UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE CENTRO DE ESTUDOS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRISCILLA MAGALHÃES DE SOUZA

INFLUÊNCIA DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS SOBRE INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS EM CAMPOS PETROLÍFEROS

> NITERÓI 2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Priscilla Magalhães de Souza

INFLUÊNCIA DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS SOBRE INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS EM CAMPOS PETROLÍFEROS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção de Grau de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Analítica.

Prof^s Orientadores:. Dr^a SILVIA MARIA SELLA Dr. ANDERSON DE ARAÚJO ROCHA

> NITERÓI 2010

S.....729 Souza, Priscilla Magalhães

Influência de inibidores de hidratos de gás sobre incrustações inorgânicas em campos petrolíferos./ Priscilla Magalhães de Souza.—Niterói,RJ : [s.n.], 2010. 133.f.

Dissertação (Mestrado em Química)_Universidade Federal Fluminense, 2010.

1. Bário. 2. Inibidor. 3. Petróleo. 4. Gás. 5. Incrustação 6. Hidratos. I. Título.

CDD. 546.395

Priscilla Magalhães de Souza

INFLUÊNCIA DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS SOBRE INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS EM CAMPOS PETROLÍFEROS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção de Grau de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada em julho de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Silvic Mario Selle Prof^a. Dr^a. SILVIA MARIA SELLA UFF fudus ou D. Rech Prof. Dr. ANDERSON DE ARAÚJO ROCHA UFF Whene Olivdup Prof^a. Dr^a. SILVANA VIANA RODRIGUES UFF Archand Geres Conce Prof. Dr. ADERVAL SEVERINO LUNA **UERJ**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Nilo Ferreira de Souza Filho e Elisabete de Magalhães Coelho Souza, pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTO

Este trabalho contou com a ajuda de algumas pessoas por diferentes motivos, e por isso, gostaria de agradecer especialmente:

Aos meus orientadores, Prof^s. Dr^a. Silvia Maria Sella e Dr. Anderson Araújo Rocha, por compartilhar comigo seus conhecimentos, oferecendo sempre estímulo e sugestões.

À toda equipe do GETIP pela ajuda e suporte nos ensaios laboratoriais (Raphaela Marçal, Gabrielle Guimarães, Izabela Caetano, Raiana Tomazini).

Aos meus amigos, em especial Aline Gonçalves, Eduardo Castro, Marlene Freitas, Rachel Rodrigues, Kelly Cristina, pela força, alegria e companheirismo todo especial.

Ao meu namorado, Marcos Silva, pelo incentivo e incontestável paciência.

À minha mãe, pai, e irmã, por todo apoio, pela base familiar fantástica que serve como alicerce na minha vida, e com certeza é a razão de tudo, e o motivo para continuar.

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo verificar a influência de inibidores termodinâmicos de hidratos na cinética de precipitação de sulfato de bário, a principal incrustação inorgânica da indústria de petróleo. O grau de precipitação foi acompanhado de forma indireta pela medição do cátion precipitante. A cinética de precipitação de sulfato de bário foi avaliada perante fatores como: concentração de sulfato na água de injeção simulando o uso de uma Unidade Removedora de Sulfato - URS (200, 150 e 100 mg.L⁻¹) e concentração normal de sulfato na água do mar (2834 mg.L⁻¹); temperatura (5, 25 e 80 °C), tipo de inibidor de hidrato (metanol, etilenoglicol e etanol) e percentual de inibidores de hidratos (20, 50 e 80 %). Além disso, a performance de dois inibidores de incrustação foi avaliada na presenca e ausência de inibidor de hidrato. Como já era de se esperar, maiores concentrações de sulfato no meio reacional resultaram em maiores precipitações de sulfato de bário. A temperatura apresentou efeito distinto nos sistemas com alta e baixa concentração de sulfato. A velocidade da reação de precipitação de sulfato de bário foi determinada em relação ao consumo de bário no meio reacional. Na presença de inibidores de hidratos a precipitação de sulfato de bário foi potencializada. Uma justificativa para este comportamento baseia-se nos reduzidos valores da constante dielétrica desses solventes. Na presença de metanol e etanol, os índices de precipitação alcançaram valores próximos de 100 %. Estes foram observados em maiores proporções do cossolvente. Ao contrário, na presença de etilenoglicol a precipitação de sulfato de bário mostrou-se mais branda e, o aumento do teor de cossolvente proporcionou menores precipitações de sulfato de bário. Com relação inibidores de incrustação, os dois inibidores avaliados apresentaram aos comportamento semelhante. Na presença de etilenoglicol, os inibidores de incrustação apresentaram eficiência na inibição de sulfato de bário em todos os teores de cossolventes avaliados. Já com relação aos ensaios na presença de metanol e etanol os inibidores de incrustação apresentaram boa atuação em apenas 20% de cossolvente.

Palavras-chave: inibidor termodinâmico de hidratos, sulfato de bário, inibidor de incrustação

ABSTRACT

This study aimed to investigate the influence of thermodynamic hydrate inhibitors on the barium sulfate precipitation kinetics, the main inorganic scale of the oil industry. The degree of precipitation was indirectly verified by measuring the precipitant cation. The kinetics of precipitation of barium sulfate was evaluated based on factors such as sulfate concentration in the injection water: simulating the use of a Sulfate Removal Unit - SRU (200, 150 and 100 mg.L⁻¹) and regular sulfate concentration in the sea water (2834 mg.L⁻¹); temperature (5, 25 and 80°C), type of hydrate inhibitor (methanol, ethylene glycol and ethanol) and percentage of hydrate inhibitors (20, 50 and 80%). Moreover, the performance of two scale inhibitors was evaluated in the presence and absence of hydrate inhibitor. As expected, higher concentrations of sulfate in solution resulted in increased precipitation of barium sulfate. The temperature had a distinct effect in systems with high and low sulfate concentration. The barium sulfate reaction of precipitation velocity was determined in relation to consumption of barium in the solution. In the presence of hydrate inhibitors the precipitation of barium sulfate was enhanced. A reason for this behavior is based on reduced values of the dielectric constant of these solvents. In the presence of methanol and ethanol precipitation rates reached values close to 100%. These were observed in higher proportions of cosolvent. In contrast, in the presence of ethylene glycol, precipitation of barium sulfate was more lenient, and increased levels of cosolvent provided smaller precipitation of barium sulfate. Talking about scale inhibitors, both of the studied ones showed similar behavior. In the presence of ethylene glycol, scale inhibitors were efficient in the inhibition of barium sulfate in all levels of cosolvents evaluated. While in the presence of methanol and ethanol, the scale inhibitor showed good performance only with 20% cosolvent.

Keywords: thermodynamic hydrate inhibitor, barium sulfate, scale inhibitor.

SUMÁRIO

LISTA DE	ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS	iii
LISTA DE	ANEXOS	vi
LISTA DE	EQUAÇÕES	vii
LISTA DE	FIGURAS	X
LISTA DE	TABELAS	xiv
1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	PETRÓLEO	3
2.2	PERSPECTIVAS NO BRASIL	4
2.3	PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	5
2.4	INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS	7
2.4.1	Incrustações de Sulfato	10
2.4.1.1	Prevenção e Remediação	12
2.4.2	Cinética de Precipitação	13
2.5	HIDRATO DE GÁS	17
2.5.1	Estruturas dos Hidratos de Gás	18
2.5.2	Condições de formação de hidratos	20
2.5.3	Previsão de Formação	25
2.5.4	Métodos de Prevenção	26
2.5.5	Inibidores Termodinâmicos	28
2.6	HIDRATOS E INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	COMPOSIÇÕES E PREPARO DAS MATRIZES	31
3.2	PRODUTOS TESTADOS E VARIÁVEIS CONSIDERADAS	33
3.3	COMPATIBILIDADE ENTRE PRODUTOS QUÍMICOS E MATRIZ	36
	SALINA	
3.4	CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO	37
3.5	EFICIÊNCIA ESTÁTICA DE INIBIÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS	39
3.6	DETERMINAÇÃO DO ANALITO	41
3.6.1	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPMS)	41

3.7	AVALIAÇÃO METROLÓGICA	42
3.7.1	Linearidade e faixa de aplicação	43
3.7.2	Limite de detecção e de Quantificação	43
3.7.3	Precisão	45
3.7.3.1	Repetibilidade	45
3.7.3.2	Precisão Intermediária	45
3.7.3.3	Reprodutibilidade	46
3.7.4	Exatidão	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	COMPATIBILIDADE QUÍMICA	47
4.2	CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO	49
4.2.1	Teor de sulfato	50
4.2.2	Influência da temperatura	52
4.2.3	Efeito de diluição	59
4.2.4	Velocidade de reação	66
4.2.5	Presença de inibidor de hidrato de gás	70
4.2.6	Contribuição efetiva do cossolvente na precipitação de sulfato de	83
	bário	
4.3	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DE INCRUSTAÇÃO	87
4.4	AVALIAÇÃO METROLÓGICA	94
4.4.1	Avaliação da Linearidade	94
4.4.2	Determinação do limite de detecção e quantificação	96
4.4.3	Determinação da Precisão	96
4.4.4	Exatidão	99
5.	CONCLUSÕES	101
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXOS		113

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

а	=	Coeficiente de atividade
A	=	fator pré-exponencial ou fator de freqüência
AA	=	Anti-aglomerante
AF	=	Água de formação
AI	=	Água de injeção
NA	=	Número de receptor
BCA	=	Branco com água
C _{ens}	=	concentração do íon precipitante na amostra
C _{br}	=	concentração do íon precipitante no ensaio em branco
C _{orig}	=	concentração do íon precipitante na água de formação original
CV	=	Coeficiente de variação
CONAMA	=	Conselho nacional do meio ambiente
D	=	densidade do solvente (função da temperatura)
DN	=	Número de doador
DPR	=	Desvio-padrão relativo
DTPA	=	Ácido pentaacéticodinitroetileno
e ₀	=	carga do elétron (1,602 x 10 ⁻¹⁹ C)
% E _(t)	=	percentual de eficiência do inibidor de incrustação no tempo (h)
Ea	=	Energia de ativação
Ec	=	Energia de cinética
EDTA	=	Ácido etilenodiaminotetracético
EtOH	=	Etanol
EVTE	=	Estudo de viabilidade técnico-econômica
F _{atração}	=	força de atração
g⁺e g⁻	=	ordem parcial de reação
G	=	taxa de crescimento linear do cristal
GLP	=	Gás liquefeito de petróleo
н	=	Hidrato de gás
HSAB	=	Hard and Soft, Acids and Bases
Y _{xi}	=	probabilidade da molécula <i>i</i> ser encapsulada na cavidade do tipo x
IBAMA	=	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

=	Força lônica				
=	concentração das espécies <i>i</i> e <i>j</i> ,				
=	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado				
=	Espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma				
	indutivamente acoplado				
=	Inibidor de hidrato				
=	Inibidor de incrustação				
=	Índice de saturação				
=	constante de velocidade específica				
=	constante aparente de velocidade específica				
=	taxa de crescimento de nucleação				
=	constante do produto de solubilidade				
=	Fase água líquida				
=	Limite de detecção do instrumento				
=	Limite de detecção do método				
=	Fase de hidrocarboneto líquido				
=	Limite de quantificação				
=	ordem parcial da reação com relação a <i>i</i> e <i>j</i>				
=	Matéria ativa				
=	Monoetilenoglicol				
=	Metanol				
=	Número de replicatas				
=	número de Avogrado (6,022 x 10 ²³ mol ⁻¹)				
=	Pressão				
=	Pressão padrão				
=	Produced Water Reinjected				
=	íons de cargas opostas				
=	Taxa de deposição de bário				
=	Solubilidade				
=	constantes tabeladas				
=	distância que separa os dois íons (m)				
=	constante universal dos gases				
=	proporção das concentrações iniciais				

Т	=	Temperatura
URS	=	Unidade removedora de sulfato
V	=	velocidade da reação
V _h	=	fase de hidrocarboneto gasoso
Xi	=	valores individuais
Х	=	média das variáveis
$\Lambda \overline{G}^{total}$	=	Energia livre de Gibbs Total
$\Delta \overline{G}^{ideal}$	=	Energia livre de Gibbs ideal
$\Delta \overline{G}_{saling}^E$	=	Energia livre de Gibbs sob efeito salino
$\Delta \overline{G}_{cos solventes}^{E}$	=	Energia livre de Gibbs sob efeito do cossolvente
$\Delta \overline{J^{0}}$	=	variação da compressibilidade
$\Delta \overline{V^{0}}$	=	variação do volume molar parcial no infinito
Σ	=	estimativa do ruído (desvio-padrão)
μ_a^L	=	potencial químico da água na fase livre
μ_a^H	=	potencial químico da água na fase sólida (hidrato de gás)
π	=	(pi) 3,142
Е	=	permissividade relativa e ou constante dielétrica do solvente
$\gamma^{^{Total}}$	=	Coeficiente de atividade total
γ^{s}	=	coeficiente de atividade sob efeito do sal
γ^{N}	=	coeficiente de atividade sob efeito do álcool
${\cal Y}_{CA}^{N\pm}$	=	coeficiente de atividade médio da espécie neutra

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1:	RESULTADOS DE ESTRÔNCIO	114
ANEXO 2:	PRODUTO DE SOLUBILIDADE	119
ANEXO 3:	COEFICIENTES DE ATIVIDADE	121
ANEXO 4:	CONCENTRAÇÃO DE BÁRIO RESIDUAL PARA OS ENSAIOS	129
	"BRANCO - 0, 20, 50 e 80 %" (5 e 80 °C)	
ANEXO 5:	RESULTADOS DE BÁRIO - ENSAIOS COM INIBIDOR DE	130
	HIDRATO (5, 25 e 80ºC)	
ANEXO 6:	CONSTANTE DIELÉTRICA	133

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:	Lei da Velocidade de Reação	14	
Equação 2:	Dependência da constante de velocidade específica com a		
	Temperatura – REAÇÕES MONOMOLECULARES		
Equação 3:	Dependência da constante de velocidade específica com a	14	
	Temperatura – REAÇÕES BIMOLECULARES		
Equação 4:	Reação de precipitação de sulfato de bário	15	
Equação 5:	Correlação da taxa de deposição de bário com o produto das	16	
	concentrações iniciais de bário e sulfato		
Equação 6:	Taxa de deposição de bário expressa por Q	16	
Equação 7:	Nível tolerável de sulfato a partir da Taxa de deposição de	16	
	bário (Q)		
Equação 8:	Condição de Equilíbrio Termodinâmico da água com relação	25	
	a formação de hidratos de gás		
Equação 9:	Potencial químico da água na fase líquida	26	
Equação 10:	Potencial químico da água na fase sólida (hidrato de gás)	26	
Equação 11:	Coeficiente de atividade total de uma espécie química	30	
Equação 12:	Percentual de Eficiência de Inibição de precipitação de sais	41	
	inorgânicos para um inibidor de incrustação		
Equação 13:	Limite de detecção	44	
Equação 14:	Limite de quantificação	44	
Equação 15:	Desvio-padrão	44	
Equação 16:	Coeficiente de variação (CV) ou Desvio-padrão relativo	45	
	(DPR)		
Equação 17:	Índice de saturação	50	
Equação 18:	Solubilidade de sulfato de bário	62	
Equação 19:	Taxa de crescimento de cristais de sulfato de bário para	67	
	reações estequiométricas e não estequiométricas		
Equação 20:	Taxa de crescimento de nucleação de sulfato de bário para	67	
	reações não estequiométricas (R _{inicial} ≥ 1)		
Equação 21:	Taxa de crescimento de nucleação de sulfato de bário para	67	
	reações não estequiométricas (R _{inicial} ≥ 1)		

Equação 22:	Correlação da força eletrostática entre cargas elétricas e a	73	
	constante dielétrica do solvente		
Equação 23:	Dependência do Parâmetro de Debye-Huckel (A [¢]) com a	74	
	constante dielétrica do solvente		
Equação 24:	Teoria de Debye e Onsager para determinação da constante	74	
	dielétrica de mistura de solventes		
Equação 25:	Simplificação da Teoria de Debye e Onsager para	74	
	determinação da constante dielétrica de mistura de solventes		
Equação 26:	Equação de Born – Energia de solvatação iônica	80	
Equação 27:	Energia livre de Gibbs Total	80	
Equação 28:	Energia livre de Gibbs Ideal, sob efeito salino e sob efeito do	80	
	cossolvente		
Equação 29:	Correlação do coeficiente de atividade de um sal com o teor	82	
	de cossolvente		
Equação 30:	Correlação do coeficiente de atividade de sulfato de bário	82	
	com o teor de metanol		
Equação 31:	Correlação do coeficiente de atividade de sulfato de bário	82	
	com o teor de etilenoglicol		
Equação 32:	Correlação do coeficiente de atividade de sais de sulfato com	82	
	o teor de etilenoglicol		
Equação 33:	Índice de saturação levando em consideração o efeito do	83	
	cossolvente		
Equação 34:	Correlação da constante do produto de solubilidade e a	119	
	pressão com o volume parcial molar no infinito (1)		
Equação 35:	Correlação da constante do produto de solubilidade e a	119	
	pressão com o volume parcial molar no infinito (2)		
Equação 36:	Mudança do volume parcial molar considerando a dissolução	119	
	de um sal MX _(s)		
Equação 37:	Mudança da compressibilidade parcial molar considerando a	119	
	dissolução de um sal MX _(s)		
Equação 38:	Correlação da mudança do volume parcial molar com a	119	
	compressibilidade dos íons em função da pressão		
Equação 39:	Dependência da constante do produto de solubilidade com a	120	

pressão

Equação 40:	Dependência da constante do produto de solubilidade com a 12		
	temperatura		
Equação 41:	Atividade de bário	121	
Equação 42:	Teoria de Debye-Huckel para cálculo de coeficiente de	121	
	atividade		
Equação 43:	Parâmetro (A) de Debye-Huckel	121	
Equação 44:	Extensão da Teoria de Debye-Huckel para cálculo de	122	
	coeficiente de atividade		
Equação 45:	Parâmetro (B) de Debye-Huckel	122	
Equação 46:	Densidade de Soluções Aquosas	122	
Equação 47:	Constante Dielétrica de Soluções Aquosas		
Equação 48:	Parâmetro <i>F</i> da Equação de Pitzer	124	
Equação 49:	Coeficiente de atividade médio	125	
Equação 50:	Constante Dielétrica de Solventes: etilenoglicol, metanol e	133	
	etanol		
Equação 51:	Conversões: Fração Molar	133	
Equação 52:	Conversões: Fração Mássica	133	
Equação 53:	Conversões: Fração Volumétrica	133	

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Esquema de reinjeção de água produzida com água do mar, 11 após processo de dessulfatação (BEDRIKOVETSKY, 2009).
- Figura 2.2: Níveis de sulfato toleráveis para uma determinada 16 concentração de bário e de K, segundo MOTA *et al.* (2005).
- Figura 2.3: Representação das estruturas dos cristais de hidratos de gás. 19 (Adaptado de SLOAN, 2003).
- Figura 2.4: (a) Hidrato de gás no interior da linha (QUEIROZ *et al.*, 2006). 21
 (b) Ferramenta *Pig* com hidrato de gás. 21
- Figura 2.5: Ordenamento das moléculas de água ao redor de um soluto 22 apolar, cavidade 5¹². (TAYLOR *et al.*, 2003).
- Figura 2.6: Solubilidade dos hidrocarbonetos em água, em função da 22 pressão para a temperatura de 377,55 K. (BROOKS et al., 1951 apud CHAPOY, 2004).
- Figura 2.7: Curvas de equilíbrio de formação de hidratos para diferentes 24 gases, onde L_h hidrocarboneto líquido, L_a água líquida, H hidrato de gás e V_h hidrocarboneto gasoso (Adaptado de CAROLL, 2003).
- Figura 3.1: Temperaturas e equipamentos utilizados para condução dos 36 ensaios (5ºC - banho termostático (Frigomix), 25ºC temperatura ambiente, 80ºC - placa de aquecimento multiponto (IKA[®]-WERKER).
- Figura 4.1: Solubilidade de alguns sais em função de MEG (25°C). 48 (Adaptado de SANDENGEN, 2006).
- Figura 4.2: Cinética de BaSO₄ em função do teor de sulfato no meio 51 reacional (25ºC, razão de mistura AF:AI = 1:1).
- Figura 4.3: Cinética de precipitação para BaSO₄ realizada para sistemas 53 com alto e baixo índice de saturação (razão de mistura AF:AI = 1:1, no ensaio: [Ba²⁺]= 105 mg.L⁻¹, [SO₄²⁻] = 1417 ou 100 mg.L⁻¹).
- Figura 4.4: Cinética de sulfato de bário para 23 e 95 °C (adaptado de 55 YUAN apud AMJAD et al., p. 151 (2000)).

- Figura 4.5: Percentual de formação de BaSO₄ e SrSO₄, nas temperaturas 56 de *riser* e de reservatório, para mistura em água de formação e água do mar, em três campos distintos (adaptado de BEZERRA *et al.*, 2003).
- Figura 4.6: Cinética de precipitação para BaSO₄ realizada para sistemas 57 com alto e baixo índice de saturação (adaptado de DYER e GRAHAM, 2002).
- Figura 4.7: Resumo esquemático da influência da temperatura no 58 percentual BaSO_{4.}
- Figura 4.8: Percentual de BaSO₄ em função da temperatura para as 60 matrizes sem e com diluição de 1,25; 2,0 e 5,0 vezes (AI: 200 mg.L⁻¹ SO₄²⁻, 6 h de ensaio).
- Figura 4.9: Solubilidade de sulfato de bário em função da temperatura 61 para sistemas contendo diferentes concentrações de bário (adaptado de BINMERDHAH *et al.*, 2010).
- Figura 4.10: Solubilidade de BaSO₄ (25°C) para os sistemas estudados 62 com distintas forças iônicas (baseada em dados da literatura-Anexo 1).
- Figura 4.11: Bário residual normalizado para cinética de precipitação em 63 diferentes matrizes (25°C, n = 3).
- Figura 4.12: Relação entre supersaturação e tempo das etapas de 64 formação de um precipitado.
- Figura 4.13: Tempo de indução em função da supersaturação do meio 65 reacional para matrizes com 0,003 mol.L⁻¹ NaCl e 1,000 mol.L⁻¹ ¹ NaCl (adaptado de He *et al.*, 1995).
- Figura 4.14: Determinação da constante aparente de velocidade específica 68 (K) para a reação de sulfato de bário em diferentes temperaturas.
- Figura 4.15: Determinação de K para a cinética de BaSO₄ à 5, 25 e 80°C 69 (24 h).
- Figura 4.16: Bário residual nos sistemas sem IH A3:AI ([Ba²⁺]_{inicial} = 105 71 mg.L⁻¹) e com IH ([Ba²⁺]_{inicial} = 84 mg.L⁻¹). Condições experimentais: 20% de IH, 80°C, 6 h, n = 3.

- Figura 4.17: Constante dielétrica para mistura água etilenoglicol em 75 variadas temperaturas
- Figura 4.18: Constante dielétrica para mistura água metanol em variadas 75 temperaturas.
- Figura 4.19: Constante dielétrica para mistura água etanol em variadas 76 temperaturas.
- Figura 4.20: Percentual de precipitação de BaSO₄ em função do teor de 77 cossolvente para 5°C (Mistura 1:1 de A3:AI 200 mg.L⁻¹ SO₄²⁻; 2 h).
- Figura 4.21: Percentual de precipitação de BaSO₄ em função do teor de 78 cossolvente para 25°C (Mistura 1:1 de A3:AI 200 mg.L⁻¹ SO₄²⁻; 2 h).
- Figura 4.22: Percentual de precipitação de BaSO₄ em função do teor de 78 cossolvente para 80°C (Mistura 1:1 de A3:AI 200 mg.L⁻¹ SO₄²⁻; 2 h).
- Figura 4.23: Solubilidade de BaSO₄ na presença de diferentes teores de 79 metanol e etilenoglicol, em força iônica de 1 M NaCl (adaptado de Kan *et al.*, 2003).
- Figura 4.24: Coeficientes de atividade médio para NaCl em matrizes salina 81 e com mistura de água-etilenoglicol (adaptado de Sandengen, 2006).
- Figura 4.25: Contribuição efetiva do inibidor de hidrato na precipitação de 84 BaSO₄ (efeito do cossolvente) para as condições de ensaio 5 °C e 24 h.
- Figura 4.26: Contribuição efetiva do inibidor de hidrato na precipitação de 84 BaSO₄ (efeito do cossolvente) para as condições de ensaio 25 °C e 24 h.
- Figura 4.27: Contribuição efetiva do inibidor de hidrato na precipitação de 85 BaSO₄ (efeito do cossolvente) para as condições de ensaio 80 °C e 24 h.
- Figura 4.28: Solubilidade de cloreto de sódio em função do percentual de 86 diferentes solventes, a 25ºC (adaptado de Sandengen, 2006).
- Figura 4.29: Concentração de bário residual e percentual de eficiência de 88

- Figura 4.30: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência (água), 90 branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato metanol (IH + II), em 1 e 24 h (60°C).
- Figura 4.31: a: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência 91 (água), branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato etanol (IH + II), em 1 h (60°C).
- Figura 4.31: b: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência 92 (água), branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato etanol (IH + II), em 24 h (60°C).
- Figura 4.32: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência (água), 93 branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato etilenoglicol (IH + II), em 1 e 24 h (60ºC).
- Figura 4.33: Curvas analíticas para água ultrapura e para as diferentes 94 matrizes das amostras em estudo após de diluição (300 vezes)
- Figura 4.34: Comparação entre a resposta de bário para duas técnicas 99 instrumentais independentes, ICPMS e ICP-OES.
- Figura A1: Nomograma para determinar o coeficiente de atividade, 128 constante dielétrica para sulfato de bário, sulfato de cálcio e sulfato de estrôncio nos respectivos teores de cossolvente. (Adaptado de SHIPLEY *et al.*, 2006)
- Figura A2: Bário residual normalizado para cinética de precipitação em 129 diferentes matrizes (5°C, n = 3).
- Figura A3: Bário residual normalizado para cinética de precipitação em 129 diferentes matrizes (80°C, n = 3).

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Constituição básica do petróleo e aplicações.	4
Tabela 2.2:	Incrustações mais comuns na indústria de petróleo e	9
	variáveis que afetam a solubilidade dos sais.	
Tabela 3.1:	Composição química da água de formação (A3) e de injeção	32
	(AI).	
Tabela 3.2:	Propriedades físico-químicas dos inibidores de hidrato de	33
	gás.	
Tabela 3.3:	Descrição dos inibidores de incrustação.	33
Tabela 3.4:	Condições experimentais para os testes de compatibilidade.	37
Tabela 3.5:	Descrição dos ensaios de eficiência estática dos inibidores	40
	de incrustação II-1 e II-2.	
Tabela 3.6:	Condições operacionais de medida do aparelho ICPMS	42
	Agilent.	
Tabela 4.1:	Ensaios de compatibilidade entre inibidores de hidrato e a	48
	matriz salina (tempo de observação: imediato à mistura, AI:	
	2834 mg.L ⁻¹ de SO ₄ ²⁻).	
Tabela 4.2:	Razão de precipitação de BaSO ₄ entre as diferentes	54
	temperaturas estudadas.	
Tabela 4.3:	Concentração dos íons (mg.L ⁻¹) e força iônica (mol.L ⁻¹)	59
	resultante das soluções com e sem diluição.	
Tabela 4.4:	Índice de saturação (25°C) para os sistemas estudados.	65
Tabela 4.5:	Propriedades físico-químicas dos solventes em estudo	73
Tabela 4.6:	Concentrações originais (C _{orig}) dos íons sulfato e bário no	88
	ensaio (mg.L ⁻¹), e concentrações de bário residual para o	
	ensaio Branco 1 h e 24 h (C_{ref-BR} – 1 h e C_{ref-BR} – 24 h).	
Tabela 4.7:	Concentração de bário residual (± SD), em mg.L ⁻¹ , para os	89
	ensaios de 20 % de cossolvente nos tempos de 1 e 24 h (n	
	= 2).	
Tabela 4.8:	Concentração de bário residual (± SD) mg.L ⁻¹ , para ensaios	89
	de 50 % de cossolvente nos tempos de 1 e 24 h (n = 2).	
Tabela 4.9:	Concentração de bário residual (± SD) mg.L ⁻¹ , para ensaios	89

de 80 % de cossolvente nos tempos de 1 e 24 h (n = 2).

- Tabela 4.10:Parâmetros das curvas analíticas em água e nas matrizes95de ensaio, após diluição de 300 vezes.
- Tabela 4.11: Resultados da concentração de bário (mg.L⁻¹) e coeficiente 97 de variação dos ensaios na presença de cossolvente (Condições de ensaio: n = 3, 80°C, 1 e 24 h).
- Tabela 4.12:Equações das curvas analíticas de bário determinada em98diferentes dias.
- Tabela 4.13: Resultados da concentração de bário (mg.L⁻¹) e coeficiente 99 de variação do ensaio branco (mistura de A3:A1) (Condições de ensaio: n = 3, 25ºC).
- Tabela A1: Resultados de concentração de estrôncio residual mg.L⁻¹ e 114 percentual de precipitado de SrSO₄ para o ensaio "Branco" (mistura A3:AI) contendo alto SO₄²⁻ (2830 mg.L⁻¹) e baixo SO₄²⁻ (200 mg.L⁻¹) (T= 5, 25 e 80 °C e intervalo de tempo de 1 a 24 h; n=3).
- Tabela A2:Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) para115os ensaios "BCA mistura A3:AI diluída com água" (AI= 200mg.L⁻¹) nos tempos de 1 a 24 h (T= 5, 25 e 80 °C) (n=3).
- Tabela A3: Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) e 116 percentual de precipitado de SrSO₄ para os ensaios de T= 5°C nos tempos de 1 a 24 h (n=3).
- Tabela A4:Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) e117percentual de precipitado de $SrSO_4$ para os ensaios de T= 25°Cnos tempos de 1 a 24 h (n=3).
- Tabela A5:Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) e118percentual de precipitado de $SrSO_4$ para os ensaios de T= 80°Cnos tempos de 1 a 24 h (n=3).
- Tabela A6:Equações utilizadas para o cálculo de coeficiente de 123atividade em função da força iônica do meio.
- Tabela A7:Coeficientes de atividade médio considerados nos cálculos125de coeficientes de atividade de bário e sulfato nas

respectivas forças iônicas.

- Tabela A8: Coeficientes de atividade para bário e sulfato e as 126 respectivas atividades para as força iônicas das matrizes de estudo.
- Tabela A9:Parâmetros utilizados no cálculo do ceficientes de atividade127de alguns sais (SANDENGEN, 2006).
- Tabela A10: Correlação entre a atividade sob do efeito do cossolvente 127 com a concentração do mesmo e parâmetros utilizados no cálculo (25⁰C) (KAN *et al.*, 2003).
- Tabela A11: Resultados da concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e 130 percentual de precipitado de $BaSO_4$ para os ensaios (n=3) na T= 5°C.
- Tabela A12: Resultados da concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e 131 percentual de precipitado de BaSO₄ para os ensaios (n=3) na T= 25°C.
- Tabela A13: Resultados da concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e 132 percentual de precipitado de BaSO₄ para os ensaios (n=3) na T= 80°C.
- Tabela A14:Parâmetros o, p, q, s para cálculo da constante dielétrica133dos solventes:etilenoglicol, etanol e metanol, emdeterminada faixa de temperatura (K).

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A formação de hidratos de gás é um problema comum para campos submarinos localizados em águas profundas e ultraprofundas. Segundo ROSE & PFANKUCH (1982) *apud* BAPTISTA (2006), qualquer bacia sedimentar sob uma lâmina d'água maior que 180 m possui potencial para formar essas substâncias. Nessas regiões, as condições operacionais de temperatura e pressão abrangem a zona de estabilidade para a formação dos mesmos.

Para reduzir o risco de formação de hidratos durante a perfuração e produção de petróleo, a aplicação de inibidores termodinâmicos de hidratos é um método preventivo bastante econômico e um dos mais empregados. Sabe-se, porém, que estes podem causar efeito adverso sobre a solubilidade de sais inorgânicos (BaSO₄, SrSO₄ e CaSO₄), suscetíveis a ocorrerem pela mistura entre a injeção da água do mar (AI) e a água da formação (AF), existente junto ao petróleo.

A injeção da água do mar no reservatário é uma estratégia eleita para manter a pressão no reservatório e permitir a condução do óleo em direção aos poços produtores, aumentando a recuperação final. No entanto, a água do mar, por possuir em sua composição química alta concentração de sulfato (2834 mg.L⁻¹) causa incompatibilidade química com a água da formação, rica em metais alcalinos e alcalinos-terrosos. A baixa solubilidade do BaSO₄ (2,3 mg.L⁻¹, a 25⁰C) faz com que esta seja a mais preocupante das incrustações de sulfato.

A remoção de sulfato da água de injeção (através de plantas com Unidades Removedoras de Sulfato- URS) e o tratamento químico (aplicação de inibidores de incrustação) são aqui alternativas para a prevenção das incrustações de sulfato. Nem sempre a implementação de URS soluciona o problema e, por isso, a combinação entre esses dois métodos torna-se factível.

Nos últimos anos, surgiram sucessivos estudos para avaliar as consequências do uso de inibidores termodinâmicos de hidratos sobre a solubilidade de sais inorgânicos (KAN *et al.*, 2003; SHIPLEY *et al.*, 2006; SANDENGEN, 2006). Tem-se como objetivo geral deste trabalho avaliação da influência de três inibidores termodinâmicos (metanol, etano-1-2-diol (etilenoglicol) e etanol) sobre a cinética de precipitação de sulfato de bário. Os objetivos específicos consistiram em:

 comparar a precipitação de sulfato de bário em sistemas com elevada e baixa concentração de sulfato na água de injeção;

- verificar a influência da temperatura na precipitação;

- acompanhar a cinética de precipitação de sulfato de bário na presença de etilenoglicol, metanol e etanol, em diferentes teores;

- avaliar a performance de dois inibidores de incrustação na presença de inibidores de hidratos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo pode ser definido quimicamente como uma mistura complexa de substâncias orgânicas, principalmente hidrocarbonetos, associada a pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais tóxicos. De acordo com o próprio nome, "óleo da pedra", oriundo do latim (*petro*: pedra e *oleum*: óleo), é encontrado entre os poros de determinadas rochas sedimentares e formado a partir da decomposição de matéria orgânica pelas ações biológicas e físico-químicas (alta temperatura e alta pressão) por milhares de anos. Estima-se que as jazidas petrolíferas mais novas possuem menos de dois milhões de anos, enquanto as mais antigas, cerca de 500 milhões de anos. (PETROBRAS. Espaço Conhecer. Disponível em: http://www.petrobras.com.br/minisite/espacoconhecer/ , acesso em: 28/12/2009).

O tipo de petróleo é dependente da natureza da matéria orgânica contida na rocha geradora, da pressão e da temperatura às quais foi exposto. Uma vez formado, migrará para rochas porosas, denominadas rocha-reservatório, onde possui livre movimento. As rochas selantes interrompem este movimento, produzindo seu acúmulo através das denominadas armadilhas geológicas (SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL, 2001). O óleo encontra-se misturado ao gás e à água salgada, denominada água de formação, rica em metais alcalinos e alcalinos-terrosos.

O petróleo é classificado de acordo com seus constituintes, o que permite

relacioná-lo à rocha-mãe e ao seu grau de degradação, além de correlacionar sua composição à quantidade das diversas frações dele resultante (THOMAS, 2001). A Tabela 2.1 apresenta as frações nas quais o petróleo é normalmente separado, de acordo com a faixa de ebulição das substâncias.

Fração	Temperatura de ebulição (ºC)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	$C_1 - C_2$	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C_3 - C_4	Gás combustível, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solventes
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	lluminação, combustíveis de aviões a jato
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C_{18} - C_{25}	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificante	400-510	C_{26} - C_{38}	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₉ -C∞	Asfalto, piche, impermeabilizante

Tabela 2.1: Constituição básica do petróleo e aplicações.

(Adaptado de THOMAS, 2001).

2.2 PERSPECTIVAS NO BRASIL

Segundo THOMAS (2001), a primeira descoberta de petróleo no Brasil ocorreu em 21 de janeiro de 1939, na chamada Bacia do Recôncavo Baiano, no campo de Lobato. No final desse mesmo ano, aproximadamente 80 poços já tinham sido perfurados; no entanto, todos eram considerados inviáveis financeiramente. O primeiro campo comercial foi descoberto em 1941, em Candeias, também no Recôncavo, seguido de outros no próprio Recôncavo Baiano e, depois, em Sergipe e Alagoas. Em 1968, iniciou-se a atividade de prospecção *offshore*, com o descobrimento do campo de Guaricema, em Sergipe.

Grandes reservatórios de petróleo foram localizados na Bacia de Campos, no norte do estado do Rio de Janeiro. Nela, o primeiro campo encontrado foi o de Garoupa, em 1974. Posteriormente os campos gigantes de Marlim, Albacora, Barracuda e Roncador.

Nos últimos anos, as descobertas de campos pré-sal (ou subsal) foram as maiores novidades da exploração *offshore*. O campo Tupi, na Bacia de Santos, foi o primeiro e é considerado um dos maiores até então, indo da costa de Santa Catarina até o Espírito Santo. Além de Tupi, vieram os campos Guará, Bem-Te-Vi, Carioca, Júpiter e Iara, entre outros. Contudo, a extração e a explotação nessas áreas requer grandes investimentos e avanços tecnológicos desafiadores. Por isso, a Bacia de Campos ainda mantém a liderança nacional, com a responsabilidade de produção por cerca de 80% e 50% da produção de petróleo e gás natural, respectivamente.

2.3 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

O método sísmico é o mais adotado para a localização do petróleo. Este se baseia na resposta das ondas de som enviadas ao subsolo. As características das ondas refletidas determinam a natureza e a localização de estruturas geológicas favoráveis à presença de petróleo. Outras técnicas, como as de emissões de rádio e perfilagem elétrica do poço, ajudam a compor as características do reservatório e fazem parte da fase de exploração, período em que são realizados estudos para determinar o potencial de produção de um determinado poço e a viabilidade técnico-econômica (EVTE) para a explotação. A estimativa da quantidade de fluido que pode ser extraída de uma jazida de petróleo é determinante na decisão da implantação de um projeto de explotação. O volume original que se espera produzir de um reservatório é representado pelo fator de recuperação. Este depende do mecanismo de produção da jazida. Quando pouco eficientes, existe a necessidade de intervir no processo através do uso de Métodos de Recuperação. (THOMAS, 2001).

Os métodos de recuperação classificam-se como convencionais e especiais. Os convencionais consistem na injeção de água e (ou) gás com a finalidade de manter a pressão do reservatório e empurrar o petróleo. Pode-se efetuá-los logo no início da vida produtiva do reservatório e se diferenciam dos especiais por preservarem as características dos fluidos e do fluxo. Os métodos especiais são os mais complexos e distribuem-se em classes: químicos, miscíveis, térmicos, entre outros.

Segundo BOIM (2003), para campos *offshore* (no mar) a injeção de água do mar constitui um dos métodos mais utilizados na indústria do petróleo. Monitora-se o avanço da água do mar no reservatório através da determinação da salinidade ou da concentração do magnésio na água produzida.

A alternativa de uso da água do mar como fonte de pressurização pode ser compreendida pela acessibilidade, simplicidade e baixo custo operacional. Todavia, para tal processo, há a exigência de alguns tratamentos, como: a desaeração, a filtração, a adição de aditivos químicos e, em alguns casos, o processo de dessulfatação. A desaeração tem a finalidade de retirar o oxigênio do sistema para evitar a corrosão nos equipamentos e a cavitação das bombas, além de minimizar os processos biológicos aeróbicos. Evitam-se rocessos biológicos também com uso de aditivos químicos, por exemplo, bactericidas, com a finalidade de erradicar as bactérias sulfato-redutoras indesejáveis (estas metabolizam o sulfato e produzem o gás sulfídrico, corrosivo). Já o objetivo da filtração reside na retirada de partículas em suspensão, que podem causar entupimento de poros e dano à formação. O tratamento de dessulfatação consiste na retirada dos íons de sulfato da água do mar. Nem sempre se encontra presente, devido ao seu alto custo de investimento (CAPEX) e operacional (OPEX), estimados em aproximadamente US\$ 25 milhões e US\$ 3,5 milhões por ano, respectivamente (SANTOS, 2007).

A mistura entre a água de formação e a água de injeção denomina-se água produzida; é considerada um produto primário de descarte e pode acarretar problemas ambientais por conter partículas de óleos. No Brasil, o órgão ambiental IBAMA/CONAMA, em sua resolução nº 20/86, artigo 21, estabelece os limites de contaminantes em efluentes (FABIAN *et al.*, 2000).

Uma alternativa para solucionar ou minimizar esse problema é a reinjeção da água produzida (PWRI - *Produced Water Reinjected*). O volume de água de produção gerado, entretanto, é insuficiente para a manutenção da pressão, fazendo

necessária a injeção adicional de água do mar. Além disso, este procedimento pode reduzir a injetividade devido à presença de óleo e partículas em suspensão (BADER, 2006). Muitos trabalhos encontrados na literatura modelam matematicamente o processo de reinjeção de água produzida, assim como suas consequências (ROCHA *et al.*, 2001; BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2003; BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2004; MACKAY *et al.*, 2006).

A presença de água na produção de óleo pode provocar inconvenientes, a saber:

 -corrosão: gerada pela alta salinidade da água associada à presença de oxigênio e de gases ácidos,

 - incrustações inorgânicas: causadas pela incompatibilidade química entre a água de formação (rica em metais alcalinos e alcalinos-terrosos) e a água de injeção (rica em sulfato),

 hidratos de gás: formados a partir de condições termodinâmicas específicas, de alta pressão e de baixa temperatura, além da presença de gases de baixa massa molar.

Este trabalho abordará detalhadamente os dois últimos problemas relacionados à água de produção.

2.4 INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS

A precipitação de incrustações inorgânicas resulta em inúmeros problemas operacionais e consequentes custos adicionais para a solução destes. Segundo BADER (2006), as incrustações podem estar presentes em vários lugares no sistema de produção, como:

 ✓ no reservatório, em ligação de uma zona, onde se dá o encontro de água injetada e a água de formação;

 em poços produtores: onde ocorre a saída de fluidos em regime turbulento e com redução de pressão;

em facilidades de subsuperfície e de superfície, e nos dutos de produção;

 em locais de escoamento: espaços onde a água produzida é injetada para a disposição final.

Quando não impedidas ou removidas, as incrustações reduzem a transferência de calor e o diâmetro interno das tubulações, aumentam a pressão de operação das bombas e a probabilidade de corrosão, acarretando a queda de produtividade e custos operacionais (AMJAD *et al.*, 2000; TANTAYAKOM *et al.*, 2005). Existem alguns métodos preventivos e corretivos para evitar ou remover as incrustações. Exemplificando: para os métodos preventivos, tem-se a injeção contínua de inibidores de incrustação, a dessulfatação da água do mar e o tratamento de *squeeze* de inibidor de incrustação (sorção do inibidor nos poros da rocha do reservatório, para posterior desorção durante a produção de petróleo), enquanto que para os métodos corretivos, faz-se remoção química (utilização de formulações químicas) e, também, remoção mecânica (hidrojateamento com auxílio de flexitubos). É na fase de planejamento do projeto de explotação que se anteveem futuros problemas de incrustações, procedendo-se a avaliação do melhor método preventivo, como estratégia no gerenciamento desses obstáculos.

Em se tratando da produção de petróleo e gás, fatores como índice de saturação (supersaturação), massa de precipitado formado, força iônica do sistema, evaporação da água, tempo de contato, pH, temperatura e pressão devem ser observados para a formação das incrustações (SANTOS, 2007; BINMERDHAH *et al.*, 2010).

Define-se a solubilidade de um sal como a quantidade de soluto limitante que pode ser dissolvida numa solução para uma determinada condição termodinâmica. A Tabela 2.2 apresenta as precipitações mais comuns da indústria de petróleo e as variáveis que afetam a solubilidade destas (BINMERDHAH *et al.*, 2010).

Incrustação	Solubilidade (à 25ºC)	Variáveis que afetam
incrustação	mg/100 g de H₂O	a solubilidade
		Pressão parcial de
Corbonata da aálaia (CaCO)	0.66	CO ₂ ,
Carbonalo de Calcio (CaCO ₃)	0,00	Temperatura, sais
		totais dissolvidos, pH
Sulfato de cálcio dihidratado		
(CaSO ₄ .2H ₂ O)		Temperatura, sais
Sulfato de cálcio hemidratada	205	totais dissolvidos,
(CaSO ₄ .H ₂ O)		pressão
Sulfato de cálcio anidro (CaSO ₄)		
Sulfato de bário (BaSO ₄)	0,31	Temperatura, pressão
		Temperatura, sais
Sulfato de estrôncio (SrSO ₄)	13,5	totais dissolvidos,
		pressão
Carbonato de ferro (FeCO ₃)	0,062	Corrosão, sais
Hidróxido ferroso (Fe(OH) ₂)	0,052	dissolvidos e pH

Tabela 2.2: Incrustações mais comuns na indústria de petróleo e variáveis que afetam a solubilidade dos sais.

(Adaptado de MOGHADASI et al., 2003).

É possível diferir, de acordo com o mecanismo de formação, dois tipos de incrustação: as de carbonato associadas às variações de pressão, temperatura e pH, as de sulfato decorrentes, principalmente, da mistura entre águas incompatíveis (BOIM, 2003). A presença de ferro no meio aquoso, em conseqüência da corrosão dos equipamentos, pode promover incrustações de carbonato e hidróxido, em virtude da baixa solubilidade desses elementos. Incrustações exóticas, como as de sulfeto de zinco e de sulfeto de chumbo, também podem ocorrer e foram encontradas em campos de petróleo e gás do Mar do Norte (COLLINS E JORDAN, 2001).

A ocorrência das incrustações e os locais de deposição vão depender das condições físico-químicas do sistema de produção (temperatura, pressão e

composição da água produzida). A previsão da formação de incrustações é util para a escolha do método de prevenção, sendo necessário, inclusive, o monitoramento constante da composição química dessa água, para verificar se a eficácia da possível prevenção ou inibição.

2.4.1 Incrustações de sulfato

Uma vez que a água de formação contém metais alcalinos e alcalinosterrosos, ao injetar água do mar, rica em sulfato, é de se esperar a formação de incrustações como: sulfato de bário (BaSO₄), sulfato de estrôncio (SrSO₄) e sulfato de cálcio (CaSO₄). A incrustação de sulfato de bário é a mais crítica uma vez que possui menor solubilidade comparada à dos outros sais (2,3 mg/L a 25°C). Vários trabalhos avaliaram a solubilidade de sulfato de bário perante as mudanças no teor de salinidade, temperatura, pressão e concentração de íons sulfato (BINMERDHAH, 2010).

Como a concentração de sulfato é determinante em relação a esse tipo de incrustação, a remoção de sulfato da água de injeção consiste numa estratégia adotada em algumas plataformas que possuem Unidades Removedoras de Sulfato (URS). A dessulfatação da água do mar é um dos métodos aplicados em campos *offshore,* para contornar o problema da formação de incrustações de sulfato. Este método foi desenvolvido em 1988 pela empresa *Marathon Oil* para aplicação no campo do Mar do Norte (BOAK *et al.,* 2005). Tal processo exige a implantação de uma Unidade Removedora de Sulfato (URS) na plataforma.

A planta de dessulfatação tem por objetivo a retirada de sulfato da água do mar pelo princípio de nanofiltração. A nanofiltração é um tipo de filtração tangencial, cuja membrana filtrante possui poros da ordem de 0,001 µm. Nesse processo, a pressão osmótica tem influência sobre o fluxo de solvente através da membrana, estando envolvidos também os mecanismos de solubilidade e difusão. Pode-se reduzir a concentração de sulfato da água de injeção, que equivale a aproximadamente 3000 mg/L para concentrações menores que 40 mg/L, dependendo da logística e da temperatura da água de injeção.

Alguns estudos relatam que, mesmo com 40 mg/L de sulfato, ainda pode ocorrer formação de precipitados e há necessidade de novas intervenções externas, como, por exemplo, o tratamento de *squeeze* de inibidor de incrustação (BOAK *et al.*, 2005; MOTA *et al.*, 2004; COLLINS *et al.*, 2004). Por isso, a aplicação do processo de dessulfatação na indústria petrolífera deve ser cuidadosamente planejada, porque, além do custo e de espaço físico considerável nas plataformas, pelo volume de água a ser tratado, nem sempre soluciona o problema (ROCHA, 2002).

Outra metodologia ainda possível é a injeção da água produzida. Esse procedimento requer a injeção adicional da água do mar, a fim de cumprir o equilíbrio volumétrico desejado (BEDRIKOVETSKY, 2009). A Figura 2.1 apresenta o esquema de gerenciamento de águas na URS.



Figura 2.1: Esquema de reinjeção de água produzida com água do mar, após processo de dessulfatação (BEDRIKOVETSKY, 2009).
2.4.1.1 Prevenção e Remediação

O conhecimento da composição química das águas envolvidas no processo de produção de petróleo permite uma avaliação prévia do risco da formação de incrustações inorgânicas no sistema. Modelos computacionais consideram as condições termodinâmicas e podem auxiliar em uma previsão mais precisa do potencial de precipitação.

Diante de um cenário precipitante, recorre-se a métodos preventivos. A aplicação de produtos químicos, conhecidos como inibidores de incrustação, é uma alternativa encontrada na produção de petróleo e gás. Esses produtos interferem na formação das incrustações, reduzindo a tendência de cristalização. Pertencem a diversas classes químicas, tais como: fosfonato, ácido policarboxílico, ácido poliacrílico, entre outros. .

A injeção de inibidores pode ser realizada de modo contínuo ou através de *squeeze* de inibidor. Em ambos os casos o inibidor deve ser compatível com a matriz salina e com outros produtos químicos aplicados em campo. Faz-se a injeção contínua em facilidades de produção (equipamentos de superfície e subsuperfície) e com o auxílio de tubos flexíveis, chamados de *macarroni,* introduzidos no poço (Rocha, 2002).

O tratamento de *squeeze* baseia-se na sorção de um inibidor de incrustação nos poros da rocha do reservatório e na sua dessorção gradativa ao entrar em contato com a água gerada (DAHER, 2003). Nesse caso, o inibidor deve possuir características hidrofílicas e, segundo SANTOS (2007), a garantia da eficácia do tratamento depende de algumas condições relevantes:

o inibidor a ser aplicado deve ser estável nas condições do reservatório,

deve também ser efetivo em baixas concentrações,

 ✓ ser retido pela formação em quantidade suficiente para permitir um razoável tempo de vida do tratamento,

 ter um retorno na água produzida em concentrações que sejam efetivas na inibição de incrustação,

✓ ser quantificado em água produzida na concentração efetiva de inibição.

Quando não se evitam as incrustações, a remediação de sulfato de bário pode realizar-se com o uso de agentes quelantes ou complexantes. Sais de sódio dos ácidos poliaminocarboxílicos (EDTA, DTPA, entre outros) são reagentes empregados nesse tratamento. A atuação desses ligantes será função da temperatura, da pressão, do pH, do tempo de contato e da área superficial da partícula (ROCHA, 2002).

No trabalho de DUNN *et al.* (1999), os agentes quelantes utilizados para a dissolução de sulfato de bário foram o ácido pentaacéticodinitroetileno (DTPA) e o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Através da cinética de dissolução de sulfato de bário, foi determinada a constante de dissolução e a energia de ativação empírica. JONES *et al.* (2007), empregaram a modelagem molecular, para avaliar as modificações da nucleação e do crescimento dos cristais de sulfato de bário na presença de EDTA. Observaram que a presença de cálcio reduz significativamente a inibição da cristalização de sulfato de bário, uma vez que há a formação de Ca-EDTA.

2.4.2 Cinética de Precipitação

A velocidade de uma reação química é definida em termos da velocidade de mudança da concentração de uma dada espécie. Geralmente, as velocidades com as quais os reagentes são consumidos e os produtos são formados mudam no decorrer de uma reação, por isso, torna-se necessário considerar a velocidade instantânea da reação, ou seja, sua velocidade em um instante específico (ATKINS, 2001).

A Lei das velocidades expressa a velocidade da reação em função das concentrações molares dos reagentes e de um termo denominado constante de velocidade (k) ao qual é independente da concentração das espécies, mas dependente do valor da temperatura (Equação 1). Por outro lado, a classificação da reação, de acordo com a cinética, baseia-se na sua ordem, que é definida como a potência à qual é elevada a concentração das espécies, na lei da velocidade.

Consequentemente, as reações que pertencem à mesma classe possuem comportamento cinético semelhante.

$$V = k [i]^m [j]^n$$
 Equação 1

V = velocidade da reação,

k = constante de velocidade,

[*i*] e [*j*] = concentração as espécies *i* e *j*,

 $m \in n =$ ordem parcial da reação com relação a $i \in j$, respectivamente.

A dependência da constante de velocidade com a temperatura foi fundamentada pelo químico sueco Svante Arrhenius, em 1889, conforme as Equações 2 e 3, para reações monomoleculares e reações bimoleculares, respectivamente.

$$k = [A] e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \rightarrow \ln k = \ln [A] - \frac{E_a}{RT}$$
(Reações monomoleculares) Equação 2
$$k = [A] T^{\left(\frac{1}{2}\right)} e^{\left(\frac{-E_c}{RT}\right)} \rightarrow \ln k = \ln [A] + \frac{1}{2} \ln[T] - \frac{E_c}{RT}$$
(Reações bimoleculares) Equação 3

k= constante de velocidade

T= temperatura absoluta

A= fator pré-exponencial ou fator de frequência

R= constante dos gases

E_a= energia de ativação

 $E_c = E_a - RT/2$ (obs: como E_a é muito maior que RT/2, E_c é aproximadamente E_a)

A energia de ativação é considerada a energia cinética mínima para que os reagentes se transformem em produtos. Este valor, assim como o valor do fator préexponencial, é obtido através do gráfico ln k x 1/T. Observa-se que, quanto maior a energia de ativação, menos provável será a transformação dos reagentes em produto; logo, tem-se uma velocidade de reação muito sensível à temperatura. O fator pré-exponencial ou fator de frequência (A) possui a mesma unidade da constante de velocidade e, por isso, suas dimensões variam bastante com a ordem de reação e possui dependência da temperatura, da pressão e da força iônica da solução.

Com relação à precipitação de sais de sulfato existentes em campos de petróleo offshore, a Equação 4 representa a reação de precipitação de sulfato de bário e, pode ser utilizada para exemplificar também, reações entre sulfato e outros cátions bivalentes. Na literatura, existem alguns estudos que calculam, a partir de experimentos, a ordem da velocidade da reação através da lei da velocidade de reação.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$$
 Equação 4

Para DAHER (2003), pode-se interpretar a cinética de precipitação de sulfato de bário por várias teorias da lei de velocidade. O autor exemplifica outros trabalhos (NANCOLLAS e LIU, 1975; WAT *et al.*, 1992; GARDNER e NANCOLLAS, 1983) que levaram em consideração apenas a concentração de bário, uma vez que esta se equivaleria com a concentração de sulfato. No que diz respeito ao cálculo da velocidade de precipitação, no entanto, não existe embasamento para descartar a concentração de sulfato quando não houver equimolaridade na mistura reacional.

BINMERDHAH *et al.* (2010) determinaram a Lei da Velocidade para sulfato de bário avaliando a influência da temperatura, da concentração de bário e da pressão. Verificaram que, no intervalo de 50 a 80°C, a temperatura é influenciável de acordo com a equação de Arrhenius. Além disso, a energia de ativação foi estimada graficamente (-27,79 kJ / mol).

BOAK *et al.* (2005), realizaram uma série de experimentos de cinética de precipitação estática para sistemas com variados níveis de Ba^{2+} na água de formação e, de SO_4^{2-} na água de injeção. O objetivo foi avaliar a taxa de deposição de bário para cada sistema e, posteriormente, determinar o nível tolerável de sulfato para que não houvesse a necessidade de um tratamento de *squeeze* com inibidor de incrustação. Uma lei simples de velocidade de reação foi utilizada (1ª ordem), uma vez que em menores níveis de Ba^{2+} e SO_4^{2-} , a taxa de deposição de Ba^{2+} é baixa e a precipitação é cada vez menor. Os autores observaram que a taxa da deposição de Ba^{2+} está correlacionada com o produto das concentrações iniciais de

 $Ba^{2+} e SO_4^{2-}$ (Equação 5).

A partir do valor de K (K = constante aparente de velocidade), estipulado graficamente (d[Ba²⁺]/dt *versus* [Ba²⁺]_{inicial}.[SO₄²⁻]_{inicial}), uma classificação da taxa de deposição foi realizada:

 - conservativa (K = 75 mol⁻¹.L.h⁻¹): onde o valor de K encontrado foi alto, desta forma menores níveis de sulfato são toleráveis para que não haja precipitação;

 moderada (K = 35,71 mol⁻¹.L.h⁻¹): a constante aparente de velocidade é mediana, por isso, a concentração de sulfato tolerável é intermediária;

relaxada (K = 20,31 mol⁻¹.L.h⁻¹): para uma concentração de bário fixa, a concentração de sulfato tolerável é maior.

O cálculo do nível tolerável de sulfato, para cada caso, é definido a partir do valor da taxa de deposição - Q (Equações 6 e 7).

$$\frac{d[Ba^{2+}]}{dt} = K[Ba^{2+}]_{inicial} [SO_4^{2-}]_{inicial}$$
Equação 5
$$Q = K[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$$
Equação 6
$$[SO_4^{2-}] = \frac{Q}{K[Ba^{2+}]}$$
Equação 7

A Figura 2.2, apresenta o nível de sulfato tolerável para uma concentração fixa de bário, conforme a taxa de deposição caracterizada.



Figura 2.2: Níveis de sulfato toleráveis para uma determinada concentração de bário e de K, segundo BOAK *et al.* (2005).

2.5 HIDRATO DE GÁS

Hidratos de gás são sólidos cristalinos, constituídos por água e gases de baixa massa molar. Também são chamados de *clatrato*, que, em latim, significa "gaiola", traduzindo muito bem a estrutura cristalina formada entre essas moléculas. As moléculas de água – hospedeira –associam-se umas às outras, com ligações de hidrogênio formando cavidades nas quais moléculas de gás – hóspede - com dimensões menores que estas cavidades, são encapsuladas, estabilizando a estrutura cristalina (CLENNEL, 2000).

Esses compostos se formam na presença de uma certa concentração de gás, sob alta pressão e baixa temperatura, condições específicas de atividades de produção em águas profundas e ultraprofundas.

Segundo SLOAN (2008), a primeira observação da formação de hidratos foi realizada por HUMPHREY DAVY, em 1810, em experimentos com gás de cloro e água. Originou-se, então uma estrutura sólida, a uma temperatura acima do ponto de congelamento da água. Em 1934, HAMMERSHMIDT foi o primeiro que correlacionou o entupimento de tubulações de gás pela formação de hidratos (BAPTISTA, 2007).

Na indústria petrolífera, a formação de hidratos é vista como um problema pois provocam obstrução de dutos, danos nos equipamentos e, consequentemente, perda de produtividade. MACHADO (2009) considera o hidrato de gás, o combustível fóssil que representa o maior recurso energético do planeta, produzindo mais energia e gerando menos CO₂. Um inconveniente na sua produção consiste na falta de tecnologia que permita a extração, de maneira econômica e segura, sem risco de liberações indesejáveis de gases, pela dissociação do hidrato. Isso reverteria o seu papel de "energia verde" e contribuiria para o efeito estufa.

No Brasil, existem registros da presença de hidratos de gás na foz do Amazonas e na bacia de Pelotas (RS). Não se descarta a possibilidade de sua existência nas bacias de Campos (RJ), Espírito Santo e Cumuruxatiba, no sul da Bahia. A falta de incentivo em relação às pesquisas para o desenvolvimento de tecnologia, a fim de explorá-lo, justifica-se pela cultura tradicional de produção de óleo e gás (MACHADO, 2009). Neste contexto, focando a produção de óleo e gás, a formação de hidratos de gás é indesejável. Por isso, faz-se a aplicação de produtos químicos com o objetivo de inibir a formação dos hidratos, pela desestabilização dessas estruturas.

2.5.1 Estruturas dos Hidratos de Gás

Os hidratos são constituídos por aproximadamente 85% de moléculas de água. Assim, muitas propriedades dos hidratos se assemelham às do gelo. A atração eletrostática entre o hidrogênio carregado positivamente e o oxigênio carregado negativamente possibilita a formação de ligação de hidrogênio e, portanto as moléculas de água tendem a alinhar-se formando ligações de hidrogênio.

Na forma sólida, as moléculas de água se alinham de modo que cada molécula se liga a outras quatro moléculas, originando uma estrutura tetraédrica. Na forma líquida, algumas ligações de hidrogênio são quebradas, para permitir que as moléculas se movimentem. A energia necessária para quebrar as ligações do gelo é fornecida durante o processo de fusão (CHAPOY, 2004).

De acordo com BAPTISTA (2007), quando ocorre a fusão do gelo, apenas 15% das ligações de hidrogênio se rompem, fato que deu suporte à teoria conhecida como "*iceberg*" (PAULING, 1945), para descrever o comportamento da água no estado líquido como uma rede tridimensional de moléculas com ligações de hidrogênio, que se formam e se desfazem aleatoriamente. Tais ligações permitem que as moléculas de água se agrupem, formando cadeias fechadas, nas formas pentagonais, hexagonais e quadradas. Esses diferentes agrupamentos dão origem a poliedros convexos, conhecidos como cavidades, nas quais os gases são encapsulados, estabilizando sua estrutura, dando origem aos hidratos (BAPTISTA, 2007).

Os hidratos podem cristalizar-se de acordo com três estruturas cristalinas: estruturas I, II e H, compostas por essas cavidades ou poliedros (Figura 2.3). Pela ótica de SLOAN (2003), as diferentes cavidades podem combinar-se, caracterizando as estruturas de hidratos existentes.



ESTRUTURAI

ESTRUTURA II

ESTRUTURA H

Figura 2.3: Representação das estruturas dos cristais de hidratos de gás. (Adaptado de SLOAN, 2003).

A estrutura I de hidratos é constituída por gases pequenos, como: metano, etano, eteno, etino, H₂S, CO₂, SO₂, Cl₂. Nessa estrutura, existem dois tipos de cavidades:

- Tipo 5¹²: formada por poliedro de doze faces pentagonais, o dodecaedro pentagonal: 5 representa o número de arestas e doze o número de faces pentagonais. Essa cavidade é a menor cavidade, em comparação às outras e é a única presente nas três estruturas (I, II e H).

- Tipo 5¹²6²: cavidade maior, que apresenta doze faces pentagonais e duas hexagonais, diametralmente opostas, chamada de tetradecaedro (14 faces).

A estrutura II apresenta gases de peso molecular maior (propano, metilpropano, propeno) e nela se encontramdois tipos de cavidades:

- Tipo 5¹²: cavidade pequena;

- Tipo 5¹²6⁴: cavidade maior, chamada de hexadecaedro, com quatro faces hexagonais simetricamente distribuídas e doze faces pentagonais (16 faces).

A estrutura H encapsula gases de cadeias maiores como metilbutano, ciclopentano e hexano. Essa estrutura contém três cavidades:

- Tipo 5^{12} : cavidade pequena.

- Tipo 4³5⁶6³: cavidade de tamanho intermediário, denominada de dodecaedro irregular.

- Tipo 5¹²6⁸: cavidade grande, chamada icosaedro.

De acordo com CHAPOY (2004), as estruturas I, II e H são formadas pela ligação de 46, 136 e 34 moléculas de água, respectivamente. Além disso, as estruturas I e II são estabilizadas por moléculas de tamanho entre 3,8 a 6,5 Å, enquanto que na estrutura H, o tamanho das moléculas vai de 7,1 a 9 Å.

CHAPOY (2004) afirma que a formação do hidrato de gás pode ser considerada como a soma de dois processos:

- Abertura de cavidades na água em processo de solidificação (Endotérmico);

- Entrada da molécula na cavidade por atração de Van der Waals (Exotérmico).

Em baixas temperaturas, a energia requerida para a formação das cavidades na água é pequena, favorecendo um processo exotérmico. Pelo princípio de Le Chatelier, um processo exotérmico será favorecido à baixa temperatura, e a solubilidade do gás diminuirá com o aumento da mesma.

Por outro lado, em altas temperaturas, reduz-se o enclausuramento natural pela dificuldade da formação das cavidades. Desta forma, o processo de solubilização é endotérmico e a solubilidade do gás aumenta com a elevação da temperatura.

2.5.2 Condições de formação de hidratos

Em poços de produção de águas profundas e ultraprofundas, as condições de temperatura e pressão (baixa T e elevada P) favorecem a formação de hidratos (GAO, 2009). De acordo com DE ANDRADE (2009), logo na etapa de perfuração, as elevadas pressões geradas pela coluna hidrostática do fluido no *riser* (dutos flexíveis

que ligam as linhas submarinas à plataforma de produção), combinadas às baixas temperaturas na *mudline* (um equipamento que permite suspender tubos de revestimento de um poço de petróleo ou gás diretamente do fundo do mar) podem ocasionar a formação de hidratos em poços com presença de gás.

As Figuras 2.4 (a) e 2.4 (b) ilustram a ocorrência de hidratos no interior da linha e a retirada do hidrato com auxílio de uma ferramenta de limpeza de dutos, denominada *pig.*



Figura 2.4:(a) Hidrato de gás no interior linha (QUEIROZ *et al.*, 2006).

(b) Ferramenta Pig com hidrato de gás.

Além das condições termodinâmicas características para a formação de hidratos existem a dependência com a composição do gás e a presença de água livre. Em geral, os gases, por serem apolares, são pouco solúveis em água (com algumas exceções: $CO_2 \ e \ H_2S$). De acordo com a condição de baixa solubilidade, a energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) nos sistemas é ligeiramente positiva, devido aos valores negativos de entalpia e entropia para estes gases.

A entropia caracteriza o grau de desordem de um sistema. Segundo SLOAN (2008), a ocorrência de altos valores negativos de entropia indica que a presença de gases apolares induz o ordenamento das moléculas de água e a criação de cavidades (o que diminui a entropia). Uma ilustração do ordenamento de moléculas de água ao redor de um soluto apolar é dada na Figura 2.5 (BAPTISTA, 2006).



Figura 2.5: Ordenamento das moléculas de água ao redor de um soluto apolar, cavidade 5¹². (BAPTISTA, 2006).

A solubilidade do gás em questão depende de parâmetros, como: temperatura, pressão e tamanho da molécula. A Figura 2.6 correlaciona a solubilidade do gás com o tamanho da molécula (CHAPOY, 2004).



Figura 2.6: Solubilidade dos hidrocarbonetos em água, em função da pressão para a temperatura de 377,55 K. (BROOKS *et al.*, 1951 *apud* CHAPOY, 2004).

Para uma dada temperatura e pressão, constata-se que a solubilidade decresce consideravelmente com o tamanho da molécula de gás. Além disso, quanto maior a pressão no sistema, maior solubilidade. As diferentes inclinações observadas para metano e butano indicam que a solubilidade das moléculas de menor massa molar (metano) são fortemente influenciadas pela variação da pressão e que o aumento de carbono na cadeia provoca uma redução da solubilidade

mesmo em elevadas pressões. Para hidrocarbonetos com mais de quatro carbonos, a solubilidade é praticamente constante, sofrendo efeito mínimo pelo aumento da pressão.

Na literatura, existem várias pesquisas dedicadas aos estudos que envolvem a solubilidade de gás em água (AMIRIJAFARI *et al.*, 1969; PRAY *et al.*, 1952; SMITH *et al.*, 1962; ANDERSON *et al.*, 2002). Têm por objetivo compreender o equilíbrio de fases do sistema água-gás (hidrocarboneto).

A Figura 2.7 apresenta as curvas de equilíbrio de fases de hidratos para algumas substâncias. De acordo com o exemplo no gráfico (gás sulfídrico), diferenciam quatro regiões, a partir do ponto quádruplo, que representa o equilíbrio entre os quatro componentes: H- hidrato, L_h- hidrocaboneto líquido, L_a- água líquida e V- fase vapor de hidrocarboneto. A linha tracejada representa a transição do hidrocarboneto na fase vapor para a fase líquida, quando a pressão se eleva, e a linha sólida condiz com a transição da água na fase líquida para a formação de hidratos de gás, quando a temperatura é reduzida. Os componentes presentes em cada região são:

- Região 1: hidrocarboneto líquido e hidrato de gás,

- Região 2: hidrocarboneto líquido e água líquida,

- Região 3: hidrocarboneto gasoso e hidrato de gás,

- Região 4: hidrocarboneto gasoso e água líquida.



Figura 2.7: Curvas de equilíbrio de formação de hidratos para diferentes gases, onde L_h – hidrocarboneto líquido, L_a - água líquida, H - hidrato de gás e V_h - hidrocarboneto gasoso (Adaptado de CAROLL, 2003).

Segundo SLOAN (2008), em menores temperaturas, o gelo também se forma, e consequentemente, define-se outro ponto quádruplo demarcando a transição da água líquida para a fase sólida. Além disso, SLOAN ressalta que, com relação à predição das condições termodinâmicas nas quais a formação de hidratos é favorecida, estudos concentram-se na região de equilíbrio, situada entre os dois pontos quádruplos, visto que eles correspondem às condições encontradas durante a produção de óleo e gás. Compreender o equilíbrio de fases pode ajudar no esclarecimento da cinética da formação de hidratos e na sua dissociação, mostrando-se de extrema importância para o embasamento de futuros métodos preventivos.

2.5.3 Previsão da Formação

Métodos computacionais auxiliam a previsão de hidratos de gás e, segundo SLOAN *et al.* (2008), foram iniciados em 1959 por WAALS *et al.*. Trabalhos posteriores neste âmbito, como de PARRISH *et al.* (1972); ROBINSON *et al.* (1976) e JOHN *et al.* (1985) *apud* SLOAN *et al.*, p. 15 (2008) foram apresentados e estimam, a partir de dados experimentais, o equilíbrio termodinâmico favorável à formação de hidratos diferenciando inclusive as estruturas cristalinas. Alguns softwares tais como PVT-Sim e UNIQUAC (HILLS *et al.* 2006, KAKITANI *et al.* 2009, CHAPOY, 2004) conseguem modelar também o efeito de inibidores termodinâmicos no equilíbrio da formação.

Segundo proposta de BAPTISTA *et al.* (2006), obtêm-se essas condições termodinâmicas a partir da igualdade entre os potenciais químicos da água na fase livre e na fase de hidrato de gás (Equação 8), descartando a fase vapor d' água que acompanha o gás. Isso é realizado porque o vapor d' água não constitui o retículo cristalino de hidrato. Os hidratos de gás continuarão a formar-se enquanto o potencial químico da água na fase livre for maior que o potencial químico desta na fase hidrato.

$$\mu_a^L = \mu_a^H$$
 Equação 8

O potencial químico da água na fase livre é expresso em função do coeficiente de atividade da água (a_a), ao passo que o potencial químico da água na fase hidrato depende de um termo da termodinâmica estatística (VAN DER WAALS e PLATTEEUW, 1959 *apud* SLOAN *et al.*, p. 241 (2008)), Y_{xi} , que representa a probabilidade da molécula *i* ser encapsulada na cavidade do tipo x (Equação 9 e 10).

$$\mu_a^L = \mu_a^0 + RT \ln(a_a)$$
Equação 9

$$\mu_a^H = \mu_a^\beta + RT \sum_i \upsilon_i \ln(1 - \sum_x Y_{xi})$$
 Equação 10

Na presença de inibidores de hidratos termodinâmicos (sais e álcoois), a atividade da água é modificada. A expressão de Debye Huckell consegue representar muito bem o coeficiente de atividade da água sob influência salina; no entanto quando álcoois são adicionados (etilenoglicol, etc.), são necessários outros modelos que obtenham uma interpretação mais precisa das misturas líquidas de solventes (KAKITANI *et al.*, 2009).

2.5.4 Métodos de Prevenção

A formação de hidratos de gás é altamente problemática, pois pode obstruir linhas de transmissão e danificar equipamentos. A fim de evitá-la, recomendam-se alguns artifícios (CAROLL, 2003), tais como:

Desidratação: remoção de água do gás. Sem água, não há formação de hidrato.
 Muitos procedimentos de desidratação foram desenvolvidos, no entanto, nenhum consegue remover toda a água do sistema. Para a prevenção de hidrato de gás, a menor concentração de água permitida no sistema é de 165 mg/m³ (para altas temperaturas, esse valor deve ser diferente);

- elevação da temperatura: se o gás está sob temperatura elevada, não haverá formação de hidrato. Ou ainda, considerando o hidrato já formado, temperaturas mais altas provocam a fusão do mesmo. Desta forma, deve-se aquecer o fluido suficientemente acima da temperatura de formação do hidrato ou tubulações com isolamento térmico devem ser utilizadas, para evitar que a troca térmica favoreça a formação de hidratos. O isolamento das tubulações evitará que a temperatura seja reduzida e, consequentemente, aumentará a solubilidade do gás, evitando a formação de hidratos de gás;

- despressurização: esta não é uma opção comum adotada pela indústria de gás e óleo. Usualmente aplica-se este procedimento como método de remediação, no qual a redução da pressão deve acontecer para os dois lados da obstrução;

 - adição de produtos químicos: pode atuar de modo a desestabilizar as estruturas cristalinas dos hidratos, ou, ainda, promover mudanças nas suas condições de equilíbrio. É aconselhável que a injeção desses produtos seja a mais dispersa possível.

Dentre os citados, o uso de produtos químicos é o método mais executado, principalmente pelo menor custo financeiro, em comparação a outros procedimentos.

Os inibidores de hidratos classificam-se de acordo com a sua atuação:

✓ antiaglomerantes (AA): são basicamente polímeros e surfactantes, nos quais pequenas quantidades já surtem os efeitos desejados (DE ANDRADE, 2009). Na maioria dos casos, estes polímeros possuem grupos hidrofílicos que auxiliam na sua solubilidade em água. Estes inibidores não impedem a formação de cristais de hidratos, apenas retardam a aglomeração e facilitam o transporte dos núcleos já formados. De acordo com GAO (2009), a capacidade de um AA, para evitar a formação de hidratos, depende fortemente da salinidade da salmoura, pois eles sofrem efeito de névoa, em alta concentração de sal. Por outro lado, não sofrem influência significativa de condições de baixa temperatura e de alta pressão.

inibidores cinéticos: são polímeros solúveis em água; reagem sinergicamente com glicóis e álcoois de alta massa molar. Atualmente, não há uma clara compreensão de como alguns desses produtos químicos afetam o crescimento ou a morfologia do hidrato (DE ANDRADE, 2009). Sabe-se que eles retardam o início da nucleação e diminuem a taxa de crescimento de cristais de hidratos. Assim como os inibidores antiaglomerantes, estes já são eficientes em baixas concentrações (1 a 4% do volume de água) (HILLS *et al.*, 2006). Os inibidores cinéticos atuam em período de tempo em que depende da temperatura no qual está exposto.

✓ inibidores termodinâmicos: em geral, são sais inorgânicos (NaCl, CaCl₂, KCl) e álcoois (metanol e glicóis). Reduzem a atividade da água (quantidade de água livre na mistura) e deslocam a curva de equilíbrio de fases, desfavorecendo a formação de hidrato (BAPTISTA *et al.*, 2006). Apesar de possuírem a desvantagem da necessidade de elevados volumes para a efetiva inibição, são os mais utilizados, pois promovem a remoção de hidratos de modo permanente, garantindo a redução da temperatura de congelamento da água (CAROLL, 2003).

2.5.5 Inibidores Termodinâmicos

A aplicação desses inibidores modifica as condições termodinâmicas específicas de formação de hidratos (reduzem a temperatura e aumentam a pressão). Possuem considerável solubilidade na fase aquosa; o mecanismo de inibição consiste em diminuir a atividade da água livre, provocando uma espécie de competição, seja pela solubilização de íons no sistema (sais), seja pelas ligações de hidrogênio formadas com os álcoois ou glicóis (SLOAN, 2008).

Geralmente, a transformação de fase (líquido para sólido) é considerada na variação da energia livre de Gibbs. Na presença de inibidores de hidratos, há um aumento considerável da energia livre de Gibbs, o que desfavorece a formação de hidratos de gás. Isso se justifica pela desordenação que os inibidores causam à estrutura que, antes, era ordenada por ligações de hidrogênio (água-água).

A inibição de hidratos com sais é diferente da inibição via álcoois ou via glicóis. Para os sais, o efeito primário consiste na ionização do sal, e conseqüente interação do íon com a água (interação íon-dipolo). Esta ligação é muito mais forte e, por isso, preferível em comparação com a ligação de hidrogênio. Como efeito secundário, há o decréscimo da solubilidade das moléculas de gás na água. Assim, tanto a solvatação dos íons como o decréscimo da solubilidade do gás (ou hidrocarbonetos) contribuem para a redução da temperatura (aumento da pressão) de estabilidade de hidratos de gás, desfavorecendo a formação dos mesmos.

A inibição via álcoois ou via glicóis também apresenta dois efeitos: o grupo hidroxila forma a ligação hidrogênio com as moléculas de água (efeito majoritário), e a cadeia alifática tende a enclausurar as moléculas de água, diminuindo assim a atividade da água (FRANKS, 1973; BEM NAIM, 1980 *apud* SLOAN *et al.*, p. 231; 2008).

Segundo KATZ *et al.* (1959), a habilidade de inibição dos álcoois aumenta de acordo a volatilidade dos compostos. Assim, tem-se: metanol > etanol > propano-2-

ol. Tipicamente, o metanol é vaporizado dentro das linhas de transmissão, e, posteriormente, é dissolvido em água livre onde os hidratos são prevenidos. Já os glicóis possuem massa molar maior que os álcoois e, por isso, são menos voláteis. Apresentam mais de uma hidroxila e por consequência promovem mais ligações de hidrogênio com a água, em comparação com os álcoois.

O etano-1-2-diol (etilenoglicol) e o metanol são os inibidores termodinâmicos mais comuns na indústria petrolífera. A escolha dentre os inibidores pode ser justificada de acordo com alguns pontos de vista: o etilenoglicol, devido à sua baixa volatilidade, pode ser recuperado e reciclado, enquanto que o metanol possui baixo custo e apresenta alta eficiência de inibição (JORDAN *et al.*, 2005).

Na literatura, existem alguns trabalhos que correlacionam a concentração do inibidor de hidrato com o efeito de inibição. De acordo com SLOAN (2008) autores como MAKOGON (1981), SVARTAS (1988), BERECZ e BALLA-ACHS (1983) (*apud* SLOAN *et al.*, p. 231; 2008) constataram que, ao contrário do que esperavam, baixas concentrações de metanol (menor que 5 % da fração mássica) provocaram aumento da temperatura de formação de hidrato. CHAPOY, em 2004, comparou a solubilidade do gás (ou hidrocarboneto) em metanol e em etilenoglicol. Observou que o aumento do teor de inibidor aumenta a solubilidade do gás e em 80% de fração molar do cossolvente; esta é maior em metanol do que em etilenoglicol.

2.6 HIDRATOS e INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS

Segundo estudos na literatura (CHAPOY *et al.*, 2004; MASOUDI *et al.*, 2004; KAKITANI *et al.*, 2009; SLOAN *et al.*, 2008; entre outros), o uso de inibidores de hidratos termodinâmicos reduzem a atividade da água no sistema, desfavorecendo a formação de hidratos e, por outro lado, provocam um efeito adverso sobre a solubilidade de sais inorgânicos (KAN *et al.*, 2002; KAN *et al.*, 2003; SHIPLEY *et al.*, 2006; HILLS *et al.*, 2006; SANDENGEN *et al.*, 2006; entre outros). Esse último efeito é reportado através do coeficiente de atividade das espécies precipitantes.

Ainda existem poucas pesquisas envolvendo a solubilidade de sais inorgânicos em soluções de misturas água-álcool-sal. Na presença de inibidor de

hidrato, as interações entre os íons em solução são modificadas, e os coeficientes de atividades das espécies são alterados. Nesse caso, o coeficiente de atividade total de uma espécie química pode ser expresso de acordo com a Equação 11 (SHIPLEY *et al.*, 2006):

$$\gamma^{total} = \gamma^{S} \gamma^{N}$$
 Equação 11

 γ^{S} = coeficiente de atividade sob efeito do sal γ^{N} = coeficiente de atividade sob efeito do álcool

Sabe-se que, para sistemas de elevada salinidade, como o caso em questão (águas produzidas), um comportamento não ideal é esperado para a solução aquosa, devido ao efeito da força iônica (KAN *et al.*, 2002), sendo assim, a teoria de Pitzer é utilizada para calcular o coeficiente de atividade sob efeito salino. Com relação ao coeficiente de atividade sob efeito do álcool, uma estimativa pode ser realizada pela Equação de Born, no entanto, esta pode resultar um tipo de função errada.

SANDENGEN (2006), a partir de dados experimentais, ajustaram os resultados de coeficientes de atividade através de funções matemáticas polinomiais. Deve-se destacar que as funções polinomiais podem produzir valores improváveis quando utilizadas fora da faixa experimental na qual foi modelada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de estudo consistiu na execução de experimentos visando ao monitoramento da precipitação de sulfato de bário, uma das incrustações mais crítica da indústia petrolífera. Neste contexto, foi avaliada a cinética de precipitação de sulfato de bário nas condições típicas de linha de produção de petróleo, considerando-se uma água de formação representativa de campo.

Os principais parâmetros avaliados foram: a concentração de sulfato (simulando uma unidade removedora de sulfato - URS); a temperatura; a compatibilidade química entre os inibidores de hidratos e/ou de incrustação com a água produzida (mistura de AF:AI); a performance dos inibidores de incrustação na presença de inibidores de hidrato (etilenoglicol, metanol e etanol).

3.1 COMPOSIÇÕES E PREPARO DAS MATRIZES

As águas associadas à produção de petróleo (água de formação e água de injeção) variam em sua composição de campo para campo. Para a condução dos estudos realizados, observou-se a composição de água de formação (A3) com 210 mg.L⁻¹ de bário e água de injeção (AI) com diferentes concentrações de sulfato, 2834, 100, 150 ou 200 mg.L⁻¹. A Tabela 3.1 apresenta a composição química das águas de formação e a injeção empregadas para o desenvolvimento da metodologia proposta.

Constituintos -	A3		Al		
constituintes -	(mg/L)	(mol.L ⁻¹)	(mg/L)	(mol.L ⁻¹)	
Na⁺	53000	2,305	12751	0,555	
K⁺	460	0,012	226	0,006	
Mg ²⁺	710	0,029	1390	0,057	
Ca ²⁺	5700	0,142	504	0,013	
Ba ²⁺	210	0,002	-	-	
Sr ²⁺	500	0,006	9	0,0001	
CI	88487	2,496	21300	0,601	
SO ₄ ²⁻	-	-	2834/100/150/200	0,030/ 0,002/ 0,002/ 0,001	
рН	5,6 a	20ºC	8	s,0 a 20°C	

Tabela 3.1: Composição química das águas de formação (A3) e de injeção (AI).

Alguns procedimentos foram efetuados para a otimização do trabalho:

 Para evitar prévia reação de precipitação, apenas sais de cloreto foram utilizados no preparo da solução A3;

 Na solução AI não foram adicionados bário e estrôncio pela mesma razão acima mencionada;

Para todas as soluções utilizou-se água ultrapura (resistividade \geq 18 MΩ), gerada a partir do sistema Mili-Q (Millipore). O preparo das soluções salinas foi realizado com o auxílio de sais inorgânicos de pureza analítica (Merck, P.A.), sendo usados sais de cloreto, com exceção de bicarbonato de sódio e sulfato de sódio. Depois de medida a massa do sal em balança analítica (precisão de 0,1 mg - Denver Instrument), a solubilização de cada sal ocorreu em separado para posterior mistura e ajuste do volume final desejado. Logo após, a água foi filtrada em membrana 0,45 µm. O pH das soluções foi ajustado, com o recurso de HCI 0,1 M ou NaOH 0,1 M.

Para assegurar que as curvas analíticas estivessem o mais próximo possível da matriz de estudo, optou-se por preparar as soluções salinas sem os cátions e o ânion precipitantes (bário e estrôncio em A3, sulfato em AI). Para os ensaios, os respectivos cátions e ânion eram adicionados às mesmas.

PRODUTOS TESTADOS E VARIÁVEIS CONSIDERADAS 3.2

Aplicaram-se os inibidores de hidrato (metanol, etanol e etilenoglicol) da marca Vetec (grau P.A.) e os de incrustação, definidos como II-1 e II-2, gentilmente fornecidos pelo CENPES/Petrobras. Algumas características físico-químicas desses produtos são apresentadas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Inibidor de Hidrato	Viscosidade (mPa.s, 22⁰C)	Massa Específica (g.mL ⁻¹ , 20ºC)	Constante dielétrica (25ºC)
Etilenoglicol	16,1	1,109	38
Metanol	0,52	0,804	32
Etanol	1,14	0,790	24
*DA\/ID 2005			

Tabela 3.2: Propriedades físico-químicas dos inibidores de hidrato de gás

DAVID, 2005.

Tabela 3.3: Descrição dos inibidores de incrustação.

Produto	Classe química	Matéria ativa (%)	Solventes
II-1	Derivado sulfônico e policarboxilato	50%	Água
II-2	Derivado sulfônico e policarboxilato	30%	água / glicóis

Soluções-estoque dos inibidores de incrustação foram preparadas na concentração de 4000 mg.L⁻¹, em termos de matéria ativa. A concentração intermediária possibilitou a aplicação de um volume seguro de inibidor no ensaio (1,00 mL de inibidor para 100,00 mL de ensaio), o qual não influenciou a diluição da matriz em estudo.

A precipitação de sulfato de bário acontece a partir da mistura entre AF e AI, originando uma condição de supersaturação favorável à precipitação de BaSO₄. Normalmente, a razão de mistura mais favorável à precipitação do referido sal ocorre na razão 50:50 das águas (BOAK et al., 2007; MOTA et al., 2004). Desta forma, decidiu-se definir a razão de mistura (1:1) para os estudos, uma vez que os ensaios de eficiência de inibidor de incrustação devem ser realizados nas condições de precipitação mais drásticas.

Com relação à definição do intervalo de tempo de amostragem para o acompanhamento da precipitação, considerou-se as condições de campo: o tempo de residência dos fluidos produzidos desde a saída do reservatório até a chegada à plataforma. Este intervalo de tempo pode variar de minutos a várias horas, o que vai depender da distância a ser percorrida e da vazão de produção. Na literatura, observa-se a realização de ensaios contemplando 1 e 24 h de reação (SANTOS, 2007; SANTOS *et al.*, 2008; GRAHAM, *et al.*, 2004) e estes tempos se justificam por um tempo médio de residência (1 h) e uma possível parada de produção devido a uma intervenção (24 h), o que permitiria a permanência dos fluidos no percurso.

Atendendo-se para a perspectiva de produção em campos de águas profundas (onde o tempo de residência pode ser superior a 1 h) e a logística de laboratório levaram-se a efeito também amostragens nos tempos de 2 e 6 h para alguns testes.

Os testes laboratoriais, na medida do possível, devem assemelhar-se a situações de campo. Entretanto, dada a complexidade envolvida e as limitações logísticas no laboratório, faz-se necessário considerar simplificações no contexto experimental. Com relação às variáveis estudadas neste trabalho, tentou-se simular potenciais condições encontradas na prática. A seguir, são apresentadas as variáveis e justificativas para os níveis escolhidos em cada uma.

- **Tipo de inibidor de hidrato**: utilizaram-se àlcoois e glicóis são utilizados para evitar a formação de hidratos de gás durante a produção de petróleo. Segundo KAN *et al.*, 2003, metanol e etilenoglicol constituem os inibidores de hidratos de gás mais utilizados. No entanto, estes podem causar efeitos adversos sobre as precipitações inorgânicas associadas à água produzida. Alguns pesquisadores relatam o efeito destes sobre a solubilidade dos sais (MASOUDI *et al.*, 2004; KAN *et al.*, 2003).

Outros autores (MENTEN *et al.*, 1981) avaliaram o etanol como inibidor de hidrato. Contudo, estudos correlacionando o uso deste sobre a solubilidade dos sais inorgânicos ainda não são conclusivos.

Neste contexto, optou-se por avaliar o efeito dos três inibidores de hidrato (etilenoglicol-MEG, metanol- MeOH e etanol- EtOH) sobre a precipitação de sulfato de bário.

- **Teor de inibidor de hidrato**: Os volumes de inibidor de hidrato utilizados em campo podem chegar a um percentual do volume da fase aquosa considerável. Segundo RAMSTAD (2007), para o controle de hidratos é indicada a injeção contínua de 80-90% de etilenoglicol (MEG). No entanto, HILLS *et al.* (2006), relatam que a quantidade mínima de MEG necessária para a prevenção destes, nas condições de campo que utilizam tratamento de *squeeze*, é de 52% (m/m). Essa quantidade de MEG considera também as perdas do cossolvente para a fase gasosa, que para o caso de glicóis é muito pequena.

Ao considerar uma nova aplicação do inibidor de hidrato em um campo, certamente tal dosagem passará por teores mais baixos antes de atingir a razão desejada de injeção. O estudo de KAN *et al.* (2002) relata que uma quantidade pequena de inibidor de hidrato, 5-20% de metanol (v/v), já é suficiente para causar uma considerável incrustação de barita e calcita. SHIPLEY *et al.* (2006) constataram que a solubilidade de sais de sulfato (BaSO₄, CaSO₄ e SrSO₄) é reduzida dez vezes quando adicionados 50 % (m/m) de metanol. Além disso, a solubilidade de inibidores de incrustação pode ser afetada. Segundo JORDAN *et al.* (2005), acredita-se que alta concentração de inibidor de hidrato poderá potencializar a precipitação de inibidores de incrustação com o íon cálcio, e que esta precipitação seria mais favorecida em metanol do que em etilenoglicol. Neste trabalho, os teores de inibidores de hidrato avaliados no meio reacional foram de 20, 50 e 80% (v/v).

- Temperatura: Durante o percurso entre reservatório e plataforma, os fluidos produzidos sofrem variações de pressão e temperatura - que podem ser significativas - e essas vão depender de fatores como distância percorrida, isolamento térmico de tubulações, restrição em facilidades de produção, entre outros. As condições termodinâmicas (P e T), assim como a força iônica do meio, exercem influência no potencial de precipitação dos sais (BINMERDHAH *et al.*, 2009; FÜREDI-MILHOFER *et al.*, 1996).

No presente estudo, só foi possível simular variadas temperaturas, uma vez que a simulação da pressão requer o uso de reatores específicos, não disponíveis no laboratório. Dessa forma, procedeu-se a ensaios a 5, 25 e 80°C, temperaturas representativas de fundo de mar, facilidade de superfície e saída de reservatório, respectivamente. Para estudos em baixa temperatura utilizou-se um banho termostático (Frigomix), enquanto que, em alta temperatura, uma placa de aquecimento multiponto (IKA[®]-WERKER), conforme apresentados na Figura 3.1. Em ambos os casos, executaram-se um resfriamento ou aquecimento prévio de 60 minutos nas amostras em separado, antes da mistura entre as águas para início do teste.



Figura 3.1: Temperatura e equipamentos utilizados para condução dos ensaios (5 °C- banho termostático (Frigomix), 25 °C- temperatura ambiente, 80 °C- placa de aquecimento multiponto (IKA[®]-WERKER).

Cabe ressaltar que, em função de considerações específicas, os testes a seguir podem ter acrescido, reduzido ou modificado algum nível nestas variáveis. Quando for o caso, reporta-se tal alteração. Reproduziram-se os ensaios em triplicata, salvo algumas exceções (em função de limitações operacionais, alguns testes, em duplicata).

3.3 COMPATIBILIDADE ENTRE PRODUTOS QUÍMICOS E MATRIZ SALINA

A aplicação de um produto em campo demanda, além de uma boa eficiência para um determinado propósito, a sua compatibilidade com a matriz à qual será adicionada. Desta forma, tanto inibidores de hidrato como de incrustação foram submetidos a testes de compatibilidade com as águas de formação consideradas neste trabalho. Com relação aos inibidores de incrustação, existe uma preocupação da compatibilidade destes com o cálcio presente na água de formação (HE *et al.*, 1999; XIAO *et al.*, 2001).

O ensaio de compatibilidade química consiste na inspeção visual da turvação ou da formação de precipitado em condições específicas de adição de um dado produto ao meio. Com este objetivo, fizeram-se ensaios inicialmente para sistemas que continham ou inibidor de hidrato ou inibidor de incrustação. Ensaios posteriores foram realizados para sistemas com a combinação dos dois tipos de inibidores.

A fim de evitar a possibilidade de interpretação equivocada, as matrizes foram isentas dos ânions precipitantes sulfato e bicarbonato, garantindo a não formação dos precipitados BaSO₄, SrSO₄ e CaCO₃. Nestes ensaios, todas as condições experimentais relatadas no item 3.2 foram consideradas e resumidas na Tabela 3.4.

Variável	Níveis	
Tipo de inibidor de hidrato	etanol, metanol, etilenoglicol	
Teor de inibidor de hidrato	20, 50 e 80 % v/v	
Temperatura	5, 25 e 80⁰C	
Tempo de observação	imediato à mistura, 1, 2, 6 e 24 h	
Concentração de inibidor de incrustação	40 mg.L ⁻¹	
Razão de mistura entre AF e AI	1:1	

Tabela 3.4: Condições experimentais para os testes de compatibilidade

3.4 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO

Os ensaios de cinética de precipitação para sulfato de bário foram conduzidos tendo como referência a norma NACE TM 0197-2002, com algumas adaptações.

Na cinética de BaSO₄ considerou-se a perspectiva de planta de desulfatação (URS) e, dessa forma, além de ensaios com água do mar contendo a concentração original de sulfato (2830 mg.L⁻¹), também se empregaram composições de águas de injeção (AI) contendo 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ de sulfato. Nestes ensaios foi usada a

água de formação (A3), contendo 210 mg.L⁻¹ de bário, e a razão de mistura entre AI e AF foi 1:1.

Efetuaram-se os ensaios em frascos de vidro borosilicato com tampa (SCHOTT, 100 mL). A cinética de precipitação iniciou-se no momento em que se adicionou a água de injeção ao frasco, que continha água de formação.

As amostragens levadas a efeito são muito importantes e responsáveis pela representatividade de cada ensaio. Na retirada de alíquota (3 mL) do frasco reacional as seringas foram imersas em um nível intermediário da solução procurando minimizar a amostragem de precipitados formados, que poderiam sofrer dissolução no processo de filtração posterior. As membranas utilizadas foram de 0,45 µm, previamente rinsadas com inibidor de incrustação 0,1% v/v (para evitar uma potencial precipitação na superfície da membrana filtrante). Nessa etapa, há necessidade de descarte de um volume de amostra, para que não haja diluição da mesma pelo volume morto de inibidor retido no filtro.

Fez-se uma diluição para garantir um meio insaturado com relação ao sal em estudo, além de otimizar a amostra para a técnica instrumental em questão, a ser descrita no item 3.6. Para ensaios em temperatura de 5 e 80 °C, procedeu-se à diluição assim que a temperatura da amostra atingiu a temperatura ambiente.

As condições experimentais avaliadas, conforme mencionado no item 3.2, foram:

- Tipo de inibidor de hidrato: metanol, etilenoglicol e etanol

- Temperaturas de 5, 25 e 80 °C;

Concentração de sulfato: 2890, 200, 150 e 100 mg.L⁻¹;

- Percentual de inibidor de hidrato (IH): 0, 20, 50 e 80%.

Nos testes com presença de etilenoglicol, metanol ou etanol, um ensaio em paralelo foi conduzido, substituindo o inibidor de hidrato por água ultrapura (ensaio chamado de BCA-Branco Com Água). Assim, além da precipitação na ausência de inibidor de hidrato (0% de IH, ensaio denominado 'branco'), o efeito de diluição do meio reacional, por conta da presença do solvente, pode ser acompanhado.

3.5 EFICIÊNCIA ESTÁTICA DE INIBIÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS

O teste de eficiência estática é utilizado para determinar a eficiência de um produto químico (inibidor de incrustação) para inibir sais de sulfato. Esse teste, geralmente, é realizado na situação mais drástica de precipitação, ou seja, em condições estáticas e na razão de mistura de AF e AI, que resultam no maior índice de saturação (IS).

Ao trabalhar com inibidores de incrustação, duas formas podem ser adotadas: em termos de produto ou em termos de matéria ativa. Para a comparação da performance entre inibidores de incrustação, é necessário a normalização em função do teor da matéria ativa (M.A.). O fato dos produtos apresentarem densidade distintas, a primeira diluição realizada é feita em termos de massa/massa. Após o preparo destas, soluções intermediárias são elaboradas para todos os inibidores apresentarem a mesma concentração em termos de M.A.

A água de formação utilizada no ensaio de eficiência estática foi a mesma para o ensaio de cinética de precipitação. Os inibidores de incrustação pertencem ao grupo de derivados sulfônicos e policarboxilatos foram codificados como II-1 e II-2. Estes se diferenciam pelo solvente utilizado na composição e pelo teor de matéria ativa.

A eficiência dos inibidores de incrustações testados foi avaliada perante os seguintes sistemas:

- (1:1) água de formação e água de injeção (Branco),

 - (1:1) água de formação e água de injeção na presença de água ultrapura (20, 50 e 80% v/v)

(BCA: ensaio realizado com o intuito de avaliar o efeito da diluição na precipitação dos sais causado pelo acréscimo de inibidor de hidrato no sistema),

- (1:1) água de formação e água de injeção na presença de inibidores de hidratos
 (20, 50 e 80% v/v).

O inibidor de incrustação foi dosado na água de injeção, que teve seu volume reduzido em função do volume de inibidor aplicado. A performance dos inibidores de incrustação foi avaliada na presença e ausência de inibidores de hidratos. A Tabela 3.5 resume os ensaios realizados.

Nesses testes, trabalham-se uma simulação mais aproximada de um possível cenário de injeção dos produtos em campo. Com este propósito, as condições experimentais de temperatura foram as seguintes:

- água de formação: 80°C, simulando temperatura de reservatório,

- água de injeção com inibidor de incrustação: 25ºC, simulando temperatura de injeção,

- inibidor de hidrato: 5°C, simulando a temperatura do umbilical em contato com o fundo do mar.

Dessa forma, as soluções foram previamente aquecidas ou resfriadas por 30 min, de acordo com os tópicos acima, e, após a mistura, manteve-se a temperatura de ensaio em 60°C.

Ensaios		Volume (mL)				
		AF	AI	II	IH	H₂O
Branco	Sem II	50	49	-	-	1
	Com II	50	49	1	-	-
BCA	H ₂ O 20%	40	39	-	-	21
	H₂O 20% + Ⅱ	40	39	1	-	20
	H ₂ O 50%	25	24	-	-	51
	H ₂ O 50% + II	25	24	1	-	50
	H ₂ O 80%	10	9	-	-	81
	H₂O 80% + II	10	9	1	-	80
	IH 20%	40	39	-	20	1
Ensaio com	IH 20% + II	40	39	1	20	-
Inibidor de	IH 50%	25	24	-	50	1
Hidrato (IH)	IH 50% + II	25	24	1	50	-
	IH 80%	10	9	-	80	1
	IH 80% + II	10	9	1	80	-

Tabela 3.5: Descrição dos ensaios de eficiência estática dos inibidores de incrustação II-1 e II-2.

AF = água de formação, AI = água de injeção, II = inibidor de incrustação, IH = inibidor de hidrato.

Avaliou-se a eficiência de inibição para a formação de sulfato de bário através da diferença entre a concentração do íon original e a concentração do íon em solução, conforme Equação 12.

$$\% E_{(t)} = \frac{(C_{ens} - C_{br})}{(C_{orig} - C_{br})} \times 100$$
 Equação 12

% $E_{(t)}$ - percentual de eficiência do inibidor de incrustação para um tempo (h); C_{ens} - concentração do íon precipitante na amostra (mg/L); C_{br} - concentração do íon precipitante no ensaio em branco (mg/L); C_{orig} - concentração do íon precipitante na água de formação original (mg/L).

3.6 DETERMINAÇÃO DO ANALITO

A quantificação dos íons precipitantes bário e estrôncio foi realizada pela técnica de Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS). A técnica de ICPMS é indicada para a determinação de elementos em nível traços e para análises isotópicas. A capacidade multielementar associada à sua alta sensibilidade, caracterizada por limites de detecção da ordem de µg L⁻¹, possibilita elevado desempenho para análises.

3.6.1 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPMS)

Neste trabalho, um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS), modelo Agilent série 7500 (Agilent Technologies), foi utilizado para a determinação de bário e estrôncio. O desempenho do instrumento foi realizado através do monitoramento do sinal de uma solução padrão de 1 µg.L⁻¹ contendo ⁷Li, ⁸⁹Y e ²⁰⁵Tl. Adicionalmente, as razões ¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce (óxido) e ⁷⁰Ce/¹⁴⁰Ce (dupla carga) foram acompanhadas. Os parâmetros operacionais do instrumento encontram-se resumidos na Tabela 3.6.

Condições operacionais				
Potência do Plasma		1500 W		
Vazão do gás do Plasma		15,0 L/min		
Vazão do gás auxiliar		1,2 L/min		
Espectrômetro		Quadrupolo		
Detector	Sinal Analógico	1820 (V)		
	Sinal em Pulsos	1040 (V)		
Tipo de Nebulizador	<u>I</u>	Micro Mist (nebulizador concêntrico)		
Taxa de amostragem		0,4 mL/ min		
Número de replicatas		3		

Tabela 3.6. Condições operacionais de medida do aparelho ICPMS Agilent.

Para as determinações de bário e estrôncio, os isótopos ¹³⁸Ba e ⁸⁸Sr foram escolhidos de acordo com suas abundâncias relativas (71,7 % e 82,58 %, respectivamente) e menor possibilidade de interferência. No caso do bário, a probabilidade das interferências isobáricas de ¹³⁸La e ¹³⁸Ce é praticamente nula, visto suas baixas abundâncias relativas (0,09 % e 0,25%, respectivamente) e remota presença destes elementos na amostra.

As amostras foram diluídas com a finalidade de reduzir a salinidade do meio (< 500 mg.L⁻¹) visando menor desgaste do instrumento (nebulizador, amostrador e *skimmer*), bem como minimizar possíveis interferências de matriz. Por outro lado, houve a preocupação da concentração do analito ficar superior ao limite de detecção da técnica. Desta forma, optou-se por uma diluição de 300 vezes.

3.7 AVALIAÇÃO METROLÓGICA

Uma vez desenvolvido um método, é imprescindível a validação para garantir a confiabilidade e qualidade do mesmo. Segundo a definição do Eurachem Guide (2000), "Validação é o processo de definir uma exigência analítica e confirmar que o método sob investigação tem capacidade de desempenho consistente com o que a aplicação requer". Logo, validar um método é o processo de demonstrar que a sequência analítica adotada é capaz de produzir resultados confiáveis e reprodutíveis (ULRICH, 2001).

A validação de um procedimento analítico pode ser realizada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito, dentre os quais são considerados principais: a linearidade e faixa de aplicação, a precisão, a exatidão, o limite de detecção e o limite de quantificação (PRESTES *et al.*, 2007).

3.7.1 Linearidade e faixa de aplicação

Este parâmetro representa a capacidade de um método em correlacionar um sinal instrumental com a concentração do analito, dentro de um determinado intervalo de concentrações onde o método será aplicado (faixa de aplicação). Geralmente, os equipamentos de medição estabelecem a sua faixa dinâmica linear e assim sendo, a faixa de concentração do analito deve se enquadrar neste contexto.

A linearidade é verificada através do valor do coeficiente de correlação (R) obtido através da equação matemática determinada pela relação entre o sinal instrumental (y) e a concentração da espécie medida (x).

Para determinar a faixa linear de trabalho são recomendados, no mínimo, cinco níveis de concentração de padrões para a construção da curva analítica e estudo da linearidade (INMETRO, 2007).

As calibrações externas foram realizadas partindo do padrão de multielementar de 100 mg.L⁻¹ contendo bário e estrôncio (VHG Labs). O procedimento consistiu de seis níveis de concentração, 1,0; 10; 50; 100; 200 e 500 µg.L⁻¹. Além disso, foi realizado um estudo para verificar a necessidade da correção de matriz levando em consideração a salinidade do meio e a presença de solventes (etanol, metanol e etilenoglicol).

3.7.2 Limite de Detecção e de Quantificação

O limite de detecção é definido como o menor valor detectado em um dado nível de confiança. Segundo ULRICH (2001), existem alguns tipos de limite de detecção, cada um com um objetivo estabelecido:

 limite de detecção do instrumento (LDI): utilizado como guia para o estabelecimento do limite de detecção do método,

 limite de detecção do método (LDM): é a menor concentração do analito na amostra depois de submetida a todo o processo analítico. É definido como a concentração do analito que produz um sinal igual a três vezes a relação sinal/ruído do método (INMETRO, 2007).

 limite de quantificação (LQ): é a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser medida com uma precisão e exatidão aceitável, sob determinadas condições experimentais (INMETRO, 2007).

As equações 13 e 14 podem ser utilizadas para calcular o limite de detecção e quantificação.

$$C_{LD} = \frac{3\sigma}{S}$$
 Equação 13 $C_{LQ} = \frac{10\sigma}{S}$ Equação 14

C_{LD}= concentração relativa do limite de detecção

 σ = estimativa do ruído (desvio-padrão)

S= sensibilidade analítica

C_{LQ} = concentração relativa do limite de quantificação

A estimativa do ruído (sinal/ruído) pode ser realizada a partir do desviopadrão de soluções de baixa concentração, no qual se admite que a flutuação do sinal dependerá apenas do método. Neste trabalho, foi realizada a medição de dez vezes de uma solução de concentração igual a 100 µg.L⁻¹ de bário. O cálculo de desvio-padrão das concentações obtidas nas dez medições foi calculado de acordo com a Equação 15. A sensibilidade analítica foi obtida pelo coeficiente angular da curva analítica construída.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n-1}}$$

Equação 15

x_i= valores individuais
 x= média das variáveis
 n= número de medições

3.7.3 Precisão

A precisão, de uma forma geral, representa o grau de concordância ou de dispersão dos resultados. As formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetibilidade, da precisão intermediária e da reprodutibilidade (Guia EURACHEM/CITAC, 2000).

3.7.3.1 Repetibilidade

Representa o grau de concordância dos resultados obtidos em um mesmo ensaio, realizado no mesmo laboratório, pelo mesmo operador, utilizando ainda o mesmo instrumento de medição por um curto período de tempo (Guia EURACHEM/CITAC, 2000). A repetibilidade pode ser expressa de duas formas, uma de acordo a precisão instrumental, no qual consite na replicata da medição de uma solução e a outra sendo a precisão do método no qual consiste nos desvios das replicatas do ensaio.

Tanto a precisão instrumental como a precisão do método são expressos por meio do coeficiente de variação (CV) ou desvio-padrão relativo (DPR), conforme Equação 16. Para o primeiro caso, o desvio padrão relativo foi determinado junto com o limite de detecção e de quantificação, descrito no item 3.7.2.1. A precisão do método foi avaliada para amostras de 24 h do ensaio branco realizado a 80°C.

$$CV = \frac{\sigma}{x} 100\%$$
 Equação 16

σ= estimativa do ruídox= média

3.7.3.2 Precisão Intermediária

É a precisão avaliada sobre amostra ou padrões nos quais as condições experimentais modificadas são definidas, por exemplo: mesmo método, mesmo laboratório, analista diferente, tempo diferente (INMETRO, 2007).

A precisão intermediária do método foi avaliada em função da variação do coeficiente angular das curvas analíticas (desvio-padrão) preparadas pelo mesmo analista, medidas no mesmo equipamento em dias diferentes.

3.7.3.3 Reprodutibilidade

Representa o grau de concordância entre os resultados efetuados sob condições variadas, seja pela mudança do método de medição, analista, instrumento de medição, local e tempo. Ensaios de cinética de precipitação, denominados de brancos, foram realizados sob a mesma metodologia, no entanto em dias diferentes. Desta forma, o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo foram calculados e reportados para indicar a reprodutibilidade da metodologia.

3.7.4 Exatidão

A exatidão de um método é definida como sendo a concordância entre o valor médio da concentração da substância no ensaio e o valor tido como de referência ou verdadeiro (SKOOG, 2009). Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência, participação em comparação interlaboratoriais, comparação de métodos, ensaios de recuperação, adição de padrão.

Neste trabalho, na ausência de materiais certificados de referência e impossibilidade de comparação interlaboratorial, optou-se por utilizar a comparação das técnicas instrumentais ICPMS e ICP-OES. As amostras medidas foram escolhidas aleatoriamente e correspondem às do ensaio de cinética de precipitação na presença de inibidor de hidrato. Os resultados foram apresentados a partir da construção gráfica 'concentração de bário por ICPMS' *versus* 'concentração de bário por ICPOES'.

4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

4.1 COMPATIBILIDADE QUÍMICA

Um dos requisitos para a aplicação de um produto químico em campo é a sua compatibilidade com a matriz salina. Neste contexto, foram avaliados tanto inibidores de incrustação como inibidores de hidrato no que diz respeito à compatibilidade destes com a matriz de estudo. Os produtos foram estudados individualmente e na presença mútua dos mesmos.

Segundo SANDENGEN (2006), tratando-se da aplicação de inibidores de hidratos, dois fenômenos podem ocorrer: *salting-in*, onde a presença de um solvente no meio aquoso permite o aumento do grau de saturação de sais no sistema (sais em solução) e o *salting-out*, caracterizado pela supersatuação do sal, ou seja, decréscimo da solubilidade do sal no novo sistema (formação de precipitado). Mediante a alta salinidade das águas de formação (vide Tabela 3.1, página 32), a expectativa de ocorrência do efeito *salting-out* é para o cloreto de sódio, sendo tal efeito mais acentuado na presença de etanol do que para metanol e etilenoglicol.

Desta forma, o etanol foi utilizado nos testes preliminares de compatibilidade com a matriz salina (25°C). Em princípio, foi aplicado o teor de etanol correspondente aos ensaios de cinética e de eficiência nas duas soluções salinas em separado: água de formação (A3) e a água de injeção (AI). A Tabela 4.1 apresenta os testes realizados e seus respectivos resultados. Destaca-se que, nestes testes, a concentração de sulfato na água de injeção foi de 2834 mg.L⁻¹.
Ensaio*	Compatibilidade	
200/ (20 ml EtOU)	+ 40 mL A3	SIM
20% (20 IIIE EIOH)	+ 40 mL AI	NÃO
	+ 25 mL A3	SIM
50% (50 ML EIOH)	+ 25 mL AI	NÃO
80% (80 ml EtOU)	+ 10 mL A3	SIM
	+ 10 mL AI	NÃO

Tabela 4.1: Ensaio de compabilidade entre inibidores de hidratos e a matriz salina (Tempo de observação: imediato à mistura, AI: 2834 mg.L⁻¹ de SO₄²⁻).

* % correspondente aos volumes de ensaio de cinética e eficiência.

O efeito *salting out* foi observado para todas as misturas entre água de injeção e etanol. Por outro lado, a mistura entre A3 e EtOH se mostrou compatível em todos os teores de etanol. Uma vez que a água de formação apresenta 16,9 % de salinidade e a água de injeção apenas 3,5%, a turvação no sistema avaliado (EtOH + AI) não seria justificada pela precipitação de NaCI, já que A3 possui maior concentração de cloreto sendo então, a mais favorável para a precipitação.

Desta forma, o efeito *salting out* provavelmente foi gerado para o sal de sulfato cálcio (CaSO₄). A Figura 4.1 exemplifica a redução da solubilidade de alguns sais, efeito *salting out*, no sistema contendo MEG e mostra a maior redução de solubilidade para o CaSO₄.



Figura 4.1: Solubilidade de alguns sais em função de MEG (25°C). (Adaptado de SANDENGEN, 2006).

Sendo assim, para os ensaios de cinética de precipitação e eficiência estática, a mistura entre os solventes (inibidores de hidrato) e a matriz salina foi realizada na água de formação. Com o acréscimo de água de injeção ao sistema iniciam-se os ensaios de precipitação de sulfato de bário, e uma turvação imediata já é observada em solução para os ensaios na presença de etanol, metanol e etilenoglicol, sendo a turvação para o último mais branda.

Os ensaios cuja água de injeção continha concentração reduzida de sulfato (100, 150 e 200 mg.L⁻¹) não apresentaram turvação no tempo imediato de mistura (para todos os solventes testados).

A compatibilidade química de 40 mg.L⁻¹ dos inibidores de incrustação (ambos compostos de derivado sulfônico e policarboxilato, e com solventes diferentes) foi avaliada nas matrizes de ensaio na presença de cossolvente. Para estes testes, a metodologia do ensaio de eficiência estática foi utilizada, ou seja, a água de formação (neste caso sem bário) foi aquecida a 80°C, a água de injeção (200 mg.L⁻¹ de sulfato) contendo o inibidor de incrustação estava a 25°C e o inibidor de hidrato mantido a 5°C para posterior mistura, a qual foi aquecida a 60°C. A incompatibilidade química (leve formação de precipitado) foi observada somente após 6 h de ensaio para os sistemas contendo 50 e 80 % de metanol e etanol.

4.2 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO

A precipitação de sulfato de bário foi avaliada e comparada segundo algumas variáveis admissíveis de coexistência em campos petrolíferos, seja por aplicação de tratamentos específicos (Unidade de remoção de sulfato - URS e dosagem de inibidor de hidrato), seja por condições termodinâmicas do meio (temperatura).

É possível empregar modelos computacionais para prever as incrustações inorgânicas durante a produção de petróleo em diversos cenários, de acordo com as características de cada campo. As simulações podem ser efetuadas por modelo termodinâmico ou cinético, sendo o último restrito a aplicações específicas. Com o auxílio desses modelos é possível identificar regiões de maior risco para a formação de precipitados, e alguns apresentam a possibilidade de modelar a mudança da

composição da água produzida, devido ao consumo de íons durante a precipitação (MACKAY *et al.*, 2003).

4.2.1 Teor de sulfato

A avaliação do potencial de precipitação dos sais pode ser realizada pelo índice de saturação da solução (IS), determinado conforme a Equação 17, em dadas condições de temperatura e pressão.

$$IS = \log_{10} \left(\frac{a_C a_A}{K_{ps_{(T,P)}}^0} \right) = \log_{10} \left(\frac{[C] \gamma_C[A] \gamma_A}{K_{ps_{(T,P)}}^0} \right)$$
 Equação 17

a_C= atividade do cátion

a_A= atividade do ânion

[C] = concentração (molar) do cátion

[A] = concentração (molar) do ânion

 γ_{C} = coeficiente de atividade do cátion

 γ_A = coeficiente de atividade do ânion

K⁰_{ps}= constante do produto de solubilidade (função da temperatura e pressão)

Observa-se a direta dependência do índice de saturação com a concentração das espécies químicas no meio. Um IS maior que zero indica que o produto das atividades de cátion e ânion no meio reacional é superior ao produto de solubilidade do sal (Kps) e, consequentemente, trata-se de uma solução supersaturada, na qual a precipitação é esperada. Assim, quanto menor a atividade dos íons precipitantes, mais baixo o nível de saturação do sal no sistema e menor o risco de precipitação, ou, até mesmo, inexistente (sistema subsaturado: IS < zero). No caso de supersaturação do meio, a estimativa da massa de precipitado a se formar dependerá do volume de água envolvida e das concentrações das espécies precipitantes.

Neste sentido, em campos onde é previsto um elevado potencial de precipitação de sais de sulfato, o uso de unidades removedoras de sulfato (URS) é

indicado. Após o tratamento, a concentração de sulfato na água de injeção (AI), na qual se apresentam aproximadamente 2830 mg.L⁻¹, pode-se reduzir a 200 mg.L^{-1,} ou menos, dependendo da logística da planta URS. Tal procedimento diminui significativamente o IS no sistema e os riscos associados às formações de sais de sulfato. Na literatura, estudos avaliando a cinética de precipitação, considerando a variação da concentração de sulfato no sistema, foram tanto por modelagem computacional (MOTA *et al.*, 2004) como pela combinação entre teoria e ensaios laboratoriais (COLLINS *et al.*, 2004).

Com o intuito de avaliar a precipitação de sais de sulfato simulando também condições de URS, cumpriram-se ensaios de cinética de precipitação, a 25°C, a partir da mistura entre a água de formação (A3) e a água de injeção com a concentração original na água do mar (2830 mg.L⁻¹) e com diferentes teores de sulfato (100, 150, 200 mg.L⁻¹). A precipitação foi acompanhada durante o intervalo de 1, 2, 6 e 24 h de reação, através da determinação residual dos cátions em solução. A Figura 4.2 apresenta o percentual de BaSO₄ formado na cinética.



Figura 4.2: Cinética de BaSO₄ em função do teor de sulfato no meio reacional (25° C, razão de mistura AF:AI = 1:1).

Pela Figura 4.2, observa-se que a precipitação de sulfato de bário foi acentuada para a cinética realizada na presença de 2830 mg.L⁻¹ de sulfato. A redução da concentração de sulfato na água do mar (de 2830 para 100 mg.L⁻¹) possibilitou a diminuição de aproximadamente 60 % na formação de sulfato de bário,

para 1 h de ensaio. Comparando os sistemas na presença de 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ de sulfato, pode-se dizer que nas seis primeiras horas menores percentuais de precipitação foram encontrados na presença de 100 e 150 mg.L⁻¹ de sulfato e que, logo para duas horas de reação, a precipitação de BaSO₄ na presença de 200 mg.L⁻¹ apresentou-se um pouco mais evidenciada com aproximadamente 14 % de precipitação. Em 24 h, a precipitação de sulfato de bário na presença desses três teores (100, 150 e 200 mg.L⁻¹ de sulfato) não apresenta diferença significativa.

Conforme o esperado, o fator tempo possibilita um aumento da formação de precipitado. Em 24 h de reação, a percentagem de precipitado de sulfato de bário atinge 98% para a reação na presença de 2834 mg.L⁻¹ de sulfato, enquanto que, na presença de 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ de sulfato, a precipitação foi de 16, 22 e 27 %, respectivamente.

As concentrações determinadas de estrôncio residual (Anexo 1) confirmam sua precipitação mais branda em comparação ao BaSO₄, com máximo percentual de 12 % de SrSO₄ na presença de 2830 mg.L⁻¹ de sulfato (24 h). A maior solubilidade de SrSO₄ comparada à de BaSO₄ a torna menos preocupante e, apesar de em todos os ensaios o cátion estrôncio também ter sido monitorado, a apresentação dos resultados no decorrer do capítulo contemplará somente a precipitação de sulfato de bário. Uma breve análise e discussão dos resultados obtidos para SrSO₄ acompanha o anexo.

Os ensaios demonstraram que o uso de uma unidade de remoção de sulfato reduzirá significativamente os potenciais de precipitação dos sais de sulfato, mas isso poderá não eliminar a formação destes, como exemplificado no caso aqui estudado. A combinação entre URS e a dosagem de inibidores de incrustação poderá mostrar-se necessária em cenários mais severos de precipitação.

4.2.2 Influência da temperatura

As mudanças nas condições termodinâmicas no sistema de produção de petróleo influenciam o potencial de precipitação de sais inorgânicos. Sabe-se que a

variação da supersaturação de sulfato de bário no meio é menos significativa com a mudança de pressão do que com a alteração da temperatura.

Desta forma, a fim de verificar a influência da temperatura em sistemas com diferentes potenciais de incrustação, ensaios de cinética de precipitação a 5, 25 e a 80 °C foram conduzidos para a mistura entre as águas de formação (210 mg.L⁻¹ de bário) e de injeção, com 2834 mg.L⁻¹ (composição da água do mar) e 200 mg.L⁻¹ de sulfato (simulando URS), situações que resultam em alto e baixo potencial de precipitação, respectivamente. A comparação da cinética nos sistemas estudados é realizada na Figura 4.3.



Figura 4.3: Cinética de precipitação para BaSO₄ realizada para sistemas com alto e baixo índice de saturação (razão de mistura AF:AI = 1:1, no ensaio: $[Ba^{2+}]= 105$ mg.L⁻¹, $[SO_4^{2-}] = 1417$ ou 100 mg.L⁻¹).

Como já visto, o sistema com maior concentração de sulfato apresenta maiores percentuais de precipitação, em comparação com o sistema com menor potencial de precipitação. Além disso, para este sistema (alto IS) destacam-se maiores percentuais de precipitação em menores temperaturas. Em 1 h de ensaio, os percentuais de precipitação foram de aproximadamente 88, 61 e 58 % para os ensaios realizados a 5, 25 e 80°C, respectivamente. Comparando a precipitação em 5 e 80°C, neste mesmo intervalo de tempo, percebe-se que a precipitação de BaSO₄

em 80°C foi reduzida pelo fator de 1,53. Com relação à cinética em 25°C nota-se que a quantidade de precipitado formado é próximo ao gerado em 80°C e, por isso, o fator de precipitação entre 25 e 80°C foi próximo de 1, enquanto que o fator entre 5 e 25°C foi de 1,45, mostrando a precipitação de BaSO₄ foi superior em 5°C. A Tabela 4.2 apresenta a razão de precipitação entre uma temperatura e outra para os tempos de 1, 2, 6 e 24 h. No intervalo de 6 h, a precipitação de BaSO₄ atinge aproximadamente 94 % para os três casos, e quase 100 % em 24 h. Neste caso, o fator de precipitação entre temperaturas apresenta-se muito próximo de 1, indicando que não há diferença significativa de precipitação em ambas temperaturas.

Para o sistema com baixa concentração de sulfato (baixo IS) distingue-se uma cinética mais branda com o máximo de precipitação equivalente a 44,5 % (80°C, 24 h). O aumento da temperatura no sistema proporcionou maiores índices de precipitação de sulfato de bário logo para 1 h de ensaio (5°C: 4,35 %; 25°C: 4,99 e 80°C: 8,87 %). Assim, comparando a precipitação em 5 e 80°C, o fator que indica o acréscimo de precipitação neste intervalo de tempo é de 0,49. Em 24 h, a influência da temperatura foi evidenciada. Para a cinética realizada em 80°C, o aumento do percentual de precipitação foi de aproximadamente 27 % quando comparado ao resultado médio obtido em 5°C, e o fator é de 0,42.

Tabela	4.2:	Razão	de	precipitação	de	$BaSO_4$	entre	as	diferentes	temperaturas
estudad	las.									

Tempo (h)	Alto poter	ncial de prec	ipitação	Baixo potencial de precipitação			
	$\frac{\%BaSO_4^{5^\circ C}}{\%BaSO_4^{25^\circ C}}$	$\frac{\%BaSO_{4}^{25^{\circ}C}}{\%BaSO_{4}^{80^{\circ}C}}$	$\frac{\%BaSO_{4}^{5^{\circ}C}}{\%BaSO_{4}^{80^{\circ}C}}$	$\frac{\%BaSO_4^{5^\circ C}}{\%BaSO_4^{25^\circ C}}$	$\frac{\% BaSO_4^{25^\circ C}}{\% BaSO_4^{80^\circ C}}$	$\frac{\%BaSO_4^{5^\circ C}}{\%BaSO_4^{80^\circ C}}$	
1	1,45	1,06	1,53	0,87	0,56	0,49	
2	1,04	1,20	1,25	0,99	0,92	0,91	
6	1,01	1,01	1,02	0,96	0,85	0,82	
24	1,01	1,01	1,02	0,67	0,62	0,42	

Segundo SIMPSON *et al.* (2005), para sistemas nos quais o índice de saturação é baixo (IS < 5), o período de indução na formação de incrustações é de grande importância e, por isso, o fator cinético na precipitação geralmente passa a

ser governante, em comparação ao fator termodinâmico. Outros estudos na literatura corroboram os resultados aqui obtidos, a saber:

- YUAN *apud* AMJAD *et al.*, p. 151 (2000), avaliou a precipitação de sulfato de bário para um sistema ($[Ba^{2+}] = 57,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $[SO_4^{2-}] = 1750 \text{ mg.L}^{-1}$; salinidade = 4,4 %) em 23 e 95 °C, verificando que na temperatura mais elevada ocorreu maior percentual de BaSO₄, conforme apresentado na Figura 4.4.



Figura 4.4: Cinética de sulfato de bário para 23 e 95 °C (adaptado de YUAN *apud* AMJAD *et al.*, p. 151 (2000)).

Em comparação ao sistema aplicado no presente estudo ($[Ba^{2+}] = 105 \text{ mg.L}^{-1}$; $[SO_4^{2-}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; salinidade = 9,6 %), as condições experimentais de YUAN propiciam um sistema com maior potencial de precipitação para BaSO₄. Em função disso, pode ser observada uma acentuada precipitação já em 30 minutos de reação, além da pequena diferença entre os percentuais obtidos para as duas temperaturas (< 8,0%). No entanto, uma vez que a concentração de bário é baixa, correspondente a 57,5 mg.L⁻¹, o índice de saturação da solução resultante é baixo o suficiente para que o fator cinético fosse preponderante e desta forma, maiores percentuais de precipitado de BaSO₄ foram encontrados em maior temperatura.

- Bezerra *et al.* (2003) apresentam resultados experimentais de massa de precipitado para três campos da Bacia de Campos, cujos cenários de potencial de precipitação são distintos. Os testes foram conduzidos em duas temperaturas (~ 15

e 65°C), simulando condições de *riser* e de reservatório, respectivamente, e as massas de BaSO₄ e SrSO₄ determinadas após 1 hora de cinética. Os resultados advindos, bem como os principais constituintes no ensaio de cada campo, são apresentados na Figura 4.5.



Figura 4.5: Percentual de formação de BaSO₄ e SrSO₄, nas temperaturas de *riser* e de reservatório, para mistura em água de formação e água do mar, em três campos distintos (adaptado de BEZERRA *et al.*, 2003).

Verifica-se que, com exceção de SrSO₄ no campo A (onde não ocorre precipitação), o percentual de precipitado formado na condição de alta temperatura é sempre superior à de baixa temperatura para ambos os sais. Avaliando os campos separadamente, o maior percentual de precipitação no campo A é justificado pela menor salinidade da matriz, enquanto que, no campo B, as baixas precipitações e o percentual de SrSO₄ superior ao de BaSO₄ são esperados em função do alto teor de sal e da elevada concentração de estrôncio, respectivamente. Já para o campo C, a combinação entre concentrações intermediárias de cloreto de sódio e de estrôncio com teor de bário mais alto, resulta em um sistema com potencial de incrustação intermediário, em que ocorrem as duas precipitações.

- DYER e GRAHAM (2002), através de testes laboratorais, avaliaram a cinética de precipitação de sulfato de bário sob efeito da temperatura para dois sistemas, um

com alto potencial de precipitação ($[Ba^{2+}]= 227 \text{ mg.L}^{-1} \text{ e} [SO_4^{2-}]= 2960 \text{ mg.L}^{-1}$) e o outro com baixo potencial de precipitação ($[Ba^{2+}]= 680 \text{ mg.L}^{-1} \text{ e} [SO_4^{2-}]= 240 \text{ mg.L}^{-1}$).

Nesse contexto, observaram que os resultados para o sistema que apresentava alto índice de saturação foram consistentes com os modelos termodinâmicos, indicando uma redução da supersaturação com o aumento da temperatura. Para o sistema com baixo potencial de precipitação, no tempo experimental avaliado, a cinética apresentou maior taxa na velocidade de reação para alta temperatura, resultando em maiores percentuais de precipitações de BaSO₄ (50°C: 24 % (2 h) e 40 % (22 h) e 90°C: 32 % (2 h) e 44 % (22 h)), contrariando a modelagem termodinâmica. A Figura 4.6 apresenta os resultados dos ensaios experimentais do estudo.





Desta forma, destaca-se que a temperatura exerce efeito diferenciado nos sistemas com potenciais de precipitação distintos. Os trabalhos citados anteriormente indicam que a modelagem termodinâmica, por basear-se no estado de equilíbrio do sistema no tempo infinito, não consegue prever tal efeito. Consequentemente, a abordagem cinética é mais precisa com relação à previsão de

incrustações, uma vez que esta, a partir de dados experimentais, trata a dependência da taxa de reação (formação de precipitado em função do tempo) valendo-se das atividades das espécies no meio, da temperatura e da pressão. A Figura 4.7 resume esquematicamente as observações com relação ao efeito da temperatura na precipitação de sulfato de bário em diferentes sistemas.



Figura 4.7: Resumo esquemático da influência da temperatura no percentual de BaSO₄.

No contexto das etapas de formação de um precipitado (nucleação e crescimento de cristal), HE e colaboradores (1995), estudaram a cinética de precipitação de BaSO₄ durante a nucleação, verificando uma relação inversa entre tempo de indução e temperatura (relação linear entre log t_{ind}⁻¹ *versus* 1000.T⁻¹). O sistema apresentava baixo índice de saturação (IS = 2,0) e força iônica de 1,0 M (NaCl). A 25°C, o tempo de indução foi de 133 segundos, enquanto que em 80°C, este tempo foi reduzido para 6,68 segundos. Sabendo que um menor tempo de indução na precipitação permite alcançar mais rapidamente a fase de crescimento de cristais, espera-se que maiores temperaturas irão favorecer a cinética, corroborando os resultados aqui obtidos.

Com a perspectiva de um cenário mais precipitante na presença de solventes orgânicos (inibidores de hidrato), ensaios posteriores foram conduzidos com a concentração reduzida (200 mg.L⁻¹) de SO₄²⁻ na água de injeção.

4.2.3 Efeito de diluição

A injeção de produtos químicos é comum em algumas situações de produção de petróleo que requerem tratamento específico. Para a inibição de hidrato de gás, por exemplo, faz-se necessária a dosagem de inibidores (alcoóis ou glicóis), que pode ser em volumes significativos. Nesses casos, a composição da água produzida será alterada e, consequentemente, o potencial de precipitação dos sais também. Com o propósito de simular a alteração da matriz, em função da diluição do meio pela presença do inibidor de hidrato, aos ensaios foram adicionados volumes distintos de água ultrapura, equivalentes aos percentuais 20, 50 e 80 % (v/v) de IH, propostos no presente estudo. Assim, a matriz original apresentou-se diluída em 1,25; 2,0 e 5,0 vezes, respectivamente.

Os testes efetivados na razão de mistura entre a água de formação e a água de injeção, no que resulta maior índice de saturação de sulfato de bário (1:1), nas temperaturas de 5, 25 e 80°C e no intervalo de tempo entre 1 e 24 h. A Tabela 4.3 apresenta a composição química e a força iônica das matrizes de ensaio sem diluição (0%) e com diluição (acréscimo de água ultrapura).

% de água na matriz A3:Al	0%	20%	50%	80%
(fator de diluição)	(1,00)	(1,25)	(2,00)	(5,00)
Na⁺	32250	25800	16125	6450,0
K ⁺	343	274	171	68,6
Mg ²⁺	1050	840,0	525,0	210,0
Ca ²⁺	3102	2481	1551	620,4
Ba ²⁺	105	84,0	52,5	21,0
Sr ²⁺	254	203	127	50,8
Cl	58700	46960	29350	11740
SO ₄ ²⁻	100	80,0	50,0	20,0
Salinidade (%)	9,67	7,74	4,83	1,93
Força lônica (mol.L ⁻¹)	1,79	1,43	0,894	0,357

Tabela 4.3: Concentração dos íons (mg.L⁻¹) e força iônica (mol.L⁻¹) resultante das soluções com e sem diluição.

Os resultados obtidos, de modo geral, mostram que as matrizes diluídas contêm em menores precipitações de BaSO₄, quando comparadas ao ensaio sem diluição, e tal diferença se destaca ao longo do tempo. A Figura 4.7 resume os percentuais de precipitado de sulfato de bário, em função da temperatura, após 6 h de cinética, para as quatro matrizes estudadas (0%, 20%, 50% e 80% de diluição).



Figura 4.8: Percentual de BaSO₄ em função da temperatura para as matrizes sem e com diluição de 1,25; 2,0 e 5,0 vezes (AI: 200 mg.L⁻¹ SO₄²⁻, 6 h de ensaio).

Pode ser observado um decréscimo do coeficiente angular, com o aumento da diluição do meio. Por exemplo, enquanto na matriz sem diluição (0%), a inclinação resultou em 0,0442, o sistema diluído 5 vezes (80%) apresentou um coeficiente angular de apenas 0,0032. Isto indica que, quanto maior a concentração dos íons precipitantes no meio reacional, maior é o gradiente de precipitação entre uma temperatura e outra. O trabalho apresentado por BINMERDHAH *et al. (*2010) ratifica este raciocínio. Os autores estudaram dois sistemas de precipitação distintos ([Ba²⁺] = 250 e 2200 mg.L⁻¹), em diferentes temperaturas, conforme mostrado na Figura 4.9. Na matriz com maior concentração de bário, constata-se maior variação na solubilidade de BaSO₄ quando comparado ao sistema de baixa concentração.



Figura 4.9: Solubilidade de sulfato de bário em função da temperatura para sistemas contendo diferentes concentrações de bário (Adaptado de BINMERDHAH *et al.*, 2010).

Como mostrado na Tabela 4.3, além da diminuição da concentração dos íons em solução, a força iônica do meio também será reduzida nos sistemas diluídos. A mistura 1:1 entre as águas A3 e AI gera uma solução com concentração inicial de bário e de sulfato de 105 e 100 mg.L⁻¹, respectivamente, e com 1,79 mol.L⁻¹ de força iônica. Com a adição de 80% de água ultrapura (diluição de 5 vezes), a força iônica resultante é reduzida para 0,357 mol.L⁻¹ e a concentração de bário e de sulfato passa a ser de 21,0 e 20,0 mg.L⁻¹, respectivamente.

Se por um lado, o decréscimo do teor dos íons precipitantes se opõe à formação de precipitado, a redução da salinidade do meio favorecerá a mesma em conseqüência do aumento da atração global que ocorre entre o íon bário e o sulfato. Ou seja, as conceentrações efetivas (ou atividades) dos íons bário e sulfato tornam-se maior quanto menor a força iônica do meio. Isto pode ser verificado a partir do cálculo da solubilidade de BaSO₄ nas matrizes em estudo, como mostra a Figura 4.10.



Figura 4.10: Solubilidade de BaSO₄ (25°C) para os sistemas estudados com distintas forças iônicas (baseada em dados da literatura - Anexo 2).

A solubilidade considera, além da constante do produto de solubilidade, os coeficientes de atividade dos íons bário e sulfato, conforme demonstrado na Equação 18. A constante do produto de solubilidade é dependente das condições termodinâmicas.

$$S = \sqrt{\frac{Kps_{(T,P)}^{0}}{\gamma_{Ba^{2+}}\gamma_{SO_{4}^{2-}}}}$$
Equação 18

Com relação ao cálculo do coeficiente de atividade, diversas teorias (Debye-Huckel, 1923; Guntelberg, 1926; Davies, 1962, Pitzer, 1973, entre outras) já foram apresentadas na literatura (BUTLER, 1964; ROCHA *et al.*, 2001), porém com limitações de aplicação no que diz respeito à força iônica do meio. Para matrizes de alta salinidade, faz-se necessária a aplicação das equações de Pitzer, que considera a interação entre os diversos íons em solução. Outra forma de se obter o coeficiente de atividade em uma dada força iônica é a partir da interpolação de valores tabelados. A precisão dos resultados, entretanto, vai depender de quão mais estreito é o intervalo entre os dados. Em anexo, encontram-se a dependência de K_{ps} com temperatura e pressão (Anexo 2), um resumo das principais teorias para o cálculo do coeficiente de atividade e uma tabela com os coeficientes de atividade utilizados no cálculo, por interpolação, de γ_{Ba2+} e γ_{SO42-} para as forças iônicas de estudo (Anexo 3).

Para uma comparação entre as cinéticas de sulfato de bário nas diferentes matrizes (0%, 20%, 50% e 80% diluídas), a concentração de bário residual, em função do tempo, é mostrada na Figura 4.11. Como cada sistema apresentava uma concentração inicial distinta de bário, as alíquotas retiradas dos ensaios foram diluídas por fatores diferentes a fim de normalizar a concentração de bário.



Figura 4.11: Bário residual normalizado para cinética de precipitação em diferentes matrizes (25°C, n = 3).

Pelos resultados, confirma-se que, em 1 hora de cinética, a precipitação de BaSO₄ é pouco significativa, tanto para o sistema não diluído como para os diluídos. A partir de 2 horas de reação, verifica-se que o sistema não diluído apresenta uma maior tendência de precipitação, evidenciada em 24 horas. Nos três sistemas diluídos, a diferença da concentração de bário residual é pouco relevante. Efeitos semelhantes foram obtidos nos ensaios para as temperaturas 5 e 80°C (Anexo 4).

Soluções com baixa atividade dos íons precipitantes e que, consequentemente, apresentam menores índices de saturação implicam maior

tempo de indução para a formação do precipitado, conforme ilustrado na Figura 4.12. Apesar de uma tendência à precipitação mais uniforme, a pouca quantidade de núcleos no meio reacional demandará maior tempo para a nucleação e para o crescimento dos cristais.



Figura 4.12: Relação entre supersaturação e tempo das etapas para a formação de um precipitado. (Adaptado de ROCHA, 2007).

A relação entre tempo de indução e supersaturação do meio para BaSO₄ foi apresentada por HE *et al.* (1995), em soluções de baixa (0,003 M NaCl) e alta (1 M NaCl) salinidade (Figura 4.13). Pode ser verificado que a força iônica do meio vai influenciar no comportamento das curvas de resposta. É possível identificar duas linhas de tendências distintas no conjunto de resultados de uma solução de mesma salinidade. De acordo como a sugestão dos autores, trata-se de dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea. A primeira corresponde a maiores índices de saturação e menor tempo de indução, enquanto que a heterogênea equivale a condições de baixo índice de saturação e, consequentemente, maior tempo de indução.



Figura 4.13: Tempo de indução em função da supersaturação do meio reacional para matrizes com 0,003 mol.L⁻¹ e 1,000 mol.L⁻¹ NaCl (adaptado de He *et al.*, 1995).

A Tabela 4.4 apresenta o índice de saturação das matrizes aqui estudadas. Tal cálculo foi realizado a partir das atividades de bário e sulfato determinadas através dos coeficientes de atividade das espécies (Anexo 3). Avaliando-se o índice de saturação de cada sistema, comprova-se que todos apresentam supersaturação inferior aos de HE e colaboradores, e, consequentemente, sugerem-se maiores tempos de indução para a precipitação de BaSO₄.

Desde que a força iônica seja equivalente, o cálculo do tempo de indução pode ser realizado a partir das equações da Figura 4.13. No entanto, como as forças iônicas das soluções deste trabalho não se equivalem ao trabalho de HE, estimou-se o tempo de indução somente para a solução de I=0,857 (50% diluído), considerando a equação sistema 1 M NaCI (heterogênea), que indicou um tempo de indução em torno de 9,8 h.

Sistema diluído	Força iônica, I (M)	Índice de saturação, IS*	1 / IS ²
0 %	1,79	0,58	2,9
20 %	1,43	0,61	2,7
50 %	0,894	0,55	3,3
80 %	0,357	0,61	2,7
$IS = \log_{10} \left(\frac{a_C \ a_A}{K_{ps}^0} \right)$			

Tabela 4.4: Índice de saturação (25°C) para os sistemas estudados.

Ainda que os cálculos da solubilidade de BaSO₄ (Figura 4.10) e do índice de saturação (Tabela 4.4) apontam uma previsão de precipitação variada para as matrizes de estudo, na prática as concentrações reduzidas dos íons precipitantes (associada à expectativa de longo tempo de indução) resultaram em baixas precipitações com pequena diferença entre os sistemas.

4.2.4 Velocidade de reação

A velocidade de reação química descreve a velocidade com que os reagentes iniciais são consumidos para serem gerados os produtos. Vários fatores podem influenciar na velocidade de uma reação como, por exemplo, a concentração dos reagentes, a temperatura e a presença de outras espécies químicas no meio. Este último favorece a formação de pequenos núcleos (denominados sementes), que induzem a formação de precipitados. Neste caso, a reação de precipitação é dita heterogênea. Ao contrário, quando a precipitação ocorre sem a indução, é caracterizada como homogênea (ROCHA *et al.*, 2001).

A influência quantitativa da concentração dos íons de interesse na velocidade é determinada experimentalmente pela medida da velocidade de desaparecimento de um reagente ou de formação de um produto. Com relação à temperatura, de um modo geral, o aumento da mesma acelera a velocidade de uma reação e sua influência é expressa na constante de velocidade específica (k) (SIENKO *et al.*, 1972).

A formação de sulfato de bário nos reservatórios e equipamentos é uma preocupação comum na indústria petrolífera, por isso, o conhecimento sobre o mecanismo e a cinética de precipitação deste sal é de grande interesse. Na literatura existem diversos trabalhos que tratam desta cinética, não havendo ainda, um consenso de qual seria a melhor equação para descrever a taxa de crescimento do cristal (BOIM, 2003). Neste sentido, alguns estudos a fim de avaliar a precipitação de sulfato de bário foram publicados; alguns até levaram em consideração o efeito do meio poroso do reservatório e a velocidade do fluxo de produção (NIELSEN, 1981;

WAT *et al.*, 1992; CHRISTY e PUTNIS, 1993; AOUN *et al.*, 1996 *apud* BOIM 2003, página 30).

AOUN *et al.* (1996), determinaram os parâmetros cinéticos em função da proporção da concentração inicial do íon bário e sulfato. Observaram uma reação de segunda ordem apenas para as condições estequiométricas. Sob condições não estequiométricas os dados experimentais mostraram que o parâmetro de taxa de crescimento de nucleação (k_G) é influenciado pela proporção das concentrações iniciais de bário e sulfato (R_{inicial}= [Ba]_{inicial}/[SO₄] _{inicial}), enquanto que a ordem da cinética g⁺ e g⁻ permanece praticamente a mesma g⁺=1,15 ± 0,05 e g⁻= 0,95 ± 0,05. A expressão da taxa de crescimento linear (equação 19) proposta é válida para ambas as condições (estequiométrica (R_{inicial}=1) e não estequiométrica), sendo o cálculo de K_G para as reações não estequiométrica realizado pelas equações 20 ou 21:

$$R_{inicial} = (ou \neq) 1$$
 G= k_G (C_{Ba} - C_{Ba}*)^{g+} (C_{SO4} - C_{SO4}*)^{g-} Equação 19

$$R_{inicial} \le 1$$
 $k_G = 2,73.10^{-5}.10^{-1.99R_{inicial}}$ Equação 21

$$\begin{split} & G = taxa \ de \ crescimento \ linear \ do \ cristal \ (m.s^{-1}), \\ & k_G = taxa \ de \ crescimento \ de \ nucleação \ (m.s^{-1}. \ (mol.m^{-3})^{-g+g^{-}}), \\ & g^+e \ g^- = \ ordem \ parcial \ de \ reação, \\ & C = \ concentração \ do \ componente \ (mol. m^{-3}), \\ & C^* = \ concentração \ do \ componente \ no \ equilíbrio \ (mol. m^{-3}), \\ & R_{inicial} = \ proporção \ das \ concentrações \ iniciais. \end{split}$$

Todos os resultados mostraram que o excesso de reagente (íon $Ba^{2+} e SO_4^{2-}$) acelera a taxa de precipitação. Adicionalmente, experimentos na presença de excesso de cloreto de potássio não alteraram os resultados indicando que a precipitação de $BaSO_4$ depende somente da concentração dos íons $Ba^{2+} e SO_4^{2-}$.

No presente trabalho, apenas a concentração de bário foi monitorada. Desta forma, a ordem da reação foi avaliada somente com relação ao consumo de bário. Deve-se destacar ainda, que os resultados obtidos são reportados para uma cinética de precipitação estática.

A reação realizada na presença de alta concentração de sulfato (Ba²⁺:105 mg.L⁻¹, SO₄²⁻: 1417 mg.L⁻¹) foi linearizada através do gráfico 1/[Ba²⁺] contra o tempo, conforme a Figura 4.14. Sendo assim, trata-se de uma cinética de 2ª ordem com relação à espécie bário. Com relação aos sistemas estudados com a concentração reduzida de sulfato, não foi possível a determinação da ordem da reação pelo método de integração, uma vez que a reação não apresentou linearidade em nenhuma ordem testada (1ª, 2ª e 3ª ordem).



Figura 4.14: Determinação da constante aparente de velocidade específica (K) para a reação de sulfato de bário em diferentes temperaturas.

A constante aparente de velocidade específica (K) foi calculada a partir do coeficiente angular e determinada para cada temperatura (5°C: 4585 mol⁻¹.L.h⁻¹, 25°C: 2278 mol⁻¹.L.h⁻¹ e 80°C: 2217 mol⁻¹.L.h⁻¹). De acordo com a Equação 1 (página 14), k é a constante de velocidade específica da reação, como somente a concentração de bário foi monitorada, diz-se constante aparente de velocidade específica. Como já discutido no item 4.2.2 (Influência da temperatura), para o sistema com elevada concentração de sulfato, a velocidade da reação é maior em menores temperaturas. Desta forma, o maior valor de K obtido para a temperatura de 5°C confirma uma precipitação mais acelerada nesta condição.

Os resultados de cinética de precipitação realizados para um determinado campo, levando em consideração as condições características do sistema, são

importantes para estudos de prevenção e remediação de incrustações. Como observado no presente estudo, a redução do nível de sulfato na água do mar nem sempre reduz o risco de precipitação e por isso outro método de prevenção é necessário (como uso de inibidores de incrustação).

Visando avaliar a concentração mínima de sulfato no meio reacional para que não houvesse a necessidade de tratamento com inibidores de incrustação, BOAK et *al.* (2005), BOAK e SORBIE (2006) investigaram a taxa de consumo de bário para variados níveis de $Ba^{2+} e SO_4^{2-}$. O valor de K foi determinado graficamente (d[Ba^{2+}]/dt versus [Ba^{2+}]_{inicial}.[SO_4^{2-}]_{inicial}) e uma classificação de acordo com a taxa de consumo de bário (e o valor de K) foi realizada. Desta forma neste trabalho, uma estimativa da constante aparente de velocidade específica também foi calculada segundo uma lei simples de velocidade de reação. Os resultados (taxa de consumo de bário - d[Ba^{2+}]/dt) de 24 h dos ensaios com diferentes concentrações iniciais de íon bário e sulfato (baixo sulfato, citados no item 4.2.3) foram utilizados. A Figura 4.15 apresenta os resultados de K (coeficiente angular das retas) para a cinética realizada em 5, 25 e 80°C, respectivamente.



Figura 4.15: Determinação de K para a cinética de BaSO₄ à 5, 25 e 80°C (24 h).
No gráfico é apresentado o coeficiente de determinação (r² = [0,762- 0,971])
indicando que a variação das taxas de deposição de bário são explicadas em torno

de 76 % a 97 % pela relação com o produto das concentrações iniciais de bário e sulfato, corroborando com o resultado de BOAK et *al.* (2005) (K = 74,258 mol⁻¹.L.h⁻¹; r^2 = 0,7197). Observe-se que o tempo foi fixado (24 h), uma vez que a velocidade da reação não é constante no decorrer do tempo, ou seja, existe uma dependência com a concentração de bário, e esta diminui gradativamente à medida que a reação se desenvolve.

Nestas condições, cuja reação de precipitação ocorre na presença de baixo teor de sulfato, valores de K obtidos para 5, 25 e 80°C foram respectivamente, 147,6; 262,1 e 385,0 mol⁻¹.L.h⁻¹. Isto indica que a velocidade da reação de BaSO₄ é acelerada por um fator de 1,78 quando realizada em 25°C ao invés de 5°C e por um fator de 2,61 quando em 80°C ao invés de 5°C.

Desta forma, analisando as operações de dessulfatação, são toleráveis menores níveis de sulfato no meio reacional para os sistemas de 80°C.

Outro fator que afeta a velocidade de uma reação é o tipo solvente no meio reacional, uma vez que modificam a energia de ativação pela diferente solvatação dos reagentes (Silva, 2001). Sendo assim, em campos petrolíferos que utilizam solventes orgânicos (etilenoglicol, metanol e etanol) com intuito de inibirem a formação de hidratos de gás, de uma forma geral, a cinética de sais inorgânicos é alterada.

4.2.5 Presença de inibidor de hidrato de gás

A formação indesejável de hidratos de gás é evitada pelo uso de inibidores de hidratos (IH). Os inibidores classificados como termodinâmicos (álcoois e glicóis) são os mais comuns e têm como objetivo principal reduzir a atividade da água e a quantidade de água livre, deslocando a curva de equilíbrio de fases dos hidratos (BAPTISTA *et al.*, 2006).

KAN *et al.* (2003), estudaram a influência dos inibidores metanol e etilenoglicol na solubilidade de sais de sulfato e carbonato (BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ e CaCO₃). Outro álcool apresentado como alternativa para inibidor de hidrato é o etanol (Revista Petrobras, 2009). Uma justificativa para tal fato pode ser devido ao

grau de periculosidade do metanol e implicações ambientais. Desta forma, além dos inibidores etilenoglicol (MEG) e metanol (MeOH), incluiu-se o etanol (EtOH) na pesquisa sobre o efeito do inibidor de hidrato na precipitação de sulfato de bário.

A precipitação foi avaliada para os sistemas contendo 200 mg.L⁻¹ de sulfato na água do mar. A injeção de 20, 50 e 80 % (v/v) de inibidor de hidrato foi simulada e as temperaturas de teste foram de 5, 25 e 80°C. A concentração de bário residual foi acompanhada nos tempos de 1, 2, 6 e 24 h. O Anexo 5 apresenta os resultados de bário em solução (mg.L⁻¹) e o percentual de precipitado de sulfato de bário dos ensaios realizados. Como referências de precipitação foram consideradas os ensaios realizados no item 4.2.3 (efeito de diluição, página 59).

A Figura 4.16 exemplifica os resultados da concentração de bário em solução após cinética de precipitação de BaSO₄, nos diferentes meios reacionais, nas seguintes condições de ensaio: 20% (v/v) cossolvente, 80°C e 6 h.



Figura 4.16: Bário residual nos sistemas sem IH - A3:AI ($[Ba^{2+}]_{inicial} = 105 \text{ mg.L}^{-1}$) e com IH ($[Ba^{2+}]_{inicial} = 84 \text{ mg.L}^{-1}$). Condições experimentais: 20% IH, 80°C, 6 h, n = 3.

O ensaio A3:AI (branco) apresenta maior concentração inicial de bário (105 mg.L⁻¹) pelo fato de não ter sido diluído com cossolvente. A adição de 20% de inibidor de hidrato nos demais testes implicou na redução da concentração de bário inicial para 84 mg.L⁻¹. Assim sendo, após 6 h de cinética de precipitação os percentuais de BaSO₄ obtidos foram: 16,4% (A3:AI); 36,3% (MEG), 66,2% (MeOH) e

81,9% (EtOH). Pode ser observado que a presença de inibidor de hidrato no meio reacional potencializa a precipitação de BaSO₄ e que esta é favorecida na ordem: EtOH > MeOH > MEG.

O potencial de precipitação será função da disponibilidade dos íons precipitantes no meio, refletido na atividade dos mesmos. Como discutido anteriormente, a atividade é o produto entre concentração e coeficiente de atividade, e este depende das condições termodinâmicas e propriedades do solvente. Neste contexto, a presença de cossolvente miscível em água poderá alterar substancialmente o comportamento dos íons em solução.

A ação do cossolvente no meio pode se dar através de vários tipos de interações, seja considerando propriedades físicas (permissividade relativa, momento dipolo, condutividade) ou químicas (acidez e basicidade), e são fundamentadas na Teoria de Feakins, conforme relatado por FALCIOLA *et al.* (2005):

 interações ácido-base entre solvente/cátion ou solvente/ânion, traduzida pelo caráter ácido/base do solvente, como por exemplo, doar ou receber elétrons (base ou ácido de Lewis), número de doador – DN e número de receptor – AN (escala de basicidade e acidez de Gutmann);

- interação íon-dipolo, interpretada pelo momento dipolar (µ);

- interação íon-dielétrica, representada pela constante dielétrica (ε); e

- interação dipolo induzido-dipolo induzido, explicada pela polarizabilidade (α).

Dentro do primeiro item, pode ser considerado também o conceito ácido/base duro e mole (HSAB – Hard and Soft, Acids and Bases) onde um ácido duro interage fortemente com uma base dura e um ácido mole, com uma base mole. A água é considerada ácido e base duros, pois pode ser fornecer ligação de hidrogênio (solvata fortemente bases duras - OH⁻, Cl⁻) e tem par de elétrons para ser doado (solvata cátions duros - Na⁺, K⁺), respectivamente. Os quatro solventes envolvidos neste estudo (água, etilenoglicol, metanol e etanol) se classificam como solventes anfipróticos (ou próticos) neutros (KOLTHOFF, 1974). Apesar de se enquadrarem em uma mesma classificação, suas propriedades físico-químicas se distinguem, conforme mostrado na tabela 4.5.

Propriedade	H_2O^*	MeOH**	EtOH**	MEG*
Número doador – DN (equiv. base de Lewis)	33	33,8	30,4	-
Número receptor – AN (equiv. ácido de Lewis)	55	41,3	37,1	-
Momento dipolo	1,77	1,70	1,66	2,36
Constante dielética	78,4	32,7	24,5	38,0
Polarizabilidade (10 ⁻²⁴ cm ³)	1,25	3,26	5,12	5,70
*IZUTSU (2002). **FALC	CIOLA et	<i>al.</i> (2005).		

Tabela 4.5: Propriedades físico-químicas dos solventes em estudo

Segundo FALCIOLA e colaboradores (2005) as interações ácido-base, íondipolo e íon-dielétrica favorecem a ação do solvente na solvatação do íon, enquanto que a polarizabilidade é um parâmetro contrário a este evento. Comparando metanol e etanol, verifica-se que o metanol exercerá melhor efeito de solvatação no meio. Nos trabalhos de KAN (2002 e 2003) e SHIPLEY (2006), somente a propriedade constante dielétrica foi levada em consideração na solubilidade dos sais. Avaliando as constantes dielétricas dos solventes, os resultados obtidos na Figura 4.16 são corroborados, ou seja, o grau de precipitação de sulfato é bário é inverso ao valor da constante dielétrica: etanol > metanol > etilenoglicol > água.

Tanto a força eletrostática entre cargas elétricas como o coeficiente de atividade de uma espécie química (parâmetro de Debye-Huckel - A^{ϕ}) são dependentes da constante dielétrica e as equações 22 e 23 apresentam, respectivamente, tal dependência.

$$F_{atração} = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2}$$
 Equação 22

F_{atração} = força de atração

q e q' = íons de cargas opostas

r = distância que separa os dois íons (m)

$$\pi = 3,142$$

 ε_0 = permissividade no vácuo (8,854.10⁻² Fm⁻¹)

 ε_r = permissividade relativa do solvente (constante dielétrica do solvente)

$$A^{\phi} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} = 1400684 \cdot \left(\frac{d}{\epsilon T} \right)^{3/2}$$
 Equação 23

 $\pi=3,142$

 N_0 = número de Avogrado (6,022 x 10²³ mol⁻¹) d = densidade do solvente (função da temperatura) e_0 = carga do elétron (1,602 x 10⁻¹⁹ C) ϵ = constante dielétrica do solvente (função da temperatura) K = constante de Boltzmann (1,380 x 10⁻²³ J.K⁻¹) T = Temperatura, K

O termo A[¢] pode ser simplficado em função da constante dielétrica, densidade do solvente e temperatura. Ressalta-se que tanto constante dielétrica como densidade são também dependentes da temperatura. Em anexo (6 e 3), são apresentadas as equações para conversão da constante dielétrica dos solventes água, etanol, metanol e etilenoglicol em função da temperatura (DAVID, 2009), além do cálculo de densidade da água dependente da temperatura. (GILDSETH *et al.*, 1972 *apud* NORDSTROM *et al.* (2005).

Tratando-se de mistura de solventes, o cálculo da constante dielétrica resultante do meio foi proposto por Debye e Onsager, conforme a Equação 24:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{\phi_a(\varepsilon_{a-1})(2\varepsilon_a + 1)}{9\varepsilon_a} + \frac{\phi_b(\varepsilon_{b-1})(2\varepsilon_b + 1)}{9\varepsilon_b}$$
 Equação 24

 ε = constante dielétrica da mistura entre os solventes a e b ε_a , ε_b = constante dielétrica dos solventes a e b ϕ_a , ϕ_b = fração volumétrica dos solventes a e b

Segundo IZUTSU (2002), quando existe uma boa interação entre os solventes (polaridade semelhante) uma simplificação pode ser realizada na Equação 24, resultando em uma aproximação satisfatória para o valor da constante dielétrica na mistura dos dois solventes (equação 25).

$$\varepsilon = \phi_a \varepsilon_a + \phi_b \varepsilon_b$$
 Equação 25

A partir das frações volumétricas e constantes dielétrica dos solventes (Anexo 6) foram calculadas as constantes dielétricas das misturas de solventes e, assim, elaboradas as curvas ε *versus* ϕ , para MEG, MeOH e EtOH (Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente), nas três temperaturas trabalhadas.



Figura 4.17. Constante dielétrica para mistura água - etilenoglicol em variadas temperaturas.



Figura 4.18. Constante dielétrica para mistura água - metanol em variadas temperaturas.



Figura 4.19. Constante dielétrica para mistura água - etanol em variadas temperaturas.

Para todos os solventes, a constante dielétrica decresce com o aumento da fração de cossolvente e da temperatura e, em princípio, quanto menor a constante dielétrica, maior a atração entre os íons no meio reacional (equação 22, página 73), sendo mais favorável a precipitação. Esta teoria é válida para os resultados dos ensaios realizados com etanol e metanol. As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam os percentuais de precipitação de BaSO₄, após 2 horas de cinética, na presença dos diferentes inibidores de hidrato testados, para as temperaturas 5, 25 e 80°C, respectivamente.

Por ter uma constante dielétrica mais baixa do que a do metanol, todos os percentuais de precipitação foram superiores para o etanol sendo que, no maior teor de cossolvente (80%), ambos apresentaram máxima precipitação de sulfato de bário.

Segundo GONÇALVES (2003), um entendimento adequado do processo em solução requer uma acurada descrição do efeito do solvente. O solvente é considerado um sistema descontínuo que consiste de moléculas interagindo entre si. De acordo com a extensão de tais interações, o sistema pode ter uma estrutura intermolecular consideravelmente organizada (água) ou não (hidrocarbonetos), no qual os efeitos dessas são observados na primeira camada de solvatação e, em menor grau na segunda camada.

CECCATTINI *et al.* (1998) estudaram a mobilidade de NaCI em misturas entre água e solventes orgânicos, verificando que a presença do cossolvente MeOH ou EtOH promove a solvatação do íon em substituição à água. O cátion interage com o oxigênio do álcool e, a parte alifática (-CH₃ ou -CH₂CH₃) fica orientada para o seio da solução, reduzindo as possibilidades de ligações de hidrogênio e permitindo melhor mobilidade iônica. O grupo etil (EtOH) pode conferir uma dificuldade maior à formação dessas ligações nas camadas primária e secundária de solvatação, diminuindo o número de moléculas nestas camadas. Isto resulta em menor solvatação e maior mobilidade dos íons em solução, podendo justificar a maior precipitação de BaSO₄ em etanol. Basili *et al.* (1999) verificaram menor condutância de NaCI para soluções com maior teor de cossolvente (MeOH, até 80%), indicando menor solubilidade do sal nestas condições.



Figura 4.20. Percentual de precipitação de BaSO₄ em função do teor de cossolvente para 5°C (Mistura 1:1 de A3:AI - 200 mg.L⁻¹ SO₄²⁻; 2 h).



Figura 4.21. Percentual de precipitação de $BaSO_4$ em função do teor de cossolvente para 25°C (Mistura 1:1 de A3:AI - 200 mg.L⁻¹ SO_4^{2-} ; 2 h).



Figura 4.22. Percentual de precipitação de $BaSO_4$ em função do teor de cossolvente para 80°C (Mistura 1:1 de A3:AI - 200 mg.L⁻¹ SO_4^{2-} ; 2 h).

Com relação ao comportamento do etilenoglicol, observa-se que este solvente apresentou menores percentuais de precipitação quando comparados ao metanol e

etanol. Isto pode ser justificado pela sua maior constante dielétrica. Entretanto, com 80% de etilenoglicol ocorreu um decréscimo no percentual de precipitação. Estes resultados estão semelhantes aos obtidos por KAN *et al.* (2003), conforme apresentado na Figura 4.23.

O efeito de elevar a mobilidade do cátion com o aumento da proporção do cossolvente é mínimo com o etilenoglicol, pois o cátion pode ser atraído por um dos dois átomos de oxigênio do cossolvente, deixando o outro (-C₂H₅O) disponível para fazer ligação de hidrogênio, de forma a minimizar a mobilidade do cátion (CECCATTINI *et al.*, 1998). Uma sugestão para a redução do percentual de precipitado obtida com 80% de cossolvente consiste na possibilidade de ambos os oxigênios da molécula estarem solvatando, ou ainda o etilenoglicol estar formando uma rede semelhante à água com ligações de hidrogênio entre suas moléculas.





A energia de solvatação iônica quando envolvendo dois solventes miscíveis pode ser interpretada a partir de uma variante na equação de Born (1920), onde são consideradas as constantes dielétricas do meio original (água) e misturas dos solventes (água + álcool). A Equação 26 apresenta esta relação.

$$\Delta G_{H2O/\acute{a}lc} = \frac{N z_i^2 e^2 10^{-10}}{8 \pi r \varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{H2O/\acute{a}lc}} - \frac{1}{\varepsilon_{H_2O}} \right) (J/mols) \quad \text{Equação 26}$$

 ΔG = energia livre de Gibbs (J/mols)

N = número de Avogrado (mol⁻¹)

z = carga do íon

e = carga do elétron (C)

r = raio do ion (nm)

 $\mathcal{E}_{H_2O/álc}$ = constante dielétrica da mistura água/álcool

 $\mathcal{E}_{H,O}$ = constante dielétrica da água

A energia de solvatação será tanto maior quanto for a diferença entre as constantes dielétricas. IZUTSU (2002) relata que as interações eletrostáticas, expressas pela equação de Born representam mais de 80% da influência na solvatação iônica. As demais interações não superam 20% de contribuição: Interações de pares eletrônicos doador e receptor (< 10%); Interações de ânions com ligações de hidrogênio de solventes doadores (< 10%); Interações baseadas no conceito HSAB < 20% e Interações relacionadas a formação e quebra da estrutura do solvente < 5%.

A presença de uma mistura de solventes vai afetar a atividade dos íons precipitantes. Neste caso, a energia de Gibbs será dependente dos coeficientes de atividade sob efeito da matriz salina e sob efeito da mistura de solventes (Sandengen *et al.*, 2006), distintamente, conforme mostram as equações a seguir:

$$\Delta \overline{G}^{total} = \Delta \overline{G}^{ideal} + \Delta \overline{G}^{E}_{salina} + \Delta \overline{G}^{E}_{co-solventes} \left(J / mols \right)$$
 Equação 27

$$\Delta \overline{G}^{ideal} = RT \ln([A][C]) \quad \overline{\Delta G}^{E}_{salina} = RT \ln(\gamma^{s}_{C}\gamma^{s}_{A}) \quad \Delta \overline{G}^{E}_{cossolventes} = RT \ln(\gamma^{N\pm}_{CA}) \text{ Equação 28}$$

 $\Delta \overline{G}^{total} = \text{Energia livre de Gibbs Total (J / mols)}$ $\Delta \overline{G}^{ideal} = \text{Energia livre de Gibbs ideal (J / mols)}$ $\Delta \overline{G}^{E}_{salina} = \text{Energia livre de Gibbs sob efeito salino (J / mols)}$ $\Delta \overline{G}^{E}_{co-solventes} = \text{Energia livre de Gibbs sob efeito do cossolvente (J / mols)}$ $\gamma_{CA}^{N\pm}$ = coeficiente de atividade médio da espécie neutra sob efeito do cossolvente γ_{A}^{s} = coeficiente de atividade do ânion sob efeito salino γ_{C}^{s} = coeficiente de atividade do cátion sob efeito salino

Assim sendo, o cálculo do coeficiente de atividade considerando somente o efeito salino (teoria de Pitzer) poderá induzir a erros consideráveis se a matriz consistir em uma mistura de solventes, como exemplifica a Figura 4.24.



Figura 4.24. Coeficientes de atividade médio para NaCl em matrizes salina e com mistura de água-etilenoglicol (adaptado de SANDENGEN, 2006).

Cabe ressaltar que o cálculo do coeficiente de atividade na fase do cossolvente (γ^{N} ±) é complexo e exige parâmetros experimentais ainda não bem definidos. Esforços têm sido realizados para a obtenção de resultados em laboratório que permitam ajustes na equação de Born, a fim de representar numericamente o que é observado experimentalmente.

O coeficiente de atividade na mistura água-solvente (γ^{N} ±) foi correlacionado ao teor de solvente no sistema por alguns autores. KAN *et al.* (2003) propuseram uma equação geral de segunda ordem (Equação 29), para o cálculo do coeficiente de atividade de diversos sais em variados cossolventes.

$$\log(\gamma^{N\pm}) = \left(f + \frac{g}{T(K)} + hI\right) x_{co-solvente} + ix_{co-solvente}^2 \qquad \text{Equação 29}$$

Nesta equação, o termo linear é dependente da força iônica e temperatura, além de representar majoritariamente os resultados experimentais em até 0,3 de fração molar de solvente (metanol). Acima deste valor, os resultados passam a não ser concordantes. A partir de resultados experimentais, os autores definiram os parâmetros f, g, h e i da equação 29, resultando na relação entre coeficiente de atividade de sulfato de bário na mistura água-solvente e fração molar do solvente para metanol e etilenoglicol (Equações 30 e 31, respectivamente).

$$\log\left(\gamma_{BaSO_{4}}^{N\pm}\right) = \left(3,022 + \frac{1167,6}{T(K)}\right) x_{MeOH} - 10,89 x_{MeOH}^{2}$$
 Equação 30

$$\log(\gamma_{BaSO_4}^{N\pm}) = 2,590 x_{MEG} - 5,316 x_{MEG}^2$$
 Equação 31

SANDENGEN (2006), estudando sais de sulfato, propôs uma equação relacionando força iônica e termos até o terceiro grau em função da fração molar de etilenoglicol (equação 32). Segundo o autor, a consideração da raiz cúbica da força iônica foi para ajustar a equação a matrizes de elevada força iônica. No anexo 3 podem ser vistos os valores dos coeficientes $s_1 - s_5$, para os sais CaSO₄.2H₂O, CaSO₄, SrSO₄ e BaSO₄.

$$\ln\left(\gamma_{sulfatos}^{N\pm}\right) = \left(s_1 + s_4 I^{1/3}\right) x_{MEG} + \left(s_2 + s_5 I^{1/3}\right) x_{MEG}^2 + s_3 x_{MEG}^3$$
 Equação 32

I = força iônica

x = fração molar

 S_{1-5} = constantes tabeladas

Para correlacionar a fração molar do cossolvente com a concentração do mesmo no meio e a constante dielétrica do sistema, além do coeficiente de atividade

sob efeito da mistura água-solvente, são construídos nomogramas, exemplificado no Anexo 3.

Nestes sistemas envolvendo mistura de solventes, a previsão do potencial de precipitação é reportada considerando o efeito do cossolvente no cálculo do índice de saturação (Equação 33), conforme descrito por KAN *et al.* (2002).

$$IS = \log\left(\frac{[A] \ \gamma_A^S[C] \ \gamma_C^S}{kps_{CA}}\right) + \log(\gamma_{CA}^{N\pm})$$
Equação 33

- [A] = concentração do ânion
- [C] = concentração do cátion
- γ_A^S = coeficiente de atividade do ânion sob efeito salino
- γ_{C}^{s} = coeficiente de atividade do cátion sob efeito salino

 $\gamma_{CA}^{N\pm}$ = coeficiente de atividade médio da espécie neutra sob efeito do cossolvente kps_{CA} = constantes do produto de solubilidade

É importante salientar que a validação das equações de cálculo do coeficiente de atividade sob efeito da mistura água-solvente são restritas à faixa de resultados experimentais e, a aplicação deste termo no cálculo do índice de saturação deve ser feito com reservas, para evitar potenciais efeitos adversos na previsão da formação de precipitação.

4.2.6 Contribuição efetiva do cossolvente na precipitação de sulfato de bário

A adição do inibidor de hidrato no sistema provocará uma diluição dos íons na água produzida. Com o intuito de acompanhar tal efeito de diluição na concentração de cátions e ânions e implicações na cinética de precipitação, os ensaios realizados no tópico 4.2.3 (efeito de diluição) foram comparados aos respectivos com presença de inibidor de hidrato do tópico 4.2.5.

A diferença entre os ensaios realizados na ausência e na presença do inibidor de hidrato corresponde à contribuição efetiva do cossolvente na precipitação. As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam o efeito do cossolvente (diferença entre os
dois ensaios), em termos de % $BaSO_4$ (24 h), para os testes na presença de 20, 50 e 80 % de cossolvente (ou água) realizados em 5, 25 e 80°C, respectivamente.



Figura 4.25: Contribuição efetiva do inibidor de hidrato na precipitação de BaSO₄ (efeito do cossolvente) para as condições de ensaio 5 °C e 24 h.



Figura 4.26: Contribuição efetiva do inibidor de hidrato na precipitação de BaSO₄ (efeito do cossolvente) para as condições de ensaio 25 °C e 24 h.



Figura 4.27: Contribuição efetiva do inibidor de hidrato na precipitação de BaSO₄ (efeito do cossolvente) para as condições de ensaio 80 °C e 24 h.

Como já observado anteriormente, os resultados obtidos para etilenoglicol se distinguem dos encontrados para metanol e etanol, os quais podem ser avaliados em grupo. Tal observação se enquadra a qualquer condição testada, seja teor de cossolvente, seja temperatura de ensaio. Após 24 horas de cinética, a formação de BaSO₄ não supera 20% de precipitação na ausência de inibidores de hidrato.

Na presença de metanol e etanol, o menor percentual de precipitação ficou em torno de 70% (à 5°C e 20% de solvente). Isto indica que, mesmo em sistemas com reduzida concentração de sulfato (uso de URS), a presença de alcoóis associada a um longo tempo de residência (por exemplo, em uma parada de produção para manutenção) poderá se tornar preocupante. Nos ensaios a 5 e 25°C a contribuição efetiva para a precipitação de BaSO₄ na presença de EtOH ou MeOH ficou em torno de 89% do total, enquanto que a 80°C, devido a maior precipitação do branco (17%), a contribuição equivalente do cossolvente reduziu a 80%.

Com relação ao inibidor etilenoglicol, a precipitação foi mais branda comparada aos outros dois solventes. Entretanto, na temperatura de 80°C, os percentuais ficaram entre 66 e 76% de BaSO₄ formado. Em 25°C, os resultados de

precipitação ficaram entre 11 e 61% de BaSO₄. Já para 5°C de ensaio, a precipitação resultante foi inferior de 31%, sendo que no ensaio contendo 80% de etilenoglicol, a precipitação na presença do solvente (6,8%) ficou abaixo do ensaio contendo água em substituição ao etilenoglicol (8,3%). Desta forma, a contribuição efetiva do MEG para a precipitação de sulfato de bário foi negativa (-1,5 %).

Esta reversão de resultado pode ser explicada pelo efeito denominado *salting-in*, onde a presença de um solvente no meio aquoso permite o aumento do grau de saturação de sais naquele sistema. A Figura 4.28 exemplifica a variação da solubilidade de cloreto de sódio em água, metanol, etanol e etilenoglicol.



Figura 4.28. Solubilidade de cloreto de sódio em função do percentual de diferentes solventes, a 25°C (adaptado de SANDENGEN, 2006).

A linha tracejada representa a solubilidade de cloreto de sódio em água, onde o máximo equivale a 6,0 M. A solubilidade diminui com adição dos solventes, sendo mais pronunciada para etanol. O comportamento do metanol acompanha este solvente. Para o etilenoglicol, o decréscimo da solubilidade ocorre até aproximadamente 50% do solvente no meio, a partir do qual há um aumento da solubilidade de cloreto de sódio no meio (efeito *salting-in*). Abaixo da linha de solubilidade do cloreto de sódio, o efeito é denominado *salting-out*, onde o grau de saturação para o sal diminui em função da presença do cossolvente. SANDENGEN (2006) mostra que o comportamento de BaSO₄ é semelhante ao NaCl para o efeito *salting-in*, ou seja, em maiores teores de etilenoglicol (próximo de 80%) a solubilidade de BaSO₄ aumenta no meio reacional, corroborando os resultados aqui obtidos.

4.3 EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DE INCRUSTAÇÃO

A formação de BaSO₄ pode ser minimizada ou evitada com uso de inibidor de incrustação. Como já abordado, o uso de inibidor de hidrato, em geral, vai potencializar a ocorrência da precipitação. A eficiência do inibidor de incrustação na presença de inibidores de hidrato já foi reportada (JORDAN *et al.* (2005) e HILLS *et al.* (2006)).

Neste trabalho foram utilizados dois inibidores de incrustação de mesma classe química (derivado sulfônico e policarboxilato), mas que se diferenciam pelo tipo de solvente e teor de matéria ativa (água / 50% e glicol / 30%), denominados II-1 e II-2, respectivamente. A eficiência foi testada na concentração de 40 mg.L⁻¹ de inibidor de incrustação e a interferência do uso de inibidor de hidrato foi avaliada, a 60°C.

A determinação de bário (ICPMS) foi realizada nas alíquotas retiradas dos ensaios nos tempos pré-estabelecidos (1 e 24 h), obtendo a concentração residual de bário no teste com presença de inibidor de incrustação (C_{res}) e na ausência deste - denominado ensaio Branco - onde ocorrerá a máxima precipitação do sistema (concentração de referência - C_{ref}). Vale ressaltar que, a concentração original (C_{orig}) do íon bário no ensaio, assim como, a concentração de sulfato é inerente às diluições provenientes de cada ensaio. A Tabela 4.6 apresenta, além destes valores, as concentrações de bário residual em 1 e 24 h do ensaio Branco (C_{ref}), o qual consiste da mistura 1:1 de água de formação e água de injeção na ausência de aditivos, simulando apenas o tratamento de recuperação com AI dessulfatada (200 mg.L⁻¹ de SO₄²⁻).

Tabela 4.6. Concentrações originais (Corig) dos íons sulfato e bário no ensaio (mg.L
¹), e concentrações de bário residual para o ensaio Branco 1 h e 24 h ($C_{ref-BR} - 1$ h e
C _{ref-BR} – 24 h).

% cossolvente	0 (Branco)	20	50	80
*[SO4 ²⁻]	100	40	25	20
**[Ba ²⁺]	105	84,0	52,5	21,0
** C _{ref- BR} – 1 h	96,4	-	-	-
** C _{ref-BR} – 24 h	54,9	-	-	-

* Concentração estimada ** Concentração determinada por ICPMS

Na Tabela 4.6, pode-se observar que o ensaio Branco, após 1 hora de reação, apresenta um percentual de precipitação que foi de somente 8,19% enquanto que, para 24 horas, este valor sobe para 47,7% de BaSO₄. O tempo de reação de 1 hora não é adequado para avaliação da eficiência de inibição devido ao baixo percentual de precipitação ocorrido. Neste contexto, as eficiências dos inibidores de incrustação II-1 e II-2 foram avaliadas para 24 horas, considerando a Equação 12 (página 41) e os resultados são apresentados na Figura 4.29, onde pode ser percebido que os dois inibidores de incrustação apresentaram eficiências de semelhantes.



Figura 4.29. Concentração residual de bário e percentual de eficiência de inibição dos inibidores de incrustação testados (A3:AI (1:1), [II]= 40 mg.L⁻¹, 60°C, 24 h).

A avaliação da interferência dos inibidores de hidratos foi realizada através dos ensaios de eficiência estática reproduzidos na presença dos cossolventes em diferentes teores. Em paralelo, foram realizados ensaios denominados de BCA que correspondem ao ensaio com a matriz corrigida pela adição de água. Este ensaio serve de comparativo para avaliar o efeito dos cossolventes nos sistemas (matrizes diferenciadas pela diluição). As Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam resumidamente os valores de concentração de bário residual para os ensaios na presença de 20, 50 e 80% de cossolvente nos intervalos de 1 e 24 h, respectivamente.

Tabela 4.7. Concentração de bário residual (\pm SD), em mg.L⁻¹, para os ensaios de 20 % de cossolvente nos tempos de 1 e 24 h (n = 2).

Matriz	Sem I I		II-1		II-2	
	1 h 24h		1h 24h 1h 24h		1 h 24h	
Concent	ração de bár	io antes da r	eação (C _{orig})	= 84,0 mg.L ⁻¹		
BCA	78,6 ± 2,96	71,4 ± 7,79	79,3 ± 0,15	72,3 ± 2,68	77,2 ± 1,43	72,3 ± 1,00
MEG	71,0 ± 0,89	24,8 ±1,00	71,2 ± 10,2	73,6 ± 1,53	74,5 ± 1,81	71,3 ±1,98
MEOH	9,92 ± 0,47	11,0 ± 0,62	77,7 ± 0,21	69,2 ± 2,17	79,4 ± 1,00	68,8 ± 4,55
EtOH	$14,7 \pm 0,87$	$12,4 \pm 0,58$	79,1 ± 2,06	$72,0 \pm 0,47$	$79,9 \pm 0,47$	65,3 ± 0,51

Tabela 4.8. Concentração de bário residual (\pm SD), em mg.L⁻¹, para os ensaios de 50 % de cossolvente nos tempos de 1 e 24 h (n = 2).

Motria	Ser	nll		-1	II-2	
Matriz	1 h	24h	1h 24h		1 h	24h
Concer	ntração de bá	rio antes da l	reação (C _{orig})	$= 52,50 mg.L^{-1}$	1	
BCA	49,4 ± 0,34	$44,2 \pm 0,72$	47,7 ± 0,60	41,9 ± 0,15	45,6 ± 3,17	41,4 ± 1,92
MEG	46,7 ± 0,19	11,9 ± 0,90	51,7 ± 1,00	44,7 ± 1,79	51,0 ± 0,70	46,3 ± 1,15
MEOH	4,48 ± 0,87	5,99 ± 4,64	49,9 ± 2,34	22,1 ± 6,11	48,8 ± 0,11	26,9 ± 0,25
EtOH	$4,69 \pm 0,34$	2,41 ± 0,28	$40,6 \pm 4,30$	7,76 ± 0,10	19,7 ± 0,07	6,06 ±0,33

Tabela 4.9. Concentração de bário residual (\pm SD), em mg.L⁻¹, para os ensaios de 80 % de cossolvente nos tempos de 1 e 24 h (n = 2).

Matriz	Sei	mll	ll-	·1	II-2	
	1 h 24h		1 h 24h 1 h 24h		1 h	24h
Concent	ração de bári	o antes da rea	ação (C _{orig}) = 2	21,00 mg.L ⁻¹		
BCA	19,8 ± 0,58	17,9 ± 0,25	17,8 ± 0,41	19,7 ± 1,07	20,0 ± 2,05	$20,4 \pm 0,55$
MEG	19,2 ± 1,12	$11,5 \pm 0,10$	18,7 ± 0,64	18,2 ± 0,17	17,8 ± 2,71	19,6 ± 1,00
MEOH	$3,38 \pm 0,30$	$3,26 \pm 0,34$	$6,60 \pm 0,05$	4,94 ± 0,89	7,70 ± 2,39	$6,00 \pm 0,38$
EtOH	2,11 ± 0,22	1,42 ± 0,87	5,00 ± 1,63	$3,70 \pm 0,41$	$3,76 \pm 0,42$	2,71 ± 0,03

As Figuras 4.30, 4.31 (a e b), e 4.32 reportam os percentuais de precipitação nos ensaios que contém água (BCA), inibidor de hidrato (branco) e inibidor de hidrato com inibidor de incrustação (IH + II) para metanol, etanol e etilenoglicol, respectivamente. Cabe ressaltar que, pelo fato dos dois inibidores de incrustação apresentarem eficiências semelhantes, os resultados que seguem se referem aos obtidos com o inibidor de incrustação II-1.



Figura 4.30: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência (água), branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato metanol (IH + II), em 1 e 24 h (60°C).

A presença de metanol no sistema estudado implica em precipitação severa já em 1 hora de reação e pode ser observado que, neste tempo de cinética, o uso do inibidor de incrustação consegue atuar de forma satisfatória em até 50% de cossolvente. Na presença de 80% de metanol, o inibidor de incrustação apresentou eficiência de 18% para 1 hora de teste, a qual, após 24 horas de ensaio, foi reduzida para 9,0%. Ainda neste tempo reacional, o inibidor II-1 apresentou eficiências de 35 e 80%, para o meio contendo 50 e 20% de metanol, respectivamente.

Já com o uso de etanol no meio, os resultados obtidos são concordantes com os testes anteriores e a boa eficiência do inibidor de incrustação ocorreu somente na condição contendo 20% do cossolvente, tanto para 1 hora como para 24 horas. A presença de 50% de etanol no ensaio implicou em uma eficiência de inibição de precipitação de 69% para 1 hora de reação, enquanto que, com 80% de etanol, a eficiência equivalente foi de 15%. Em 24 horas, para estas duas condições mencionadas, as eficiências do inibidor de incrustação foram reduzidas para abaixo de 13%.



Figura 4.31 a: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência (água), branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato etanol (IH + II), em 1 h (60°C).



Figura 4.31 b: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência (água), branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato etanol (IH + II), em 24 h (60°C).

Com relação ao sistema contendo etilenoglicol, verifica-se que em 1 hora não há precipitação significativa na presença deste solvente e, por conseqüência, os ensaios contendo a mistura de inibidor de hidrato e inibidor de incrustação também não apresentam formação de BaSO₄ expressiva. Com 24 horas de cinética, apesar de 20 e 50% de etilenoglicol induzirem a uma precipitação elevada, a dosagem de 40 mg.L⁻¹ de inibidor de incrustação neste sistema permite reduzir a precipitação ao nível do sistema de referência, ou seja, com água.

De forma sucinta, algumas ponderações podem ser feitas a respeito da atuação do inibidor de incrustação na presença de inibidores de hidrato:

 Eficiências de inibição de precipitação acima de 80%, com 1 hora de ensaio, são obtidas quando se tem metanol ≤ 50% ou etanol a 20% no meio;

 Após 24 h, a eficiência do inibidor de incrustação superior a 80% se restringe à presença de 20% do cossolvente etanol ou metanol;

- A baixa precipitação resultante no sistema contendo etilenoglicol, independente do teor deste no meio, faz com que não haja necessidade do inibidor de incrustação



para 1 h de ensaio, no entanto, após 24 h a precipitação é evidenciada e por isso, o uso de inibidor de incrustação faz-see necessário.

Figura 4.32: Percentual de BaSO₄ formado nos ensaios referência (água), branco (IH) e com inibidor de incrustação sob influência do inibidor de hidrato etilenoglicol (IH + II), em 1 e 24 h (60°C).

4.4 AVALIAÇÃO METROLÓGICA

Para a validação do método analítico, parâmetros como linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão e exatidão foram consideradas.

4.4.1 Avaliação da Linearidade

O procedimento de quantificação de bário residual foi realizado através de curvas analíticas externas com concentrações na faixa de 1,00 a 500 µg.L⁻¹, preparadas em matriz de água ultrapura. Apesar das amostras passarem por uma considerável diluição (300 vezes), estas ainda apresentarão em sua matriz um pequeno teor de salinade e de solvente. A fim de verificar possíveis efeitos de matriz nas amostras, curvas analíticas com a composição idêntica de teor de sal e solvente foram elaboradas para este estudo, simulando todas as matrizes possíveis, ou seja: -água ultrapura (curva analítica usual) e água salina diluída 300 vezes (I=0,006 M); - diferentes solventes (MEG, MeOH, EtOH) nos três percentuais 20, 50 e 80%, após diluição de 300 vezes. A Figura 4.33 apresenta as curvas analíticas preparadas e, na Tabela 4.10, são reportadas as respectivas equações e coeficientes de correlação.



Figura 4.33: Curvas analíticas para água ultrapura e para as diferentes matrizes das amostras em estudo após de diluição (300 vezes).

A linearidade da curva analítica é uma importante propriedade de métodos utilizados para medições numa faixa de concentração (EURACHEM/CITAC, 2000). Os valores de coeficiente de correlação (r) próximo da unidade, de acordo com a Tabela 4.10, indicam a linearidade das curvas analíticas.

Matriz	а	b	r
H ₂ O	14164	34780	1,0000
AF:AI	14557	23378	0,9999
20% MEG	14408	- 34176	0,9999
50% MEG	15307	6896,6	1,0000
80% MEG	14557	23378	1,0000
20% MeOH	14548	- 57854	0,9999
50% MeOH	16615	45252	1,0000
80% MeOH	15181	27652	1,0000
20% EtOH	14099	- 24703	0,9994
50% EtOH	16466	- 6792,3	1,0000
80% EtOH	15201	- 23694	0,9997

Tabela 4.10: Parâmetros das curvas analíticas em água e nas matrizes de ensaio, após diluição de 300 vezes (y=ax + b).

As curvas analíticas preparadas nas respectivas matrizes das amostras apresentaram coeficiente angular com desvio padrão relativo de aproximadamente 7,0%. Neste caso, o efeito de interferência de matriz foi desconsiderado e a determinação de bário (nas amostras diluídas 300 vezes) foi realizada a partir da curva analítica em água ultrapura. O coeficiente angular da curva define a sensibilidade do método em questão e é utilizado no cálculo de limite de detecção e quantificação.

4.4.2 Determinação do limite de detecção e quantificação

O limite de detecção e quantificação possui grande importância neste estudo. Isto porque os ensaios realizados com 80 % de cossolvente podem resultar em concentrações de bário bem baixas. Nestes ensaios, a concentração inicial de bário em solução é de 21 mg.L⁻¹ e, após diluição de 300 vezes para medição no ICPMS (visando minimizar a salinidade do meio = 530 mg.L⁻¹ de NaCl), esta é reduzida a 0,070 mg.L⁻¹ (70,0 µg.L⁻¹). Levando em consideração a reação com o sulfato, destaca-se uma redução ainda maior na concentração de bário, podendo chegar próximo ao valor de limite de quantificação.

Para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco / ruído (Norma DOC-CGCRE-008-2; INMETRO, 2010). As estimativas do limite de detecção e quantificação foram realizadas a partir de 10 medições do branco (n = 10) da curva analítica. O limite de detecção e de quantificação obtidos foram de 0,059 e 0,19 μ g.L⁻¹, respectivamente.

4.4.3 Determinação da Precisão

A precisão da metodologia foi expressa por meio da repetibilidade, da precisão intermediária e da reprodutibilidade (Guia EURACHEM/CITAC, 2000).

- Repetibilidade

A repetibilidade foi expressa de acordo com a precisão instrumental e a precisão do método. Para a avaliação da precisão instrumental as 10 medições do branco (n=10) da curva analítica, que determinaram os limites de detecção e quantificação, foram consideradas. O valor de coeficiente de variação obtido foi de 1,4 % indica uma boa precisão na determinação de bário.

A precisão do método foi reportada para as amostras de 1 e 24 horas dos ensaios realizados na presença de cossolvente, a 80°C. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os coeficientes de variação encontram-se na Tabela 4.11.

Ten	npo (h)	1		24	
E	nsaio	[Ba ²⁺] ± SD	% CV	[Ba ²⁺] ± SD	% CV
	MEG	75,6 ± 2,80	3,70	$26,2 \pm 0,84$	3,20
20 %	MeOH	65,6 ± 5,39	8,21	13,4 ± 0,51	3,70
	EtOH	28,6 ± 1,37	4,78	10,0 ± 1,58	15,7
50	MEG	45,1 ± 0,49	1,09	12,3 ± 1,08	8,72
50 %	MeOH	12,9 ± 1,00 7,70		3,17 ± 0,36	11,3
	EtOH	4,6 ± 0,25	5,39	2,51 ± 0,26	10,3
	MEG	20,4 ± 1,10	5,37	$7,03 \pm 0,29$	4,13
80 %	MeOH	1,49 ± 0,12	8,05	$0,69 \pm 0,27$	39,1
	EtOH	$0,80 \pm 0,02$	2,50	0,59 ± 0,15	25,4

Tabela 4.11: Resultados da concentração de bário (mg.L⁻¹) e coeficiente de variação dos ensaios na presença cossolvente (Condições de ensaio: n = 3, 80°C, 1 e 24 h).

A partir da Tabela 4.11, observa-se que em 1 hora os coeficientes de variação dos ensaios não ultrapassaram 10 %, enquanto que, em 24 horas o coeficiente de variação atingiu 39,1% para o ensaio 80 % de MeOH. A redução da concentração de bário residual resultando em valores próximos do limite de quantificação contribui para um alto coeficiente de variação. Aliado a isto, a metodologia aplicada envolve algumas etapas sujeitas a incertezas, e que por isso podem originar desvios, como:

 amostragem: esta deve ser realizada no seio da solução evitando a retirada de precipitados formados que podem se resolubilizar;

 diluição: a técnica instrumental utilizada exige um meio de baixa salinidade, e por isso é realizada uma diluição de 300 vezes. Além disso, antes da retirada de alíquotas, a amostra deve estar a temperatura ambiente; - determinação no ICPMS: em decorrência da elevada diluição e da baixa concentração do analito em solução, as amostras devem ser bem homogeneizadas.

- Determinação da Precisão Intermediária

A avaliação da precisão intermediária do método foi realizada em função da medida das curvas analíticas no mesmo equipamento e em dias diferentes. A Tabela 4.12 apresenta os coeficientes angulares das curvas analíticas. O coeficiente de variação foi de 4,67 %, considerado um bom valor para a análise quantitativa.

Tabela 4.12 :Equações das curvas analíticas de bário determinada em diferentes dias.

dia	Equação da reta	r	dia	Equação da reta	r
1	Y=12450X + 39392	0,9999	6	Y=12980X + 90849	0,9997
2	Y=13152X - 95253	0,9916	7	Y=12980X +17497	0,9997
3	Y=12324X + 40782	0,9998	8	Y=13920X + 78356	1,000
4	Y=14020X + 50349	0,9999	9	Y=13800X + 69247	0,9998
5	Y=13413X + 27031	0,9996	10	Y=14164X + 34780	1,000

- Determinação da Reprodutibilidade

Na impossibilidade de comparações interlaboratoriais, a alternativa para verificar a reprodutibilidade do método foi comparar os resultados dos ensaios realizados em dias diferentes. Os ensaios de cinética de precipitação denominado branco (mistura A3:AI) realizados a 25°C foram utilizados nesta avaliação. A Tabela 4.13 apresenta os resultados de concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e seu respectivo coeficiente de variação.

Tempo (h)	1	2	6	24
[Ba ²⁺] ± SD	96,69 ± 5,48	99,05 ± 5,53	94,73 ± 6,78	54,77 ± 2,93
% CV	5,66	5,59	7,16	5,34

Tabela 4.13: Resultados da concentração de bário (mg.L⁻¹) e coeficiente de variação do ensaio branco (mistura de A3:A1) (Condições de ensaio: n = 3, 25°C).

Nos ensaios "branco" onde a precipitação de sulfato de bário não é acentuada (altas concentrações de bário residual em solução) os coeficientes de variação apresentados para os tempos de 1 a 24 h variaram de 5,34 a 7,16 %, indicando uma faixa razoavelmente satisfatória para uma análise quantitativa.

4.4.4 Exatidão

A exatidão metodológica foi realizada através da comparação do método de medição (ICPMS e ICP-OES). As amostras medidas foram escolhidas aleatoriamente e correspondem as do ensaio de cinética de precipitação na presença de cossolvente. Os resultados foram comparados a partir da construção do gráfico [Ba²⁺] por ICPMS *versus* [Ba²⁺] por ICP-OES, apresentado na Figura 4.34.



Figura 4.34: Comparação entre a resposta de bário para duas técnicas instrumentais independentes, ICPMS e ICP-OES.

De acordo com a equação da reta na Figura 4.34, que apresenta um coeficiente angular igual a 1,07 e um coeficiente de determinação de 0,9964, conclui-se que as respostas obtidas por ambas as técnicas são concordantes e, conseqüentemente, a técnica de ICPMS está apropriada para a determinação do analito em questão.

5. CONCLUSÕES

Hidratos de gás e incrustações inorgânicas são dois tipos de problemas que podem coexistir durante a produção de óleo e gás. Um dos métodos mais eficiente e comum para prevenir os hidratos de gás é através da injeção de inibidores termodinâmicos, sendo o metanol e o etilenoglicol os mais utilizados para este fim.

Com relação às incrustações inorgânicas, a formação de sulfato de bário se faz presente com freqüência devido a sua baixa solubilidade. Métodos preventivos como a dessulfatação da água do mar e o uso de inibidores de incrustação podem ser escolhidos para o tratamento em questão.

No presente trabalho, além dos inibidores de hidrato metanol e etilenoglicol, foi estudado também o etanol, dada sua semelhança nas características físicoquímicas com o metanol, e por ser uma alternativa econômica e de menor periculosidade quando comparado a este. Os resultados obtidos corroboraram os já reportados na literatura, indicando um efeito adverso sobre as incrustações inorgânicas na presença destes produtos.

Neste contexto, a precipitação de sulfato de bário, sob efeito dos inibidores de hidratos assim como de inibidores de incrustação, foi avaliada perante algumas condições que refletem a explotação de petróleo. Desta forma, alguns pontos podem ser destacados:

Nas condições de campo estudadas ([Ba²⁺]_{AF} = 210 mg.L⁻¹), a redução da concentração de sulfato (simulando planta de dessulfatação) minimiza a formação de precipitado de sulfato de bário, mas não o erradica, podendo ser necessário o uso de métodos alternativos, como por exemplo, inibidores de incrustação;

- O teor de sulfato (alto e baixo) vai propiciar dois sistemas bastante distintos com relação ao potencial de precipitação de sulfato de bário, sendo verificado que a temperatura influencia de forma diferenciada e significativa a precipitação em cada sistema. Os resultados para baixo potencial de precipitação não se apresentam concordantes com a modelagem termodinâmica. A determinação da ordem da velocidade de reação foi possível apenas para sistema com alto índice de saturação;

- A presença de inibidores de hidratos (metanol, etanol e etilenoglicol) na água de formação, com elevada salinidade, favorece a ocorrência do efeito *salting-out*, podendo precipitar, além de sais de sulfato, cloreto de sódio. O efeito contrário, *salting-in* (onde há aumento da solubilidade no sistema) foi observado em uma faixa restrita de aplicação de etilenoglicol (80% de cossolvente);

- Os inibidores de hidrato potencializam a ocorrência de BaSO₄ na ordem: etanol > metanol > etilenoglicol. Elevados níveis de precipitação foram observados na presença de maiores teores de metanol e etanol. Efeito diferenciado foi constatado para o etilenoglicol, cuja presença de duas hidroxilas em sua molécula favorece as ligações de hidrogênio, desfavorecendo a precipitação. Em uma hora de cinética, a formação de sulfato de bário em sistemas contendo 200 mg.L⁻¹ de sulfato e variados teores de etilenoglicol se apresentou branda, podendo ser descartada a necessidade do uso de inibidores de incrustação;

- Os inibidores de incrustação, os quais se diferenciam pelo tipo de solvente, apresentaram efeito semelhante com relação à precipitação de bário, resultando em eficiência superior a 70%, na concentração de 40 mg.L⁻¹, para o sistema estudado. Na presença de 20 % de etanol e metanol, os inibidores de incrustação continuaram a apresentar eficiência satisfatória, tanto em 1 como em 24 h de testes. Para maiores teores desses cossolventes, os inibidores de incrustação não foram efetivos. Já com o etilenoglicol, em todos os teores e tempos avaliados, o uso de inibidor de incrustação permite evitar a precipitação no meio;

- Nas condições experimentais aqui realizadas, o etanol, como alternativa econômica e segura, pode ser indicado como inibidor de hidrato em combinação com o inibidor de incrustação, nas concentrações de 20% e 40 mg.L⁻¹, respectivamente. Maiores teores deste cossolvente devem ser estudados na presença de concentrações mais elevadas (ou de outras classes químicas) de inibidores de incrustação.

Desta forma, com relação ao efeito sobre as incrustações, o etilenoglicol é o mais brando, e o indicado quando necessário elevado teor de cossolvente. Além disso, uma vez que o etanol e o metanol possuem efeitos semelhantes sobre a precipitação de sulfato de bário, o etanol poderia ser utilizado em substituição ao metanol.

Dentre sugestões de trabalhos futuros, tem-se o estudo da influência dos inibidores de hidrato de gás sob as incrustações de carbonato de cálcio, uma vez que estas também são suscetíveis a ocorrerem em campos petrolíferos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERLOF, G.; Activity coefficients of sodium, potassium and lithium chlorides and hydrochloric acid at infinite dilution in water-methyl alcohol mixtures. J. Am. Chem. Soc., v. 52, N^o 6, 2353–2368 p.,1930.

AMIRIJAFARI, B.; Solubility of light hydrocarbons in water under high pressures. Norman, 1969. Tese PhD. The University of Oklahoma.

AMJAD, Z.; *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*, 1^o Ed. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000.

ANDERSON, G. K.; Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 47, 219–222 p., 2002.

ATKINS, P.; JONES, L.; *Príncipios de Química*: Questionando a vida moderna e o meio Ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.

AOUN, M.; PLASARI, E.; DAVID, R.; VILLERMAUX, J.; Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models? Chemical Engineering Science, v. 51, N^o. 10, 2449–2458 p., 1996.

BADER, M.S.H.; Sulfate scale problems in oil fields water injection operations. Desalination, v. 201, 100–105 p., 2006.

BAPTISTA, J. M. M.; *Análise da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos.* Curitiva, 2007. 188 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BAPTISTA, J.M.M.; ROSSI, L.F.S.; MORALES, R.E.M.; *Análise Termodinâmica da formação de hidratos em atividade de perfuração.* Apresentado no 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering–ENCIT. Curitiba, 5-8 Dez, 2006.

BASILI, A.; MUSSINI, P. R.; MUSSINI, T.; RONDININI, S.; SALA, B.; VERTOVA, A.; *Transference Numbers of Alkali Chlorides the Characterization of Salt Bridges for Use in Methanol* + *Water Mixed Solvents*. Journal. Chem. Eng. Data, V. 44,1002-1008 p., 1999.

BEDRIKOVETSKY, P.; SILVA, R. M.P.; DAHER, J.S.; GOMES, J. A.T., AMORIM, V.C.; *Well-data-based prediction of productivity decline due to sulphate scaling*. Journal of Petroleum Science and Engineering, V. 68, 60-70 p., 2009.

BEDRIKOVETSKY, P. G.; LOPES JR., R. P.; ROSARIO, F. F.; BEZERRA, M. C.; LIMA, E. A.; *Oilfield Scaling – Part I: Mathematical and Laboratory Modelling.* SPE 81127 apresentado no SPE 5th International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 29-30 Jan, 2003

BEDRIKOVETSKY, P. G.; LOPES JR., R. P.; GLADSTONE, P. M.; ROSARIO, F. F.; BEZERRA, M. C.; LIMA, E. A.; *Barium Sulphate Oilfield Scaling: Mathematical and Laboratory Modelling.* SPE 87457 apresentado no SPE 5th International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 29-30 Jan, 2003

BEZERRA, M. C. M.; ROSARIO, F. F.; ROCHA, A.A.; *Scale Prediction and Remediation for Deep Water Fields*. SPE 80403 apresentado no SPE 5th International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 29-30 Jan, 2003.

BINMERDHAH, A. B.; YASSIN, A. A. M.; MUHEREI, M. A.; *Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 70, 79-88 p., 2010.

BOAK, L.S.; SORBIE, K.S.; ZIADI, C.; *Barite Deposition Kinetic Studies: Flow Cell Experimental Results and Modelling*. Apresentado no SPE Applied Technology Workshop, Lisboa, Portugal, 18-20 de Junho de 2007.

BOAK, L.S.; SORBIE, K.S.; *The Kinetic of Sulfate Deposition in seeded and unseeded tested.* SPE 100513, apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, Escócia, 30 maio a 1 junho de 2006.

BOAK, L.S.; AL-MAHROUQI, H.; MACKAY, E.J.; SORBIE, K.S.; BEZERRA, M.C.M.; MOTA, R.O.; *What level of sulfate reduction is required to eliminate the need for scale-inhibitor squeezing*. SPE 95089, apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, Escócia, 11-12 maio de 2005.

BOIM, J.M.; *Modelagem semi-Analítica para Incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos.* Macaé, 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

BROOKS, W.B.; GIBBS, G.B.; MCKETTA, J.J.; MUTUAL, JR.; Solubilities of light hydrocarbonwater systems. Petrol. Refiner. v. 30, 118-120 p., 1951.

BUTLER, J. N.; *Ionic Equilibrium*: solubility and pH calculation. 2^a Ed. Canadá: John Wiley & Sons, 1998.

CARROLL, J.J., *Problem is the result of industry's move to use higher pressures*. Pipeline & Gas Journal. Junh. 2003. Disponível em: <www.pipelineandgasjournal.com>. Acessado em: 19 set. 2009.

CECCATTINI, P. D.; MUSSINI, P.; MUSSINI, T.; *Transference numbers of NaCl in aqueous mixtures with organic solvents of moderate to low permitivities*. Journal of Solution Chemistry, v. 27, N° 1, 1998.

CHAPOY, A.; *Phase Behavior In Water/Hydrocarbon Mixtures Involved In Gas Production Systems.* Paris, 2004. Tese de Doutorado – PhD. Ecole des Mines de Paris.

CLENNEL, M.B; Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. Revista Brasileira de Geofísica, v. 18, Nº 3, 2000.

COLLINS, R.I., JORDAN, M.M.; Occurrence, Prediction and Prevention of Zinc Sulfide Scale within Gulf Coast and North Sea High Temperature/High Salinity Production Wells. SPE 68317 apresentado no The SPE Third International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen-Escócia, 2001.

COLLINS, R.I; CHICOTT, N.P.; THORNTON, A.; The development and application offshore of a direct test of well fluid. SPE 87432 apresentado no 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen - Escócia, 26-27 maio de 2004.

DAHER, J. S.; Avaliação de Incrustação de sais inorgânicos em reservatórios Inconsolidados através da Simulação Numérica, Macaé, 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

DAVID R. L.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* Internet Version 2005, Disponível em: <<u>http://www.hbcpnetbase.com</u>>. Acessado em: 20 agosto 2008.

DAVY, H., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*,1811. Palestra Disponível em: <<u>http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/101.author-index</u>>. Acessado em: 18 maio 2010.

DE ANDRADE, A. R.; ROSSI, L. F.S.; LOMBA, R. F.T.; STUCKENBRUCK, S.; *Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato*. Rio de Janeiro, 2009. 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

DUNN, K; Y E N, F.; *Dissolution of Barium Sulfate Scale Deposits by Chelating Agents.* Environmental Science & Technology, v. 33, N^o. 16, 1999.

DYER, S.J.;. GRAHAM, G.M; *The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 35, 95–107 p., 2002.

EURACHEM/CITAC GUIDE; *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Ed. Inglês, 2º Ed.; ISBN 0-948926-15-5, 2000.

FABIAN, V.; SILVA, C. B. C.; SILVA F^o, J. A. P.; *Perspectiva operacional de monitoramento em linha de óleo em água*. Boletim Técnico Petrobras, Rio de Janeiro, v. 43, N^o 2, 120-128 p., abril/junho 2000.

FALCIOLA, L.; MUSSINI, R.P.; MUSSINI,T.; VIMERCATI, A.; Thermodynamics of amalgam cells {*M*-amalgam|*MCl*₂ (*m*)|*AgCl*|*Ag*} (M = Sr, *Ba*) and primary medium effects in {methanol + water} and {ethanol + water} solvent mixtures. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 37, 363-369 p., 2005.

FÜREDI-MILHOFER, H.; SARIG, S.; *Interactions between polyelectrolytes and Sparingly soluble salts.* Prog. Crystal Growth and Charact., v. 32, 45-74 p., 1996.

GAO, S. Hydrate Risk Management at High Watercuts with Anti-agglomerant Hydrate Inhibitors. Energy & Fuels, v. 23, 2118–2121 p., 2009.

GONÇALVES, P.F.B.; Novos modelos para Cálculo de Energia Livre de Solvatação em Simulações Dinâmica Molecular, Rio Grande do Sul, 2003. Tese Doutorado – Departamento de Físico-química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GRAHAM, L. A.; VIEILLE, E.; , NEVILLE, A.; , BOAK, L.S.; SORBIE, K.S.; *Inhibition of BaSO4 at a Hastelloy Metal Surface and in Solution*: The Consequences of Falling Below the Minimum Inhibitor Concentration (MIC). SPE 87444 apresentado no 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen - Escócia, 26-27 maio de 2004.

GUPTA, A.R.; Thermodynamics of Electrolytes in Mixed Solventes. Application of Pitzer's Thermodynamic Equations to Activity Coefficients of 1:1 Electrolytes in Methanol – Water Mixtures. The Journal of Physical Chemistry, v. 83, N^o 23, 1979.

HE, S.; ODDO, J.E.; TOMSON, M.B.; *The nucleation Kinetics of strontion sulfate in NaCI solutions up to 6 M and 90 °C with or without inhibitors.* Journal of Colloid and Interface Science, v. 174, 327-335 p., 1995.

HE, S.; KAN, A.T.; TOMSON, M.B.; Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90 °C, Applied Geochemistry, v. 14, 17-25 p., 1999.

HILLS, E.; HASE, A.; TURNER, K.; BRICE, S.; ROSS, A.; AUFLEM, I. H.; SAETEN, J.O; *Hydrate-inhibited scale inhibitor for use on subsea template*, SPE 100472 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 30 de Maio- 1 de Junho de 2006.

HOVEY, J. K.; PITZER, K. S.; RARD, J. A.; *Thermodynamics of* Na_2SO_4 (aq) at temperatures T from 273 K to 373 K and of {(1-y) $H_2SO_4 + y Na_2SO_4$ } (aq) at T= 298 K. Journal Chem. Thermodynamics, v.25, 173-192, 1993.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, *Orientações sobre validação de métodos analíticos.* DQO-CGRE-008, Revisão 03 – fev. 2010.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*, DQO-CGRE-008, 2007.

IZUTSU, K; *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCHVerlagGmbH & CoKGaA, ISBNS: 3-527-30516-5 (Físico); 3-527-60065-5 (Eletrônico), 2002.

JOHN, V.J., HOLDER, G.D., *Langmuir Constants for Spherical and Linear Molecules In Clathrate Hydrates.* The Journal of Physical Chemistry, v. 89, №. 15, 3279 p., 1985. JONES, F.; JONES, P.; OGDENA, M. I., RICHMOND, W. R.; ANDREW L. R.; SAUNDERS, M.; *The interaction of EDTA with barium sulfate*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 316, N^o 2, 553–561p., 2007.

JORDAN, M.M.; FEASEY, N.D.; JOHNSTON, C.J.; *Inorganic scale control within MEG/methanol- tread produced fluids.* SPE 95034 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, Escócia, 11-12 maio de 2005.

KAASA, B.; *Prediciton of pH, Mineral precipitations and multiphase equilibria during oil recovery*. Noruega, 1998. Tese de Doutorado - Norwegian University of Technology and Science. ISBN, 82-471, 0339-7.

KAKITANI, C.; BORTOLETO, D. T.; MORALES, R. E. M.; ROSSI, L.F. S.; *Predição da formação de hidratos sob a ação conjunta de inibidores termodinâmicos (sais e álcoois).* III Encontro Nacional de Hidráulica de Poços, Campos do Jordão - São Paulo, 07- 10 Junho de 2009.

KAN, A. T.; FU, G.; TOMSON, M. B.; *Effect of methanol and ethylene glycol on sulfates and halite scale formation*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 42, 2399-2408 p., 2003.

KAN, A. T; FU, G.; WATSON; M.A., TOMSON, M.B.; *Effect of Hydrate Inhibitors on Oilfield Scale Formation and Inhibition*. SPE 74657 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 30-31 Janeiro de 2002.

KATZ, D.L., CORNELL, D., KOBAYASHI, R., POETTMANN, F.H., VARY, J.A., ELENBAAS, J.R., WEINAUG, C.F.; *Handbook of Natural Gas Engineering*. Nova lorque: McGraw-Hill, 802 p., 1959.

KOLTHOFF, I.M.; ELVING, P.J.; *Treatise on Analytical Chemistry*: Part I. Theory and practice. 2°Ed. Nova lorque: John Wiley & Sons; v. 2, 1974.

MACHADO, C. X.; A importância do Hidrato de Gás como Fonte de Energia alternativa e como Possível agente das Mudanças climáticas. Santa Catarina, 2009. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina.

MACKAY, E.; *Prediction in situ sulphate scale deposition and the impact on produced ion concentration.* Trans IChemE, v. 81, Part A, março 2003.

MACKAY, E.; BEDRIKOVETSKY, P.; MONTEIRO, R. P.; PATRÍCIO, F.; ROSÁRIO, F.F.; *Injectivty impairment due to sulfate scaling during PWRI: analytical model.* SPE 100512 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 30 maio-1 junho 2006.

MASOUDI, R.; TOHIDI, B.; ANDERSON, R.; BURGASS, R. W.; YANG, J.; *Experimental measurement and thermodynamic modeling of clathrate hydrate*

equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria, v. 219, 157-163 p., 2004.

MENTEN, P.D.; PARRISH, W. R.; SLOAN, E. D.; *Effect of inhibitors on hydrate formation.* Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v. 20, N^o 2, 399-401p., 1981.

MERDHAH, A.B.B.; YASSIN, A.A.M.; Scale Formation Due to Water Injection in Berea Sandstone Cores. Journal of Applied Sciences, v. 9, N^o 18, 3298-3307 p., 2009.

MILLERO, F.J.; The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 46, 11-22 p., 1982.

MOGHADASI, J., JAMIALAHMADI, M., MULLER-STEINHAGEN, H., SHARIF, A., GHALAMBOR, A., IZADPANAH, R.M., MOTAIE, E.; *Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment during Water Injection*. SPE 80406 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen - Escócia, 2003.

MOTA, R.O.; BEZERRA, M.C.M.; ROSARIO, F.F.; PRAIS, F.; *Forecasts and Alternative Analysis for Sulphate Removal or Chemical Treatments for Barium and Stontium Scale Deposition—Offshore Brazil.* SPE 87464, apresentado no 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen - Escócia, 26-27 Maio de 2004.

NACE Standard Test Method TM 0197-97: Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Barium Sulfate and/or Strontium Sulfate from Solution, 2002.

NORDSTROM, D. K.; PLUMMER, L. N.; LANGMUIR, D.; MAY, H. M., JONES, B. F., e PARKHURST, D. L.; *Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations, in* MELCHIOR, D. C., and BASSETT, R. L., eds., *Chemical modeling of aqueous systems II*: American Chemical Society Symposium v. 416, 398-413 p., 1990.

NORDSTROM, D. K.; MERKEL,B.J.; PLANER- FRIEDRICH, B.; Groundwater Geochemistry, A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Springer, 2005. Disponível em: <<u>http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-74668-3</u>>. Acesso em: 01 julho 2010.

PARRISH, W.R., PRAUSNITZ, J.M., *Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures.* Industrial and Engineering Chemystry Process Design and Development, v. 26, Nº 11,1972.

PETROBRAS, Espaço Conhecer Petrobrás. Disponível em: .Acesso">http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/HistoriaPetroleo/inicio.asp#>.Acesso em: 28 dez 2009.

PITZER, K.S.; MAYORGA, G.; Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J. Phys. Chem., v. 77, N^o 19, 2300–2308 p., 1973.

PRAY, H. A.; SCHWEICKERT, C. E.; MINNICH, B. H.; Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water. Ind. Eng. Chem., v. 44, N^o 5, 1146-1151 p., 1952.

PRESTES, O. D.; PRESTA, M. A., KOLBERG, D. I. S.; ZANELLA, R.; Desenvolvimento e validação de um método analítico para a determinação de histamina em vinhos utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência. Quím. Nova, v.30, Nº.1, 18-21 p., 2007.

QUEIROZ, D. L.; *Influência da convecção natural no resfriamento de dutos submarinos de petróleo e gás.* Rio de Janeiro, 2007. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

RAMSTAD, K, *Scale Management in Subsea Gas/Condensate Fields*. Apresentado no SPE Applied Technology Workshop, Lisboa, Portugal, 18-20 de Junho de 2007.

Revista Petrobras, Disponível em: < <u>http://www.revistapetrobras.com.br/files/pdfs/147</u>,%20PDF%20Final.pdf> Acesso em: 19 abril 2010.

ROCHA, A.A.; *Prevenção de incrustações inorgânicas na exploração petrolífera offshore: aspectos analíticos e aplicações do inibidor PPCA*. Rio de Janeiro, 2002. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

ROCHA, A.A, FRYDMAN, M., FONTOURA, S.A.B. da, ROSARIO, F.F., BEZERRA, M.C.M. *Numerical Modeling of Salt Precipitation During Produced Water Reinjection.* SPE 68336, apresentado no SPE Third International Symposium on Oilfield Scale in Aderdeen, UK, 30-31 janeiro 2001.

ROCHA, A.A; Curso de Incrustação. Ministrado na Semana Acadêmica de Química, Universidade Federal Fluminense, 2007.

ROY, R. N.; RICE S. A.; VOGEL, K. M.; ROY, L.N.; MILLERO, F.J.; Activity Coefficients for HCi + BaCi, + H_2O at Different Temperatures and Effects of Higher Order Electrostatic Terms. J. Phys. Chem. V. 94, 7706-7710 p., 1990.

SANDENGEN, K.; *Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate pipelines and in MEG (Mono Ethylene Glycol) Regeneration Plants.* Noruega, 2006. Tese Doutorado (phD) - Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais Universidade da Noruega Ciência e Tecnologia.

SANTOS, T. N.; Avaliação de inibidores de incrustação em unidade removedora de sulfato, Rio de Janeiro, 2007. Dissertação de Mestrado - Escola de Química,

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SANTOS, T. N.; BEZERRA, M.C.M.; ROSA, K. R. S. A.; ROCHA, A. A.; *Evalution of the performance of different scale inhibitiors to sulfate removal unit.* SPE 114109, apresentado no SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen - Escócia, 28-29 Maio de 2008.

SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL, *Petróleo*: A ciência de extrair energia da Terra. Edição Especial, Nº 03, 2001.

SHIPLEY, H.J; KAN, A. T.; FU, G.; SHEN, D.; TOMSON, M.B.; *Effect of hydrate inhibitors on calcite, sulfates, and halite scale formation.* SPE 100522 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen -Escócia, 30 maio-1 junho 2006.

SIENKO, M.J.; ROBERT, A.; Química. 4º Ed.; São Paulo: Editora Nacional; 1972.

SILVA, F. M.; JONES, J. JR.; *Reações orgânicas em meio aquoso*. Quim. Nova, v. 24, Nº. 5, 646-657 p., 2001.

SIMPSON, C.M.; GRAHAM, G.M.; COLLINS, I.R.; MCELHINEY, J.; DAVIS, R.; *Sulfate removal for barium sulfate scale mitigation – kinetic vs. thermodynamic controls in midly oversaturated conditions*. SPE 95082 apresentado no SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, Escócia, 11-12 maio de 2005.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; Fundamentos de química analítica, Tradução 8º Ed.; São Paulo: Thomson Learing[™]; 2006.

SLOAN, E. D. JR.; *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*. Nature Publishing Group, v. 426, 20 nov. 2003. Disponível em: < <u>www.nature.com/</u><u>nature</u>>. Acesso em: 25 abril 2009.

SLOAN, E. D.; KOH, C.; *Clathrate hydrates of natural gases*. 3^a Ed., Nova lorque: Taylor & Francis Group, 2008.

SMITH, N. O.; KELEMEN, S.; NAGY, B.; Solubility of natural gases in aqueous salt solutions—II: Nitrogen in aqueous NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ and MgSO₄ at room temperatures and at pressures below 1000 psia. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 26, 921-926 p., 1962.

SVARTAS, T.M., Overview of Hydrate Research at Rogalands-Forskning. Apresentado na BHRA Conference on Operational Conse. quences of Hydrate Formation and Inhibition Offshore, Cranfield, UK, 3 nov. 1988.

STAT SOFT, *Statistic para Windows* (Computer Program Manual, Tulsa, OK: Stat Soft, Inc., East; 2001.

TANTAYAKOM, V.; CHAROENSIRITHAVORN, P.; CHAVADEJ, V.; *Kinetic Study of Scale Inhibitor Precipitation in SqueezeTreatment*. Crystal Growth & Design, v. 5, N°1, 329–335 p., 2005.

THOMAS, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

ULRICH, J.C.; Determinação de impurezas em compostos de urânio por meio da técnica de espestrometria de massas de alta resolução com fonte de plama indutivo (*HR-ICPMS*), São Paulo, 2001. Dissertação de Mestrado, Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear.

XIAO, A. J.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B.; *Prediction of BaSO₄ Precipitation in the Presence and Absence of a Polymeric Inhibitor: Phosphino-polycarboxylic Acid.* Langmuir, v. 17, 4668-4673 p., 2001.

ANEXOS

ANEXO 1

Tabela A1. Resultados de concentração de estrôncio residual mg.L⁻¹ e percentual de precipitado de $SrSO_4$ para o ensaio "Branco" (mistura A3:AI) contendo alto SO_4^{2-} (2830 mg.L⁻¹) e baixo SO_4^{2-} (200 mg.L⁻¹) (T= 5, 25 e 80 °C e intervalo de tempo de 1 a 24 h; n=3).

Concentração inicial de estrôncio (C_{orig}) = 250,00 mg.L⁻¹

Tempo (h)	1		2		6		24	
Ensaio	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄
ALTO SULF	ATO: 2830 mg.L ⁻¹							
5ºC	235,37 ± 4,49	5,85	243,27 ± 0,40	2,69	231,27 ± 1,34	7,49	242,20 ± 0,277	3,12
25⁰C	242,32 ± 0,06	3,07	241,13 ± 2,81	3,54	231,89 ± 5,91	7,24	$235,89 \pm 0,46$	5,64
80ºC	226,86 ± 3,61	9,25	231,12 ± 5,21	7,55	219,69 ± 3,32	12,1	219,55 ± 2,25	12,2
BAIXO SULI	FATO: 200 mg.L ⁻¹						•	
5ºC	256,39 ± 4,35		250,39 ± 1,23		252,45 ± 0,20		253,41 ± 0,42	
25⁰C	254,43 ± 5,27		255,01 ± 1,70		252,99 ± 8,90		251,61 ± 2,57	
80ºC	245,51 ± 0,66		251,87 ± 2,21		255,19 ± 10,39		259,16 ± 1,23	

De acordo com os percentuais de precipitação de sulfato de estrôncio pode-se verificar uma precipitação mais branda em comparação com a de sulfato de bário. Além disso, observa-se que na presença de baixo teor de sulfato, praticamente não houve precipitação. Em alto teor de sulfato, nota-se que os maiores percentuais de sulfato de estrôncio foram observados na temperatura mais alta.

Tabela A2. Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) para os ensaios "BCA – mistura A3:AI diluída com água" (AI= 200 mg.L⁻¹) nos tempos de 1 a 24 h (T= 5, 25 e 80 °C) (n=3).

		1 h	2 h	6 h	24 h
E	Ensaio	[Sr ²⁺] ± SD			
	BCA 20%	248,79 ± 4,54	259,43 ± 1,38	256,91 ± 2,35	253,20 ± 0,13
5⁰C	BCA 50%	249,33 ± 6,32	244,25 ± 9,10	258,35 ± 2,91	250,19 ± 7,87
	BCA 80%	247,16 ± 3,24	246,89 ± 3,46	249,54 ± 4,67	238,34 ± 2,86
	BCA 20%	251,43 ± 1,82	257,33 ± 1,85	253,26 ± 1,57	256,43 ± 2,10
25⁰C	BCA 50%	243,99 ± 4,92	251,03 ± 4,26	248,85 ± 2,38	256,04 ± 4,05
	BCA 80%	250,05 ± 2,44	242,97 ± 3,90	240,66 ± 4,88	247,15 ± 4,52
	BCA 20%	258,05 ± 2,65	251,15 ± 4,26	252,84 ± 1,23	252,93 ± 2,84
80ºC	BCA 50%	248,48 ± 1,21	250,58 ± 2,27	253,19 ± 8,51	250,74 ± 1,06
	BCA 80%	251,78 ± 2,76	245,43 ± 3,69	239,37 ± 5,69	239,40 ± 3,39

Concentração inicial de estrôncio normalizada para comparação dos ensaios (Corig) = 250,00 mg.L⁻¹

Os resultados dos ensaios de diluídos com água "BCA" indicam que, em até 24 horas de reação, não houve precipitação de sulfato de estrôncio.

Tabela A3. Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) e percentual de precipitado de $SrSO_4$ para os ensaios de T= 5°C nos tempos de 1 a 24 h (n=3).

					5	9°C			
Ten	npo (h)	1		2		6		24	
Er	nsaio	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄
Conce	entração de	estrôncio antes d	a reação (C _{or}	$_{ig}) = 200,00 mg.L^{-1}$					
	MEG	194,44 ± 9,91	2,78	194,60 ± 8,69	2,70	192,97 ± 19,83	3,51	189,29 ± 5,26	5,36
20%	MeOH	196,62 ± 8,43	1,69	196,17 ± 6,12	1,91	197,22 ± 2,52	1,39	187,65 ± 6,18	6,17
	EtOH	193,80 ± 8,01	3,10	188,69 ± 8,57	5,66	185,90 ± 13,37	7,02	183,94 ± 1,41	8,03
Conce	entração de	e estrôncio antes d	a reação (C _{or}	$_{ig}) = 125,00 mg.L^{-1}$					
	MEG	$125,69 \pm 0,70$	0,00	125,62 ± 7,51	0,00	126,34 ± 6,59	0,00	119,21 ± 11,38	4,64
50%	MeOH	121,04 ± 8,60	3,17	120,19 ± 0,10	3,85	120,44 ± 3,33	3,65	114,55 ± 4,60	8,36
_	EtOH	118,32 ± 5,90	5,34	116,95 ± 3,36	6,44	117,42 ± 2,70	6,06	109,56 ± 0,59	12,3
Conce	entração de	e estrôncio antes d	a reação (C _{or}	_{ig}) = 50,00 mg.L ⁻¹					
	MEG	49,99 ± 1,33	0,03	50,21 ± 1,97	0,00	50,63 ± 1,21	0,00	48,32 ± 2,76	3,36
80%	MeOH	$44,86 \pm 2,40$	10,3	$44,86 \pm 3,46$	10,3	$44,85 \pm 5,46$	10,3	42,51 ± 6,07	15,0
	EtOH	44,60 ± 4,36	10,8	45,40 ± 5,69	9,20	45,40 ± 4,40	9,20	41,90 ± 8,20	16,2

A presença de etanol, em comparação com metanol e etilenoglicol, proporcionou maiores percentuais de precipitação de sulfato de estrôncio. Verifica-se também que, para os sistemas na presença de etanol e metanol, o aumento do cossolvente resulta em maiores teores de precipitado de sulfato de estrôncio, ao contrário do que acontece com etilenoglicol.

Tabela A4. Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) e percentual de precipitado de $SrSO_4$ para os ensaios de T= 25°C nos tempos de 1 a 24 h (n=3).

		25°C							
Tempo (h)		1		2		6		24	
Ensaio		[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO ₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄
Concentração de estrôncio antes da reação (C _{orig}) = 200,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	199,35 ± 4,16	0,00	203,66 ± 7,41	0,00	203,59 ± 9,32	0,00	199,90 ± 4,29	0,00
20%	MeOH	200,99 ± 2,13	0,00	201,73 ± 3,35	0,00	200,56 ± 1,98	0,00	199,94 ± 3,76	0,00
	EtOH	201,49 ± 3,57	0,00	$204,20 \pm 4,16$	0,00	201,03 ± 4,74	0,00	196,52 ± 2,92	0,00
Concentração de estrôncio antes da reação (C _{orig}) = 125,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	135,16 ± 5,30	0,00	135,59 ± 3,71	0,00	130,62 ± 6,71	0,00	130,30 ± 6,18	0,00
50%	MeOH	126,60 ± 7,21	0,00	123,32 ± 1,41	1,34	120,40 ± 1,70	3,68	119,87 ± 1,10	4,11
	EtOH	124,40 ± 6,22	0,48	124,40 ± 2,65	0,45	123,74 ± 0,71	1,01	122,50 ± 2,70	2,00
Concentração de estrôncio antes da reação (C _{orig}) = 50,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	48,86 ± 1,62	2,26	$50,10 \pm 0,29$	0,00	50,77 ± 0,81	0,00	48,37 ± 2,02	3,26
80%	MeOH	42,51 ± 4,82	14,97	$44,27 \pm 3,06$	11,46	$44,42 \pm 0,30$	11,17	43,81 ± 2,71	12,37
	EtOH	44,62 ± 5,96	10,76	43,76 ± 9,79	12,48	42,54 ± 12,75	14,92	43,20 ± 6,45	13,60

Maiores teores de precipitado de sulfato de estrôncio é observado na presença de 80% de etanol e metanol.

Tabela A5. Resultados de concentração de estrôncio residual (mg.L⁻¹) e percentual de precipitado de $SrSO_4$ para os ensaios de T= 80°C nos tempos de 1 a 24 h (n=3).

L.		80°C							
Tempo (h)		1		2		6		24	
Er	nsaio	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO ₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO ₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO ₄	[Sr ²⁺] ± SD	%SrSO₄
Concentração de estrôncio antes da reação (C _{orig}) = 200,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	184,64 ± 5,51	7,68	188,23 ± 0,40	5,88	177,83 ± 4,81	11,08	177,86 ± 0,86	11,07
20%	MeOH	192,79 ± 8,43	3,60	184,99 ± 7,50	7,50	176,96 ± 2,20	11,52	176,07 ± 0,45	11,97
	EtOH	187,04 ± 0,83	6,48	178,46 ± 3,99	10,77	178,73 ± 7,00	10,63	181,29 ± 2,49	9,35
Concentração de estrôncio antes da reação (C _{orig}) = 125,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	124,37 ± 14,51	0,50	121,48 ± 0,78	2,81	114,21 ± 2,14	8,63	110,51 ± 0,76	11,59
50%	MeOH	114,47 ± 2,62	8,42	112,90 ± 1,75	9,68	106,52 ± 1,08	14,78	107,42 ± 1,57	14,07
	EtOH	113,49 ± 0,67	9,21	109,35 ± 1,90	12,52	106,34 ± 2,05	14,93	106,28 ± 3,74	14,97
Concentração de estrôncio antes da reação (C _{orig}) = 50,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	50,85 ± 3,24	0,00	$48,58 \pm 0,40$	2,84	46,23 ± 3,23	7,58	43,01 ± 0,57	13,97
80%	MeOH	38,70 ± 1,14	22,60	39,90 ± 23,09	20,2	40,21 ± 23,32	19,57	40,45 ± 36,34	19,09
	EtOH	41,30 ± 1,90	17,41	41,27 ± 2,75	17,47	40,71 ± 2,49	18,58	40,56 ± 4,38	18,88

A temperatura de 80°C gerou maiores percentuais de precipitação de sulfato de estrôncio.

ANEXO 2

- PRODUTO DE SOLUBILIDADE

O produto de solubilidade é característico do mineral estudado e dependente do solvente, da pressão ou pressão parcial de determinados gases, da temperatura e do pH.

- Dependência da constante do produto de solubilidade (Kps) com a pressão

A constante do produto de solubilidade (Kps) e a pressão estão relacionados com o volume parcial molar no infinito, conforme as Equações 34 e 35.

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{0}}{\partial P}\right)_{T} = -RT \left(\frac{\partial \Delta Kps^{0}}{\partial P}\right)_{T} = \Delta \overline{V^{0}} \implies \ln \left(\frac{K_{ps,P}^{0}}{K_{ps,P_{0}}^{0}}\right)_{T} = \frac{-\Delta \overline{V^{0}}(P-P_{0})}{RT} \quad \text{Equações 34 e 35}$$

P= pressão

P₀= pressão padrão

R= constante universal dos gases

T= temperatura absoluta

 ΔV^0 = variação do volume molar parcial no infinito

A mudança do volume parcial dos íons por sua vez, também é função da pressão e está correlacionada com o termo compressibilidade (*J*). Considerando a dissolução de um sal MX_(s), o efeito da pressão na mudança do volume parcial para uma fase sólida é negligenciável abaixo de 1000 bar. Já o termo compressibilidade é insignificante a uma pressão inferior a 500 bar. As mudanças do volume molar e da compressibilidade podem ser calculadas a partir da diferença entre produtos e reagentes pelas equações 36 e 37, respectivamente (SANDENGEN, 2006). A Equação 38 apresenta a correlação do volume molar com a compressibilidade.

$\Delta V^{0} = V^{0}(M^{+}, X^{-}) - V[MX(s)]$	Equação 36
$\Delta \overline{J^{0}} = \overline{J^{0}}(M^{+}, X^{-}) - \overline{J}[MX(s)]$	Equação 37
	Ξ ~ ~ ~ ~

$$\Delta V^{0}_{T,p} = \Delta V^{0}_{T,p} + \Delta J^{0}_{T} (P - P_{0})$$
 Equação 38
De acordo com MILLERO (1982), a dependência do produto de solubilidade com a pressão é escrita pela combinação da Equação 35 com a 38.

$$\ln\left(\frac{K_{sp,P}^{0}}{K_{sp,P_{0}}^{0}}\right)_{T} = \frac{-\Delta \overline{V^{0}}(P - P_{0}) + 0.5\Delta \overline{J_{p_{0}}^{0}}(P - P_{0})^{2}}{RT}$$
 Equação 39

- Dependência da constante do produto de solubilidade (Kps) com a temperatura (NORDSTRON et al., 1990)

A Equação 40 foi utilizada para calcular a constante do produto de solubilidade para BaSO₄ nas diferentes temperaturas.

$$pK_{PS BaSO_4} = -136,035 + \frac{7680,41}{T(K)} + 48,595 \log T(K)$$
 Equação 40

A solubilidade, em diferentes temperaturas, foi calculada considerando o Kps (equação 40) e os coeficientes de atividade de bário e sulfato, levando-se em conta a força iônica do meio (Anexo 3).

- COEFICIENTES DE ATIVIDADE

A força iônica representa a influência de outros íons na interação dos íons precipitantes. Este parâmetro está implícito no coeficiente de atividades das espécies e, por conseguinte, na sua atividade efetiva, conforme Equação 41.

$$a_{Ba^{2+}} = [Ba^{2+}]\gamma_{Ba^{2+}}$$
 Equação 41

Para sistemas suficientemente diluídos, o cálculo do coeficiente de atividade pode ser realizado pela Teoria de Debye-Huckel (Equação 42). No entanto, esta lei é limitada e só pode ser aplicada às soluções cuja força iônica resultante seja menor que 0,001 mol.L⁻¹. Em altas concentrações o coeficiente de atividade previsto através desta é menor do que o obtido experimentalmente. A fim de minimizar o erro, os próprios autores sugeriram a extensão da lei (Equação 44) adicionando termos tais como *p*, que representa o diâmetro do íon hidratado (valor tabelado), e *B*, parâmetro em função da temperatura e constante dielétrica.

- Soluções suficientemente diluídas; I < 0,001 M:

Teoria de Debye-Huckel (1923)

$$-\log \gamma_M = Az^2 \sqrt{I}$$
 Equação 42

z = carga do ion

I = força iônica

A = parâmetro que depende das propriedades do solvente (d= densidade, ε = constante dielétrica, T_k = temperatura (Kelvin). Pode ser representado pela Equação 43.

$$A = \frac{1,82483.10^6 \sqrt{d}}{\sqrt{(\varepsilon.T_k)^3}}$$
Equação 43

- Soluções concentradas; I < 0,1 M:

Extensão de Debye-Huckel:

$$-\log \gamma_M = Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Bp\sqrt{I}}$$
 Equação 44

z = carga do ion

I = força iônica

A = parâmetro representado pela Equação 43.

B = parâmetro representado pela Equação 45 (onde *d*, ε e T_k correspondem a densidade, constante dielétrica e temperatura (K), respectivamente).

$$B = \frac{50,2916\sqrt{d}}{\sqrt{\varepsilon T_k}}$$
 Equação 45

Segundo GILDSETH *et al.* (1972) *apud* NORDSTROM *et al.* (2005), a densidade de soluções aquosas pode ser obtida pela Equação 46.

$$d = 1 - \frac{(T_c - 3,9863)^2 \cdot (T_c + 288,9414)}{508929,2 \cdot (T_c + 68,12963)} + 0,011445.e^{-374/T_c}$$
 Equação 46

d= densidade (na faixa de 0-100°C)

 T_{K} = temperatura em K

T_C= temperatura em °C

A constante dielétrica para soluções aquosas pode ser calculada pela Equação 47. (NORDSTROM *et al.*, 2005).

$$\varepsilon = 2727,586 + 0,6224107.T_{K} - 466,9151.\ln(T_{K}) - \frac{52000,87}{T_{K}}$$
 Equação 47

 ϵ = constante dielétrica

 T_{K} = temperatura em K

Para solução aquosa, a 25°C, os valores de A e B são, respectivamente, 0,501 e 0,328 (BUTLER, 1964).

Outras propostas teóricas surgiram para determinar o coeficiente de atividade em soluções de força iônica maiores, e todas se baseiam na lei de Debye-Huckel. A Tabela A6 apresenta as equações e a indicação da força iônica aplicável.

Tabela A6: Equações utilizadas para o cálculo de coeficiente de atividade em função da força iônica do meio.

Aproximação	Equação	Aplicação
Guntelberg	$\sim \sqrt{I}$	I < 0,1 M (soluções
(1026)	$-\log \gamma_M = Az^2 \frac{1}{1 + Ba\sqrt{I}} - bI$	de eletrólitos
(1920)		múltiplos)
Davies (1962)	$-\log\gamma_{M} = Az^{2} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - 0, 2I\right)$	0,1 < l < 0,5 M
Truesdell & Jones (1974)	$-\log \gamma_M = Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}\right) - cI$	0,5 < 1 < 1 M
Pitzer (1973-75)**	$\ln \gamma_{M} = \sum_{a} m_{a} \left(2B_{Ma} + ZC_{Ma} \right) + \sum_{c} m_{c} \left(2\Phi_{Mc} + \sum_{a} m_{a} \Phi_{Ma} \right)$ $+ \sum_{a < a} \sum_{a < a} m_{a} m_{a} \varphi_{aaM} + \left z_{M} \right \sum_{c} \sum_{a} m_{c} m_{a} C_{Ca} + z_{M}^{2} F$	1 < I < 6 M

Fonte: BUTLER, 1964, ** ROCHA et al., 2001.

Em 1926, Guntelberg propôs um valor fixo do parâmetro *a* (valor sugerido= 3,0) com a intuito de aumentar o valor teórico do coeficiente de atividade se aproximando do prático. Para isto, foi necessário a adição de um parâmetro diferença (*bl*) na equação. Mais tarde, Davies assumiu o valor de *b* sendo *0,2*. Esta proposta resulta em uma estimativa razoável para o coeficiente de atividade (I= 0,1 M, erro < 3 %, I= 0,5 M, erro < 8 %). Para sistemas com força iônica entre 0,5 e 1 M, a equação de Truesdell & Jones se aplica (onde c é específico do íon em questão).

Segundo ROCHA *et al.* (2001), o cálculo apropriado do coeficiente de atividade dos íons para sistemas de elevada salinidade (como o caso aqui estudado) deve ser realizado pela equação de Pitzer. Dada a gama de íons envolvidos nestas

matrizes salinas, tal cálculo requer muitos parâmetros sendo alguns específicos para cada combinação entre espécies iônicas.

A equação de Pitzer apresenta-se (Tabela A6) de forma simplificada e esta representa a soma de termos que influenciam o coeficiente de atividade. O primeiro termo da soma considera a concentração do contra-íon (m_a) em solução e a possibilidade da combinação desses com o íon em estudo. Os parâmetros binários, B_{Ma} e C_{Ma} , são função da força iônica e do tipo de eletrólito. A influência (repulsão ou combinação) de outros íons de mesma carga sobre o íon e a interação deste com dois outros contra-íons é representada pelo segundo e terceiro termos da soma, respectivamente. O termo seguinte representa a possibilidade de combinações de íon e contra-íon, levando em consideração a concentração das espécies e a carga do íon estudado. O último termo da soma é o componente de maior peso frente aos demais, no qual *F*, expresso pela Equação 48, representa o somatório do parâmetro de Debye-Hückel (A^{ϕ}) e termos contendo coeficientes da Segunda virial de Pitzer.

$$F = -A^{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln\left(1 + b\sqrt{I}\right) \right] + \sum_{c} \sum_{a} m_{c} m_{a} B^{\dagger}_{ca} + \sum_{c < c} m_{c} m_{c} \Phi^{\dagger}_{cc'} \Phi^{\dagger}_{cc'} \Phi^{\dagger}_{ac'} + \sum_{a < a'} m_{a} m_{a'} \Phi^{\dagger}_{aa'} \text{ Equação 48}$$

A primeira parcela do termo de *F* é independente do íon em questão e possui influência somente da composição global da solução, ou seja, da força iônica. O termo A^{ϕ} , como já visto (Equação 23, página 74), correlaciona variáveis características do solvente como constante dielétrica e densidade da água, nas quais são dependentes da temperatura. As parcelas posteriores dizem respeito, respectivamente, à possibilidade de formação de pares iônicos em solução e às possíveis forças de repulsão de pares iônicos de mesmo sinal presentes em solução, onde estão em função da força iônica e do tipo de eletrólito envolvido (das cargas dos íons). Desta forma, dada a quantidade de para soluções com elevada força iônica (> 1 M). Para melhor compreensão, as referências a seguir podem ser consultadas: PITZER (1973); GUPTA (1979); AKERLOF (1930).

- Cálculo do coeficiente de atividade de bário e sulfato

O cálculo do coeficiente de atividade para as espécies químicas presentes em uma solução de força iônica superior a 1 M, deve ser realizado pela Teoria de Pitzer. Neste trabalho, na ausência de parâmetros específicos para aplicação das equações de Pitzer, os coeficientes de atividade de bário e sulfato foram determinados a partir de valores, disponíveis na literatura, de coeficientes de atividade médios de substâncias que envolvem os íons de interesse. Genericamente, o coeficiente de atividade médio é escrito pela Equação 49. Um rearranjo matemático desta permite a determinação do coeficiente de atividade do íon em solução.

$$\gamma_{M_m X_n}^{\pm} = \left(\gamma_M^m \gamma_X^n\right)^{1/m+n}$$
 Equação 49

Os coeficientes de atividade de bário e sulfato foram calculados de forma indireta a partir dos coeficientes de atividade médio de ácido clorídrico, cloreto de bário e sulfato de sódio, de acordo com a Tabela A7. Nos cálculos foi considerado o mesmo valor do coeficiente de atividade para os íons cloreto e sódio (KAASA, 1998).

I (M)	$\gamma^{\pm}_{\scriptscriptstyle HCl}$ *	$\gamma^{\pm}_{\scriptscriptstyle BaCl_2}$ *	${\gamma}_{\scriptscriptstyle Ba^{2+}}$	$\gamma^\pm_{\scriptscriptstyle Na_2SO_4}$ **	$\gamma_{_{SO_4^{2-}}}$
4,000	0,944	0,418	0,082	0,103	0,018
3,500	0,885	0,411	0,089	-	-
3,000	0,833	0,410	0,099	0,104	0,011
2,500	0,785	0,397	0,102	-	-
2,000	0,745	0,397	0,113	0,118	0,012
1,500	0,714	0,403	0,128	-	-
1,000	0,697	0,418	0,150	0,163	0,028
0,500	0,701	0,444	0,178	0,226	0,090
0,250	0,729	0,523	0,269	-	-
0,100	0,780	0,610	0,373	0,419	0,124
0,050	0,822	0,677	0,459	-	-
0,010	0,909	0,816	0,658	-	-
0,008	0,935	0,831	0,656	-	-
0,005	0,974	0,861	0,673	-	-

Tabela A7: Coeficientes de atividade médio considerados nos cálculos de coeficientes de atividade de bário e sulfato nas respectivas forças iônicas.

*ROY et al. (1990), **HOVEY et al. (1993).

Através da interpolação dos dados, os coeficientes de atividade de bário e sulfato foram calculados para a força iônica específica de cada matriz estudada. A Tabela A8 apresenta, além dos coeficientes de atividade, as atividades para ambos os íons nas respectivas soluções.

Matrizes	I (M)	В	ário	Sulfato		
		$\gamma_{_{Ba^{2+}}}$	a _{Ba2+} (mg.L ⁻¹)	$\gamma_{so_4^{2-}}$	a _{so42-} (mg.L ⁻¹)	
0%	1.79	0.119309	9.14409E-05	0.00426	4.4375E-06	
20%	1.43	0.131459	8.06028E-05	0.00642	0.00000535	
50%	0.894	0.156226	5.98677E-05	0.01218	6.34375E-06	
80%	0.357	0.230209	3.52875E-05	0.058678	1.22245E-05	

Tabela A8: Coeficientes de atividade para bário e sulfato e as respectivas atividades para as força iônicas das matrizes de estudo.

- Misturas de solventes

A mistura de solventes altera as propriedades físico-químicas das soluções tais como: densidade e constante dielétrica. Nesta condição, as interações entre os íons em solução são modificadas e, consequentemente, os coeficientes de atividade das espécies no novo sistema (água + álcool) também serão alterados. Estes passam a depender de outra parcela além do efeito salino do meio, o efeito do cossolvente conforme Equação 11 (página 30).

O cálculo do coeficiente de atividade sob efeito do cossolvente pode ser realizado a partir da equação de Born (Equação 26, página 80), na qual a energia livre corresponde a energia de transferência de uma solução aquosa para uma misturas dos solventes, água + álcool (KAN *et al.*, 2003).

Essas mudanças são refletidas no parâmetro de Debye-Hückel (*A*) da equação de Pitzer e no parâmetro binário B_{Ma} . *A* é constante para todos os eletrólitos de mesmo tipo de valência. O efeito específico é refletido no B_{Ma} pela contribuição de $B_{Md}^{(1)}$ (interação entre +/-) e de $B_{Ma}^{(0)}$ (interação entre +/+ e -/-).

AKERLOF (1930) reporta o coeficiente de atividade de alguns eletrólitos para sistemas água-metanol. GUPTA (1979) apresenta os valores do parâmetro de

Debye-Hückel (A^{ϕ}) para tais sistemas (0-90%) e mostra a dependência de $B_{Ma}^{(0)}$ e $B_{Ma}^{(1)}$ com a constante dielétrica do meio.

SANDENGEN (2006) reporta a equação de dependência do coeficiente de atividade de sais de sulfato com o teor de etilenoglicol no sistema (equação 32, página 82). O termo exponencial 1/3 da equação 32 foi incluído para reduzir o efeito da alta força iônica. A Tabela A9 apresenta os parâmetros utilizados na equação 32 para diferentes sais.

Tabela A9: Parâmetros utilizados no cálculo do ceficientes de atividade de alguns sais (SANDENGEN, 2006).

Sal	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	T (ºC)
$CaSO_4 . 2H_2O$	7,9421	-83573	0,99658	-2,7225	1,8547	22-65
CaSO ₄	7,9753	-7,2016	2,1404	-1,9139	1,7072	22-85
SrSO₄	7,9753	-7,2016	2,1404	-1,9139	1,7072	-
BaSO ₄	6,8799	-10,064	4,3410	0	0	25

Desta forma, a quantidade de solvente adicionado no meio reacional influencia a precipitação.

KAN *et al.* (2003) e SHIPLEY *et al.* (2006) propuseram, a partir de dados experimentais, uma forma de correlacionar o coeficiente de atividade com a concentração de cossolvente, conforme Equação 29 (página 82). A Tabela A10 apresenta os parâmetros necessários para tal cálculo.

Tabela A10: Correlação entre a atividade sob do efeito do cossolvente com a concentração do mesmo e parâmetros utilizados no cálculo (25⁰C) (KAN *et al*, 2003).

Correlação	Parâmetros						
Correlação	а	В	С	d	r		
	2,507	723,2	0	1,046	1,00		
$\log\left(\gamma_{BaS}^{N\pm}\right) \notin \left(\gamma_{BaSQ_{4}}^{N\pm}\right) = \frac{1167,6}{2,79(k^{2})_{EG}} \sum_{M=5,9}^{N} \frac{10,89}{6} x_{EG}^{2}$	0,623	0	0	1,684	0,52		

- Nomograma

O Nomograma pode ser utilizado para determinação do coeficiente de atividade de sais de sulfato e da constante dielétrica da solução resultante entre mistura água e metanol (25^oC). (SHIPLEY *et al.*, 2006).



Figura A1: Nomograma para determinar o coeficiente de atividade, constante dielétrica para sulfato de bário, sulfato de cálcio e sulfato de estrôncio nos respectivos teores de cossolvente. (Adaptado de SHIPLEY *et al.*, 2006).

Como exemplo, para uma solução com 0,308 de fração molar com metanol (equivalente a 50% v/v ou 44 % m/m) tem-se os seguintes valores: $\gamma_{srso4}^{N\pm} = 12,1$; $\gamma_{BaSO4}^{N\pm} = 12,7$; $\gamma_{CaSO4}^{N\pm} = 8,4$; $\varepsilon = 59$. Avaliando os coeficientes de atividade em água (fração molar de metanol = 0,000) constata-se que a presença do cossolvente pode alterar significativamente os coeficientes de atividade, conforme exemplificado.

- CONCENTRAÇÃO DE BÁRIO RESIDUAL

Comparação da concentração de bário residual nos sistemas: não diluído (0%) e sistemas diluídos (20, 50 e 80 %) para os ensaios a 5 e 80°C (correspondente ao ensaio a 25°C, apresentado na Figura 4.11, página 63).



Figura A2: Bário residual normalizado para cinética de precipitação em diferentes matrizes (5°C, n = 3).



Figura A3: Bário residual normalizado para cinética de precipitação em diferentes matrizes (80°C, n = 3).

Tabela A11. Resultados da concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e percentual de precipitado de BaSO₄ para os ensaios (n=3) na T= 5° C.

		5°C								
Ten	npo (h)	1		2		6		24		
E	nsaio	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO ₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	
Conce	ntração de	e bário antes da	a reação (C	_{orig}) = 84,00 mg	.L ⁻¹					
	MEG	79,13 ± 5,32	2,31	78,94 ± 2,31	2,54	75,08 ± 4,19	7,31	54,18 ± 13,77	33,1	
20%	MeOH	75,00 ± 4,62	10,7	64,11 ± 2,76	23,7	38,31 ± 2,78	54,4	22,54 ± 0,52	73,1	
	EtOH	$63,32 \pm 4,88$	24,6	55,34 ±7,29	34,1	40,27± 6,96	52,0	23,42 ± 3,79	72,1	
Conce	ntração de	e bário antes d	a reação (C	$S_{orig}) = 52,50 mg$	y.L ⁻¹					
	MEG	52,01 ± 0,05	0,93	49,86 ± 0,84	5,02	46,56 ± 0,66	11,3	$37,58 \pm 0,54$	28,4	
50%	MeOH	24,22 ± 8,51	53,9	18,88 ± 1,56	64,0	17,79 ± 9,55	66,1	8,23 ± 2,00	84,3	
	EtOH	1,96 ± 0,21	96,1	1,46 ± 0,29	97,1	1,05 ± 1,19	97,9	0,17 ± 0,03	99,7	
Conce	Concentração de bário antes da reação (C_{orig}) = 21,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	20,36 ± 1,14	3,05	20,45 ± 0,65	2,61	20,57 ± 0,54	2,04	19,58 ± 1,36	6,78	
80%	MeOH	1,57 ± 0,78	92,5	1,23 ± 1,04	94,1	$0,93 \pm 0,09$	95,6	0,71 ± 0,05	96,6	
	EtOH	$0,50 \pm 0,08$	97,6	0,56 ± 0,14	97,3	0,44 ± 0,10	97,9	$0,34 \pm 0,20$	98,4	

Tabela A12. Resultados da concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e percentual de precipitado de BaSO₄ para os ensaios (n=3) na T= 25°C.

		25°C								
Terr	npo (h)	1		2		6		24		
Er	nsaio	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	
Conc	entração	de bário antes	da reação (C _{orig}) = 84,00 m	g.L ⁻¹					
	MEG	81,30 ± 3,00	3,22	76,52 ± 0,79	8,90	62,61 ± 0,79	25,5	33,11 ± 0,07	60,6	
20%	MeOH	77,80 ± 1,53	7,38	66,51 ± 1,35	20,8	42,66 ± 1,58	49,2	14,62 ± 0,22	82,6	
	EtOH	76,05 ± 0,74	9,46	60,97 ± 0,05	27,4	38,52 ± 1,81	54,1	13,61 ± 0,03	83,8	
Conc	entração	de bário antes	da reação ($C_{orig}) = 52,50 m$	g.L ⁻¹			•		
	MEG	51,72 ± 0,26	1,48	48,82 ± 1,76	7,02	41,27 ± 0,13	21,4	$28,69 \pm 0,78$	45,4	
50%	MeOH	15,47 ± 0,47	70,5	13,89 ± 1,01	73,5	9,16 ± 0,53	82,6	$3,24 \pm 0,24$	93,8	
	EtOH	9,17 ± 1,64	82,5	8,62 ± 1,72	83,6	6,53 ± 1,23	87,6	2,76 ± 0,22	94,8	
Conc	Concentração de bário antes da reação (C_{orig}) = 21,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	$20,34 \pm 0,47$	3,14	19,76 ± 0,20	5,91	19,90 ± 0,47	5,22	18,57 ± 0,20	11,6	
80%	MeOH	1,61 ± 0,15	92,3	$0,90 \pm 0,50$	95,7	0,35 ± 0,10	98,3	0,24 ± 0,12	98,9	
	EtOH	$0,22 \pm 0,07$	98,9	0,41 ± 0,35	98,0	0,17 ± 0,02	99,2	0,14 ± 0,01	99,3	

Tabela A13. Resultados da concentração de bário residual (mg.L⁻¹) e percentual de precipitado de BaSO₄ para os ensaios (n=3) na T= 80° C.

		80°C								
Terr	npo (h)	1		2		6		24		
Er	nsaio	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO ₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO ₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO ₄	[Ba ²⁺] ± SD	%BaSO₄	
Conc	entração	de bário antes	da reação (C _{orig}) = 84,00 m	g.L ⁻¹					
	MEG	75,63 ± 2,80	9,96	73,14 ± 1,78	12,9	53,53 ± 1,62	36,3	$26,24 \pm 0,84$	68,8	
20%	MeOH	65,65 ± 5,39	21,8	51,28 ± 2,29	38,9	28,37 ± 1,78	66,2	13,48 ± 0,51	83,9	
	EtOH	28,65 ± 1,37	65,9	22,40 ± 1,12	73,3	15,17 ± 3,57	81,9	10,03 ± 1,58	88,1	
Conc	entração	de bário antes	da reação (C _{orig}) = 52,50 mg	g.L ⁻¹			•		
	MEG	45,13 ± 0,49	14,0	41,07 ± 1,23	21,8	$26,65 \pm 0,50$	49,2	12,38 ± 1,08	76,4	
50%	MeOH	12,99 ± 2,00	75,3	10,53 ± 1,16	79,9	$6,95 \pm 0,62$	86,8	3,17 ± 0,36	94,0	
	EtOH	4,64 ± 0,25	91,2	4,14 ± 0,11	92,1	3,50 ± 0,18	93,3	2,51 ± 0,26	95,2	
Conc	Concentração de bário antes da reação (C_{orig}) = 21,00 mg.L ⁻¹									
	MEG	20,46 ± 1,10	2,55	17,46 ± 0,17	16,9	12,31 ±1,13	41,3	$7,03 \pm 0,29$	66,5	
80%	MeOH	1,49 ± 0,32	92,9	1,20 ± 0,72	94,3	0,96 ± 0,56	95,4	$0,69 \pm 0,64$	96,7	
	EtOH	$0,80 \pm 0,02$	96,2	0,74 ± 0,01	96,5	0,69 ± 0,18	96,7	$0,59 \pm 0,15$	97,2	

- CÁLCULO DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS

$$\varepsilon = o + p.T_K - q(T_K)^2 + s(T_K)^3$$
 Equação 50

Tabela A14. Parâmetros *o*, *p*, *q*, *s* para cálculo da constante dielétrica dos solventes: etilenoglicol, etanol e metanol, em determinada faixa de temperatura (K).

	<i>E</i> (293,2K)	0	р	Q	S	Т (К)
MEG	41,4	0,14355 . 10 ³	-0,48573	0,46703. 10 ⁻³	0	293-423
EtOH	25,3	0,15145.10 ³	-0,87020	0,1957. 10 ⁻²	- 0,155 . 10 ⁻⁵	163-523
MeOH	33,0	0,19341 . 10 ³	-0,92211	0,12839. 10 ⁻²	0	177-293
DAVID (2009).						

- Teoria de Debye e Onsager

Para misturas de solventes, a Teoria de Debye e Onsager é utilizada para cálculo da constante dielétrica resultante (Equação 24 e 25, página 74).

- Cálculos das frações molar, mássica e volumétrica (IZUTSU, 2002)

As equações 51, 52 e 53 são utilizadas para cálculos de, respectivamente, fração molar, fração mássica e fração volumétrica dos cossolventes nos diferentes sistemas.

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \qquad w_a = \frac{n_a}{\left(n_a + n_b \frac{MM_b}{MM_a}\right)} \qquad \Phi_a = \frac{n_a}{\left(n_a + n_b \frac{V_b}{V_a}\right)} \quad (Equação 51, 52 e 53)$$

x = fração molar

w = fração mássica

 Φ = fração volumétrica

V = volume

n = número de mol

MM = massa molar

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo