANTONY *et al.*, 2011).

- Nucleação

Após a solução estar em um estado supersaturada, cátions e ânions colidem e formam pequenos pares aglomerados. Estes pequenos centros cristalinos continuam a crescer e atuam como o centro do processo de nucleação (KUMAR *et al.*, 2018). Esses grupos aglomerados constituem os núcleos dos cristais e a sua estabilidade depende das condições de operação como a temperatura, concentração, entre outros, sem a estabilidade necessária esses núcleos se dissolvem. Na nucleação é que os átomos se arranjam de forma periódica, o que define a forma final do cristal (ALMEIDA NETO, 2012).

Quando a supersaturação excede um valor crítico, a formação de núcleos nas superfícies de partículas induz ao crescimento de cristais. Entretanto, a baixa concentração de núcleos faz com que a cinética de cristalização diminua. No entanto, a supersaturação do sistema provoca um crescimento secundário ocasionado por colisões entre as partículas dispersas no meio (ANTONY *et al.*, 2011). Devido a esta proximidade, normalmente os períodos de nucleação e crescimento de cristais não são facilmente distinguíveis (CHEN *et al.*, 2004).

A aderência resultante da deposição dos cristais precipitados em estruturas é o último estágio da formação de incrustações, momento em que os cristais formados durante os

processos aderem às superfícies. A Figura 4 apresenta o esquema destes processos de cristalização, iniciando com representação de uma solução supersaturada, originando a formação de pequenos núcleos, o crescimento e a deposição dos cristais (ANTONY *et al.*, 2011).

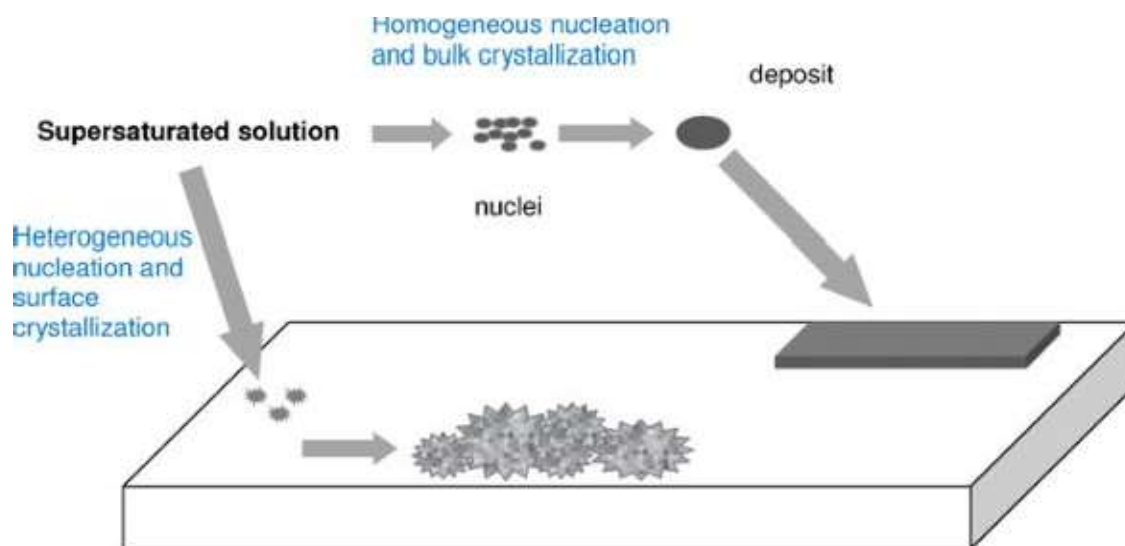


Figura 4: Processo de cristalização.

Fonte: ANTONY et al., 2011.

As velocidades de nucleação e de crescimento de cristais estão diretamente ligadas à supersaturação de uma solução. A depender das condições em que está exposto o fluido durante o processo, os mecanismos de nucleação e o crescimento de cristais podem ser predominantes em um cenário, interferindo no tamanho e forma dos cristais gerados. Com a ocorrência da cristalização o sistema atinge o equilíbrio sólido-líquido (ALMEIDA NETO, 2012).

O mecanismo de formação de incrustação em campos petrolíferos ocorre quando o fluido produzido passa por mudanças de temperatura e pressão, em que interferem na solubilidade de minerais como sulfato e carbonato, que podem precipitar devido a mudanças de pressão dentro do poço. É necessário entender do ponto de vista da Termodinâmica, como as variações em parâmetros de sistema colaboram para a precipitação, provocada pela alteração no equilíbrio do sistema.

3.3. Equilíbrio do sistema

Em sistemas que apresentam minerais dissolvidos, quanto maior a solubilidade de um produto, maior quantidade deste pode ser dissolvida em uma solução, sem haver precipitação, em que a solubilidades difere a depender do composto considerado. O equilíbrio do sistema está diretamente ligado às condições de temperatura e pressão, em que quanto menor for a variação destes parâmetros mais próximo do equilíbrio estará um determinado cenário.

A energia livre de Gibbs total (G^t) de um determinado sistema fechado, com T e P constantes, tende a diminuir durante um processo irreversível. A condição de equilíbrio de um sistema ocorre quando G^t atinge o valor mínimo. Esta condição de equilíbrio é representada pela Equação 2 (SMITH *et al.*, 2007).

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

As reações que ocorrem em um sistema estão ligadas diretamente a parâmetros como temperatura e pressão, em que a mistura de espécies que não estão em equilíbrio sob condições de T e P constantes levam a diminuição da do valor da energia de Gibbs total. A condição de equilíbrio é caracterizada por dois fatores: primeiro: a G^t é um mínimo; segundo: a sua diferencial é zero. A Equação 3 expressa a relação fundamental de propriedades para sistemas com uma única fase, em que n_i é o número de mols presentes de uma dada espécie. Esta Equação fornece a expressão para o diferencial total da energia de Gibbs (SMITH *et al.*, 2007).

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dt + \sum \mu_i dn_i \quad (3)$$

O termo μ_i é o potencial químico da espécie i no meio. Para uma solução com composição constante a Equação 3 pode ser expressa pela Equação 4, que representa uma relação fundamental para um fluido homogêneo.

$$dG = VdP - Sdt \quad (4)$$

Aplicando o critério de exatidão da diferencial, tem-se.

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (5)$$

e

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (6)$$

Então a Equação 3 pode ser reescrita por meio da Equação 7, considerando o número de mols, n, e o potencial químico.

$$d(nG) = \left[\frac{\partial (nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial (nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

A definição de fugacidade de uma espécie é dada pela Equação 8 e a Equação 9 expressa a fugacidade para uma espécie pura no seu estado padrão. A diferença entre as duas é expressa pela Equação 10.

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^A \quad (8)$$

$$G_i^\circ = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^\circ \quad (9)$$

$$\mu_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i^A}{f_i^\circ} \quad (10)$$

Uma reação que se apresenta em equilíbrio pode ser expressa pela Equação 11.

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (11)$$

Ao combinar as Equações 10 e 11 resulta a Equação 12.

$$\sum_i \nu_i \left[G_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i^A}{f_i^\circ} \right) \right] = 0 \quad (12)$$

Organizando-se a Equação 12 e inserindo-se $\prod_i$ para representar o produto de todas as espécies, é obtida a Equação 13.

$$\ln \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \frac{-\sum_i v_i G_i^\circ}{RT} \quad (13)$$

O segundo membro desta equação é uma função da temperatura, isto em uma reação e considerando os estados padrões. O primeiro termo pode ser considerado igual a K, denominada constante de equilíbrio.

$$\prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = K$$

Então, a Equação 13 pode ser reescrita na forma da Equação 14:

$$-RT \ln K = \sum_i v_i G_i^\circ \quad (14)$$

Em que o segundo termo por ser reescrito como sendo igual a, ΔG° , sendo que a constante de equilíbrio K pode ser expressa pela Equação 15 ou pela Equação 16.

$$K = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (15)$$

ou

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (16)$$

É importante entender e correlacionar como as alterações em alguns parâmetros influenciam no processo de precipitação. Considerando a variação na temperatura de um sistema, é evidente que o equilíbrio de um sistema está diretamente ligado à condição em que este parâmetro está apresentado. Os efeitos da temperatura influenciam não somente no equilíbrio do sistema, mas no processo de solubilização de sais.

3.3.1. Variáveis do processo de precipitação

Alterações na temperatura de um sistema interferem diretamente na solubilidade dos sais dissolvidos na solução, que está diretamente ligada à capacidade de solubilização de sais. A solubilidade mede o quanto uma substância pode permanecer em uma solução sem que ocorra a precipitação e determina a quantidade máxima que um soluto pode ser dissolvido. Quanto maior a solubilidade de um produto, maior quantidade deste pode ser dissolvida em uma solução sem haver precipitação, em que a solubilidades dos sais diferem a depender do composto considerado (ANTONY *et al.*, 2011; KAN *et al.*, 2015; SOUSA e BERTRAN, 2014).

A reação envolvendo sais presentes em água é baseada na teoria termodinâmica clássica de Gibbs, em que solubilidade pode ser expressa pela Equação 17 em temperatura e pressão constante, em que K_{ps} é o produto de solubilidade, o termo γ é o coeficiente de atividade de uma espécie e ν_i é o coeficiente estequiométrico (OLAJIRE, 2015; SMITH *et al.*, 2007; SOUSA *et al.*, 2016). Alterações na temperatura de um sistema que esteja em condições supersaturadas por sais induz a precipitação destes componentes. Assim, o sistema tende a ficar em equilíbrio.

$$K_{ps} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (17)$$

O estado de supersaturação de um componente em uma temperatura é alcançado quando a concentração de um sal solúvel excede o seu produto de solubilidade termodinâmica, K_{ps} , isto na temperatura. Concentração de íons envolvidos no equilíbrio, variações na temperatura e alterações no pH são fatores que causam desequilíbrio. Processos de cristalização de carbonato de cálcio envolvem a reação de íons de cálcio e carbonato, como é apresentado pela Equação 17 (SOUSA e BERTRAN, 2014).



O produto da solubilidade para carbonato de cálcio é definido por meio da Equação 19, a condição de supersaturação é dada em uma determinada temperatura quando a concentração de uma espécie em particular sobe acima da condição de equilíbrio (SOUSA *et al.*, 2016).

$$K_{ps} = \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]_{eq} \gamma_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_{eq} \quad (19)$$

A cristalização de carbonato de cálcio envolve a reação de íons aquosos de cálcio e carbonato, de acordo com a Equação 19, em que $[Ca^{2+}]$ e $[CO_3^{2-}]$ são as concentrações de íons de cálcio e carbonato (SOUSA e BERTRAN, 2014).

3.3.2. Taxa de supersaturação e índice de saturação

A partir de uma perspectiva termodinâmica a precipitação pode ocorrer quando a solubilidade de minerais em um sistema está excedida. Esta extensão da saturação pode ser representada pela taxa de supersaturação (SR), expresso pela Equação 20, onde IAP é o produto de atividade iônica em relação ao K_{ps} , para um mineral qualquer. A taxa de supersaturação expressa o nível de saturação de uma solução em relação aos minerais presentes e pode ser utilizada para prever a possibilidade de ocorrência de $CaCO_3$ (ANTONY *et al.*, 2011).

$$SR = \frac{IAP}{K_{ps}} \quad (20)$$

O IAP para $CaCO_3$ é dado pela Equação 21, em que os termos $\gamma_{Ca^{2+}}$ e $\gamma_{CO_3^{2-}}$ que são as atividades de íons de cálcio e carbonato (OLAJIRE, 2015). O termo γ_i é referente ao coeficiente de atividade de uma respectiva espécie (SOUSA *et al.*, 2016).

$$IAP = (\gamma_{Ca^{2+}}) (\gamma_{CO_3^{2-}}) \quad (21)$$

A tendência de ocorre a precipitação de sais dissolvidos pode ser representada pelo índice de supersaturação (SI), que está relacionado diretamente com a taxa de supersaturação (SR), esta relação está expressa pela Equação 22 (SOUSA *et al.*, 2016).

$$SI = \log SR \quad (22)$$

De acordo com os valores de SI é possível prever se ocorrerá a precipitação em uma determinada salmoura, considerando as características do ambiente:

- $SI = 0$, sistema está em equilíbrio.
- $SI < 0$, a solução está insaturada
- $SI > 0$, a solução está supersaturada

3.3.3. Influencia da temperatura, pressão, pH e CO_2 na precipitação

Considerando $CaCO_3$ Quanto maior o K_{ps} de um determinado composto mais solúvel ele será, entretanto quanto menor o valor desta constante menor será a sua solubilidade. A solubilidade de um composto está diretamente ligada à temperatura do sistema, no entanto o carbonato de cálcio apresenta uma solubilidade inversa: quanto maior a temperatura, menor a tendência para que este composto permaneça solúvel. Este comportamento é o inverso quando comparado com a maioria dos sais, já que, com o aumento da temperatura do sistema a precipitação de carbonato de cálcio é induzida. Isto se deve ao fato de a solubilidade diminuir com o aumento deste parâmetro, conforme o que ilustra a Figura 5, que apresenta a relação entre a solubilidade do $CaCO_3$ e a temperatura (OLIVEIRA, 2017).

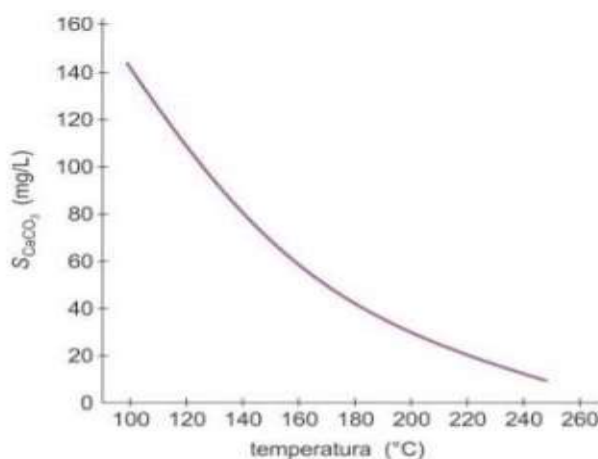


Figura 5: Relação entre a solubilidade do $CaCO_3$ e temperatura.

Fonte: Oliveira, 2017.

Além de ser influenciada por variações de temperatura, a solubilidade do $CaCO_3$ também é dependente da mudança de pressão do sistema considerado. Alterações nestas propriedades levam à saturação excessiva de minerais dissolvidos na fase aquosa (ZOTZMANN *et al.*, 2018). A Figura 6 apresenta a relação entre a solubilidade de $CaCO_3$ com a variação da pressão de um sistema qualquer, em que, o aumento da pressão a solubilidade do carbonato de cálcio diminui. Entretanto, quando o fluido está submetido a pressões baixas, há o favorecimento da ocorrência de precipitação de carbonato de cálcio. A

variação da pressão afeta diretamente a concentração de Ca^{2+} e isto está diretamente ligado à formação de precipitados (COTO *et al.*, 2012).

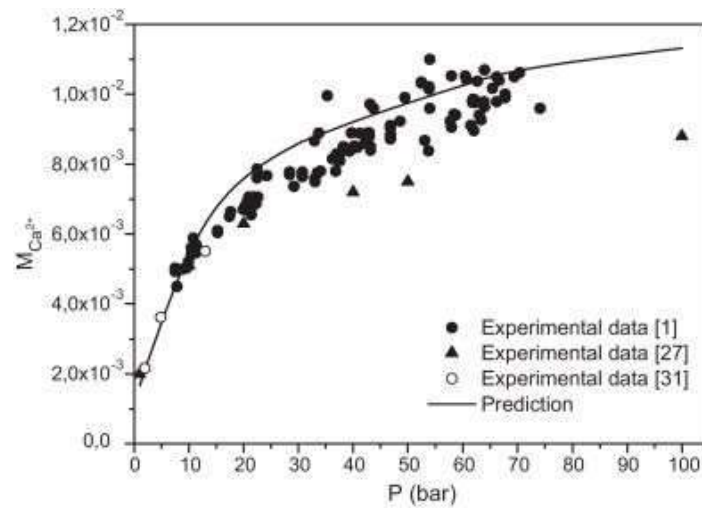


Figura 6: Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e pressão.

Fonte: Coto et al., 2012.

As variações de temperatura e pressão durante a produção de fluidos colaboram simultaneamente para a precipitação de CaCO_3 . A Figura 7 apresenta a influência em conjunto destes parâmetros na solubilidade de carbonato de cálcio e consequentemente a formação de precipitados deste composto (COTO *et al.*, 2012).

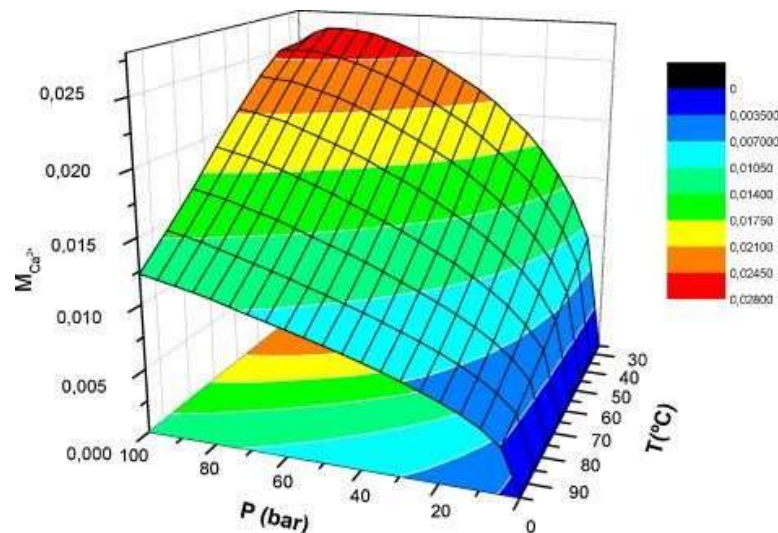


Figura 7: Relação simultânea entre a pressão e temperatura na solubilidade de CaCO_3 .

Fonte: Coto et al., 2012.

Durante o processamento de fluidos, estas variações podem induzir a alterações na composição do fluido, resultando na liberação de dióxido de carbono CO_2 , dissolvido na

emulsão produzida, tendo como uma das consequências o aumento de pH (REGENSPURG *et al.*, 2010). As variações de temperatura do sistema também influenciam na solubilidade de CO_2 , que diminui significativamente com o aquecimento e favorece a precipitação. A Figura 8 apresenta esta relação em função do tempo (COSMO, 2013).

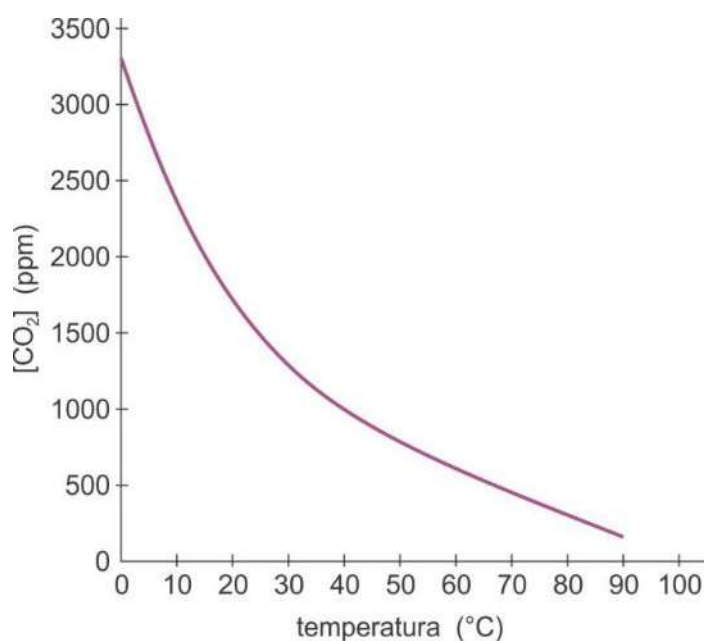


Figura 8: Relação entre a concentração de CO_2 e a temperatura.

Fonte: Cosmo 2013.

Depósitos inorgânicos são estruturas que têm dependência direta, ou indiretamente em relação ao pH do meio (AMJAD e KOUTSOUKOS, 2014). As incrustações comumente encontradas no setor petrolífero podem ser classificadas como as independentes de pH e as sensíveis ao pH, no que se refere a sua formação. Incrustações de sulfato de cálcio, sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4) e de cloreto de sódio (NaCl) não têm uma forte relação com o pH da salmoura. Incrustações de carbonato de cálcio, carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), carbonato de ferro (FeCO_3) e de sulfeto são solúveis em ácido e as tendências de ocorrerem a deposição destes sais são fortemente influenciadas pelo pH da salmoura (OLAJIRE, 2015).

Existe uma relação direta entre a formação de CaCO_3 e o pH da salmoura, em que quanto maior for a alcalinidade da fase aquosa maior a precipitação de CaCO_3 , a Figura 9 relaciona a concentração de cálcio presente na salmoura e o pH da solução. A redução da pressão associada ao *flash* de CO_2 provoca o desequilíbrio do sistema, consequentemente

induzem a precipitação de CaCO_3 (COSMO, 2013). O termo flash é designado para um líquido a uma pressão igual ou superior à sua pressão de bolha que evapora parcialmente quando a pressão é reduzida (SMITH *et al.*, 2007).

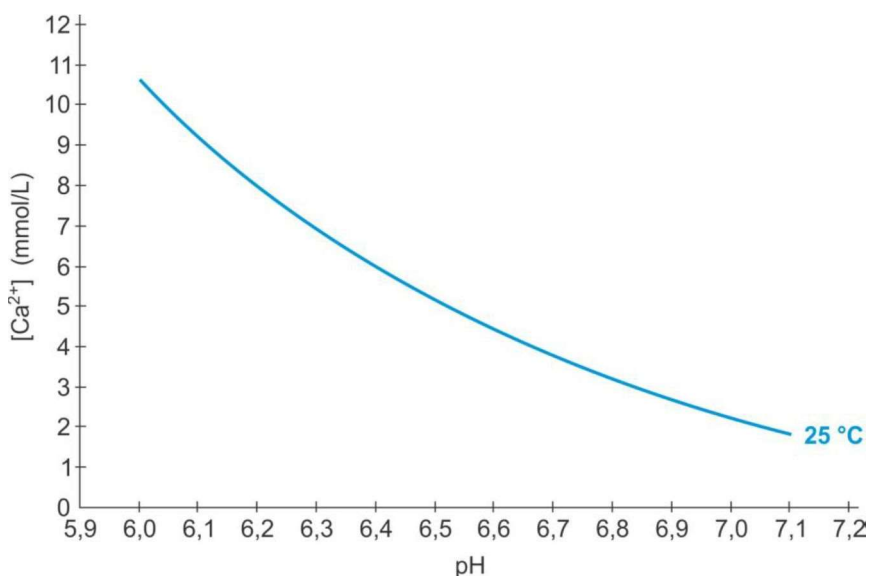


Figura 9: Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e o pH.

Fonte: Cosmo 2013.

Todas as variáveis atuam em conjunto quando os fluidos que estavam contidos em um reservatório são produzidos, no entanto a variação de pressão é um dos fatores mais importantes no processo de precipitação. Despressurizar este sistema afeta diretamente a solubilidade de CaCO_3 , a solubilidade de CO_2 e consequentemente pH da salmoura. O conjunto de variações destes parâmetros influencia na formação de cristais de carbonato de cálcio (COSMO, 2013). A cinética de reação é influenciada por diversos fatores, no entanto a formação de produtos está diretamente ligada à temperatura sob a qual a reação irá ocorrer.

Entender a cinética e os mecanismos de formação de cristais são aspectos importantes para desenvolver estratégias para prevenir a deposição inorgânica. Entretanto, prever a formação de incrustação é de suma importância na prática. Existem métodos que podem estimar a capacidade de formação de incrustação a partir de informações das características da água (ANTONY *et al.*, 2011).

3.3.4. Índice de saturação de Langelier e índice de saturação de Stiff e Davis

A predição da formação de incrustação de carbonato de cálcio pode ser encontrada com o auxílio de determinados parâmetros como pH, TDS e a temperatura da água (KUMAR *et al.*, 2018). Um destes métodos que é capaz de prever a formação de incrustação de carbonato de cálcio através do pH, é o índice de saturação de Langelier (LSI), representado pela Equação 23. Este modelo é derivado do conceito de saturação e fornece um indicador do grau de saturação da água em relação ao CaCO_3 (ANTONY *et al.*, 2011).

O índice de saturação de Langelier e o índice de saturação de Stiff e Davis (S&DSI) são modelos matemáticos baseados no conceito de saturação, levam em consideração as condições de equilíbrio termodinâmico, SDT e o pH do meio. A Equação 24 representa o modelo de S&DSI. Entretanto o LSI deve ser utilizado para valores de TDS menores que 10000 ppm e o S&DSI para valores superiores 10000 ppm (KUMAR *et al.*, 2018).

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (23)$$

$$\text{S\&DSI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (24)$$

Em que;

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C - D);$$

$$A = (\log_{10} [\text{TDS}] - 1) / 10;$$

$$B = - 13,12 \times \log_{10} (t, ^\circ\text{C} + 273) + 34,55;$$

$$C = \log_{10} [\text{Ca}^{2+}] - 0,4;$$

$$D = \log_{10} [\text{CaCO}_3];$$

O pH é o da água e pH_s é o pH da saturação em calcita ou CaCO_3 , o LSI negativo indica que não ocorrerá precipitação e o valor positivo indica que é provável o surgimento de precipitados de carbonato de cálcio. A utilização do LSI permite monitorar o crescimento de cristais em função do pH (ANTONY *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2018).

3.4. Técnicas para controle de incrustações

Muitas tecnologias são utilizadas no controle de incrustações por meio de alterações na morfologia e controle na taxa de crescimento de cristais (ZHAO e CHEN, 2013). As

técnicas de controles de incrustação têm como principal objetivo evitar o surgimento de estruturas cristalinas, os métodos de mitigação mais comuns podem ser agrupados em três categorias. Esses agrupamentos são distribuídos nos métodos que controlam a precipitação alterando as características da água de alimentação, aqueles que aperfeiçoam os parâmetros operacionais e o projeto de um sistema, e os que fazem a utilização da adição substâncias inibidoras (ANTONY *et al.*, 2011).

Em setores industriais que apresentam problemas relacionados às incrustações, muitos métodos são adotados para controlar a deposição mineral em plantas industriais, em que os mais comuns são os tratamentos com ácido, com aditivos e limpeza mecânica. Os inibidores de incrustação são considerados aditivos que são aplicados para evitar ou retardar a precipitação e deposição de minerais (AL-HAMZAH e FELLOWS, 2015). Aditivos inorgânicos desempenham um papel importante no processo de cristalização, uma vez que aderem à superfície de cristais e interferem em sua formação (ZHAO e CHEN, 2013).

A utilização de inibidores tem sido o tratamento preferido para controlar ou prevenir a formação de incrustação (OLAJIRE, 2015). A aplicação de substâncias que inibam ou retardem a formação de incrustação, é uma técnica bastante utilizada com para garantir que o escoamento de fluidos no interior de tubulações e equipamentos ocorra de forma contínua. A ação efetiva dos inibidores evita que ocorram paradas não programadas para realizar a manutenção de equipamentos, evitando gastos desnecessários nos processos industriais.

3.4.1. Inibidores de incrustação inorgânica

O método de controle de incrustação mais comum e eficaz é o uso de inibidores de incrustação (WANG *et al.*, 2009). Tais substâncias foram desenvolvidas para solucionar este problema em setores industriais incluindo o setor petrolífero, instalações de aquecimento de água e sistemas de refrigeração circulante. A adição de inibidores é a principal técnica empregada no controle de incrustações como carbonato de cálcio (ZOTZMANN *et al.*, 2018).

Esses aditivos químicos tendem a reduzir as forças de cristalização e o crescimento de cristais, alteram a estabilidade termodinâmica do núcleo e/ou bloqueiam os sítios ativos dos cristais, evitando futuros crescimentos. Informações sobre o desempenho de inibidores de incrustação são importantes para os operadores de campos petrolíferos. Conhecer a ação e o desempenho destas substâncias auxilia na tomada de decisões eficientes para controlar e prevenir a formação de incrustação (BUKUAGHANGIN *et al.*, 2016).

Considerando os mecanismos de formação de cristais, os inibidores agem absorvendo as superfícies cristalinas evitando o crescimento de incrustações. Em alguns os inibidores aderem a superfícies de estruturas como tubos e vasos (OLAJIRE, 2015). A inibição ocorre pela absorção de inibidores na superfície do cristal. Pequenas quantidades de inibidor são necessárias para bloquear os sítios ativos dos cristais, impedindo o crescimento nos momentos de nucleação, crescimento e deposição de incrustação na superfície de equipamentos (KUMAR *et al.*, 2018; SOUSA e BERTRAN, 2014). A interferência no crescimento de cristais fica evidente com as alterações na morfologia dos cristais formados (LIU *et al.*, 2012).

Inibidores são utilizados na indústria petrolífera para evitar a formação de incrustação em tubulações e válvulas (SOUSA *et al.*, 2016). Os inibidores de incrustação agem alterando ou interrompendo os mecanismos de formação em que os processos de nucleação, precipitação e aderência são afetados. As moléculas inibidoras desativam os centros de crescimento nos microcristais presentes na solução, bem como na superfície dos cristais já precipitados, o que leva a uma perturbação e a uma inibição do crescimento dos cristais.

A eficiência de inibidores pode diminuir consideravelmente a depender dos parâmetros nos quais eles são aplicados e as condições físico-químicas dos fluidos interferem no rendimento destas substâncias (ZOTZMANN *et al.*, 2018). O pH e a presença de outras substâncias químicas, como os inibidores de corrosão aplicados em campos petrolíferos, são fatores que também afetam o desempenho dos inibidores (KUMAR *et al.*, 2018). As variações dos parâmetros operacionais sob os quais os inibidores são aplicados ou testados influenciam em seus desempenhos.

3.4.2. Tipos de inibidores

A maioria dos inibidores de incrustação são substâncias solúveis em água, sendo esta característica hidrofílica o que possibilita que tais substâncias sejam diluídas em água e em qualquer proporção desejada (OLAJIRE, 2015; ZOTZMANN *et al.*, 2018). Muitas classes de produtos podem ser utilizados e considerados como inibidores de depósitos inorgânicos. São moléculas ou polímeros hidrossolúveis com vários grupos funcionais, nos quais os grupos mais comuns de inibidores são os fosfonatos, carboxilatos e sulfonatos (WANG *et al.*, 2014).

Os inibidores mais comuns são fosfatos inorgânicos, em que o dietilenotriamina pentametileno fosfônico ou ácido metileno fosfônico (DETPMP) é um dos inibidores comerciais comumente utilizados na indústria petrolífera (OLAJIRE, 2015). O inibidor à base

de fosfonato DETPMP, pertencente à espécie fosfonato e pode ser utilizada para retardar o crescimento de cristais. Esta característica permite que tal substância seja classificada como inibidor de crescimento (SOUSA e BERTRAN, 2014). A sua estrutura química está apresentada na Figura 10 (BINMERDHAH, 2012).

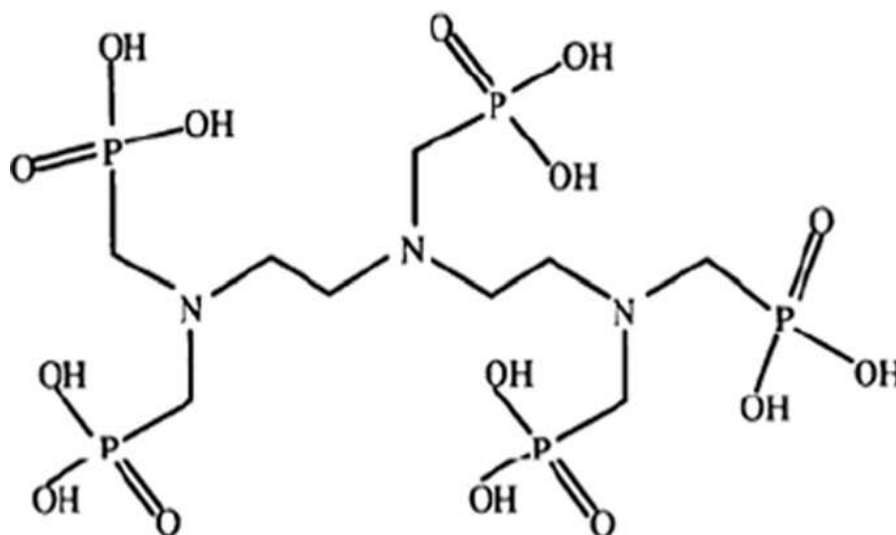


Figura 10: Estrutura química DETPMP.

Fonte: BinMerdhah 2012.

Apesar de apresentar um bom desempenho no crescimento de cristais, o DETPMP é menos eficaz na prevenção da nucleação inicial quando o processo de formação de cristais se inicia. Este inibidor é eficaz em interromper o crescimento de cristal adicional porque tem como característica a adsorção em locais de crescimento ativo, ou sítios ativos dos cristais. O nível relativamente alto deste inibidor deve ser mantido na solução para evitar uma nucleação posterior (CHEN *et al.*, 2004).

O inibidor ácido amino trismetileno fosfônico (ATMP) é um excelente inibidor em relação à deposição de carbonato de cálcio. Em concentrações baixas a aplicação deste inibidor causa deformações nos cristais de CaCO_3 , é eficiente e aplicável para prevenir este tipo de incrustação (JI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2008). A Figura 11 apresenta a estrutura química deste inibidor (KHORMALI *et al.*, 2018).

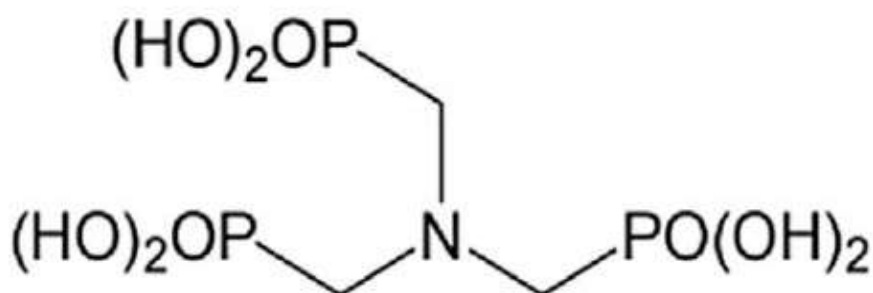


Figura 11: Estrutura química ATMP.

Fonte: Khormali, Sharifov et al. 2018.

Além de ser aplicado para inibir ou evitar incrustação, o inibidor ATMP também pode ser utilizado na inibição de corrosão por apresentar bons resultados nas duas situações (LIU *et al.*, 2013). Atualmente é considerado um dos principais inibidores para prevenir a formação de incrustação (YANG *et al.*, 2017). É aplicado em sistemas de refrigeração industrial, em campos petrolíferos, usinas termelétricas e em plantas de refinarias. Apresenta uma boa estabilidade química e dificilmente é hidrolisado em meio aquoso (ZOU *et al.*, 2013).

3.4.3. Métodos de avaliação de eficiência de inibição

Diversos métodos foram desenvolvidos para estimar a tendência de ocorrer incrustação, considerando sistemas que estejam sujeitos a precipitação de minerais na presença e ausência de inibidores. Os métodos podem ser divididos em três categorias, os métodos eletroquímicos, os métodos baseados na desgaseificação do dióxido de carbono (CO₂) e os métodos não eletroquímicos (CHAUSSEMIER *et al.*, 2015). Neste estudo os métodos não eletroquímicos são os de interesse para determinar a eficiência de inibidores.

Métodos analíticos podem ser utilizados para investigar a eficiência de inibidores para evitar ou retardar o processo de formação de incrustação, dois testes laboratoriais com configurações diferentes podem ser utilizados. Ambos os testes permitem quantificar o efeito inibitório nas incrustações, um destes testes é realizado em condições estáticas e outro em condições dinâmicas (KUMAR *et al.*, 2018; ZOTZMANN *et al.*, 2018).

O teste estático de eficiência e o teste dinâmico de eficiência são os procedimentos laboratoriais comumente utilizados para avaliar a eficiência de inibição de inibidores de incrustação (KHORMALI *et al.*, 2018). O teste estático e o teste dinâmico são utilizados para

estudar o efeito de um inibidor em um sistema qualquer, em que estas técnicas são classificadas como métodos não eletroquímicos (CHAUSSEMIER *et al.*, 2015).

3.4.3.1. Teste Estático

O teste estático é o mais utilizado e é realizado em um reator em condições estáticas, o fluido estudado é misturado com inibidor e monitorado até que o equilíbrio seja atingido no sistema e a precipitação ou deposição cristais ocorra. O teste pode ser realizado em condições ambientais ou sob a variação de temperatura e pressão, essas condições são condizentes aos cenários de instalações de aquecimento de água, descarte de águas residuais proveniente da indústria e sistemas de refrigeração. A propagação da incrustação pode ser monitorada por meio de propriedades mensuráveis dos fluidos como pH, condutividade elétrica, concentração de íons e a quantidade de sólido precipitado durante o processo (ZOTZMANN *et al.*, 2018).

O método estático para determinar a eficiência de inibição é amplamente utilizado porque requer dispositivos mais simples e menor tempo de teste do que outros métodos. O método estático tem como a concentração em massa de Ca^{2+} em solução presença e ausência de inibidor de incrustação, esta última é considerada uma solução em branco (LI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2009).

Considerando o monitoramento da concentração de íons em solução para o teste estático, a Figura 12 apresenta como resultados da eficiência de inibição de diferentes inibidores podem ser expressos, isto para testes realizados com o intuito de prevenir incrustações de CaCO_3 . Este gráfico apresenta um exemplo de teste realizado para determinar a eficiência de inibição para seis inibidores diferentes (LI *et al.*, 2015).

O inibidor mais eficiente é o que apresenta o maior percentual de inibição, em que a concentração de Ca^{2+} nas soluções expressa a quanto o inibidor evita com que a formação de precipitados ocorra. A aplicação deste procedimento permite investigar o efeito dos inibidores em relação ao desempenho de inibição usando o método estático, considerando a concentração de Ca^{2+} presentes em solução após os procedimentos de laboratoriais.

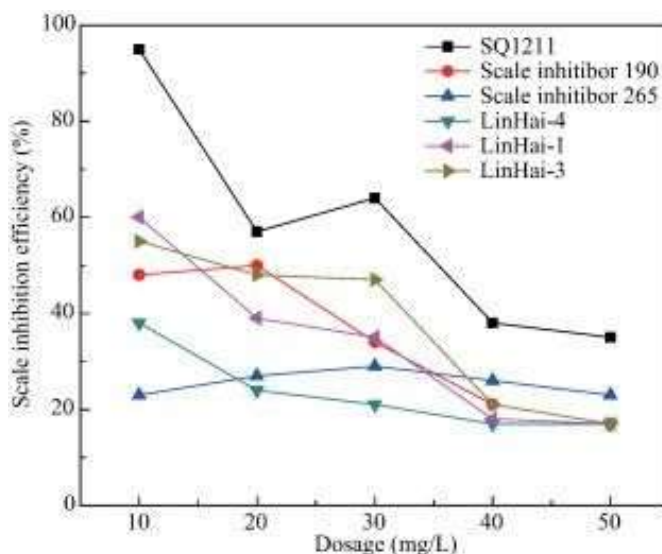


Figura 12: Eficiência de inibição de seis inibidores de incrustação em diferentes dosagens a 80°C por 24hr.

Fonte: LI et al., 2015.

3.4.3.2. Teste dinâmico

Este teste permite avaliar a eficácia de inibidores em condições de fluxo em um tubo capilar (BAUGH *et al.*, 2012). O teste de bloqueio de tubo ou *tube blocking test* é realizado em condições dinâmicas e consiste em bombear continuamente uma solução contendo inibidor misturado através de um tubo, isto ocorre até que a deposição de sais seja efetivada. A análise da quantificação de cristais precipitados é feita pelo monitoramento do diferencial de pressão do tubo. Este teste permite correlacionar a eficiência de inibição com a alteração de uma propriedade física por um determinado tempo (ZOTZMANN *et al.*, 2018).

A capacidade de um inibidor de evitar a formação de incrustação poder ser determinada em condições dinâmicas monitorando o diferencial de pressão. Este procedimento avalia o desempenho de inibidores em condições reais de poços de petróleo, considerando variações de temperatura e pressão (MACEDO *et al.*, 2019). A eficiência do inibidor pode ser obtida pela razão do tempo necessário para que ocorra o bloqueio do tubo na presença e na ausência de inibidor (RAMZI *et al.*, 2016).

O teste de bloqueio de tubo é uma pratica bastante utilizada na indústria para avaliar a concentração mínima de inibidor (CMI) em condições dinâmicas de aplicação (KUMAR *et al.*, 2010). A efetividade de um inibidor também pode ser correlacionada com a quantidade de inibidor necessária para atingir a eficiência, a CMI é a quantidade mínima que um sistema

precisa para evitar que ocorra incrustação com sua aplicação (KUMAR *et al.*, 2018; ZOTZMANN *et al.*, 2018).

O teste dinâmico de eficiência realizado por bloqueio de tubo tem por objetivo principal determinar a CMI que é necessária para evitar que ocorra a incrustação no sistema. A utilização de equipamentos específicos para a realização destes testes se faz necessária. Este teste é baseado no diferencial de pressão registrada na entrada e na saída do equipamento. Uma pequena dosagem de inibidor é capaz de prevenir o crescimento de incrustação ou aderência de cristais em superfícies que estão diretamente expostas ao fluxo (LI *et al.*, 2015). As taxas de crescimento dos cristais de carbonato de cálcio são reduzidas na presença de baixas concentrações de inibidores (REDDY e HOCH, 2001).

A Figura 13 apresenta um exemplo de como os resultados podem ser expressos provenientes da aplicação do teste dinâmico de eficiência, correlacionando o diferencial de pressão com o tempo de teste. Este teste é comumente utilizado por empresas do setor petrolífero para avaliar o desempenho de inibidores em condições de campo, permite realizar testes sob condições que são próximas as de um cenário real (KELLAND, 2011).

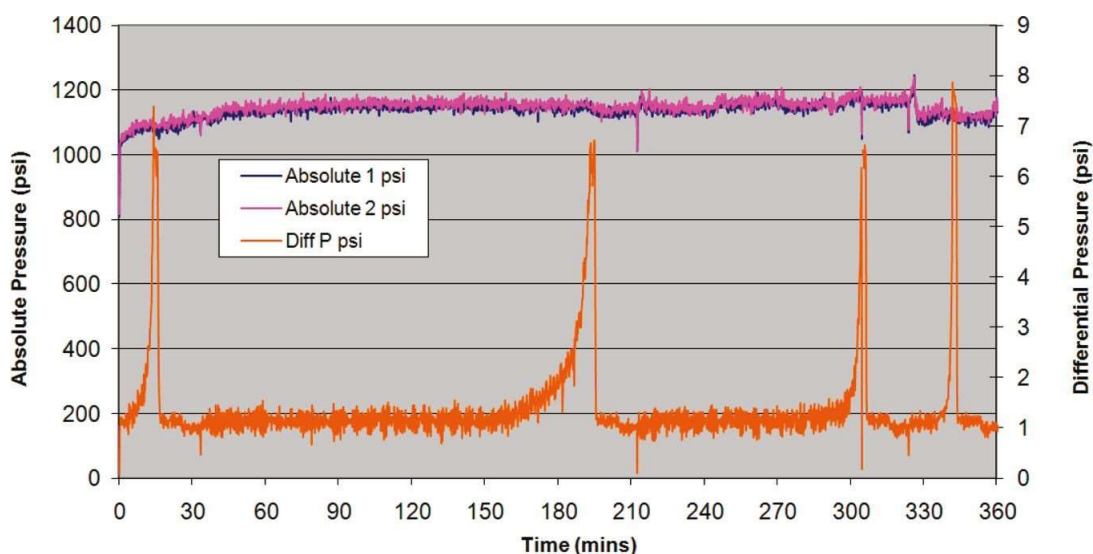


Figura 13: Monitoramento do *Tube block test*.

Fonte: Kelland 2011.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e equipamentos

Nesta sessão serão descritos os materiais e os procedimentos utilizados e aplicados nos testes laboratoriais para determinar a eficiência de inibidores comerciais, por meio dos dois tipos de testes laboratoriais mencionados anteriormente: o teste estático e o teste dinâmico. Os primeiros procedimentos são descritos para a realização do teste em condições estáticas, em seguida para o teste dinâmico de eficiência.

4.1.1. Inibidores

Os seis inibidores à base de fosfonato utilizados foram o DETPMP, ATMP, petrolab A (PLBA), petrolab B (PLBB), petrolab C (PLBC) e petrolab D (PLBD), sendo que o DETPMP e o ATMP foram selecionados por serem utilizados comumente no setor petrolífero, fornecidos pela empresa Iosis Produtos Químicos localizada no Estado de São Paulo. Os outros quatro novos produtos denominados por: PLBA, PLBB, PLBC e PLBD, foram fornecidos pela empresa Petrolab Industrial e Comercial Ltda, que desenvolve produtos químicos para o setor petrolífero, localizada no Estado de Sergipe.

4.1.2. Água sintetizada e água produzida cenário real

A composição e síntese da salmoura utilizada nos experimentos do teste estático foram baseadas na norma (NACE, 2001), a qual é utilizada para testar a eficiência de inibidores em relação a CaCO_3 . As soluções salinas foram preparadas com os reagentes cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de sódio (NaCl) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). O teste dinâmico ocorreu com a utilização de uma salmoura idêntica a do teste estático e com uma salmoura baseada em um cenário real, cuja composição encontra-se descrita juntamente com o procedimento para o teste dinâmico.

4.1.3. Laboratórios e equipamentos

As salmouras, contendo ou não os inibidores foram preparadas no Laboratório de Biotecnologia Ambiental – LABAM, localizado na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Os processos de aquecimento das amostras foram realizados na estufa de secagem da marca CIENLAB, o equipamento pertence ao Laboratório de Tecnologias Alternativas – LTA, localizado na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As análises das concentrações de cálcio em solução foram feitas por meio do método de espectrofotometria de absorção atômica, em um equipamento do fabricante Shimadzu, modelo AA-700, pertence ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As filtrações das amostras foram realizadas com o auxílio de uma bomba de vácuo da Solab, modelo SL-61, utilizando-se papéis filtros de 0,45 µm para reter os cristais que se formaram durante os experimentos. O equipamento pertence ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental – LABAM localizado na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As pulverizações a ouro das amostras cristalinas provenientes dos experimentos ocorreram no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT/UFS, localizado no Núcleo de Petróleo e Gás – NUPEG, situado na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As análises feitas por meio da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para investigar e analisar a morfologia dos cristais, foram realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura da marca JOEL, modelo JSM-6510 LV, localizado no Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe.

O teste dinâmico de bloqueio de tubo, ou *tube bloking test* (TBT), foi realizado utilizando o equipamento Scalavel, fabricado pela VINCI Technologies, pertencente ao Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação, localizado na Universidade Tiradentes (UNIT).

4.2. Métodos

4.2.1. Teste Estático de medida de eficiência

As diferentes concentrações de inibidores foram testadas através do método estático para determinar a eficiência de inibição, em que as concentrações aplicadas neste estudo foram estabelecidas a partir de pesquisas bibliográficas. As concentrações que apresentaram os resultados mais satisfatórios foram comparadas para se determinar a melhor eficiência dos cenários considerados.

O método estático para avaliar a eficiência de inibição de incrustações tomou como base a metodologia adaptada proposta por (WANG *et al.*, 2009), (LI *et al.*, 2015) e a norma (NACE, 2001), com modificações em relação à quantidade e tipos de inibidores testados, as amostras de águas analisadas e as temperaturas consideradas nos testes, com o propósito de identificar a melhor concentração de inibidor dentre os inibidores analisados neste trabalho, DETPMP, ATMP, PLBA, PLBB, PLBC e PLBD.

4.2.2. Preparo das Soluções

A síntese da solução salina utilizada nestes procedimentos ocorreu por meio da mistura de duas soluções previamente preparadas em recipientes separados. Na primeira solução os reagentes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaCl , foram diluídos em 1 litro de água destilada para compor a solução catiônica. Na segunda solução foram diluídos em 1 litro de água destilada NaHCO_3 e NaCl , para compor a solução denominada de aniônica. A composição das duas salmouras está descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Composição da salmoura norma NACE.

Solução Catiônica		Solução Aniônica	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,15 g	NaHCO_3	7,36 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,68 g	NaCl	33,0 g
NaCl	33,0 g		

Após a adição dos reagentes em água destilada, as soluções foram agitadas durante 20 minutos ou até total diluição dos sais utilizados. As respectivas soluções passaram por um processo de filtração a vácuo com papéis filtros de 0,45 μm para reter particulados que não dissolveram durante o procedimento de adição e agitação dos reagentes na água. A Figura 14 apresenta o sistema de filtração utilizado neste trabalho.

Após o preparo das duas soluções em recipientes separados, foram adicionados 50 mL de solução aniônica em frascos reagentes termo resistentes. Posteriormente os seis inibidores foram adicionados e diluídos nas soluções contidas nos respectivos recipientes, em que as concentrações utilizadas para cada um dos inibidores foram 20 ppm, 40 ppm e 60 ppm. Em seguida, foram adicionados 50 mL de solução catiônica nos frascos reagentes, completando 100 mL de solução, tampado-se imediatamente os mesmos. As temperaturas utilizadas neste trabalho foram 60°C, 80°C e 100°C, preparando-se 20 amostras, para cada temperatura

considerada, sendo que 18 destas amostras continham as concentrações de inibidores e 02 amostras sem inibidores (amostras brancas).



Figura 14: Sistema de filtração. Bomba de vácuo da Solab, modelo SL-61

Fonte: O autor.

Neste estudo foram utilizados dois planejamentos experimentais em triplicata, analisando os seis inibidores em três concentrações e em três temperaturas distintas. A Tabela 2 apresenta o planejamento experimental utilizado para os testes realizados com os inibidores DETPMP, ATMP e PLBA. O planejamento realizado considerou como variáveis os inibidores, as concentrações aplicadas e as temperaturas sob as quais foram realizados os testes.

Tabela 2: Planejamento Experimental 1.

Variáveis			
Níveis	Inibidor	Concentração (ppm)	Temperatura
-1	DETPMP	20	60°C
0	ATMP	40	80°C
+1	PLB A	60	100°C

Similar ao que foi apresentado na Tabela 2, a Tabela 3 apresenta o planejamento experimental utilizado para os testes diferenciando os inibidores aplicados, sendo eles o PLBB, PLBC e PLBD, também considerando os inibidores e as concentrações como variáveis experimentais.

Tabela 3: Planejamento Experimental 2.

Variáveis			
Níveis	Inibidor	Concentração (ppm)	Temperatura
-1	PLBB	20	60°C
0	PLBC	40	80°C
+1	PLBD	60	100°C

A disposição geral das 20 amostras está demonstrada na Tabela 4, indicando os inibidores e suas respectivas concentrações utilizadas nos testes. Este procedimento foi repetido para cada temperatura em que os testes foram realizados.

Tabela 4: Disposição geral das amostras.

INIBIDORES	Concentração (ppm)	Nº. Amostras
DETPMP	20	01
	40	02
	60	03
ATMP	20	04
	40	05
	60	06
PLBA	20	07
	40	08
	60	09
PLBB	20	10
	40	11
	60	12
PLBC	20	13
	40	14
	60	15
PLBD	20	16
	40	17
	60	18
BRANCO	-	19
	-	20

4.2.3. Descrição do processo de aquecimento

Após o preparo das soluções salinas na presença e ausência dos inibidores as amostras contendo os inibidores e um branco, sem inibidor, contida em um dos frascos reagentes foram colocadas na estufa para passarem pelo processo de aquecimento. Um branco foi enviado imediatamente para determinação da concentração de Ca^{2+} presente no meio. As amostras foram aquecidas por um período de 24h, nas temperaturas de 60°C, 80°C e 100°C. Em seguida, as soluções foram retiradas cuidadosamente da estufa e arrefeceram até a temperatura ambiente, em um período não superior a duas horas.

4.2.4. Determinação das concentrações de cálcio

Como sugerido pela norma (ASTM, 2014), a espectrometria de absorção atômica pode ser utilizada para determinar as concentrações de Ca^{2+} em solução em todos os ensaios. Após as amostras esfriarem em temperatura ambiente, alíquotas de 1 mL foram retiradas do sobrenadante e enviadas para a determinação das concentrações de cálcio por meio da espectrometria de absorção atômica. A Figura 15 demonstra o Espectrofotômetro de Absorção Atômica utilizado nestas análises.



Figura 15: Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Shimadzu, modelo AA-700.

Fonte: O autor.

Como estabelecido pela norma (NACE, 2001), as eficiências de inibição dos inibidores testados foram calculadas por meio da Equação 25:

$$\% \text{ inibição} = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} * 100\% \quad (25)$$

Com base na Equação 25, C_a (mg/L) é a concentração de Ca^{2+} na solução, em presença de inibidor de incrustação após o processo de aquecimento, ou seja, após a precipitação ter ocorrido. O termo C_b (mg/L) é a concentração de Ca^{2+} na solução de teste, na ausência de inibidor de incrustação (ensaio em branco quente) depois de ocorrer a precipitação. C_c (mg/L) é a concentração em massa de Ca^{2+} na solução antes dos processos de aquecimento, sendo esta salmoura considerada a amostra branca fria por não ter passado pelo aquecimento. O branco frio foi enviado imediatamente para análise de determinação de Ca^{2+} após o seu preparo. As demais amostras foram enviadas após os processos de aquecimento estabelecido pelo planejamento experimental mencionado anteriormente.

Os resultados fornecidos por este método são percentuais que expressaram o quanto que cada inibidor foi eficiente em evitar as precipitações de CaCO_3 . Os inibidores mais eficientes foram os que apresentarem os maiores valores, sendo estes dados considerados como a eficiência de inibição. Os resultados dos testes feitos em amostras sem inibidores foram tomados como o valor referência para comparação com as demais amostras com inibidores. Isto foi possível com a utilização dos dados obtidos a partir da Equação 25.

Os inibidores que apresentaram melhores resultados quanto as suas respectivas eficiências de inibição durante o teste estático nas três temperaturas utilizadas, tiveram suas amostras cristalinas que foram obtidas durante os experimentos encaminhados para as análises por meio da MEV. O inibidor que apresentou o melhor resultado de efeito inibitório no teste estático realizado na maior temperatura, teve sua eficiência determinada também pelo teste dinâmico, em diferentes condições.

4.2.5. Obtenção de Amostras Cristalinas

As soluções em que os inibidores apresentaram os melhores resultados quanto à eficiência de inibição, passaram por um procedimento para coleta dos cristais precipitados e depositados durante os processos de aquecimento. Após a análise da eficiência dos inibidores, as soluções com melhores resultados foram encaminhadas para serem filtradas a vácuo segundo o procedimento já descrito. As soluções foram filtradas com o intuito de reter os sólidos formados durante os processos aquecimento.

Placas de Petri foram utilizadas para armazenar os papéis filtros no decorrer que as filtrações ocorriam, as placas eram numeradas e identificadas de acordo com a solução que passaria pelo processo de filtração, isto para controlar e identificar a origem dos cristais coletados. Os filtrados eram descartados e os papéis de filtro contendo os sólidos retidos foram colocados novamente nas Placas de Petri. Posteriormente os papéis contidos nas placas foram secos em estufa por um período de 2h e retiradas logo em seguida. Após os papéis filtros contendo os sólidos formados serem resfriados, os mesmos foram encaminhados para a análise morfológica por meio da MEV.

4.2.6. Análise morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica por meio da MEV seguiu a metodologia proposta por (LI *et al.*, 2015), para caracterizar a morfologia das amostras dos cristais provenientes de soluções, em presença ou na ausência de inibidores, com o intuito de investigar possíveis alterações morfológicas, quando os minerais foram expostos aos inibidores. As amostras dos cristais foram provenientes da filtração e secagem, em que passaram por um pré-tratamento feito por pulverização a ouro antes das obtenções das imagens. A pulverização é uma técnica utilizada para melhorar a qualidade das imagens que são capturadas pela MEV, a Figura 16 apresenta o Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado neste estudo.



Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura, JOEL, modelo JSM-6510 LV.

Fonte: O autor.

4.2.7. Teste dinâmico

O inibidor que apresentara o melhor resultado no teste estático também foi testado no teste dinâmico de eficiência. Os testes dinâmicos ocorreram com a utilização de duas salmouras distintas, uma idêntica a utilizada no decorrer do teste estático e outra com a composição baseada em um cenário real. Isto com o intuito de avaliar o comportamento do inibidor selecionado em dois cenários diferentes.

A composição e preparo da primeira salmoura utilizada durante este teste dinâmico foi baseada na composição da norma (NACE, 2001). O processo para a síntese foi similar ao que foi relatado anteriormente para a realização do teste estático, em que a diferença é que no teste com o TBT a água utilizada é uma água ultrapura “Mili-Q”, enquanto que no teste estático foi utilizada água destilada. A segunda salmoura utilizada no teste de eficiência dinâmico foi uma solução cuja composição teve base em um cenário real, as concentrações de seus respectivos componentes estão descritas na Tabela 5. Este cenário é baseado em condições operacionais reais em relação a T e P.

Tabela 5: Composição química da salmoura do cenário real.

Constituintes	Concentração mg/L
Sódio	50496
Potássio	391
Magnésio	305
Cálcio	792
Bário	284
Estrôncio	252
Cloreto	79229
Brometo	0
Sulfato	46
Bicarbonato	1544
Acetato	138
pH	7,5

O inibidor que passou pelo teste dinâmico de eficiência foi o que apresentou o melhor resultado no cenário de maior aquecimento no teste estático, ou seja, quando testado a 100°C. O produto foi testado com a salmoura com a mesma composição do teste estático e sob a pressão mínima de operação do equipamento de 65 psi. O teste baseado no cenário real foi realizado a 120°C, com a salmoura com a concentração informada anteriormente e uma pressão de 132 psi. O equipamento utilizado para realizar o teste dinâmico de eficiência está apresentado através da Figura 17.



Figura 17: *Tube bloking test* (TBT). Scalavel, fabricado pela VINCI Technologies.

Fonte: O autor.

O equipamento contém um sistema de aquecimento controlável, o que permitiu estabelecer em qual temperatura que ocorreriam os testes. No decorrer dos procedimentos as pressões de entrada e saída foram monitoradas, assim como a pressão e o bombeamento das salmouras através do equipamento TBT, isto enquanto as salmouras circulavam por meio de capilares que compõem o sistema.

As salmouras passaram por um aquecimento prévio para atingir a temperatura desejada, antes de passarem pelo sistema de circulação. Em seguida foram bombeadas

separadamente e dentro do equipamento ocorreu a mistura da solução aniônica e catiônica. Quando houve o surgimento de incrustação no interior do capilar do equipamento o diferencial de pressão cresceu, de modo que o teste foi interrompido. Entre a aplicação de uma solução e outra foi realizada a circulação de ácido para limpeza interna do sistema.

Inicialmente, um branco foi bombeado no sistema até a ocorrência da incrustação. Isto ocorreu até que o diferencial de pressão crescesse o que indicava que a incrustação e a obstrução tinham ocorrido nos capilares que compõem o sistema de circulação por onde passaram as salmouras. Tal procedimento foi repetido, bombeando-se a solução com o inibidor selecionado através do equipamento. A eficiência de inibição consiste no tempo em que a solução com inibidor para que a incrustação seja detectada no sistema, quando comparado com o tempo em que surgia incrustação em uma solução branca, sem inibidor.

5. RESULTADOS E DICUSSÃO

Após a conclusão dos experimentos nas temperaturas consideradas neste estudo, foi possível avaliar a eficiência dos inibidores aplicados para evitar ou retardar o surgimento de precipitados de CaCO_3 , por meio do teste de eficiência estático. As obtenções de dados quanto à eficiência de inibição tomaram como parâmetros as concentrações de Ca^{2+} provenientes de análises de amostras de salmouras sintéticas com ou sem os inibidores, aquecidas ou não, induzindo à precipitação, de acordo com o planejamento experimental apresentado na metodologia.

A eficiência em prevenir a formação de depósitos inorgânicos depende diretamente da temperatura, pressão e salinidade dos fluidos, valores altos destes parâmetros influenciam no quão eficiente será o inibidor (ZOTZMANN *et al.*, 2018). A seguir serão descritos os resultados referentes às eficiências de inibição dos seis inibidores abordados neste estudo, em que os efeitos inibitórios foram comparados entre si. As eficiências foram observadas e seus resultados foram comparados individualmente para cada produto, isto nas três temperaturas nas quais os testes foram realizados.

As alterações quanto à morfologia dos cristais formados durante os processos de precipitação na presença ou ausência de inibidores foram analisadas, isto em relação às amostras que apresentaram os melhores resultados em cada canário de aquecimento. Por fim, o inibidor que apresentou o melhor resultado quanto à eficiência de inibição, na maior temperatura de teste estático, foi testado no teste dinâmico de eficiência em uma salmoura

idêntica a da aplicada no teste estático e em uma salmoura com composição baseada em um cenário real, com variações na temperatura e pressão.

5.1. Eficiência dos inibidores a 60°C

As análises provenientes dos testes realizados à temperatura de 60°C possibilitaram identificar e investigar o comportamento dos inibidores no que se refere à eficiência de inibição. A Tabela 6 apresenta os valores das concentrações de cálcio provenientes das análises.

Tabela 6: Cálculo da eficiência de cada inibidor em cada concentração em relação a Ca^{2+} , 60°C.

$\% \text{ Inibição} = \frac{((\text{Ca} - \text{Cb})/(\text{Cc} - \text{Cb})) * 100}{}$						
Concentração (ppm)	DETPMP	ATMP	PLBA	PLBB	PLBC	PLBD
20	78,51	88,46	78,68	77,90	50,54	56,52
40	59,81	55,24	73,82	79,02	58,86	68,35
60	49,72	89,01	86,36	71,31	77,97	76,28

Os dados apresentados anteriormente indicam que o inibidor DETPMP apresentou uma eficiência de inibição de 78,51% quando aplicado em uma dose de 20 ppm, a eficiência foi de 59,81% quando aplicado a 40 ppm e 49,72% com a aplicação de 60 ppm. O ATMP apresentou uma eficiência de inibição de 88,46% quando aplicado a uma dose de 20 ppm, a eficiência de inibição foi de 55,24% com a aplicação de uma dose de 40 ppm e 89,01% a 60 ppm, sendo este o maior valor de eficiência de inibição no teste realizado na temperatura considerada nesta etapa de experimentos.

O PLBA apresentou neste cenário de aquecimento uma eficiência de inibição de 78,68% quando aplicado com a dosagem de 20 ppm, 73,82% quando aplicado a 40 ppm e 86,36% de eficiência de inibição com a utilização de 60 ppm. O inibidor PLBB apresentou uma eficiência de inibição de 77,90% quando aplicado a 20 ppm, a eficiência foi de 79,02% quando aplicado a uma dosagem de 40 ppm e 71,31% de eficiência de inibição quando aplicado a 60 ppm.

O inibidor PLBC apresentou uma eficiência de inibição de 50,54%, quando aplicado 20 ppm, a aplicação em uma dosagem de 40 ppm resultou na inibição de 58,86% e quando a dose aplicada foi de 60 ppm o efeito inibitório foi de 77,97% de eficiência de inibição. O

PLBD apresentou uma eficiência de inibição de 56,52% quando aplicado a uma dosagem de 20 ppm, 68,35% de eficiência quando aplicado a 40 ppm e com a sua aplicação a uma dosagem de 60 ppm o efeito inibitório foi de 76,28%.

A partir destes dados foi possível gerar o gráfico apresentado na Figura 18, que apresenta o comportamento dos seis inibidores avaliados nesta etapa dos experimentos. De modo geral os dados comportamentais revelam que os seis inibidores apresentaram eficiências de inibição distintas no cenário de aquecimento avaliado de 60°C.

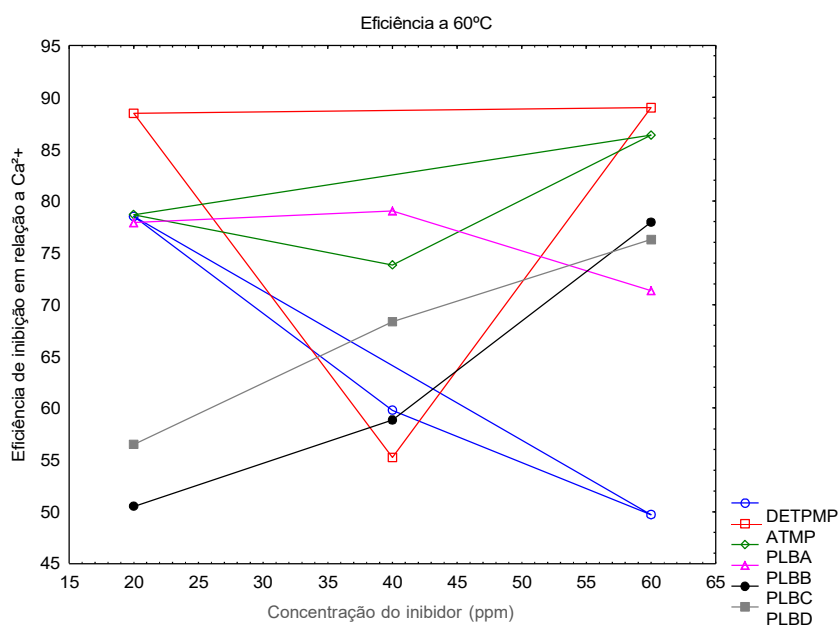


Figura 18: Eficiência de inibidores a 60°C.

Fonte: O autor.

5.2. Eficiência dos inibidores a 80°C

Nesta segunda etapa de testes realizados para determinar a eficiência de inibição dos seis inibidores abordados neste estudo, os testes foram realizados na temperatura de 80°C, diferentemente dos testes realizados na primeira etapa. A Tabela 7 apresenta os valores das concentrações de cálcio provenientes das análises espectrofotométricas, em que foi possível avaliar o comportamento dos seis inibidores como constatado na Figura 19.

Tabela 7: Cálculo da eficiência de cada inibidor em cada concentração em relação a Ca^{2+} , 80°C.
$$\% \text{ Inibição} = \frac{((\text{Ca} - \text{Cb})/(\text{Cc} - \text{Cb})) * 100}{1}$$

Concentração (ppm)	DETPMP	ATMP	PLBA	PLBB	PLBC	PLBD
20	39,51	76,67	64,00	65,24	70,64	77,14
40	46,41	44,80	73,59	66,75	59,71	71,91
60	63,70	70,74	69,94	78,61	87,53	71,29

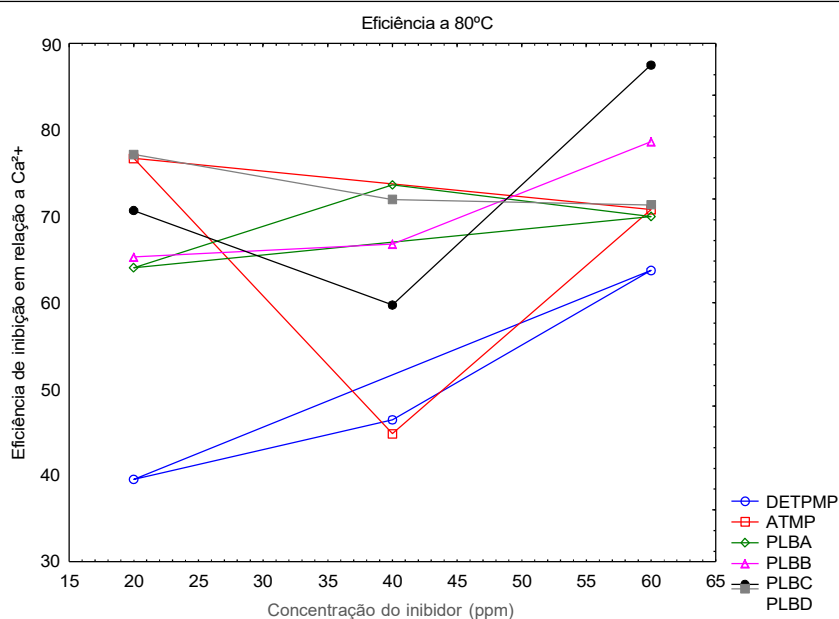


Figura 19: Eficiência de inibidores a 80°C.

Fonte: O autor.

Neste cenário de aquecimento o inibidor DETPMP apresentou inicialmente a eficiência de inibição de 39,51% quando aplicado sob uma dosagem de 20 ppm, com a aplicação de 40 ppm a eficiência de inibição foi de 46,41% e 63,70% com a aplicação de uma dose 60 ppm. O inibidor ATMP apresentou uma eficiência de inibição de 76,67% quando aplicado a dosagem de 20 ppm, em uma dosagem de 40 ppm o efeito inibitório foi de 44,80% e com a aplicação de 60 ppm a eficiência de 70,74%.

O PLBA apresentou a eficiência de inibição de 64,00% quando a aplicado a dose de 20 ppm, 73,59% de eficiência quando aplicado em uma dosagem de 40 ppm e 69,94% quando aplicado com a dosagem de 60 ppm. O inibidor PLBB apresentou como resultado 65,24% de eficiência inibição quando aplicado a 20 ppm, quando aplicado a uma dosagem de 40 ppm o resultado foi de 66,75% e 78,61% quando aplicado a 60 ppm, sendo este o maior resultado para esta substância neste cenário.

O inibidor PLBC aplicado a uma dosagem de 20 ppm apresentou uma eficiência de 70,64%, sob uma dosagem de aplicação de 40 ppm a inibição foi de 59,71% e com a dose de 60 ppm a eficiência de inibição foi de 87,53%. Os resultados das eficiências de inibição do inibidor PLBD foram de 77,14% quando aplicado a uma dosagem de 20 ppm, 71,91% quando aplicado na dosagem de 40 ppm e com a aplicação de 60 ppm o efeito inibitório foi de 71,29% de eficiência.

5.3. Eficiência dos inibidores a 100°C

Nesta terceira e última etapa de testes realizados para determinar a eficiência de inibição dos inibidores abordados durante este estudo, os testes foram realizados sob a temperatura de 100°C, diferentemente dos testes realizados nas etapas anteriores. A Tabela 8 apresenta os valores das concentrações de cálcio provenientes das análises.

Tabela 8: Cálculo da eficiência de cada inibidor em cada concentração em relação a Ca^{2+} , 100°C.

$\% \text{ Inibição} = \frac{((\text{Ca} - \text{Cb})/(\text{Cc} - \text{Cb})) * 100}{}$						
Concentração (ppm)	DETPMP	ATMP	PLBA	PLBB	PLBC	PLBD
20	48,29	52,37	24,43	50,43	29,28	61,22
40	52,02	31,70	38,68	40,43	57,64	41,65
60	52,61	53,31	47,55	33,47	42,42	25,22

O inibidor DETPMP apresentou a eficiência de inibição de 48,29% quando aplicado sob uma dose de 20 ppm, o resultado foi de 52,02% quando aplicado a 40 ppm e 52,61% com a aplicação de 60 ppm de dosagem. Nesta terceira etapa de experimentos o inibidor ATMP apresentou uma eficiência de inibição de 52,37% quando aplicado com a dosagem de 20 ppm, 31,70% com a aplicação de 40 ppm e com a aplicação de 60 ppm a eficiência foi de 53,31%.

O PLBA apresentou durante os testes realizados durante a terceira etapa a eficiência de inibição de 24,43% quando a aplicado com a dose de 20 ppm, 38,68% de eficiência quando a aplicação foi 40 ppm e em seguida de 47,55% de efeito inibitório quando a dosagem de 60 ppm foi utilizada. O inibidor PLBB apresentou um resultado de 50,43% de eficiência inibição quando aplicado a 20 ppm, 40,43% quando aplicado a uma dosagem de 40 ppm e com a dose de 60 ppm o valor obtido foi de 33,47%.

O inibidor PLBC durante a terceira etapa apresentou uma eficiência de 29,28% quando aplicado a uma dosagem de 20 ppm, com a dosagem de 40 ppm a inibição foi de 57,64% e com a dose de 60 ppm a eficiência de inibição foi de 42,42%. Para o inibidor PLBD os três valores registrados quanto á eficiência de inibição foram de 61,22% quando aplicado a uma dosagem de 20 ppm, quando aplicado com a dosagem de 40 ppm o efeito inibitório foi de 41,65% e sob a aplicação de uma dosagem de 60 ppm apresentou 25,22% de eficiência de inibição. O PLBD apresentou o melhor resultado no cenário de aquecimento de 100°C, isto com a dose de 20 ppm. A Figura 20 apresenta o comportamento dos seis inibidores nos testes realizados sob a temperatura de 100°C.

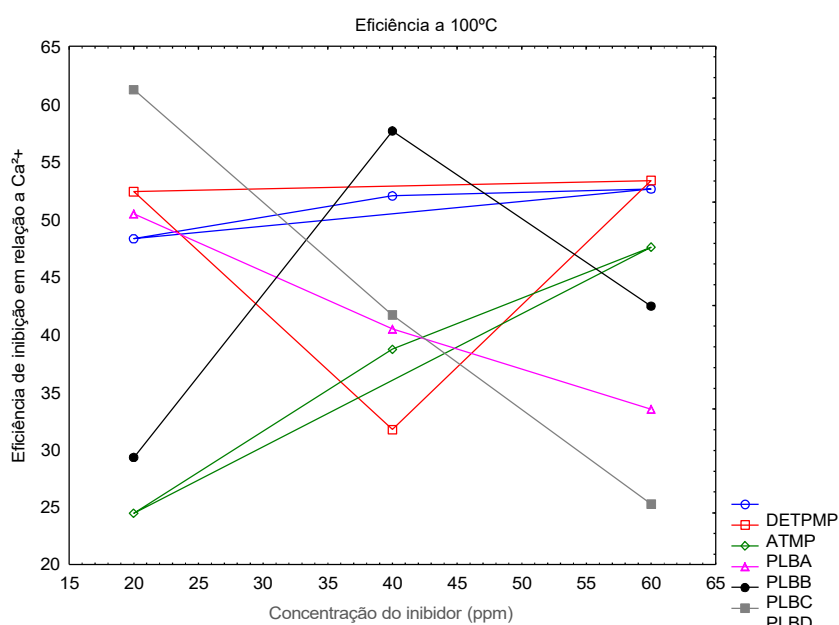


Figura 20: Eficiência de inibidores a 100°C.

Fonte: O autor.

Os dados comportamentais apresentados através da Figura 18, Figura 19 e Figura 20 são demonstrados de forma ampla, em que cada gráfico expõe a maneira que cada inibidor se portou quando submetido em determinadas temperaturas. Com base nas informações demonstradas anteriormente, foi possível analisar o comportamento dos inibidores abordados neste estudo. Os seis inibidores apresentaram comportamentos distintos em relação à eficiência de inibição, em que diferentes aspectos de crescimento ou diminuição quanto as eficiências foram calculadas, isto de acordo com o que foi apresentado anteriormente.

Para compreender melhor o resultado obtido durante os experimentos é necessário que o efeito inibitório, dos produtos testados, seja comparado nos três cenários em que tais substâncias foram testadas. Os comparativos dos resultados de eficiências individuais para

cada inibidor, levando em consideração as temperaturas utilizadas nos testes, estão descritos na sessão a seguir.

5.4. Comparação das eficiências em diferentes temperaturas

Os resultados obtidos durante os experimentos conduzidos nas três etapas relatadas anteriormente, isto sob as temperaturas de 60°C, 80°C e 100°C, com as aplicações dos inibidores nas dosagens de 20 ppm, 40 ppm e 60 ppm foram discutidos nesta sessão. A análise do comportamento isolado dos seis inibidores se iniciou com o DETPMP, em seguida foram analisados o ATMP, PLBA, PLBB, PLBC e PLBD.

5.4.1. DETPMP - Dietileno Triaminopentametileno Fosfônico

O comportamento inibitório do inibidor dietileno triaminopentametileno fosfônico, ou simplesmente DETPMP é influenciado pelas condições sob as quais é aplicado, como temperatura e dosagem de aplicação (KHORMALI *et al.*, 2018). Este inibidor teve seu comportamento analisado separadamente para que se pudesse evidenciar o quanto e como ocorreram as variações no seu efeito inibitório. A Figura 21 apresenta os comportamentos do DETPMP durante os testes realizados.

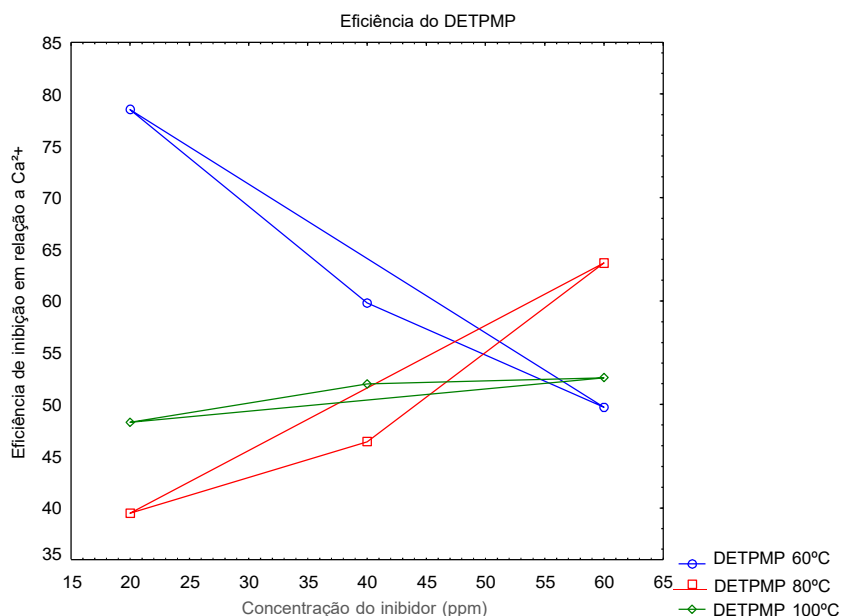


Figura 21: Comparativo da eficiência do DETPMP.

Fonte: O autor.

De acordo com o que é apresentado por meio da Figura 21, a aplicação do inibidor DETPMP em uma dosagem de 20 ppm sob a temperatura de 60°C foi o maior valor registrado neste quadro comparativo, em que a sua eficiência de inibição alcançou o valor de 78,51%. Diferentemente do que foi constatado ao se observar o comportamento deste inibidor na primeira temperatura de teste, a análise dos valores nas temperaturas de 80°C e 100°C sob a mesma dose aplicada indicaram uma redução da eficiência, em que os valores foram de 39,81% e 48,29% respectivamente, considerando a mesma dosagem.

O gráfico apresenta que em sentido contrário ao comportamento apresentado durante o teste realizado sob a temperatura mais baixa, o mesmo inibidor quando submetido a testes nas temperaturas de 80°C e 100°C apresentou crescimento quando aplicado em dosagens mais altas. Ao ser submetido a 80°C o valor de 46,41% foi registrado com a aplicação da dosagem de 40 ppm e 63,70% aplicado na dosagem de 60 ppm, sendo este último o maior valor registrado deste inibidor com esta respectiva dosagem. Neste cenário de aquecimento o inibidor DETPMP apresentou um comportamento crescente em relação a sua eficiência de inibição.

O inibidor DETPMP apresentou um comportamento crescente em relação a sua eficiência de inibição durante as análises dos dados provenientes do cenário de 100°C, porém nas dosagens aplicadas de 40 ppm e 60 ppm o crescimento foi bastante sutil. Com o teste realizado sob a temperatura de 100°C nas dosagens de 40 ppm e 60 ppm, os valores anotados foram de 52,02% e 52,61% para as duas dosagens mais altas. Apresentou assim um comportamento aproximadamente linear nos três cenários de aquecimento, em que a eficiência de inibição diminuiu com o aumento da concentração.

5.4.2. ATMP - Ácido Amino Trimetileno Fosfônico

O ácido amino trimetileno fosfônico – ATMP é amplamente utilizado para prevenir a precipitação de CaCO_3 (YANG *et al.*, 2017). Dentre os diversos fatores que influenciam na eficiência do ATMP, é relatado na literatura que a variação da concentração deste inibidor e a temperatura em que é aplicado influenciam em seu rendimento (KHORMALI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2013).

Este inibidor teve seu comportamento analisado de forma individual, feito isto com o intuito de detalhar o seu desempenho em função das dosagens aplicadas e em diferentes temperaturas. Os dados fornecidos pelas análises comportamentais permitiram gerar o gráfico

apresentado na Figura 22, o qual demonstra a maneira que o inibidor ATMP se comportou quando testado nas três etapas de experimentos. A análise do comportamento inibitório permitiu observar que houve um padrão no comportamento do inibidor, mesmo aplicado em diferentes faixas de aquecimento.

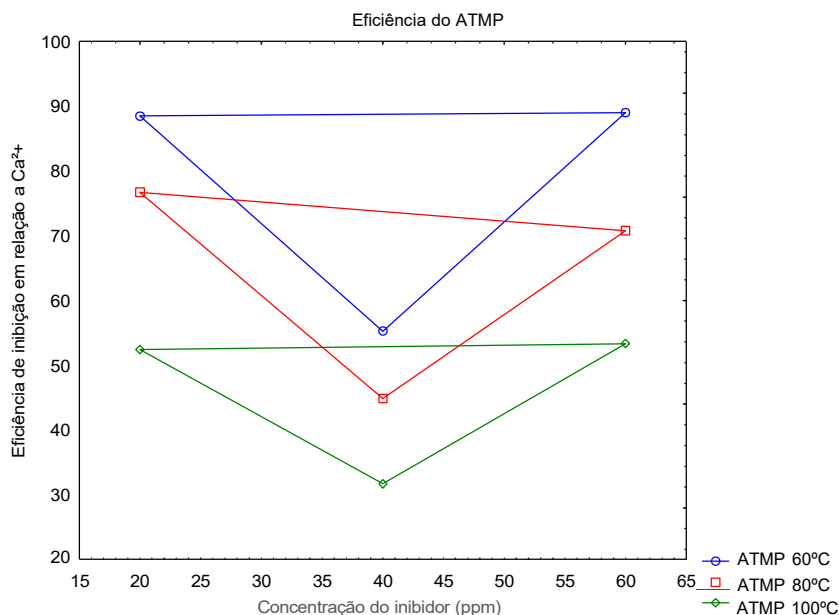


Figura 22: Comparativo da eficiência do ATMP.

Fonte: O autor.

A temperatura de 60°C demonstrou ser o cenário mais propício para a aplicação do inibidor ATMP nas três temperaturas aplicadas. A aplicação na dosagem de 20 ppm resultou na eficiência de inibição de 88,46%, diminuindo acentuadamente para 55,24% quando aplicado a 40 ppm e voltando a crescer para 89,01% de eficiência de inibição com a dosagem de 60 ppm, sendo este o maior valor registrado de todos os resultados dos cenários abordados neste estudo.

A etapa experimental que se sucedeu com os testes executados sob a temperatura de 80°C apresentou de maneira similar um comportamento similar ao que ocorreu na primeira etapa. A dosagem aplicada a de 20 ppm nesta temperatura apresentou uma eficiência de inibição inicial de 76,67%, sendo este o maior valor para esta temperatura. Posteriormente com o aumento da dosagem para 40 ppm a eficiência do inibidor diminuiu de forma considerável para 44,80%, indicando um comportamento similar ao qual aconteceu na primeira etapa. Quando a dosagem de 60 ppm foi aplicada o valor registrado por meio do teste foi de 70,74% de eficiência.

Os resultados apresentados dos testes realizados para este inibidor na temperatura de 100°C indicaram um comportamento generalizado para as três temperaturas utilizadas. A eficiência de inibição do ATMP foi de 52,37% com a dosagem de 20 ppm aplicada. Ao aumentar a dosagem para 40 ppm o valor registrado foi de 31,70, semelhantemente ao que aconteceu nas duas primeiras etapas apresentou uma redução significativa nesta mesma dosagem. Por fim, quando aplicado a uma dosagem de 60 ppm o valor de eficiência de inibição foi de 53,31%.

5.4.3. PLBA

A análise do comportamento inibitório do PLBA durante as três etapas experimentais sob as diferentes temperaturas utilizadas, permitiu identificar o modo particular que este inibidor se comportou no decorrer dos testes realizados. A Figura 23 apresenta o comportamento do inibidor PLBA nas temperaturas e nas dosagens aplicadas. Ao ter a eficiência de inibição testada em uma temperatura de 60°C, o inibidor PLBA apresentou os maiores valores registrados para o efeito inibitório deste produto. Em seguida, as eficiências informadas por testes realizados nas temperaturas de 80°C e 100°C, apresentaram formas distintas em seus respectivos resultados experimentais.

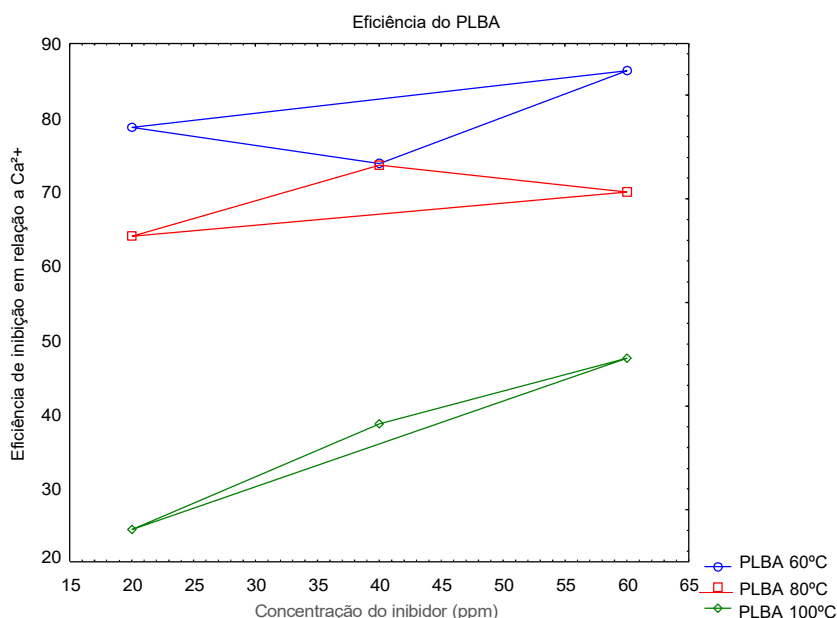


Figura 23: Comparativo da eficiência do PLBA. Fonte: O autor.

De acordo com o gráfico apresentado pela Figura 23, os testes que ocorreram à 60°C apresentaram os resultados mais satisfatórios para o inibidor PLBA, em que a aplicação inicial de uma dosagem de 20 ppm refletiu em uma eficiência de 78,68%. Com o aumento da dosagem para 40 ppm os dados expuseram uma pequena diminuição para 73,82% de inibição, sendo este o menor valor registrado nesta primeira etapa. Finalmente, ao ser aplicada uma dosagem de 60 ppm o valor da eficiência voltou a crescer para 86,36%, atingindo o maior valor da eficiência deste inibidor.

Diferente ao que ocorreu com a análise dos dados dos testes realizados na primeira etapa, quando submetido a uma temperatura de 80°C e aplicado em uma dosagem de 20 ppm, o inibidor PLBA registrou 64% de eficiência de inibição, sendo este o menor valor registrado. O valor máximo de eficiência foi registrado com a aplicação da dosagem de 40 ppm, em que o efeito inibitório atingiu o valor de 73,59%. Entretanto, com o aumento da dosagem para 60 ppm o valor obtido passou a ser de 69,94%, indicando uma leve redução na eficiência. Ao contrário do que foi constatado na etapa anterior, em que a eficiência aumentou com o acréscimo da dosagem.

As análises dos dados provenientes da terceira etapa de experimentos permitiram afirmar que a aplicação em uma temperatura de 100°C foi desfavorável para o efeito inibitório. Neste cenário os dados apresentaram um comportamento menos eficiente em baixas concentrações, diferentemente ao que ocorreu em testes realizados sob as temperaturas inferiores. Quando aplicado a 20 ppm a eficiência registrada foi de 24,43%, com o aumento da dosagem aplicada os resultados apresentaram um crescimento da eficiência, em que os valores registrados para as concentrações de 40 ppm e 60 ppm foram de 38,68% e 47,55% respectivamente.

5.4.4. PLBB

A análise do inibidor denominado PLBB foi baseada nas informações apresentadas no gráfico representado na Figura 24, em que o comportamento particular nas três etapas experimentais foi constatado. A primeira etapa foi a mais favorável quando aplicadas as duas primeiras dosagens, ou seja, o inibidor respondeu melhor a testes realizados a 60°C nas duas dosagens mais baixas. Outro fato que se destaca com as análises prévias dos dados é o crescimento da eficiência quando o teste ocorreu a 80°C e a redução da eficiência no teste realizado a 100°C.

O inibidor apresentou um comportamento favorável ao ser aplicado em um cenário submetido a uma temperatura de 60°C. A sua eficiência de inibição quando aplicado a 20 ppm foi de 77,90%. Com o aumento da dosagem para 40 ppm o valor anotado foi de 79,02% de eficiência de inibição, apresentando assim um ligeiro crescimento e atingindo o pico de eficiência para este inibidor. Contudo, ao ser testada a dosagem de 60 ppm o resultado diminuiu para 71,31%, indicando uma diminuição com o aumento da dosagem aplicada.

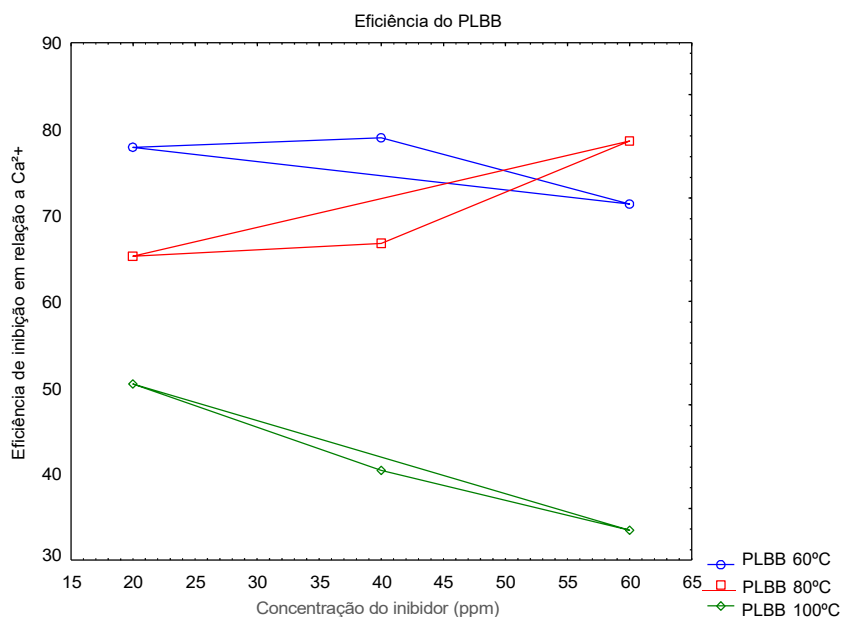


Figura 24: Comparativo da eficiência do

PLBB. Fonte: O autor.

A análise dos dados obtidos durante a segunda etapa de experimentos para o inibidor PLBB indica um crescimento de sua eficiência de acordo com a dosagem aplicada e com o aumento da temperatura. Quando aplicado em uma dose de 20 ppm o percentual de inibição anotado foi de 65,24%. O valor da eficiência de inibição cresceu ligeiramente para 66,75 quando a dose de 40 ppm foi aplicada nas salmouras. A aplicação da última dosagem de 60 ppm durante os testes a 80°C evidenciou o crescimento da eficiência com o aumento da dosagem, o valor anotado foi de 78,61% de efeito inibitório, atingindo o ápice da inibição do PLBB durante a segunda etapa e na aplicação da maior dose considerada nestes estudos.

Os testes realizados no decorrer da terceira etapa indicaram uma redução gradativa da eficiência de inibição quando exposto a uma temperatura de 100°C, isto mesmo com o aumento da dosagem. O maior valor registrado para este cenário foi na concentração de 20 ppm, em que o valor de 50,43% foi registrado. As aplicações em dosagens mais elevadas de 40 ppm e 60 ppm refletiram com o a diminuição da eficiência para 40,43% e 33,43%

respectivamente, sendo este último o menor valor registrado para a eficiência de inibição do PLBB quando considerado as três temperaturas adotadas neste estudo.

5.4.5. PLBC

O comportamento quanto à eficiência do inibidor PLBC no decorrer dos experimentos realizados está apresentado através da Figura 25. A análise dos dados do efeito inibitório permite afirmar que quando foi exposto a diferentes faixas de aquecimento o inibidor apresentou comportamentos específicos. Diferente dos inibidores analisados anteriormente, em que os testes realizados na temperatura mais baixa resultaram nas melhores eficiências, o inibidor PLBC teve como o cenário mais propício os experimentos realizados sob a temperatura de 80°C. Os testes realizados sob a temperatura de 100°C foram os que apresentaram os menores valores quanto à eficiência de inibição.

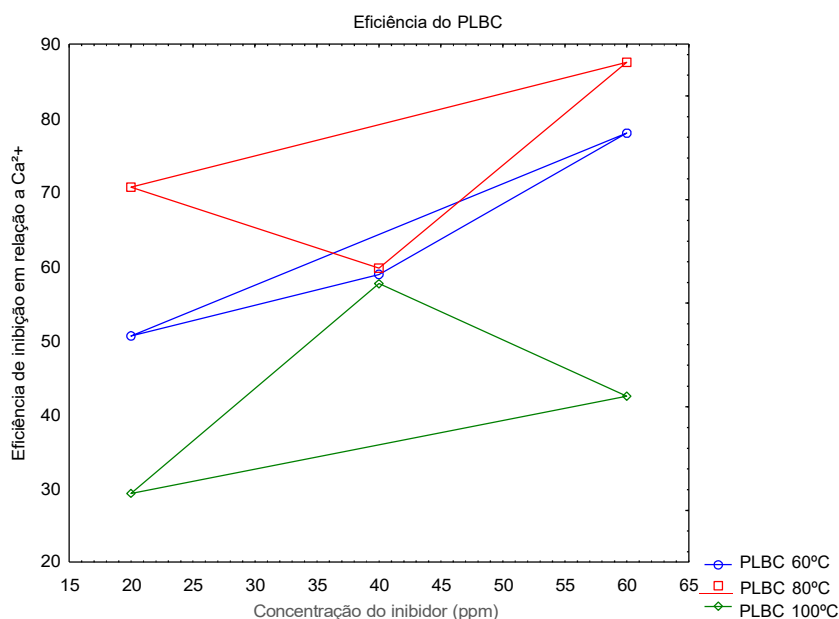


Figura 25: Comparativo da eficiência do PLBC.

Fonte: O autor.

As análises dos dados provenientes da primeira etapa de experimentos apontaram para um comportamento crescente da eficiência de inibição do inibidor PLBC. Com o aumento da dosagem do inibidor sob a temperatura de 60°C a eficiência de inibição cresceu gradativamente, registrando os valores de 50,54% e 58,86% para as doses de 20 ppm e 40 ppm. Um crescimento mais acentuado foi registrado quando a quantidade de inibidor aplicado

na salmoura passou para 60 ppm, em que o valor passou para 77,97% de eficiência de inibição.

A segunda etapa de experimentos foi a que proporcionou os melhores resultados para o inibidor PLBC, isto nas três dosagens testadas. A aplicação da dose inicial de 20 ppm resultou em uma eficiência de 70,64%. Quando aplicado a uma dosagem de 40 ppm a eficiência reduziu, no qual o valor obtido passou a ser 59,71%. Entretanto, com o aumento da quantidade de inibidor adicionada aos experimentos o efeito inibitório voltou a crescer para 87,53% para a dose de 60 ppm, atingindo o maior valor da eficiência de inibição para o inibidor PLBC em todos os experimentos realizados neste estudo e na temperatura de 80°C.

Quando o inibidor PLBC foi submetido aos testes realizado a 100°C, os resultados possibilitaram afirmar que a terceira etapa foi a que proporcionou os menores resultados. Com a aplicação inicial de 20 ppm a eficiência do inibidor foi de apenas 29,28%. Quando aplicada a dose de 40 ppm a eficiência de inibição cresceu expressivamente para 57,64%. Porém, ao ser aplicado com uma dosagem de 60 ppm o inibidor apresentou uma leve redução para 42,42% de eficiência de inibição.

5.4.6. PLBD

O inibidor PLBD apresentou um comportamento que não seguiu um padrão quando foi testado em diferentes condições. Os resultados foram diferentes nos testes realizados nas três temperaturas consideradas neste estudo. A etapa que apresentou os melhores resultados quanto à eficiência de inibição foi a experiência realizada sob a temperatura de 80°C, isto nas duas dosagens iniciais. O cenário em que foram apresentados os resultados menos satisfatórios foi a etapa experimental em que se utilizou a temperatura mais alta, 100°C. Estes resultados podem ser constatados no gráfico representado na Figura 26.

O comportamento do inibidor PLBD em experimentos realizados sob a temperatura de 60°C resultou em um crescimento com o aumento da dose aplicada. Quando testada uma dosagem de 20 ppm na primeira etapa experimental, o teste obteve um valor de 56,52% de eficiência de inibição. Este valor passou a ser de 68,35% de eficiência quando a quantidade de inibidor aplicada foi de 40 ppm, indicando um crescimento sutil. Este crescimento com o aumento da dosagem ficou evidente com a aplicação de 60 ppm, em que o valor da eficiência continuou a crescer atingindo 76,28%, sendo o melhor resultado deste inibidor para a temperatura de 60°C.

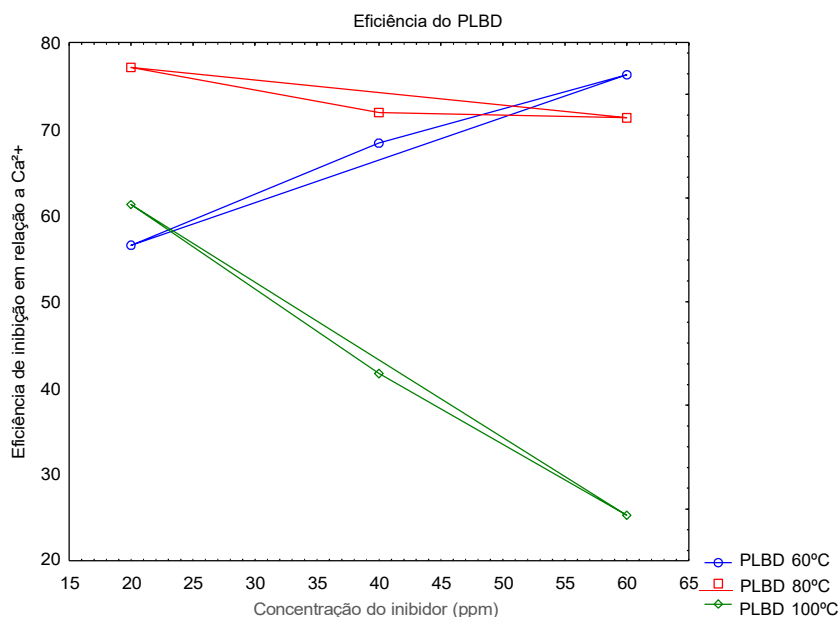


Figura 26: Comparativo da eficiência do PLBD.

Fonte: O autor.

A segunda etapa experimental apresentou os melhores resultados para as dosagens de 20 ppm e 40 ppm, indicando que o inibidor PLBD respondeu bem aos testes realizados na temperatura de 80°C. Inicialmente com a adição de 20 ppm na salmoura foi obtido 77,14% de eficiência, sendo o melhor resultado para este inibidor dentre os testes realizados neste estudo. Ao elevar a dose para 40 ppm a inibição passou a ser de 71,91%, indicando uma leve redução com o aumento da quantidade de inibidor testada. Esta sutil diminuição da eficiência com o aumento da dosagem pôde ser confirmada quando 60 ppm do inibidor PLBD foi testada, em que o valor obtido foi de 71,29%.

A terceira etapa foi a última a ser analisada, em que os experimentos foram conduzidos sob a temperatura de 100°C. Neste cenário a eficiência do inibidor PLBD diminuiu de acordo com o aumento da dose aplicada nas salmouras. A aplicação de 20 ppm foi a mais eficaz, em que foi obtido um valor de 61,22% de eficiência de inibição. Ao ser testado com a dose de 40 ppm o resultado diminuiu para 41,65%. O resultado do efeito inibitório continuou a diminuir quando a aplicação passou a ser de 60 ppm, sendo registrado 25,22% de eficiência de inibição. O PLBD apresentou valores distantes nas três dosagens aplicadas durante a terceira etapa de experimentos.

Os diferentes comportamentos dos seis inibidores testados durante os experimentos descritos neste estudo variaram bastante nos diversos cenários, as diferentes temperaturas e dosagens corresponderam em diferentes eficiências de inibição. A eficiência dos produtos esteve diretamente ligada com a temperatura em que os inibidores foram aplicados, as faixas de temperaturas influenciaram na atuação dos inibidores para evitar ou retardar a precipitação de CaCO_3 . A diminuição da concentração de Ca^{2+} em solução indica a formação de incrustação após os processos de aquecimento.

A eficiência de inibição depende diretamente de parâmetros estabelecidos no sistema em que os inibidores são aplicados. Isto é dependem da temperatura, pressão e concentração iônica. As propriedades químicas dos inibidores, métodos de aplicação e as concentrações utilizadas também interferem nos resultados das eficiências de inibição (AL-HAMZAH e FELLOWS, 2015). Na literatura existem estudos que testaram a eficiência de diferentes inibidores para prevenir a precipitação de CaCO_3 , os resultados comprovaram que a temperatura influencia no efeito inibitório (KETRANE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2015). Isto condiz com resultados apresentados neste estudo, em que as variações das temperaturas influenciaram nas eficiências de inibição.

As eficiências dos inibidores foram diferentes nas três temperaturas testadas variando de acordo com a dosagem aplicada, este fato está de acordo com os resultados obtidos e apresentados por estudos encontrados na literatura, em que inibidores de diversos tipos apresentaram resultados distintos quando testados sob diferentes parâmetros em suas mais diversas variações (BINMERDHAH, 2012; KETRANE *et al.*, 2009; KHORMALI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2015; MENZRI *et al.*, 2017). Isto permite afirmar que diferentes inibidores apresentaram comportamentos diferentes, mesmo aplicados ou testados nas mesmas condições de aquecimento.

O único inibidor que apresentou um comportamento similar nas três temperaturas foi o ATMP, representado pela Figura 22. Mesmo em temperaturas distintas o inibidor manteve um comportamento padrão, em que a sua eficiência reduziu após o instante inicial e voltou a crescer com a dosagem aplicada de 60 ppm. Este comportamento final condiz com o que é encontrado na literatura, quando o inibidor ATMP foi testado a 85°C a eficiência de inibição cresceu quando a dosagem aplicada aumentou (LI *et al.*, 2014). No entanto, o comportamento inicial foi distinto e o inibidor ATMP apresentou uma eficiência menor do que a que foi obtida quando o inibidor foi testado a 80°C. Isto pode estar correlacionado com a pequena diferença na faixa de temperatura e na concentração da salmoura utilizada nos testes.

Ficou evidente que na maioria dos casos os inibidores DETPMP, ATMP, PLBA e PLBB, apresentaram melhores eficiências quando estes foram submetidos a testes sob 60°C, isto para a maioria das dosagens aplicadas. Quando a temperatura considerada é superior a 80°C a eficiência da maioria dos inibidores tende a diminuir. Isto acontece devido ao fato de que a temperatura da água além de acelerar a hidrólise dos inibidores, também intensifica o processo de precipitação. Altas temperaturas diminuem a solubilidade de sais dissolvidos, aumentando consideravelmente a tendência de ocorrer incrustação (LI *et al.*, 2014). Os inibidores PLBC e PLBD apresentaram melhores resultados quando os testes de sua eficiência ocorreram na temperatura de 80°C.

Quando os testes ocorreram sob a temperatura de 100°C a eficiência de inibição diminuiu drasticamente para os a maioria dos inibidores, contudo o inibidor DETPMP foi o único que apresentou uma eficiência mais satisfatória nesta condição de aquecimento. O aumento da temperatura durante a aplicação dos inibidores faz com que a eficiência diminua consideravelmente, este comportamento condiz com o que é encontrado na literatura (LI *et al.*, 2015). A eficiência de inibidores é afetada com quando submetidos a cenários com valores de temperatura elevados. Isto provoca a degradação térmica dos inibidores (ZOTZMANN *et al.*, 2018). A decomposição térmica que os inibidores sofrem pode ser um dos fatores que influenciaram na eficiência de alguns produtos abordados neste estudo, em que apresentaram uma redução em função do aumento da temperatura. Entretanto, outros produtos tiveram a sua eficiência aumentada com a elevação da dose aplicada na mesma condição de aquecimento.

Mesmo com a aplicação dos inibidores houve o surgimento de cristais dispersos na solução, ainda que não aderidos à superfície e em pequenas quantidades, reflexo da eficiência dos inibidores em evitar o crescimento e a deposição. Os melhores resultados de eficiência de inibição tiveram suas amostras cristalinas enviadas para a análise por meio da MEV, posteriormente um inibidor foi encaminhado para o teste dinâmico de eficiência. Como já foi discutido anteriormente, o inibidor que apresentou melhor eficiência quando aplicado a 60°C foi o ATMP, seguido pelo PLBC nos testes realizados sob a temperatura de 80°C e o PLBD quando os experimentos foram realizados a 100°C.

5.5. Análise morfológica dos precipitados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um dos principais efeitos da aplicação de inibidores em sistemas sujeitos ao surgimento de depósitos inorgânicos é a alteração morfológica que tais substâncias provocam nos cristais, isto durante os processos que favorecem ao surgimento de incrustação. A morfologia dos cristais alterada representa o efeito inibitório, que está diretamente ligado a eficiência de cada substância em evitar que o processo de cristalização seja perfeito. As amostras de cristais gerados durante os experimentos nas temperaturas de 60°C, 80°C e 100°C foram analisadas por meio da MEV. As amostras provenientes de salmouras sem a adição de inibidores também foram analisadas.

Dentre as formas que o carbonato de cálcio pode se apresentar a calcita é o polimorfo mais estável, entretanto, a aragonita e vaterita são facilmente modificadas para a forma mais estável. As características físicas dependem diretamente da composição polimórfica, ou seja, da forma que o CaCO_3 está apresentado. Então é necessário evitar a formação de calcita para controlar os problemas ocasionados pela incrustação (GOPI e SUBRAMANIAN, 2012).

A Figura 27 apresenta as amostras de cristais de CaCO_3 que foram gerados em experimentos sem inibidores, sendo que os cristais apresentados na Figura 27a são oriundos dos testes a 60°C, as estruturas na Figura 27b são dos experimentos conduzidos sob 80°C e a Figura 27c são os cristais provenientes de amostras obtidas a 100°C. Não houve modificações quanto a morfologia, independente das faixas de aquecimento utilizadas para a obtenção das amostras na ausência de inibidores. Com este resultado é possível afirmar que os cristais de CaCO_3 são resistentes para estas faixas de temperatura.

Os cristais provenientes dos experimentos mantiveram a sua forma cúbica quando os inibidores não foram aplicados, apresentaram uma forma romboédrica com superfície lisa e brilhante, típica da calcita e similar ao que é encontrado na literatura (AL-HAMZAH *et al.*, 2014; LING *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2016; QIANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2017).

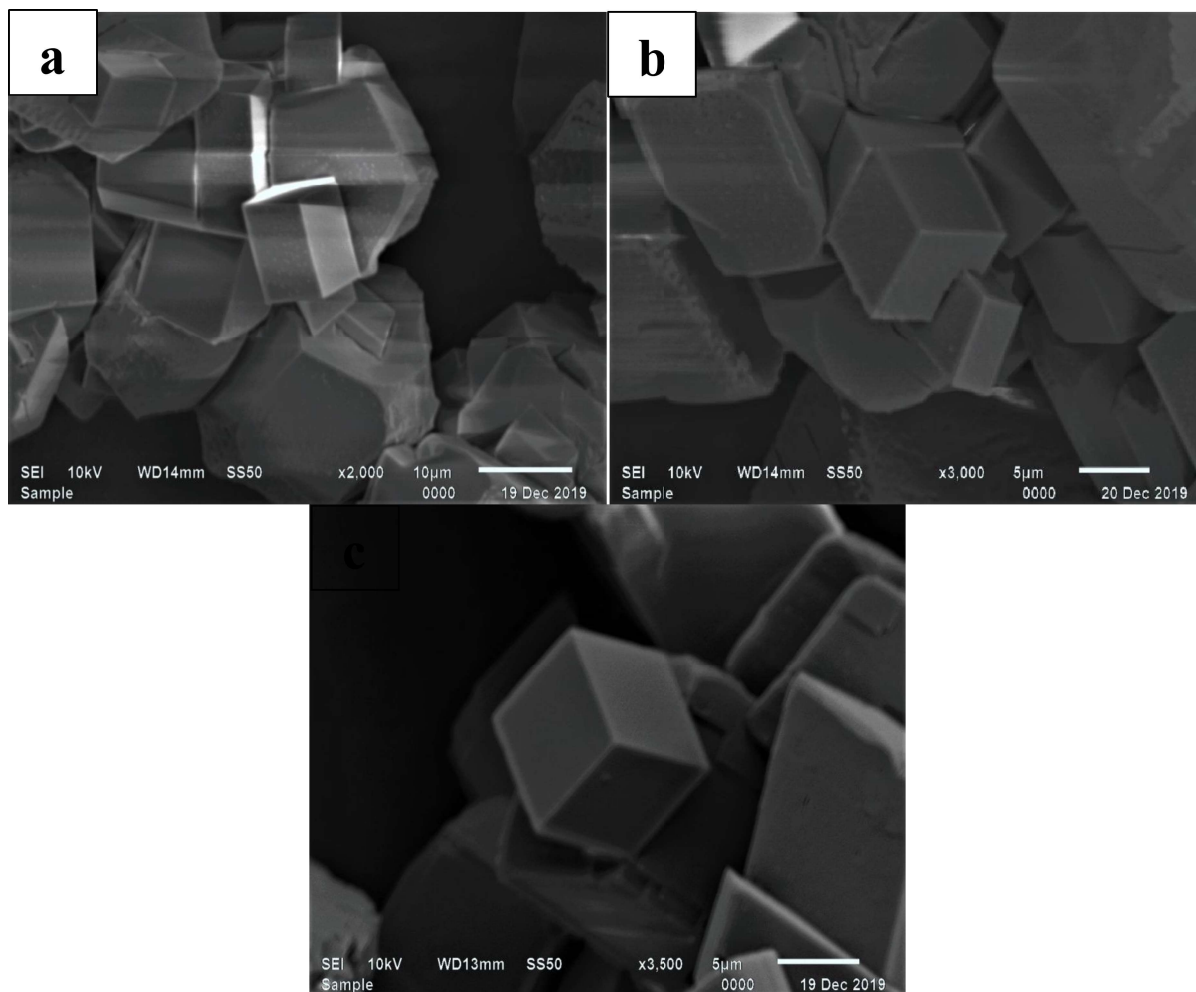


Figura 27: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na ausência de inibidores, (a) cristais obtidos a 60°C , (b) cristais obtidos a 80°C e (c) cristais obtidos a 100°C .

Fonte: O autor.

Na literatura existem diversas pesquisas que comprovam que a ação dos inibidores provoca a alteração morfológica da estrutura cristalina. Estas modificações ocorrem quando os inibidores são aplicados nos mais diversos cenários com variações de temperatura, pH da salmoura, pressão, composição da salmoura e dosagens de aplicação de inibidores (KETRANE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2012; MENZRI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2009). Cada inibidor interage com a superfície dos cristais de formas diferentes, provocando graus distintos de retardo na taxa de crescimento das estruturas cristalinas (LIU *et al.*, 2012).

As amostras cristalinas geradas a partir de salmouras com a presença dos inibidores, que apresentaram os melhores resultados, comprovaram as alterações morfológicas nos cristais formados após os processos de aquecimento. A aplicação do inibidor ATMP apresenta bons resultados quando são consideradas e desejadas distorções nas redes cristalinas (LIU *et*

al., 2013). A análise feita pela MEV na amostra da primeira etapa de experimento está representada na Figura 28, em que apresenta os cristais gerados sob a temperatura de 60°C, com a aplicação do inibidor ATMP em uma dosagem de 60 ppm. Este foi o inibidor com a melhor eficiência apresentada neste cenário de aquecimento, quando aplicado com esta respectiva dose.

As alterações geradas no cristal durante o processo revelaram a eficácia deste inibidor em evitar a formação de cristais perfeitos. A partir da Figura 28a, obtida com uma ampliação de 50x, pode ser afirmado que houve uma uniformidade na alteração ocasionada pela aplicação do inibidor. Ao ampliar o cenário para a resolução em 200 vezes, apresentado pela Figura 28b, é possível afirmar que houve deformação total da estrutura cristalina, em que originou uma estrutura cuja morfologia se assemelha a escamas e dendritos distribuídos de forma uniforme.

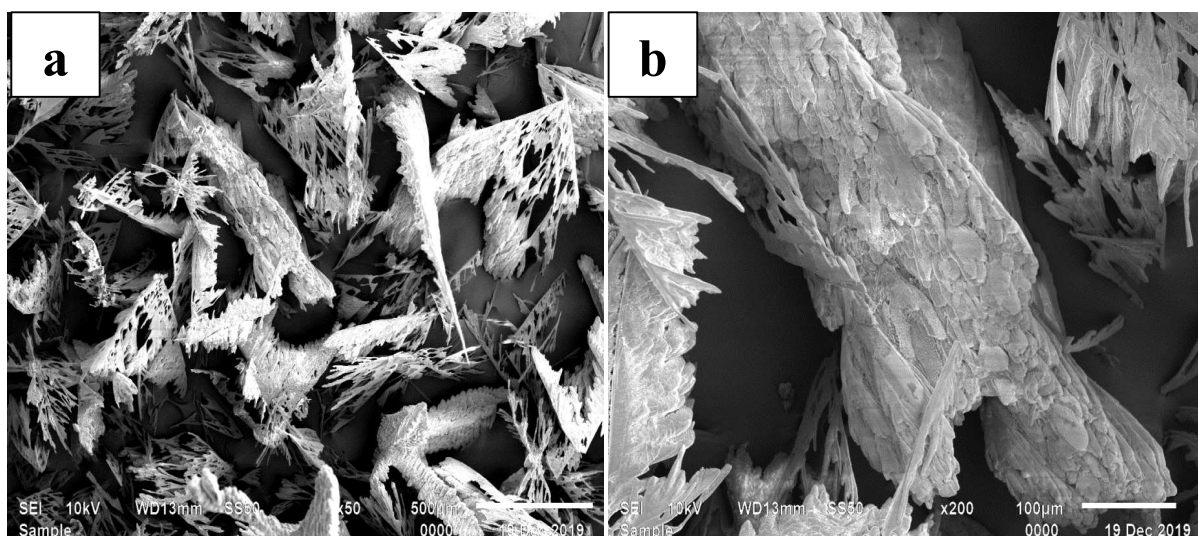


Figura 28: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na presença do inibidor ATMP, (a) MEV de cristais com ampliação de 50 x, (b) MEV de cristais com ampliação de 200 x.

Fonte: O autor.

Estas deformações condizem com o que é encontrado na literatura, em que a aplicação de ATMP provoca distorções variadas na morfologia dos cristais, evitando o crescimento de CaCO_3 (JI *et al.*, 2017). A ação do ATMP sobre a formação causa essas formas fraturadas, e evitam que a vaterite se transforme em calcita (TANG *et al.*, 2008). Estas deformações são provocadas pela ação do inibidor sobre a superfície cristalina, evitando que ocorra o crescimento do cristal perfeito. As distorções são favoráveis quando se considera a busca por efeitos inibitórios.

Os cristais gerados durante a segunda etapa de experimentos são as amostras obtidas a partir da aplicação do inibidor PLBC em uma dose aplicada de 60 ppm, isto quando os experimentos foram realizados na temperatura de 80°C. A análise feita pela MEV dos cristais gerados por este respectivo inibidor está representada na Figura 29 que mostra os cristais deformados nas condições estabelecidas no processo.

As alterações morfológicas ocasionadas pela aplicação do PLBC revelaram uma interferência diferente no processo de crescimento dos cristais, isto em relação à morfologia apresentada após ação do ATMP. Neste caso a morfologia apresentada pela Figura 29a e Figura 29b, ampliadas 500 e 1000 vezes respectivamente, apresentou uma característica morfológica similar a folhas e placas com bordas arredondadas. Este comportamento foi identificado em diferentes pontos das análises durante o manuseio feito com o microscópio eletrônico de varredura.

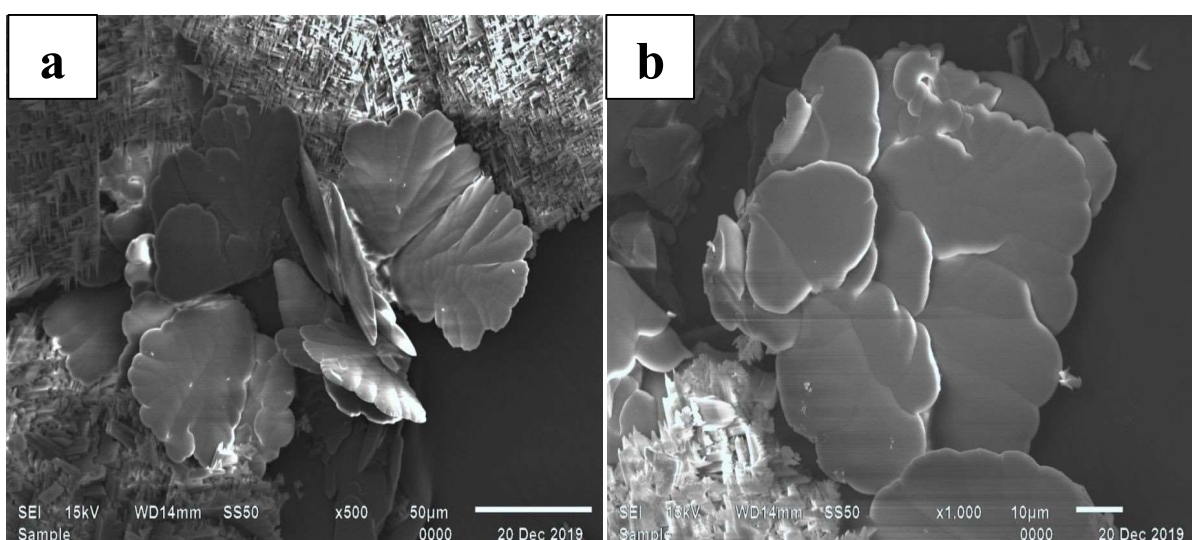


Figura 29: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na presença do inibidor PLBC, (a) MEV de cristais com ampliação de 500 x, (b) MEV de cristais com ampliação de 1000 x.

Fonte: O autor.

A aplicação do inibidor PLBD que resultou na melhor eficiência da terceira etapa do teste estático, quando aplicado a uma dosagem de 20 ppm, apresentou alterações morfológicas distintas das mencionadas até aqui. Sob a temperatura de 100°C a ação do inibidor resultou nas alterações das morfologias cristalinas apresentadas pela Figura 30. As características mostradas pela Figura 30a e Figura 30b foram identificadas em diferentes pontos enquanto a MEV era realizada.

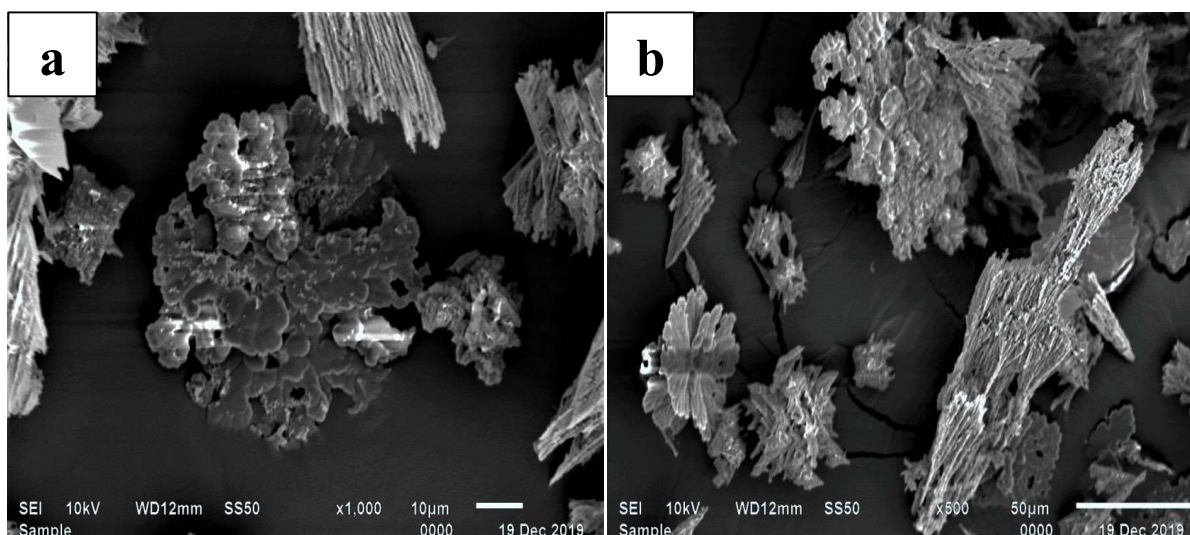


Figura 30: MEV de amostras de CaCO_3 obtidos na presença do inibidor PLBD, (a) MEV de cristais com ampliação de 1000 x, (b) MEV de cristais com ampliação de 500 x.

Fonte: O autor.

As respectivas imagens que foram capturadas revelaram a deformação dos cristais, em que estruturas na forma de esporões em grande maioria e algumas com a forma similar a bastões agudos. Pequenas folhas com estrutura próximas a de flores foram observadas, são encontrados resultados na literatura de deformações similares após a utilização de inibidores (WANG *et al.*, 2016). No entanto, as deformações são diferentes das alterações provocadas pela ação do inibidor PLBC, uma vez que cada inibidor altera de forma distinta a superfície cristalina.

Os inibidores são capazes de enfraquecer a aderência de incrustação de cálcio devido à falta de simetria morfológica (GOPI e SUBRAMANIAN, 2012). A adição de inibidores nas salmouras e sistemas, que tem grande tendência de ocorrer incrustação, interfere no crescimento dos cristais de carbonato de cálcio causando anomalias e distorções morfológicas (LI *et al.*, 2015). Quando os inibidores à base de fosfonato são utilizados os cristais de carbonato de cálcio crescem na forma de estruturas alongadas, compostas por calcita distorcida. São mais eficientes na etapa de crescimento de cristais, não agindo na etapa de nucleação (SOUSA e BERTRAN, 2014). Isto condiz com os resultados apresentados por este estudo, o que indica que os inibidores à base de fosfonato agiram evitando o crescimento de cristais.

Geralmente as partículas de calcita apresentam valores médios de 10 μm e o diâmetro médio de vaterita varia entre 0,05 e 5 μm (ANTONY *et al.*, 2011). Os tamanhos das estruturas identificadas pela MEV variaram entre 5 e 20 μm para as amostras obtidas sem a presença de

inibidor, e entre 10 e 150 μm para as estruturas deformadas após as aplicações dos inibidores, conforme os valores apresentados nas escalas exibidas nas Figuras.

Estas variações nas características morfológicas estão correlacionadas com as diferentes formas em que os inibidores atuam para evitar a formação de cristais. A eficiência na formação de incrustação está relacionada à maneira que o inibidor interage com a superfície do cristal (SONDI e MATIJEVIĆ, 2001). As moléculas adsorvidas dos inibidores interferem no crescimento e formação da incrustação, agindo nos estágios iniciais, nucleação e crescimento (KETRANE *et al.*, 2009). Os inibidores têm a capacidade de formar um número de ligações com os cátions da superfície dos cristais, o que faz diminuir a energia de superfície pela adsorção destes aditivos. Esta ação provoca a inibição e altera a taxa de crescimento dos cristais (ZHAO e CHEN, 2013).

5.6. Teste dinâmico de eficiência - *Tube Blocking Test*

Este teste permite simular como a incrustação ocorreria em condições reais de campos petrolíferos, com a avaliação do desempenho de inibidores (KELLAND, 2011). O teste dinâmico de eficiência realizado neste estudo permitiu investigar o comportamento do inibidor selecionado. Ao ser realizado o teste no equipamento *Tube Block Teste* o monitoramento dos parâmetros foram realizados pelo monitor, o qual informou os dados sobre o procedimento.

Informações acerca da temperatura escolhida, as pressões de entrada e saída no equipamento e seu diferencial de pressão, as bombas acionadas para bombear as salmouras simultaneamente no interior do equipamento e o tempo de realização de teste eram informado instantaneamente. A Figura 31 apresenta o *layout* e como essas informações eram disponibilizadas durante os procedimentos operacionais.

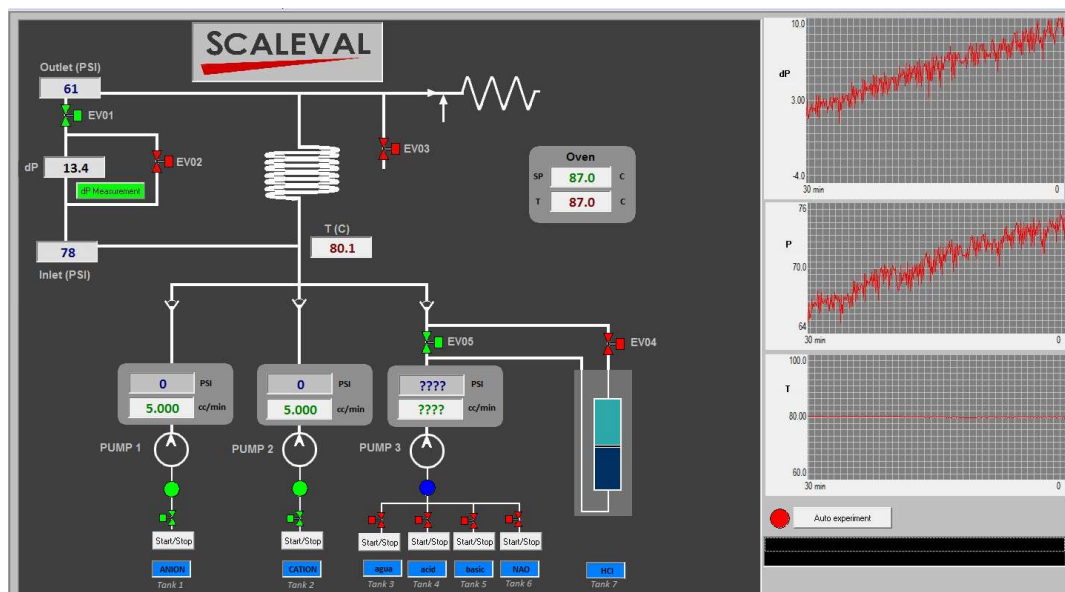


Figura 31: Monitoramento do teste dinâmico de eficiência no *Tube Block Test*.

Fonte: O autor.

A melhor ação inibitória pode ser atingida quando se escolhe o produto correto em sua dosagem ótima, isto testado em água com composição próxima a da realidade para avaliar o seu real desempenho (OLAJIRE, 2015). Com o intuito de ser aplicado em condições reais e ter seu comportamento comparado em duas salmouras distintas, o inibidor PLBD foi selecionado para a aplicação no teste dinâmico de eficiência. Esta escolha foi baseada nas condições reais nas quais o teste iria ocorrer, este inibidor foi o mais eficaz na temperatura de 100°C, o cenário com o maior aquecimento para os testes realizados em condições estáticas. O teste realizado com base em um cenário real ocorreu a 100°C e 120°C, portanto o inibidor PLBD foi o que se comportou melhor em uma temperatura próxima a da realidade.

O inibidor foi testado com uma salmoura com a composição idêntica ao procedimento em condições estáticas e na mesma temperatura sob a qual obteve o melhor resultado, a Figura 32 apresenta o gráfico gerado durante o teste dinâmico. Inicialmente uma salmoura sem a adição do inibidor foi bombeada através do equipamento, a circulação desta salmoura serviu como parâmetro para ser comparada posteriormente com os testes com a adição do inibidor. A pressão aplicada neste primeiro cenário foi de 65 psi, sendo está considerada a pressão mínima de bombeamento do sistema.

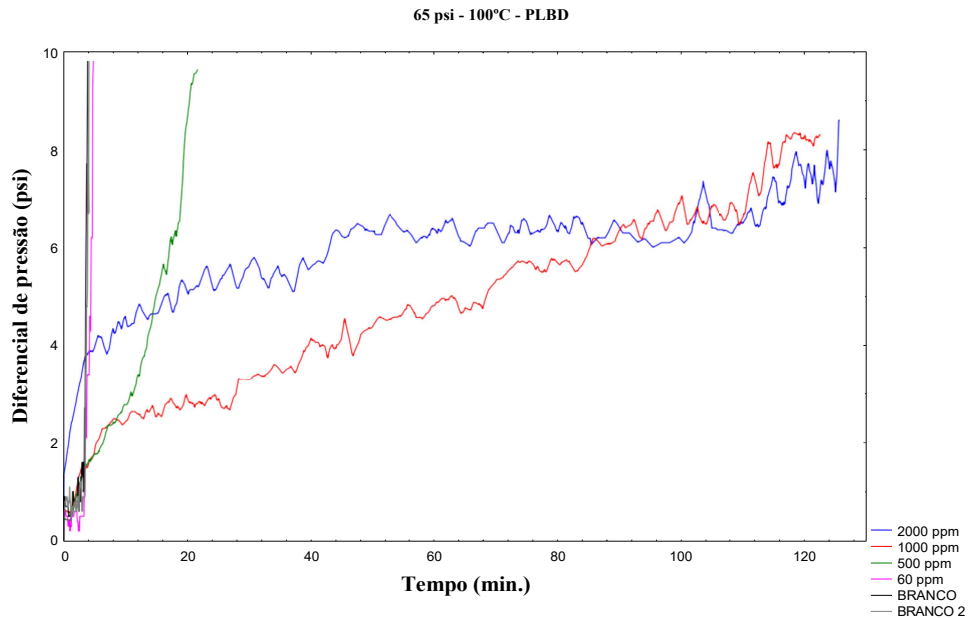


Figura 32: Teste dinâmico do inibidor PLBD a 100°C e 65 psi.

Fonte: O autor.

Ao ser bombeada para o interior do equipamento a salmoura provocou a obstrução do capilar indicando o surgimento de incrustação, isto sob uma condição de aquecimento de 100°C, o tempo de realização do teste foi de 4,25 minutos. Posteriormente, o inibidor foi adicionado em diferentes dosagens para investigar o seu comportamento. Sendo que a primeira dose de 60 ppm foi aplicada e obteve uma resposta próxima a da solução branca, aproximadamente 5 minutos para que ocorresse a precipitação.

O aumento na dosagem aplicada refletiu diretamente no comportamento do inibidor e em sua capacidade de retardar o surgimento de incrustação em condições dinâmicas. Quando aplicado uma dose de 500 ppm, o tempo para que a obstrução ocorresse passou para 21 minutos, mas ainda não sendo esta uma dose capaz de operar em condições dinâmicas. Com o aumento da dose aplicada para 1000 ppm o inibidor retardou o surgimento da incrustação gradativamente, mas ao longo do teste com esta dosagem houve a obstrução do capilar, mesmo que lentamente. A aplicação de 2000 ppm foi a que apresentou um comportamento mais estável na maior parte do teste, quando comparado com a dose de 1000 ppm. As duas últimas dosagens permitiram a execução do teste por 120 minutos, tempo limite para a realização do procedimento.

O teste realizado com base em um cenário real ocorreu em uma temperatura de 120°C, uma pressão de 132 psi e com a circulação de uma salmoura com a composição informada na metodologia, a Figura 33 apresenta o gráfico gerado nestas condições operacionais. A

circulação da salmoura branca nestas condições resultou na obstrução em um tempo de 5 minutos. A dose aplicada de 60 ppm resultou em 11 minutos no teste dinâmico para a obstrução do capilar.

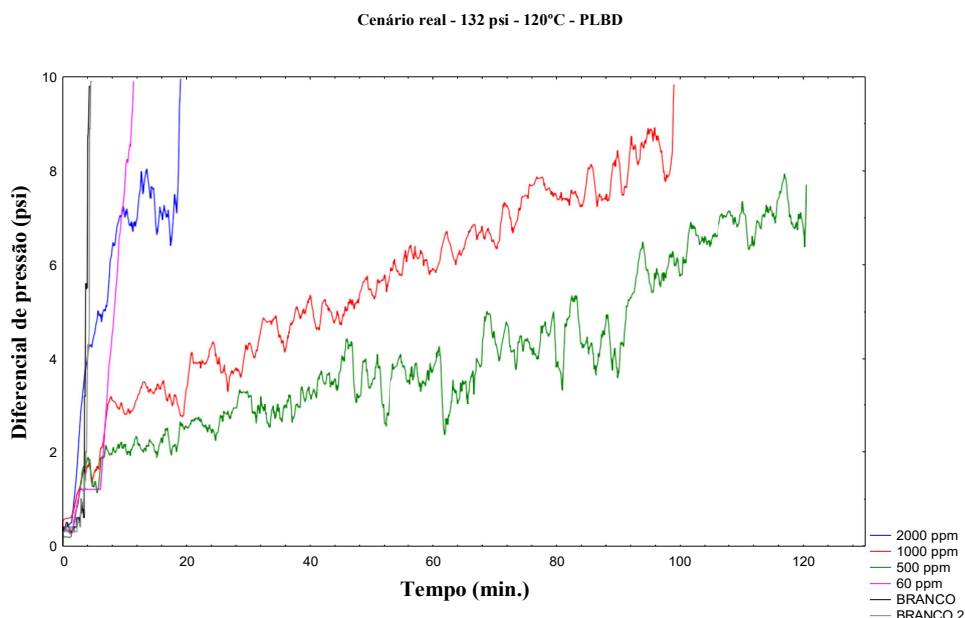


Figura 33: Teste dinâmico do inibidor PLBD a 120°C e 132 psi.

Fonte: O autor.

O aumento da dosagem refletiu no aumento a eficiência do inibidor PLBD em condições reais, similar ao que ocorreu no cenário anterior, entretanto as doses aplicadas refletiram em tempos distintos. Neste cenário a dose de 500 ppm foi a mais eficiente, apresentou um comportamento estável evitando a obstrução total do capilar, em que a duração do teste para esta dose foi de 120 minutos. O aumento da dose para 1000 ppm provocou uma redução na efetividade para evitar a formação de incrustação, o teste foi realizado com a duração de 100 minutos. Posteriormente, quando a dose aplicada foi de 2000 ppm a capacidade de evitar a obstrução regrediu consideravelmente, em que a duração do teste para esta dosagem foi de 20 minutos.

O tipo de inibidor e a dose de aplicação são fatores importantes que devem ser levados em consideração. Uma dose menor que a ideal permite que ocorra a formação de incrustação, enquanto que uma dose muito elevada leva à formação de *sludge*, ou simplesmente sujeira. Outro fator que influencia na eficiência de inibição é o tempo, as concentrações Ca^{2+} diminuem em solução indicando a redução da capacidade de inibição (AL-HAMZAH e FELLOWS, 2015).

O aumento da eficiência de inibição e a redução desta capacidade de inibir o surgimento de precipitados e consequentemente a obstrução do capilar é um dos reflexos da dose ótima ou do excesso do inibidor aplicado. A degradação do inibidor com a variação de temperatura pode também colaborar com a formação de precipitados em condições dinâmicas. O efeito da dosagem foi constatado nos resultados do teste estático e dinâmico, em que os efeitos inibitórios variaram a depender da dose aplicada.

A capacidade de inibir a formação de incrustação de CaCO_3 medida pelos testes estático e dinâmico, revelaram que o comportamento inibitório está diretamente ligado as variações em parâmetros como temperatura, dosagem de aplicada, concentração iônica da salmoura e pressão. Estes comportamentos diferentes estão ligados às condições operacionais sob as quais os inibidores foram aplicados, são fatores que afetam diretamente a eficiência de inibição. As influencias destes parâmetros ficaram evidentes com a aplicação de ambos os testes, estático e dinâmico.

A seleção de um produto adequado para evitar a precipitação de sais dissolvidos no setor petrolífero é um grande desafio, isto se deve ao fato da variedade e diversidade de parâmetros que devem ser levados em consideração. A combinação de fatores com o pH da salmoura, salinidade, composição iônica, temperatura e pressão do poço podem alterar o desempenho de inibidores (MACEDO *et al.*, 2019).

6. CONCLUSÃO

Os testes laboratoriais realizados neste estudo revelaram que os comportamentos dos inibidores dependem diretamente dos parâmetros nos quais estas substâncias estão expostas, um comportamento que condiz com o que é relatado na literatura. A dosagem em que os inibidores foram aplicados determinaram o quanto eles foram eficientes na prevenção da formação de CaCO_3 . A temperatura em que os inibidores foram testados também influenciou nos resultados, em que as variações nas faixas de aquecimento refletiram em comportamentos distintos dos produtos. Quando aplicados nas dosagens de 20 ppm, 40 ppm e 60 ppm, nos três cenários de aquecimento, todos os seis inibidores apresentaram eficiências distintas.

Os resultados mostraram que os novos inibidores PLBC e PLBD foram mais eficientes quando submetidos às maiores temperaturas, é possível afirmar que houve uma maior resistência quanto à degradação térmica. O PLBC foi o mais eficiente na condição de aquecimento a 80°C e dosagem de 60 ppm, enquanto que o inibidor PLBD foi o mais eficaz

quando testado em 100°C e uma dose de 20 ppm. O inibidor ATMP foi o mais eficiente quando os testes ocorreram na temperatura de 60°C, em que a dosagem de 60 ppm foi a que apresentou o melhor efeito inibitório.

Todas as amostras cristalinas encaminhadas para a MEV indicaram que os três inibidores apresentaram características favoráveis quanto a deformação da morfologia dos cristais de CaCO_3 , que cada inibidor agiu de uma forma específica e as alterações na morfologia foram diferentes para cada produto. A deposição regular dos cristais não foi possível devido à irregularidade da forma dos cristais precipitados durante os experimentos, indicando que os inibidores agem na nucleação durante o processo de crescimento de cristais.

Com base nos procedimentos realizados por meio do teste estático, os novos inibidores PLBC e PLBD apresentaram bons resultados, quando comparadas as eficiências dos inibidores DETPMP e ATMP, utilizados comumente na indústria. Estes produtos apresentaram resultados convincentes e tem grande potencial para serem utilizados nos setores industriais que apresentam problemas relacionados à incrustação de CaCO_3 .

O teste dinâmico revelou que as diferenças nas configurações dos testes e dos cenários em que o inibidor PLBD afetaram diretamente a sua eficiência de inibição. De modo geral os testes revelaram que não se trata apenas de aumentar a dose de inibidor aplicado para se obter a melhor eficiência, mas é crucial encontrar o cenário ideal para a aplicação dos inibidores.

7. REFERÊNCIAS

- AL-HAMZAH, A. A.; EAST, C. P.; DOHERTY, W. O. S.; FELLOWS, C. M. Inhibition of homogenous formation of calcium carbonate by poly (acrylic acid). The effect of molar mass and end-group functionality. **Desalination**, 338, p. 93-105, 2014/04/01/ 2014.
- AL-HAMZAH, A. A.; FELLOWS, C. M. A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination. **Desalination**, 359, p. 22-25, 2015/03/02/ 2015.
- ALMEIDA NETO, J. B. d. Estudo da formação de depósitos inorgânicos em campos petrolíferos. 2012.
- AMJAD, Z.; KOUTSOUKOS, P. G. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. **Desalination**, 335, n. 1, p. 55-63, 2014/02/17/ 2014.
- ANTONY, A.; LOW, J. H.; GRAY, S.; CHILDRESS, A. E. *et al.* Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. **Journal of Membrane Science**, 383, n. 1, p. 1-16, 2011/11/01/ 2011.
- ASTM. D511-14 Standard Test Methods for Calcium and Magnesium In Water. 2014.
- BAUGH, T. D.; LEE, J.; WINTERS, K.; WATERS, J. *et al.* A Fast and Information-Rich Test Method for Scale Inhibitor Performance. *In*: Offshore Technology Conference, 2012, Houston, Texas, USA. OTC: Offshore Technology Conference, 2012/4/30/. p. 10.
- BINMERDHAH, A. B. Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 90-91, p. 124-130, 2012/07/01/ 2012.
- BRASIL, N. I. D.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. d. **Processamento de Petróleo e Gás–Petróleo e seus derivados; Processamento Primário; Processos de Refino; Petroquímica; Meio Ambiente**. 2014. (Editora GEN Grupo Editorial Nacional.

BUKUAGHANGIN, O.; SANNI, O.; KAPUR, N.; HUGGAN, M. *et al.* Kinetics study of barium sulphate surface scaling and inhibition with a once-through flow system. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 147, p. 699-706, 2016/11/01/ 2016.

CHAUSSEMIER, M.; POURMOHTASHAM, E.; GELUS, D.; PÉCOUL, N. *et al.* State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. **Desalination**, 356, p. 47-55, 2015/01/15/ 2015.

CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M., 2004, **Effect of PPCA and DETPMP inhibitor blends on CaCO₃ scale formation**. Society of Petroleum Engineers.

COSMO, R. **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. 2013. -, Universidade Federal do Espírito Santo.

COTO, B.; MARTOS, C.; PEÑA, J. L.; RODRÍGUEZ, R. *et al.* Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, 324, p. 1-7, 2012/06/25/ 2012.

DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B. *et al.* Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, 85, n. 2, p. 234-238, 2007/04/01/ 2007.

GOPI, S. P.; SUBRAMANIAN, V. K. Polymorphism in CaCO₃ — Effect of temperature under the influence of EDTA (di sodium salt). **Desalination**, 297, p. 38-47, 2012/07/03/ 2012.

JI, Y.; CHEN, Y.; LE, J.; QIAN, M. *et al.* Highly effective scale inhibition performance of amino trimethylenephosphonic acid on calcium carbonate. **Desalination**, 422, p. 165-173, 2017/11/15/ 2017.

KAN, A.; DAI, Z.; ZHANG, F.; BHANDARI, N. *et al.*, 2015, **Scale Prediction and Control at Ultra HTHP**. Society of Petroleum Engineers.

KELLAND, M. A. Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, n. 9, p. 5852-5861, 2011/05/04 2011.

KETRANE, R.; SAIDANI, B.; GIL, O.; LELEYTER, L. *et al.* Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination**, 249, n. 3, p. 1397-1404, 2009/12/25/ 2009.

KHORMALI, A.; SHARIFOV, A. R.; TORBA, D. I. Increasing efficiency of calcium sulfate scale prevention using a new mixture of phosphonate scale inhibitors during waterflooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 164, p. 245-258, 2018/05/01/ 2018.

KODEL, K. A.; ANDRADE, P. F.; VALENÇA, J. V. B.; SOUZA, D. d. N. Study on the composition of mineral scales in oil wells. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 81, p. 1-6, 2012/01/01/ 2012.

KUMAR, S.; NAIYA, T. K.; KUMAR, T. Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 169, p. 428-444, 2018/10/01/ 2018.

KUMAR, T.; VISHWANATHAM, S.; KUNDU, S. S. A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 71, n. 1, p. 1-7, 2010/03/01/ 2010.

LI, G.; GUO, S.; ZHANG, J.; LIU, Y. Inhibition of scale buildup during produced-water reuse: Optimization of inhibitors and application in the field. **Desalination**, 351, p. 213-219, 2014/10/15/ 2014.

LI, X.; GAO, B.; YUE, Q.; MA, D. *et al.* Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures. **Journal of Environmental Sciences**, 29, p. 124-130, 2015/03/01/ 2015.

LING, L.; ZHOU, Y.; HUANG, J.; YAO, Q. *et al.* Carboxylate-terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmental inhibitor in cooling water systems. **Desalination**, 304, p. 33-40, 2012/10/15/ 2012.

LIU, D.; DONG, W.; LI, F.; HUI, F. *et al.* Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods. **Desalination**, 304, p. 1-10, 2012/10/15/ 2012.

LIU, F.; LU, X.; YANG, W.; LU, J. *et al.* Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system. **Desalination**, 313, p. 18-27, 2013/03/15/ 2013.

LIU, Y.; ZOU, C.; LI, C.; LIN, L. *et al.* Evaluation of β -cyclodextrin–polyethylene glycol as green scale inhibitors for produced-water in shale gas well. **Desalination**, 377, p. 28-33, 2016/01/01/ 2016.

MACEDO, R. G. M. d. A.; MARQUES, N. d. N.; PAULUCCI, L. C. S.; CUNHA, J. V. M. *et al.* Water-soluble carboxymethylchitosan as green scale inhibitor in oil wells. **Carbohydrate Polymers**, 215, p. 137-142, 2019/07/01/ 2019.

MENZRI, R.; GHIZELLAOUI, S.; TLILI, M. Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and Pyridoxine. **Desalination**, 404, p. 147-154, 2017/02/17/ 2017.

MOTTA, A. R. P. d.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P. *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 18, n. 1, p. 15-26, 2013.

NACE. STANDARD TM0374-2001 Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oiland Gas Production Systems). 2001.

OLAJIRE, A. A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 135, p. 723-737, 2015/11/01/ 2015.

OLIVEIRA, A. R. C. D. Avaliação de métodos de seleção de anti-incrustantes fosfonatados para reservatórios de petróleo. 2017.

QIANG, X.; SHENG, Z.; ZHANG, H. Study on scale inhibition performances and interaction mechanism of modified collagen. **Desalination**, 309, p. 237-242, 2013/01/15/ 2013.

RAMZI, M.; EL-SAYED, R.; FATHY, M.; MOGHNY, T. Evaluation of scale inhibitors performance under simulated flowing field conditions using dynamic tube blocking test. **Int. J. Chem. Sci**, 14, n. 1, p. 16-28, 2016.

REDDY, M. M.; HOCH, A. R. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, 235, n. 2, p. 365-370, 2001/03/15/ 2001.

REGENSPURG, S.; WIERSBERG, T.; BRANDT, W.; HUENGES, E. *et al.* Geochemical properties of saline geothermal fluids from the in-situ geothermal laboratory Groß Schönebeck (Germany). **Geochemistry**, 70, p. 3-12, 2010/08/01/ 2010.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. d. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência, 2006. 8571931356.

SENTHILMURUGAN, B.; GHOSH, B.; SANKER, S. High performance maleic acid based oil well scale inhibitors—Development and comparative evaluation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 17, n. 3, p. 415-420, 2011/05/25/ 2011.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição**. 2007. (LTC, Rio de Janeiro.

SONDI, I.; MATIJEVIĆ, E. Homogeneous Precipitation of Calcium Carbonates by Enzyme Catalyzed Reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, 238, n. 1, p. 208-214, 2001/06/01/ 2001.

SOUSA, M. F. B.; BERTRAN, C. A. New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk CaCO₃ crystallization. **Journal of Colloid and Interface Science**, 420, p. 57-64, 2014/04/15/ 2014.

SOUSA, M. F. B.; SIGNORELLI, F.; BERTRAN, C. A. Fast evaluation of inhibitors for calcium carbonate scale based on pH continuous measurements in jar test at high salinity

condition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 147, p. 468-473, 2016/11/01/ 2016.

STANDARD, N. TM 0374-2001. **Laboratory Screening Test to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulphate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems).**

TANG, Y.; YANG, W.; YIN, X.; LIU, Y. *et al.* Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP. **Desalination**, 228, n. 1, p. 55-60, 2008/08/15/ 2008.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2^a ed. Interciência, 2004. 8571930996.

WANG, C.; LI, S.-p.; LI, T.-d. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor. **Desalination**, 249, n. 1, p. 1-4, 2009/11/30/ 2009.

WANG, H.; ZHOU, Y.; YAO, Q.; MA, S. *et al.* Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance. **Desalination**, 340, p. 1-10, 2014/05/01/ 2014.

WANG, L.-C.; CUI, K.; WANG, L.-B.; LI, H.-X. *et al.* The effect of ethylene oxide groups in alkyl ethoxy carboxylates on its scale inhibition performance. **Desalination**, 379, p. 75-84, 2016/02/01/ 2016.

WANNER, C.; EICHINGER, F.; JAHRFELD, T.; DIAMOND, L. W. Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany. **Geothermics**, 70, p. 324-338, 2017/11/01/ 2017.

YANG, L.; YANG, W.; XU, B.; YIN, X. *et al.* Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor. **Desalination**, 416, p. 166-174, 2017/08/15/ 2017.

ZHAO, X.; CHEN, X. A Critical Review of Basic Crystallography to Salt Crystallization Fouling in Heat Exchangers. **Heat Transfer Engineering**, 34, n. 8/9, p. 719-732, 2013. Article.

ZOTZMANN, J.; VETTER, A.; REGENSPURG, S. Evaluating efficiency and stability of calcite scaling inhibitors at high pressure and high temperature in laboratory scale. **Geothermal Energy**, 6, n. 1, p. 18, 2018/09/08 2018.

ZOU, C. J.; ZHANG, L.; CUI, Y. J.; XING, Y. *et al.* The solubility of the oil scale inhibitor amino trimethylene phosphonic acid in different binary solvents. **Petroleum Science and Technology**, 31, n. 19, p. 1967-1973, 2013. Article.