

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Comparação entre os Métodos de Microbalança de Cristal de Quartzo e Eficiência Estática e Dinâmica para a Avaliação de Inibidores de Incrustação (CaCO<sub>3</sub> e BaSO<sub>4</sub>)**

Mônica de O. Penna<sup>a</sup>, Felipe B. Alvim<sup>b</sup>, Gabrielle G. P. Nunes<sup>c</sup>, Ana Carolina H. Gonçalves<sup>c</sup>

### **Abstract**

One of the biggest problems in the flow assurance area related to the development of oil and gas fields is the management of the scaling formation, which are insoluble inorganic solids. The main alternative to prevent these phenomena is to use scale inhibitors. The efficiency of these products is usually evaluated by two specific methods: the static test and the tube blocking test. Through these tests, the minimum effective concentration of inhibitor is determined to be applied in the field. New techniques as quartz crystal microbalance (QCM) are being applied to collect better information like the scale is adhering on the surface, and also, what are the inhibitors mechanisms. The usage of the QCM on the selection of commercial products may enhance the evaluation time and improve adjust of the inhibitor concentration as well. In this paper are presented the results of the study to standardize methods of evaluation of scale inhibitors through QCM, comparing it with the actually used ones for PETROBRAS oil wells.

### **Keywords:**

Scale inhibitors, inorganic scale, efficiency, quartz microbalance.

### **Resumo**

Um dos maiores desafios da área de garantia de escoamento relacionado ao desenvolvimento de campos de produção de óleo e gás é o gerenciamento da formação de incrustações salinas, que é a formação de sólidos inorgânicos insolúveis. A principal alternativa de prevenção deste fenômeno é o emprego de inibidores de incrustações. A avaliação da eficiência dos produtos inibidores de incrustação comerciais geralmente é realizada basicamente por dois ensaios específicos: o teste estático e o teste de precipitação em capilar. Estes ensaios permitem obter a concentração mínima na qual o inibidor é efetivo para aplicação em um determinado sistema. Novas técnicas como a microbalança de cristal de quartzo (MCQ) vêm sendo empregadas para obtenção de informações mais precisas quanto ao fenômeno de adesão sobre diferentes superfícies e, também, quanto aos mecanismos de ação de produtos inibidores de incrustação. O emprego da MCQ na seleção de produtos comerciais permitirá um ganho em termos do tempo de resposta e um melhor ajuste da concentração empregada em campo. Neste trabalho, são apresentados os resultados do estudo de padronização do método de

<sup>a</sup> Mestre, Química de Petróleo Pleno – PETROBRAS/CENPES

<sup>b</sup> Técnico Químico Pleno – PETROBRAS/CENPES

<sup>c</sup> Estagiárias – PETROBRAS/CENPES

avaliação de inibidores de incrustação com MCQ para poços produtores comparativamente aos métodos de avaliação atualmente utilizados na PETROBRAS.

**Palavras-chave:** inibidores, incrustação, eficiência, métodos, Microbalança de Cristal de Quartzo.

## **Introdução**

---

O gerenciamento de incrustações salinas em sistemas de produção prevê normalmente a indicação do emprego de dosagens contínuas de inibidores de incrustação. Em termos de estudos de incrustação em meio aquoso a metodologia comumente adotada para a avaliação da eficiência de inibidores de incrustação é baseada no padrão NACE TM0197 (1), no qual a concentração dos íons formadores de incrustação (bário ou cálcio) em uma mistura é monitorada pela técnica analítica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A efetividade de inibição é avaliada pela comparação da concentração do íon na presença e na ausência do inibidor após o início da precipitação. Este método tem sido utilizado para classificar a eficiência de inibidores em uma ampla gama de ambientes. Uma limitação deste método é o fato de existir frequentemente pouca ou nenhuma correlação entre a tendência de incrustação no meio aquoso e a tendência de incrustação para a deposição em superfície, como foi observado por Hasson et al (2). Portanto, existe a necessidade de se determinar a cinética de incrustação e a eficiência de tratamentos considerando uma superfície sólida (nucleação heterogênea). Muitos dos inibidores de incrustação poliméricos empregados têm mostrado efeitos sobre a redução das taxas de corrosão (3). Sua eficiência com respeito à corrosão tem sido frequentemente atribuída a sua habilidade em adsorver sobre superfícies metálicas e sua ação ocorre onde os sítios de corrosão estão bloqueados (4). Em relação ao controle de incrustação, um dos mecanismos mais comuns de controle do crescimento é a adsorção sobre os sítios de crescimento do cristal (5,6). A técnica de MCQ tem sido estudada por quase dez anos pela PETROBRAS e colaboradores na tentativa de aprofundar o conhecimento da cinética de incrustação sobre superfícies metálicas e na avaliação da eficiência de inibidores de incrustação para o emprego em sistemas de produção de petróleo (7, 8, 9 e 10). Esta técnica possibilita a redução do tempo de resposta do resultado da Concentração Mínima Inibitória do inibidor, o estudo em fluxo e o emprego de sensores com diferentes materiais e, o mais importante, detecta a formação da incrustação em sua fase inicial podendo ser controlada previamente. Neste trabalho estão apresentados resultados dos ensaios comparativos entre o método de eficiência estática utilizado pela PETROBRAS (11) e o de MCQ (12). Foram utilizados dois tipos de MCQ, a QCM200 (Stanford Research Systems) e a MCQ q.Sense E4 (q-SENSE). Os métodos de MCQ avaliados comprovaram ser compatíveis com os métodos de eficiência estática e eficiência dinâmica para a determinação da concentração mínima inibitória.

## **Metodologias e Descrições dos Ensaios**

---

### ***Método de Eficiência Estática***

A avaliação de eficiência estática de produtos inibidores é realizada utilizando o método PETROBRAS/CENPES PE-4CC-00249-E (11). Nesta metodologia, misturam-se águas salinas sintéticas e monitoram-se as concentrações do analito precipitante (bário ou cálcio)

permitindo a verificação da eficiência do produto no processo de inibição da nucleação e crescimento dos cristais de sulfato de bário ou carbonato de cálcio em diferentes intervalos de tempo. Para os poços produtores que sofrem influência da água do mar injetada, a mistura utilizada nos ensaios corresponde a 50 % de água do mar sintética e 50 % da água produzida sintética do poço e em casos onde a água produzida já apresenta potencial de precipitação elevado, utiliza-se a mistura de duas águas salinas sintéticas, uma contendo os cátions precipitantes e a outra contendo os ânions precipitantes. O volume da mistura final em cada frasco é de 100 mL. A seguir, estas soluções são submetidas à temperatura do sistema por 1 h e 24 h. Os ensaios, em triplicata, são conduzidos na presença e ausência (ensaio em branco) do inibidor de incrustação avaliado. Como as concentrações do inibidor utilizadas nos testes são muito pequenas, utiliza-se uma solução estoque concentrada do produto. A partir desta solução estoque são retiradas alíquotas que ao serem misturadas às águas salinas, num volume final de 100 mL, geram as concentrações de interesse. A determinação de analito (ex.: bário) é realizada pela técnica analítica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (13).

No cálculo da eficiência do inibidor consideraram-se as concentrações do íon determinado na mistura de água produzida e água do mar, no branco e nos frascos com inibidor. A equação que descreve a percentagem de eficiência do inibidor é:

$$\% E(Y_h) = (C_a - C_b) \cdot 100 / (C_o - C_b)$$

Onde:

$Y_h$  = tempo de ensaio, h;

$C_a$  = concentração (mg/L) do cátion analito em solução após o ensaio em questão;

$C_b$  = concentração (mg/L) do cátion analito em solução no ensaio em branco;

$C_o$  = concentração (mg/L) do cátion analito resultante da média das soluções de água do mar e água produzida. A  $C_o$  pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C_o = (C_{AM} \cdot \% \text{ água do mar} + C_{AP} \cdot \% \text{ água produzida}) / 100$$

Onde:

$C_{AM}$  = concentração (mg/L) do cátion analito na água do mar;

$C_{AP}$  = concentração (mg/L) do cátion analito na água produzida;

% água do mar = percentagem de água do mar na mistura do ensaio;

% água produzida = percentagem de água produzida na mistura do ensaio.

### ***Eficiência Dinâmica de Inibição – Precipitação em Capilar***

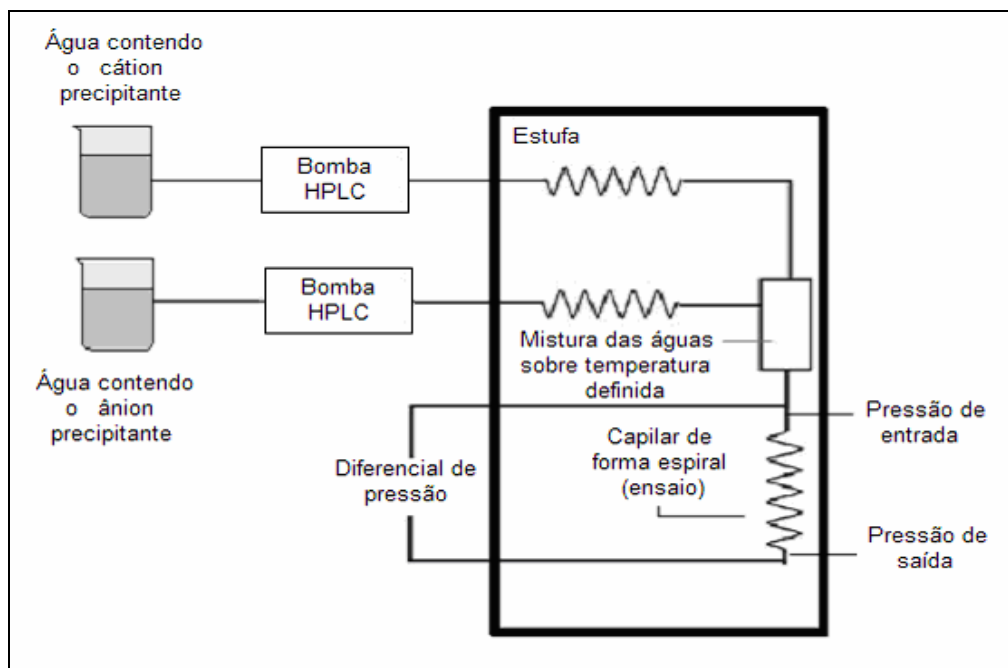
Este teste é conduzido em um equipamento que permite a mistura das águas em fluxo em um capilar nas condições de pressão e temperatura do sistema que se deseja simular. Através do uso de transdutores, a pressão no capilar é registrada ao longo do experimento. Testes na presença e ausência do inibidor permitem a avaliação da eficiência dos produtos. Este teste tende a fornecer melhores resultados de inibição para produtos que agem preferencialmente na etapa de nucleação dos cristais (polímeros) em detrimento daqueles que atuam na etapa de

cristalização (fosfonatos). Por sua vez os testes estáticos, devido ao maior tempo de residência favorecem os produtos que agem na cristalização (14).

O ensaio de precipitação dinâmica em capilar (*tube blocking*) permite avaliar o grau de saturação da água produzida de um poço durante sua percolação em um capilar, sob pressão e temperatura definidas. A composição da água produzida é subdividida em duas novas águas salinas: uma contendo os cátions precipitantes e a outra contendo os ânions precipitantes, de modo que quando misturadas numa proporção de 1:1, geram a água representativa do poço. As condições de ensaio são reportadas na Tabela 1. A Figura 1 apresenta o esquema simplificado do funcionamento do ensaio que avalia a eficiência dinâmica de inibição em fluxo capilar (15).

**Tabela 1: Condições do teste de precipitação dinâmica em capilar.**

Parâmetro	Condições do Teste
Razão	50% (Solução salina 1: cátions): 50% (Solução salina 1: ânions)
Temperatura	81°C.
Taxa de fluxo das bombas	10 mL/min (total).
Pressão	1000 psi (limite operacional).
Dimensões do capilar	Diâmetro interno: 0,5 mm e Comprimento: 1000 cm.



**Figura 1 - Funcionamento do ensaio de eficiência dinâmica de inibição em fluxo capilar.**

### ***Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ)***

A MCQ é um equipamento constituído por um circuito oscilador, que tem a função de fornecer um campo elétrico alternado entre os eletrodos do cristal de quartzo, e um

frequencímetro, que registra a frequência de vibração do sensor piezelétrico sob a influência do campo elétrico. O sensor piezelétrico é composto por um cristal de quartzo recoberto por duas camadas finas de metal, geralmente ouro, em virtude da inércia química que esse material apresenta. A face do cristal com maior área recoberta com ouro fica em contato com a solução. A face oposta é responsável por fornecer contato elétrico com os eletrodos que provêm do circuito oscilador, permitindo dessa forma que o campo elétrico alternado aplicado force o cristal a oscilar numa frequência bem definida. A relação entre a frequência de oscilação e a massa do cristal pode ser determinada pela equação 1 de Sauerbrey (9).

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{S \cdot (\mu\rho)^{1/2}} \cdot \Delta m = -K_s \Delta m \quad (1)$$

onde  $\Delta f$  é a variação de frequência (Hz),  $\Delta m$  a variação de massa ( $\mu\text{g}$ ),  $f_0$  a frequência natural de ressonância do cristal (5 MHz),  $S$  é a área confinada entre os eletrodos,  $\rho$  a massa específica do cristal de quartzo e  $\mu$  o módulo de cisalhamento do quartzo ( $10^{-5} \text{ N/cm}^2$ ). A forma reduzida da equação utiliza uma constante  $K_s$  (sensibilidade integral teórica), que é  $56,6 \text{ Hz}/(\mu\text{g/cm}^2)$  para o cristal de quartzo oscilando em 5MHz (9). Neste trabalho estão apresentados os resultados de três ensaios realizados para a avaliação do emprego do método de MCQ na avaliação de produtos inibidores de incrustação em diferentes condições de composição química do fluido, tratamento, temperatura e fluxo. Os objetivos de cada ensaio estão apresentados a seguir:

- Ensaio I – Comparação entre o método de eficiência estática e microbalança de cristal de quartzo (QCM200 SRS) (16) em fluxo para emprego na avaliação de inibidores de incrustação.
- Ensaio II – Comparação entre o método de eficiência dinâmica e microbalança de cristal de quartzo (QCM200 SRS) (16) em fluxo para emprego na avaliação de inibidores de incrustação.
- Ensaio III – Avaliação do efeito do uso de agitação/homogeneização, por purga de nitrogênio, nos ensaios com a microbalança de cristal de quartzo QCM200 SRS (batelada).
- Ensaio IV – Avaliação do emprego da MCQ q.Sense E4 (q-Sense) nos estudos de incrustações salinas de sistemas de produção de petróleo e gás.

A seguir, estão apresentadas as condições dos ensaios I, II, III e IV.

- **Ensaio I – Comparação entre o método de eficiência estática e MCQ (QCM 200 SRS) em fluxo para a avaliação de inibidores de incrustação.**

Como as metodologias de eficiência estática e a de MCQ apresentam fundamentos diferentes, visto que a metodologia de eficiência estática se baseia no conceito de nucleação homogênea e a de microbalança de cristal de quartzo se baseia no princípio da nucleação heterogênea, espera-se que haja alguma diferença entre os seus resultados.

Assim, com o objetivo de comparar o desempenho do método de MCQ com o método já padronizado de eficiência estática (11), na avaliação da eficiência de inibidores de incrustação

para aplicação em sistemas de produção de petróleo, realizaram-se ensaios com uma mistura (1:1) da amostra do Poço Produtor 1 e água do mar sintética (Tabela 2), na temperatura de 20 °C. O produto inibidor empregado foi o Inibidor A, à base de fosfonatos (Tabela 3). Os ensaios foram realizados em triplicata. As concentrações de produto inibidor (Inibidor A) utilizadas no ensaio de eficiência estática foram: Branco, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 mg/L. Para os ensaios em MCQ não houve a necessidade de se realizar as análises para as concentrações de 20,0 e 25,0 mg/L de produto, visto que o produto alcançou eficiência máxima em 15,0 mg/L. Os ensaios de eficiência estática foram realizados antes dos ensaios de microbalança de cristal de quartzo e os resultados obtidos fizeram parte de um documento interno específico emitido pelo CENPES/PDEP/TEE (17).

A microbalança de cristal de quartzo utilizada neste ensaio foi a QCM200 SRS (Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA) (Figura 2) e foi utilizada a célula de fluxo em uma vazão igual a 1,75mL/min. A faixa ótima de temperatura de operação da QCM200 SRS é de 0 °C a 40 °C.

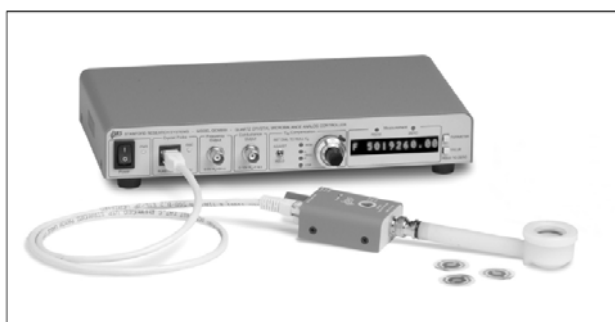


Figura 2 – QCM200 (SRS).

Tabela 2 - Composições químicas da água produzida sintética do Poço Produtor 1 e da água do mar sintética.

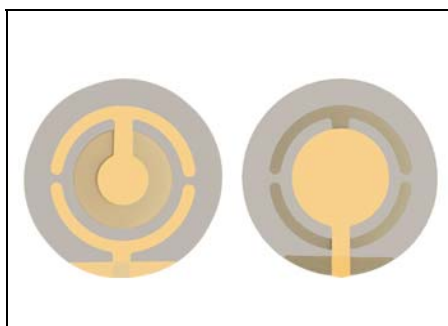
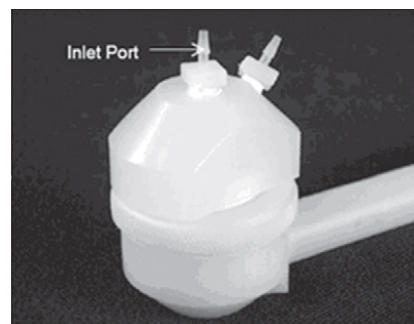
Constituintes (mg/L)	Água Produzida Sintética do Poço Produtor 1	Água do mar Sintética
Sódio (Na <sup>+</sup> )	22400	12007
Potássio (K <sup>+</sup> )	144	226
Cálcio (Ca <sup>++</sup> )	778	1390
Magnésio (Mg <sup>++</sup> )	210	504
Bário (Ba <sup>++</sup> )	86	1
Estrôncio (Sr <sup>++</sup> )	222	9
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	38320	21493
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	8,7	2843
pH @ 25°C	7,53	7,95
Salinidade (NaCl)	63171	35463



**Tabela 3 - Características do Inibidor A utilizado no Ensaio I.**

Classe Química	Solvente	pH (20 °C)	Massa Específica (g/mL)	Matéria Ativa (%)
Fosfonato.	Água.	6,34	1,29	Não informado pelo fabricante.

No Ensaio I foi utilizada a MCQ modelo QCM200 SRS (Figura 2), com um cristal oscilador de 5 MHz, sensores de cristais polidos de cromo/ouro (frequência de 5 MHz) (Figura 3) e 25,4 mm de diâmetro. O material do suporte do cristal é Kynar®, O-rings de Viton® e o conector são tipo BNC. Para os ensaios sob condições de fluxo, foi utilizada a célula de fluxo axial Código O100FC (Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA), na qual as soluções salinas de alimentação fluem radialmente (tubos de silicone com 0,114 cm de diâmetro interno). O volume da câmara de fluxo é de aproximadamente 15 mL (Figura 4). O material da célula de fluxo é o Kynar®, os tubos são em Tefzel e O-rings em Viton®. Os dois volumes de 50 mL de cada solução salina a 20 °C foram bombeados para a célula de fluxo com o emprego de duas bombas ISMATEC IPC (High Precision Multichannel Dispenser). Os fluxos das duas soluções (água produzida sintética do Poço Produtor A e água do mar sintética) foram misturados imediatamente antes da entrada da célula de fluxo utilizando um micro misturador em forma de “Y” em PEEK® (Figuras 5 e 6). A vazão utilizada foi de 1,75 mL/min. Após a estabilização das leituras de temperatura da mistura foi iniciada a leitura da massa aderida pelo Software SrsQCM200. O tempo total de ensaio foi de 90 min. e foi realizado na temperatura de 20 °C (ambiente).

**Figura 3 - Sensores de cristais polidos de cromo/ouro (frequência de 5 MHz).****Figura 4 - Célula de fluxo axial, da QCM200 SRS.****Figuras 5 e 6 - Sistema misturador conectado à bomba peristáltica e a célula de fluxo utilizado no Ensaio I.**

- **Ensaio II – Comparação entre o método de eficiência dinâmica e MCQ (QCM 200 SRS), em fluxo, para a avaliação de inibidores de incrustação.**

O objetivo do ensaio II foi o de comparar o desempenho do método de MCQ com o método já padronizado de eficiência dinâmica (14 e 15) na avaliação da eficiência de inibidores de incrustação para aplicação em sistemas de produção de petróleo. Os ensaios de eficiência dinâmica foram realizados antes dos ensaios de microbalança de cristal de quartzo e os resultados obtidos fizeram parte de um documento interno específico emitido pelo CENPES/PDEP/TEE (15).

Assim, realizaram-se ensaios com uma mistura (1:1) de água salina de cátions e água salina de ânions, do Poço Produtor 2 (Tabela 4). O produto inibidor empregado foi o Inibidor B, à base de policarboxilato (Tabela 5). Os ensaios foram realizados em triplicata. As concentrações de produto inibidor (Inibidor B) utilizadas no ensaio de eficiência dinâmica foram Branco e 10,0 mg/L. Para os ensaios em MCQ realizaram-se as análises para as concentrações de Branco, 5,0 e 10,0 mg/L de produto.

O sistema de MCQ e célula de fluxo utilizada para os testes do ensaio II foram os mesmos utilizados no Ensaio I, contudo, a única diferença foi o fato de ter sido necessário o uso de banho-maria para a manutenção da temperatura ao longo do ensaio que neste ensaio foi de 81°C. Um segundo teste foi realizado em temperatura mais branda (60 °C), pois os massogramas obtidos a 81 °C demonstraram uma instabilidade nas leituras e uma perda de massa nos testes em branco. Para ambos os testes, a vazão de fluxo aplicada foi de 1 mL/min. O banho-maria utilizado foi o LAUDA E200 – Ecoline Star Edition.

Os tempos de cada teste variaram conforme a metodologia aplicada. No caso do ensaio dinâmico, em Tube Blocking, o tempo total de ensaio normalmente é três vezes o tempo do ensaio em branco. No caso do teste dinâmico aqui realizado o tempo total foi de 90 min. Entretanto, para os ensaios com a MCQ procura-se realizar leituras entre meia hora e duas horas, contudo, este tempo dependerá principalmente da massa aderida em cada teste, pois é limitada a massa máxima aderida sugerida pelo fabricante e é dependente da área do sensor (cristal).

**Tabela 4 - Composições químicas da água produzida sintética do Poço Produtor 2 (14).**

Constituintes (mg/L)	Água Produzida Sintética do Poço Produtor 2
Sódio (Na <sup>+</sup> )	34850
Potássio (K <sup>+</sup> )	2930
Cálcio (Ca <sup>++</sup> )	2500
Magnésio (Mg <sup>++</sup> )	669
Bário (Ba <sup>++</sup> )	11
Estrôncio (Sr <sup>++</sup> )	255
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	58612
Brometo (Br <sup>-</sup> )	170
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	170
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	323
Acetato (CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> )	120



pH @ 25°C	7,5
Salinidade (NaCl)	98014

**Tabela 5 - Características do Inibidor B utilizado no Ensaio II (14).**

Classe Química	Solvente	pH (20 °C)	Massa Específica (g/mL)	Matéria Ativa (%)
Policarboxilato	Solvente orgânico	5,4	1,09	15

\* massa específica avaliada a 25°C.

▪ **Ensaio III – Efeito do uso de agitação/homogeneização por purga de nitrogênio nos ensaios em batelada com a MCQ QCM200 SRS.**

A velocidade de fluxo afeta usualmente a incrustação de duas formas diferentes. Primeiro, pelo fato de velocidades altas auxiliarem no transporte de íons para a parede e na cristalização na parede. Segundo, pelo fato da taxa de remoção aumentar com o aumento das velocidades de fluxo, devido a maior taxa de cisalhamento na interface líquido-sólido se as interações termodinâmicas são maiores do que a ligação adesiva entre a partícula e o substrato. Porém, a taxa de remoção de partícula é dependente da área e frequência de rajadas turbulentas. As rajadas turbulentas geram uma corrente ascendente sobre a partícula, e a partícula será removida quando a força de elevação sobrepuser à força de adesão (18).

A temperatura da superfície e a velocidade do fluido têm efeitos sobre o período de indução onde um aumento da velocidade do fluido leva a uma redução no período de indução, enquanto um decréscimo na temperatura da superfície resulta em um aumento do período de indução devido a maior concentração de íons precipitantes se difundindo para a superfície. Durante o período de indução, a força de adesão é fraca entre o núcleo e a superfície, para baixas energias de superfície, o núcleo pode ser facilmente removido pela alta força hidrodinâmica. Porém, durante o período de pós-indução, a superfície aquecida é prontamente coberta com a camada de incrustação e a adesão e a força de adesão são intensas. Neste caso, o deslocamento da incrustação em forças hidrodinâmicas elevadas não é tão fácil quanto durante o período de indução (18).

Com o objetivo de se avaliar diferentes procedimentos de ensaio na MCQ, modelo QCM200 SRS, realizou-se ensaios com e sem purga de nitrogênio gasoso puro com uma mistura de 60 % v/v da Solução Salina 1 - Cátions e 40 % v/v da Solução Salina 2 - Ânions da água produzida, do Poço Produtor 3 (Tabela 6) em diferentes concentrações do Inibidor C, à base de ácido metileno-fosfônico (Tabela 7). As concentrações de inibidor avaliadas foram: Branco, (1,0, 3,0, e 5,0) mg/L. Como a temperatura de ensaio foi de 50 °C, foi necessário o emprego de um banho termostatizado acoplado ao banho-maria LAUDA E200 – Ecoline Star Edition (Figura 6). Apesar da faixa ótima recomendada da balança ser de 0 °C a 40 °C foi verificada estabilidade das leituras em temperaturas até 60 °C. A calibração da MCQ foi realizada com a Solução Salina 1 - Cátions (60 mL) e a seguir, foi adicionada a Solução Salina 2 - Ânions (40 mL). As soluções foram previamente aquecidas (50 °C). Para a homogeneização da mistura foi realizada uma breve purga com nitrogênio gasoso puro. Após a estabilização das leituras

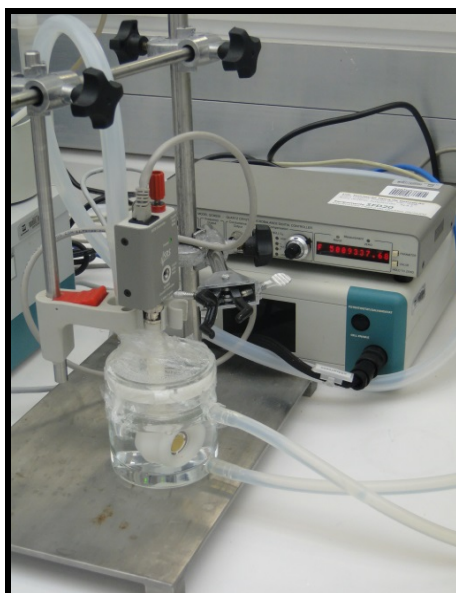
de temperatura da mistura foi iniciada a leitura da massa aderida pelo software Software SrsQCM200.

**Tabela 6 - Composições químicas da água produzida do Poço Produtor 3 (Mistura: Solução salina 1- Cátions (60 % v/v) e Solução Salina 2 - Ânions (40 % v/v)).**

Constituintes (mg/L)	Solução Salina 1 – Cátions	Solução Salina 2 – Ânions
Sódio (Na <sup>+</sup> )	49.611,0	49.611,0
Potássio (K <sup>+</sup> )	897,0	-
Cálcio (Ca <sup>++</sup> )	1.667,0	-
Magnésio (Mg <sup>++</sup> )	818,0	-
Bário (Ba <sup>++</sup> )	62,0	-
Estrôncio (Sr <sup>++</sup> )	256,0	-
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	-	97.176,0
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-	1.750,0
pH @ 25°C	7,6	7,6
Salinidade (NaCl)	160.190,61	160.190,61

**Tabela 7 - Características do inibidor de incrustação (Inibidor C) utilizado no ensaio III.**

Classe Química	Solvente	pH (20°C)	Massa Específica (g/mL)	Matéria Ativa (%)
Ácido metileno-fosfônico.	Água	1,21	1,41	47



**Figura 7 - Sistema QCM SRS 200 montado com o banho termostatizado para o Ensaio III.**

- **Ensaio IV – Avaliação do emprego da MCQ q.sense E4 (q-Sense) (19) nos estudos de incrustações salinas de sistemas de produção de petróleo e gás.**

Com o objetivo de avaliar o desempenho da microbalança de cristal de quartzo modelo q.sense E4, da q-Sense (19) na avaliação da eficiência de produtos inibidores foi realizado o Ensaio IV. Neste ensaio, foi empregado o Inibidor A. A temperatura de ensaio foi de 25 °C e as concentrações do Inibidor A utilizadas foram (0, 5,0 e 50,0) mg/L de produto. As composições das soluções salinas utilizadas no preparo da mistura (1:1) do Ensaio IV estão descritas na Tabela 8 (19). O pH de cada mistura final encontrava-se entre aproximadamente 5,5 e 6,5, em temperatura ambiente (25°C). O cálculo do índice de saturação (IS) da mistura apontou para o valor de 2,62.

**Tabela 8 – Composições das soluções salinas utilizadas para o preparo da mistura (1:1) do Ensaio IV (20).**

Tipo de Íon	Água de Formação Sintética Concentração (mg/L)	Água do mar Sintética Concentração (mg/L)
K <sup>+</sup>	1906	380
Ca <sup>2+</sup>	2033	405
Mg <sup>2+</sup>	547	1215
Ba <sup>2+</sup>	80	0
Sr <sup>2+</sup>	417	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	2780
Na <sup>+</sup>	26535	10900

No Ensaio IV foi utilizada a MCQ q.Sense E4 (q-Sense) (Figura 8a, 8b e 8c) com um cristal oscilador de 5 MHz, sensores de cristais polidos de cromo/ouro (frequência de 5 MHz) e 10,0 mm de área ativa. Os fluxos das duas soluções (água de formação e água do mar) foram misturados (1:1) imediatamente antes da entrada da célula de fluxo utilizando um micro misturador em forma de “Y” em PEEK® com o emprego de duas bombas ISMATEC IPC (High Precision Multichannel Dispenser). Os ensaios foram realizados em condição de fluxo com uma vazão igual 37,5 µL/min. O tempo total de ensaio foi de 90 min, contudo para o calcula da eficiência do produto foi utilizado o tempo de 36 min., devido ao fato dos resultados de massa total aderida nos ensaios em branco ter sido mantida abaixo do limite da MCQ.



**Figuras 8 a, 8b e 8c - Microbalança de cristal de quartzo (MCQ) q.Sense E4 (q-SENSE).**

## Resultados e discussões

- **Ensaio I - Comparação entre o método de eficiência estática e MCQ (QCM SRS 200) em fluxo para emprego na avaliação de inibidores de incrustação.**

Os resultados do ensaio de eficiência estática por tempo de contato foram plotados no gráfico da Figura 9. Observa-se que o produto Inibidor A apresentou eficiência de 70 % para a concentração de 5 mg/L, 95 % para a concentração de 10 mg/L e de 100 % para as concentrações de 15 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L, considerando o tempo de 0,62 h. A dosagem de produto sugerida para o tratamento do sistema é de 10 mg/L de Produto Inibidor A, visto que o nível aceitável de eficiência deve ser igual ou maior que 80 %.

Os resultados obtidos com a MCQ, modelo QCM200 SRS, em condição de fluxo, estão apresentados na Figura 10.

Observa-se que as massas precipitadas (médias das réplicas) em cada concentração de inibidor para o tempo de 0,62 h foram iguais a 78,20  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  para o ensaio sem inibidor (branco), 17,05  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  para a concentração de 5 mg/L de inibidor A e 3,63  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  para a concentração de 10 mg/L de Inibidor A e 0,0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  para a concentração de 15 mg/L de Inibidor A. A partir dos resultados de massa precipitada foi possível calcular os % de eficiência de inibição da precipitação.

Com o objetivo de comparar o método de eficiência estática com o de MCQ, em fluxo, na avaliação da eficiência do produto Inibidor A foi plotado o gráfico abaixo (Figura 11) com os resultados percentuais de eficiência obtidos por cada um dos métodos realizados no Ensaio I, os mesmos também podem ser vistos na Tabela 9.

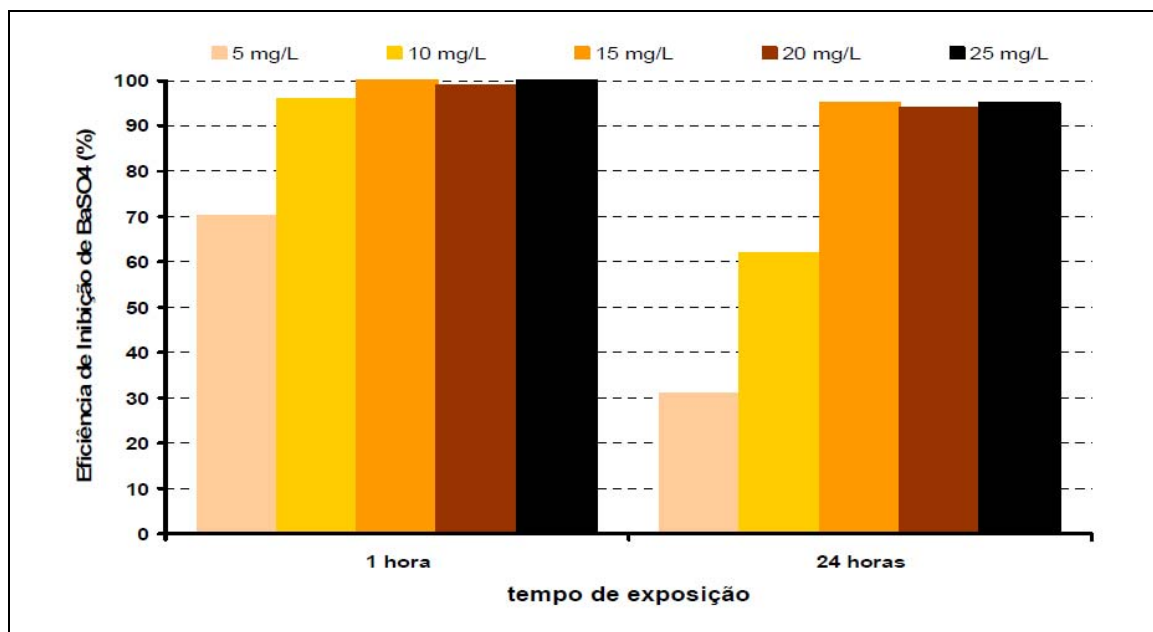


Figura 9 – Resultados da avaliação da eficiência do inibidor A para o poço produtor 1 – eficiência estática (16) (Ensaio I).

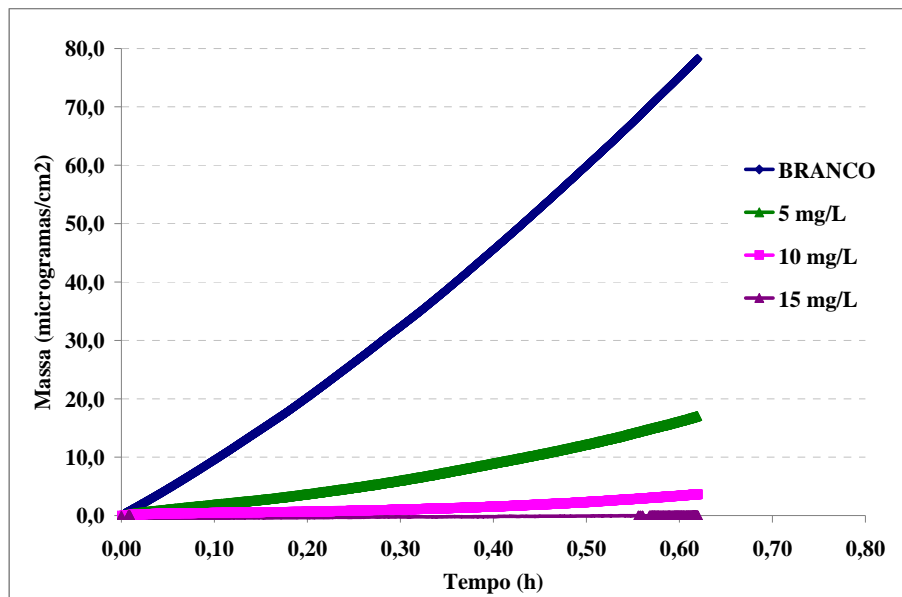


Figura 10 – Curvas de massas precipitadas no Ensaio I com a MCQ para o tempo de 0,62 h.

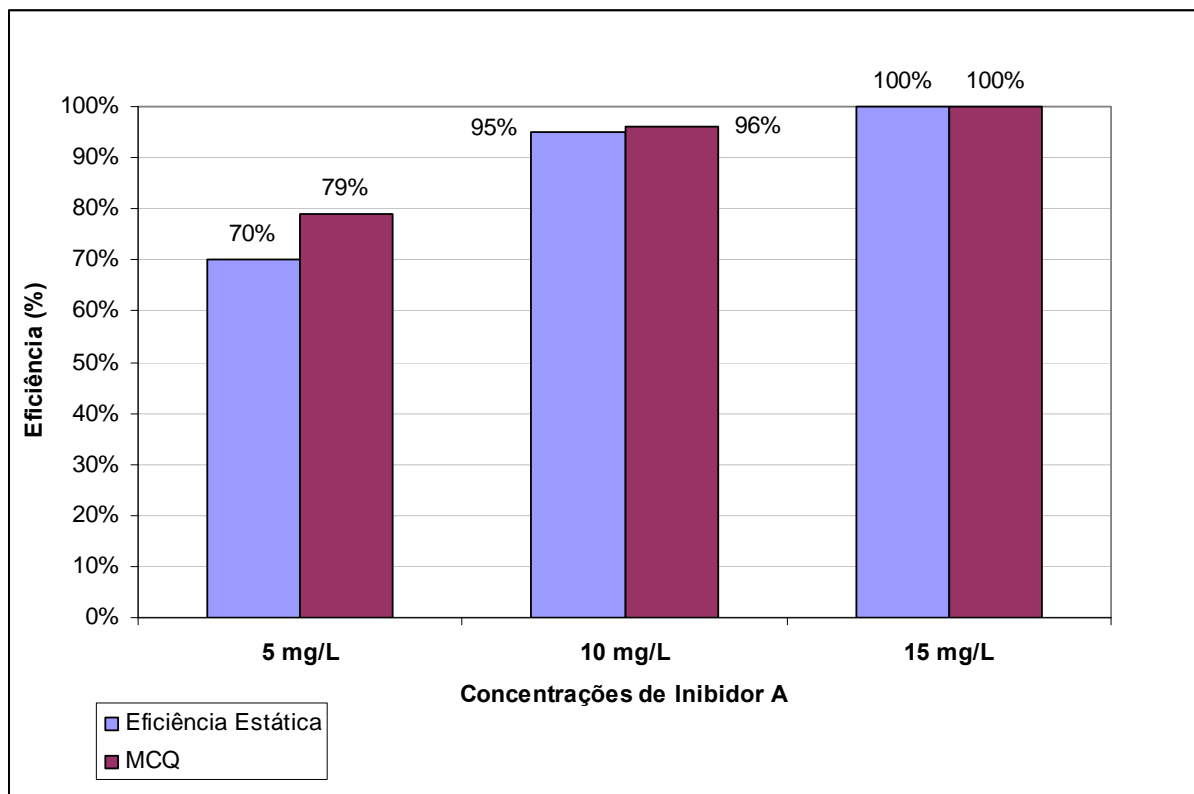


Figura 11 – Resultados de eficiência do Inibidor A pelo método da QCM e de eficiência estática.

**Tabela 9 – Resultados dos % de eficiência do produto Inibidor A em cada uma das concentrações avaliadas.**

	Conc. do Inibidor A	5 mg/L	10 mg/L	15 mg/L
<b>Método</b>				
<b>Eficiência Estática</b>		70%	95%	100%
<b>MCQ</b>		79%	96%	100%

Observa-se que em ambos os métodos, o produto avaliado (Inibidor A) atingiu aproximadamente as mesmas faixas de desempenho. Confirmando-se que, para a composição de fluido estudada, isto é, mistura da amostra do Poço Produtor 1 e água do mar sintética (1:1), para a temperatura de 20 °C (ambiente), o produto Inibidor A, à base de fosfonatos, tem sua eficiência máxima entre (10 e 15) mg/L de produto. Para uma indicação de dosagem em campo considera-se que a concentração de 10 mg/L pode ser utilizada, visto que nesta concentração o mesmo atingiu nível de eficiência igual ou maior que 95 %.

Ressalta-se que os tempos considerados para os cálculos não foram os mesmos e, por isso, algumas diferenças em termos percentuais foram encontradas. Nos próximos ensaios deve-se procurar manter o mesmo tempo de ensaio.

- **Ensaio II - Comparação entre o método de eficiência dinâmica e MCQ (QCM SRS 200) em fluxo para emprego na avaliação de inibidores de incrustação.**

A seguir, estão apresentados os resultados dos ensaios de avaliação da eficiência do inibidor B para a água do poço produtor 2 pelos métodos de eficiência dinâmica (Tube Blocking) e MCQ, em fluxo.

Os resultados do ensaio de eficiência dinâmica para a mistura (1:1) de água salina de cátions e água salina de ânions, do poço produtor 2 (Tabela 4) foram plotados no gráfico da Figura 12. Observa-se que o produto Inibidor B somente foi avaliado na concentração de 10 mg/L, sendo esta suficiente para evitar a precipitação no capilar, o que é evidenciado pela manutenção do diferencial de pressão no sistema.



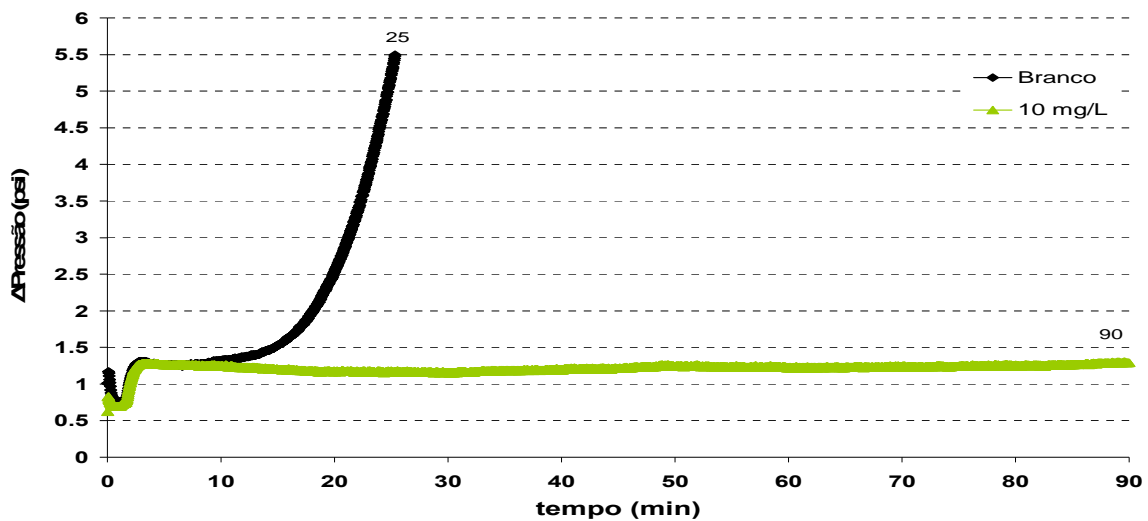


Figura 12 - Eficiência dinâmica do Inibidor B para a água produzida do poço produtor 2 (Temperatura 81°C, pressão: 1000 psi e vazão 10 mL/min.) (14).

Observa-se que o tempo total de ensaio dinâmico (*Tube Blocking*) foi de 90 min., pois o teste em Branco gerou a elevação do diferencial de pressão em torno de 30 min. de corrida.

Os resultados dos ensaios na MCQ QCM SRS 200, em fluxo, foram realizados em duas condições 81 °C, que era a temperatura do ponto de amostragem (poço) e na temperatura de 60 °C. A redução da temperatura foi necessária, pois observou um comportamento instável nas leituras. Este comportamento era previsível, visto que o método tem como temperatura máxima de aplicação 40 °C. Verificou, contudo, que a MCQ manteve leituras estáveis em 60 °C.

Cada ensaio realizado na MCQ teve um tempo de corrida distinto. O ensaio a 81 °C foi realizado durante 1 h e o ensaio a 60 °C foi realizado durante 2 h, pois na temperatura mais elevada os massogramas apresentaram instabilidade e não foi possível considerar os resultados dos testes em branco após 0,7 h.

Os resultados de ambos os ensaios (81 °C e 60 °C) na MCQ, em fluxo, apresentados nas Figuras 13 e 14, confirmaram os resultados do ensaio de eficiência dinâmica (*Tube Blocking*). O produto inibidor B alcança uma elevada eficiência de inibição na concentração de 10 mg/L de produto.

A redução da temperatura de ensaio de 81 °C para 60 °C promoveu uma redução da massa aderida, tanto para os ensaios em branco como para as soluções com inibidor B. Este fato não prejudicou a avaliação da eficiência do inibidor. Ressalta-se, contudo, que para amostras de água produzida com baixos potenciais de precipitação este fato pode levar a uma menor precisão do grau de eficiência do produto. Assim, considera-se que o método de MCQ deve ser aplicado exclusivamente para amostras de temperaturas até 60°C.

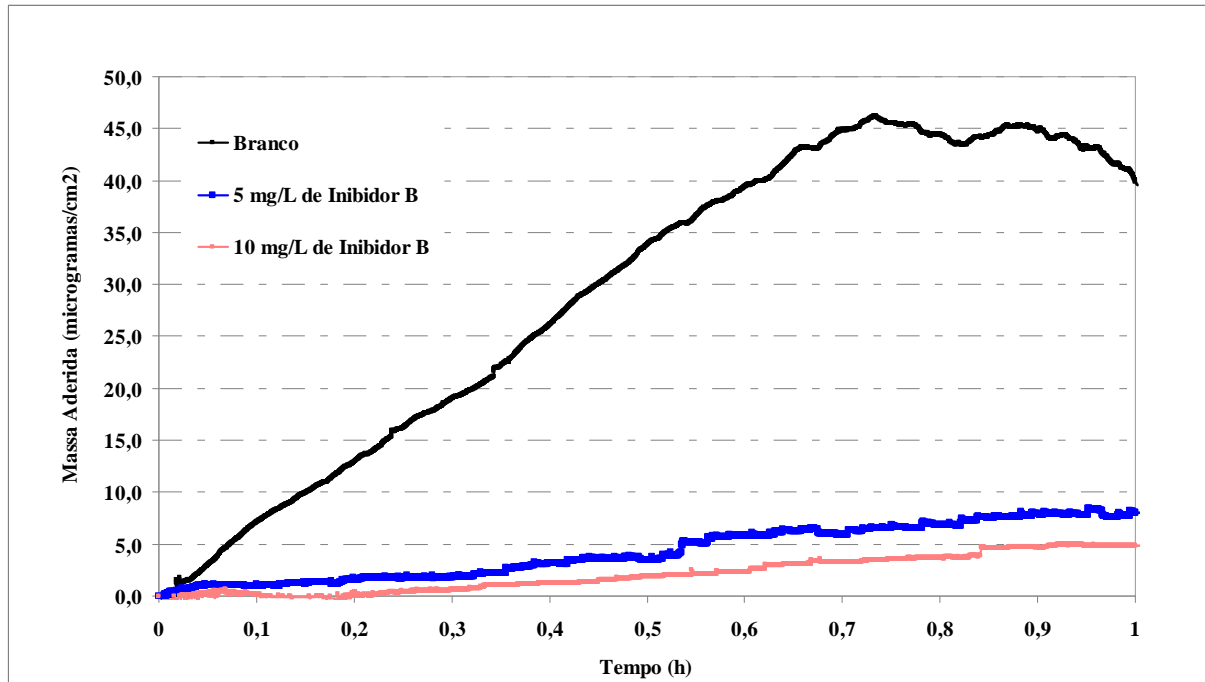


Figura 13 - Eficiência do produto inibidor B para a água produzida do poço produtor 2 no ensaio com a MCQ QCM SRS 200, em fluxo. (Temperatura: 81 °C e vazão: 1 mL/min.).

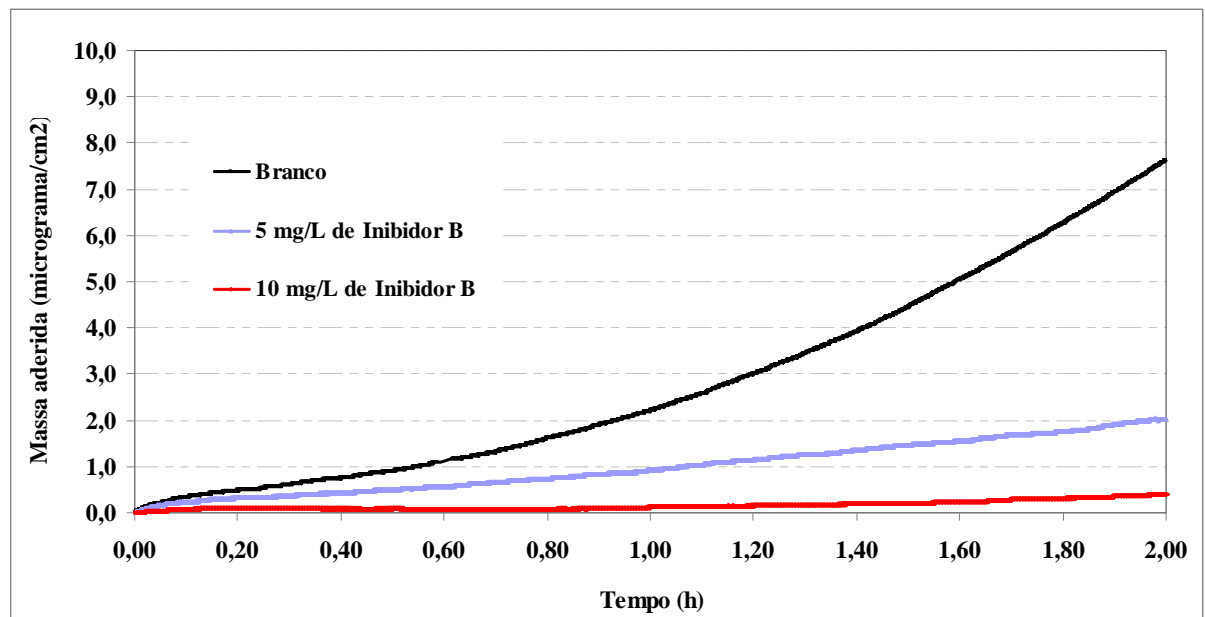


Figura 14 - Eficiência do produto inibidor B para a água produzida do poço produtor 2 no ensaio com a MCQ QCM SRS 200, em fluxo. (Temperatura: 60 °C e vazão: 1 mL/min.).

### Ensaio III – Avaliação do efeito do uso de agitação/homogeneização, por purga de nitrogênio, nos ensaios com a MCQ QCM SRS 200 (batelada) para a água produzida do Poço Produtor 3.

Os resultados obtidos (Figura 15) confirmam que o procedimento de purga de nitrogênio gasoso para manutenção da homogeneização da mistura ao longo de todo o ensaio aumenta grandemente a taxa de cisalhamento na interface líquido-sólido, vistos que as interações termodinâmicas são maiores do que a ligação adesiva entre a partícula e o substrato. As densidades de massas aderidas sobre os cristais da MCQ nos testes com purga de nitrogênio foram maiores do que nos testes sem purga de nitrogênio.

O valor de densidade média de massa aderida na presença de 1 mg/L, do Inibidor C, no teste com purga foi aproximadamente igual ao do teste do Branco com purga, o que demonstra que com a purga ocorreu um decréscimo da eficiência do inibidor, devido ao aumento do grau de saturação da solução. Observa-se, neste caso, que o tempo de indução da nucleação foi fortemente afetado pelo emprego da purga, pois no teste com 1 mg/L de inibidor sem purga o tempo de indução foi de aproximadamente 0,3 h e no com purga o tempo foi menor do que 0,10 h.

Cabe ressaltar que, o Inibidor C apresentou eficiência máxima nas concentrações de 3 mg/L e 5 mg/L de produto, independentemente de ter sido usada purga ou não. Verifica-se que estes valores estão relacionados à composição de água produzida do poço produtor 3 e a temperatura de 50 °C.

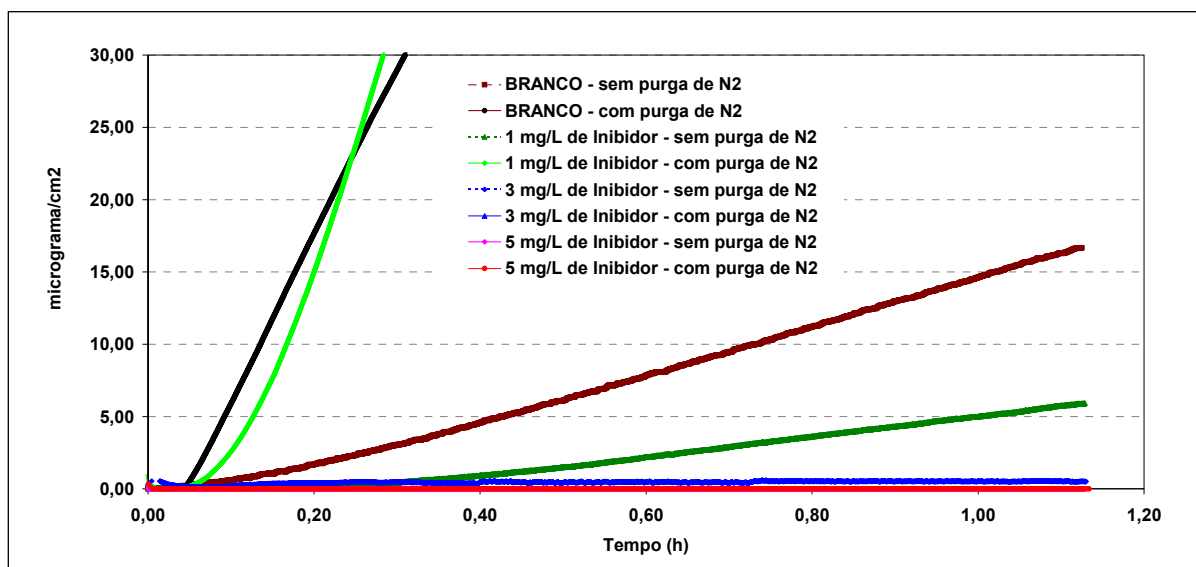
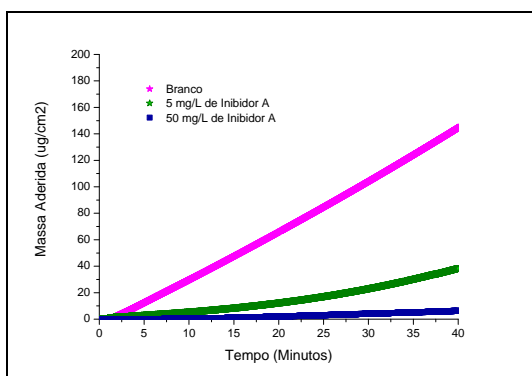


Figura 15 – Eficiência do Inibidor C para o Poço Produtor em diferentes condições de purga pelo método da QCM, em batelada no Ensaio II (Poço Produtor 3).

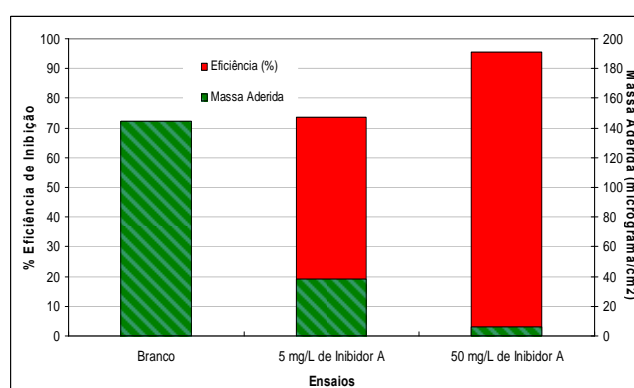
- **Ensaio IV – Avaliação do emprego da MCQ q.Sense E4 (q-Sense) nos estudos de incrustações salinas de sistemas de produção de petróleo e gás.**

Os resultados de massa aderida demonstraram que o controle de 95,65 % da deposição de incrustações salinas geradas pela mistura utilizada nos ensaios somente ocorreria em dosagens

iguais ou maiores do que 50 mg/L de Inibidor A (Figura 16). Cabe ressaltar que a mistura obtida apresentava valor de IS na ordem de 2,64 para a temperatura de 25 °C. A eficiência do Inibidor A para 5 mg/L chegou a 73,53 % (Figura 17). Caso fosse necessário indicar uma dosagem para a aplicação em campo, recomendaria uma avaliação mais precisa em faixa de concentração entre (5 e 50) mg/L de produto, de modo a permitir uma otimização dos volumes de produto, visto que o nível aceitável de eficiência deve ser igual ou maior que 80 %.



**Figura 16 – Resultados de eficiência do Inibidor A pelo método da MCQ, em fluxo.**



**Figura 17 – Resultados de eficiência do Inibidor A pelo método da QCM, em fluxo.**

## Conclusões

Concluiu-se que os ensaios com a MCQ QCM200 SRS devem ser aplicados exclusivamente para amostras de temperaturas até 60 °C.

O emprego de purga constante de nitrogênio durante os ensaios com a MCQ QCM200 SRS em batelada (Ensaio III) gera uma deposição mais acentuada (maior massa aderida) e mais rápida (menor tempo de indução) comparativamente aos ensaios realizados apenas com o emprego inicial de purga de nitrogênio.

Considerou-se que este fato pode levar a uma extrapolação do limite de massa precipitada sobre o cristal da MCQ e, por isso, padronizou-se o emprego de purga de nitrogênio apenas para uma homogeneização inicial da mistura e não durante todos os ensaios em batelada (isto é, sem o emprego da célula de fluxo).

O emprego de MCQ q.Sense E4 na avaliação de produtos inibidores de incrustação (Ensaio IV) apresentou um grande avanço na técnica, pois permitiu um ganho de tempo ensaio (maior facilidade operacional) e de precisão e reprodutibilidade nos resultados obtidos. Adicionalmente, foi possível obter um melhor ajuste da temperatura reacional.

Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do método em termos de sensibilidade na detecção de massas aderidas de aproximadamente 0,5 µg /cm<sup>2</sup>.

O emprego de MCQ na seleção de produtos inibidores de incrustação pode ser considerado viável, sensível e reprodutível. Contudo, recomenda-se que novos ensaios sejam realizados

para avaliar o emprego da MCQ para outras condições de temperatura, fluxo e de potencial de precipitação (composição salina).

Assim, a partir dos resultados dos ensaios aqui apresentados (Ensaio I, Ensaio II, Ensaio III e Ensaio IV) confirmou-se a possibilidade de utilização da técnica de microbalança de cristal de quartzo (MCQ) como um método compatível com os métodos de eficiência estática e dinâmica para a avaliação da eficiência de produtos inibidores de incrustação em sistemas de produção de petróleo e gás.

Como consequência deste estudo foi realizada, em 2013, a revisão do Procedimento Cooperativo PETROBRAS/CENPES PE-4CC-00526 (12): Determinação da eficiência de inibidores de incrustação utilizando a microbalança de cristal de quartzo.

### Referências bibliográficas

---

- (1) NACE International (CORROSION SOCIETY) - **Standard TM 0197-97**, Laboratory screening test to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of barium sulphate and/or strontium sulfate from solution (for oil and gas production systems), Item no. 21228, 1997.
- (2) HASSON, D., BRAMSON, D., LIMONI-RELIS, B., SEMIAT, R. Influence of the flow system on the inhibitory action of CaCO<sub>3</sub> scale prevention additives. **Desalination**, 108, 67-79, 1996.
- (3) FIVIZZANI, K. P., Manganese stabilization by polymers for cooling water systems, **CORROSION/89**, Paper n<sup>o</sup> 433, Houston, Texas. NACE. 1989.
- (4) CHEN, Y., HONG, T., GOPAL, M., JEPSON, W. P., EIS Studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions, **Corrosion Science**, v. 42, p. 979-990, 2000.
- (5) VERRAEST, D. L., PETERS, J. A., VAN BEKKUM, H., VAN ROSMALEN, G. M., Carboxymethyl inulin: a new inhibitor for calcium carbonate precipitation, **JAOCs**, v. 73, n. 1, pp55-62,1996.
- (6) NEVILLE, A., PIERRE MORIZOT, A., LABILLE S., GRAHAM, G., Optimizing inhibitor efficiency using electrochemical methods. **Corrosion 2002**, paper N<sup>o</sup>02318, NACE, Houston, 2002.
- (7) FUKUNAGA, M. T., RENA CARDOSO, F. M., ZIGLIO, C. M., BERTRAN, C. A. A influência do inibidor DETPMP na formação de depósitos obtidos a partir da “água de formação” de poços de petróleo. **33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010.
- (8) SUNDIN, M. F., BERTRAN, C. A. Utilização da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM) para estudos da formação de incrustação de carbonato de cálcio. **34<sup>a</sup>**

- Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2011.
- (9) CARDOSO, F. M. R., **Estudos da adesão de CaCO<sub>3</sub> sobre superfícies metálicas utilizando a microbalança de cristal de quartzo: cinética de formação e inibição da adesão.** 2008. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2008.
- (10) BERTRAN, C. A., SUNDIN, M. F., Quartz crystal microbalance evaluation of inhibitors for inorganic scale. **Society of petroleum engineers (SPE).** Paper SPE 163105. June, 2013.
- (11) Procedimento Cooperativo **PETROBRAS/CENPES PE-4CC-00249-E:** Determinação da eficiência de inibidores de incrustação de sulfatos de bário, cálcio e estrôncio (2013).
- (12) Procedimento Cooperativo **PETROBRAS/CENPES PE-4CC-00526-C:** Determinação da eficiência de inibidores de incrustação utilizando a microbalança de cristal de quartzo (2012).
- (13) Procedimento Cooperativo **PETROBRAS/CENPES PE-3D-01304-0:** Determinação de Metais em Águas por ICP-OES (2012).
- (14) ROSA, K. R. S. A. DA, BEZERRA, M. C. M., MELO, V. L. A. DE. **Apostila do Curso de Incrustação - Previsão, Prevenção e Remoção.** Universidade PETROBRAS. Setembro, 2011.
- (15) DOCUMENTO INTERNO PETROBRAS/CENPES. Comunicação técnica: Avaliação de inibidores de incrustação para injeção via umbilical em poços. **CT TEE 059/2011.** CENPES/PDEP/TEE. Novembro, 2011.
- (16) Operation and service manual of QCM200 - Quartz crystal microbalance digital controller. **SRS Stanford Research Systems**, Revision 2.3 (5/2010), 2010.
- (17) DOCUMENTO INTERNO PETROBRAS/CENPES. Comunicação técnica: Avaliação de inibidor de incrustação à base de fosfonato para a aplicação em sistema de produção. **CT TEE 032/2011.** CENPES/PDEP/TEE. Agosto, 2011.
- (18) WEN CHOO CHEONG, **Biomimetic approach to anti-fouling surfaces.** November, 2010. 256 p. Doctor of Philosophy. School of Mechanical Engineering. The University of Leeds, 2010.
- (19) Product Information of quartz crystal microbalance of q-sense E4, **Q-SENSE.** Site: <http://www.q-sense.com/products/q-sense-e4>, 2012.
- (20) MAVREDAKI, E., NEVILLE, A., SORBIE, K. S. Initial stages of barium sulfate formation at surfaces in the presence of inhibitors. **Crystal Growth & Design.** ACS Publications American Chemical Society, 2011.