

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

VITÓRIA FELICIO DORNELAS

**INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO NA
PERMEABILIDADE DE MEIOS POROSOS**

SÃO MATEUS - ES

2020

VITÓRIA FELICIO DORNELAS

**INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO NA
PERMEABILIDADE DE MEIOS POROSOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Paula Meneguelo.

SÃO MATEUS - ES

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

D713i Dornelas, Vitória Felício, 1992-
Influência da precipitação de sulfato de bário na permeabilidade
de meios porosos / Vitória Felício Dornelas. - 2020.
81 f. : il.

Orientadora: Ana Paula Meneguelo.

Coorientador: Daniel da Cunha Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Incrustação inorgânica. 2. Sulfato de Bário. 3.
Permeabilidade. 4. Porosidade I. Meneguelo, Ana Paula. II.
Ribeiro, Daniel da Cunha. III. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

VITÓRIA FELÍCIO DORNELAS

**INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO NA
PERMEABILIDADE DE MEIOS POROSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

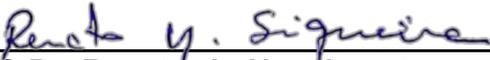
Aprovada em 30 de setembro de 2020.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Meneguelo
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Renato do Nascimento
Siqueira
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi
Universidade Federal do Espírito Santo

“Existe uma vitalidade, uma força de vida, uma energia, um despertar, que é traduzido em ação através de você, e porque só existe um de você em todos os tempos, essa expressão é única.”

(Martha Graham)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por sua proteção durante toda minha vida.

Agradeço a minha família, meus pais José Lenilton e Silvania e meus irmãos Iuri e Iago, que mesmo longe se fazem presentes em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao Marcelo Oliveira e Camila Honório, meus amigos, meus irmãos, minha família por escolha na cidade de São Mateus, por estarem sempre do meu lado, me apoiando, incentivando e cuidando de mim.

Agradeço meus orientadores Prof. Dra. Ana Paula Meneguelo e Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro pela orientação, conversas, paciência e confiança para que eu pudesse realizar este trabalho. Aos membros da banca, Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira, Prof. Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi e Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira pela disposição, humildade, orientações e conversas que foram fundamentais para realização deste trabalho.

Agradeço a Fundação Espírito Santense de Tecnologia – FEST, a Petrobras e ao Programa de Pós-graduação em Energia, *campus* CEUNES/UFES pelo suporte e apoio financeiro e estrutural à pesquisa.

Agradeço aos companheiros de laboratório, que faziam o dia-a-dia de trabalho ser mais leve, Valéria da Silva dos Santos, Cristiano Severo Aiolfi, Pedro Ribeiro Figueiredo Couto, Letícia Silveira Dias de Assunção, foram muitos momentos compartilhados que firmaram nossa amizade.

Aos amigos da Belas Artes Projetos Culturais por fazerem parte dos meus momentos de descontração e alegria. Aos meus amigos de faculdade e de infância que mesmo longe se fazem presentes na minha vida..

Por fim, agradeço a minha psicóloga Silvana Almeida, por me manter sã, durante minhas crises de ansiedade e me mostrar que todo obstáculo vem acompanhado de um crescimento pessoal. E eu cresci muito durante esse período.

Obrigada a todos vocês que fizeram e fazem parte desse meu crescimento pessoal.

RESUMO

Com o crescimento populacional intensificado e acelerado e o respectivo aumento na demanda por energia, se faz cada vez mais necessário garantir o fluxo de produção de petróleo. Para tanto, o setor petrolífero deve superar alguns desafios, tais como lâminas d'água ultra profundas e extensas camadas de pré-sal, assim como os problemas associados a eles. Um dos principais problemas encontrados é a incrustação de sais inorgânicos que podem ocorrer ao longo de toda a cadeia produtiva de petróleo, desde o reservatório até a superfície. Em particular, a sua ocorrência no reservatório, na região "near well" impacta de forma mais intensa a produção de fluidos, uma vez que a remoção e/ou inibição da formação do sal nessa região é mais complexa. Nesta região, uma das incrustações que pode ser encontrada é a de sulfato de bário. O estudo da incrustação formada por este sal em meio poroso é importante, uma vez que ele possui baixa solubilidade e sua ocorrência é devida a incompatibilidade entre os íons presentes nas águas de injeção e formação. Este estudo experimental visou monitorar os efeitos da precipitação do sulfato de bário nas propriedades petrofísicas, tais como porosidade e permeabilidade de meios porosos areníticos, sintéticos, do tipo, Berea Buff, Berea e Zebra. Para observar o impacto da incrustação, a metodologia proposta utiliza uma solução de cloreto de bário à concentração de 250ppm, para representar a água de formação e uma solução de sulfato de sódio à 2750ppm para representar o fluido de injeção. O procedimento de execução do trabalho envolveu a caracterização dos meios porosos, quanto a porosidade e permeabilidade antes e após o teste de incrustação. Utilizou-se uma solução de cloreto de potássio para realizar a caracterização dos meios porosos. O comportamento do fluxo do escoamento durante a caracterização foi Darcyano, permitindo a utilização da Lei de Darcy no cálculo da permeabilidade. O comportamento da pressão ao longo do tempo foi acompanhado por todo procedimento. E o teste de incrustação foi executado por cerca de 4 à 6 volumes porosos, em que o fluido produzido foi acompanhado por medição de condutividade elétrica e titulação de íons de cloro, para de forma indireta determinar a massa de sulfato de bário precipitado. Entretanto, a metodologia de limpeza proposta não foi eficiente para retirar todo o cloreto da amostra proveniente do fluido de caracterização. Observou-se que à medida que a permeabilidade do meio poroso (Berea Buff > Berea > Zebra) é reduzida a quantidade de íons de cloreto residual e condutividade, aumentam. Isto é, a medida que há maior dificuldade de deslocamento

dentro do meio poroso, o procedimento de limpeza, foi se tornando cada vez menos eficiente. Com isso, foi encontrado cloreto de potássio residual nos meios porosos cerca de 1,5% de KCl em massa na amostra de Zebra, 0,5% na Berea e >0,5% na Berea Buff. Ou seja, o procedimento de limpeza, apresentou uma eficiência de aproximadamente 80% nas amostras Berea Buff, aproximadamente 50% nas Bereas e entre 0 – 50% nas amostras Zebra. Como a quantificação da massa de sulfato de bário seria realizada de forma indireta a grande presença de íons de cloreto proveniente da solução de cloreto de potássio tornou inviável determinar a massa de sulfato de bário precipitado. Os resultados de porosidade e permeabilidade mostraram que as amostras foram influenciadas pelo teste de incrustação, seja na forma de dano, redução da permeabilidade ou estímulo, aumento na permeabilidade. O meio poroso Berea Buff, apresentou uma tendência a redução de permeabilidade em todas as suas amostras. O meio poroso Berea apresentou aumento de permeabilidade, nas amostras 1 e 3. E o meio poroso Zebra apresentou ambos comportamentos, dano, amostras 2 e 4, e estímulo, amostras 1 e 3, nestes últimos a pressão de injeção foi mais elevada. Enfim, observou-se que a utilização de solução cloreto de potássio minimiza efeitos de inchamento de argila e possibilita um fluxo de escoamento Darcyano no meio poroso. Este estudo, no entanto, não foi apropriado para determinar a massa de sulfato de bário precipitado. Os valores de concentração inicial de íons de bário, foram baixos para sentir um efeito mais expressivo e a quantificação indireta de bário, através da titulação de íons de cloreto, não foi apropriado, devido a ineficiência do procedimento de limpeza.

Palavras -chave: Incrustação inorgânica. Sulfato de bário. Permeabilidade. Porosidade.

ABSTRACT

With intensified and accelerated population growth and increased energy demand, it is necessary to ensure the oil production flow. To do so, the oil sector must overcome some challenges, such as ultra deep waters and extensively pre salt layers, and the problems associated with them. One of the main problems encountered is inorganic scales that can occur throughout the production chain, from the reservoir to surface. In particular, its occurrence in the “near well” region have a more intense impact on fluids production, since the removal or formation inhibition of the salt in this region is more complex. The most commonly inorganic scale founded in this region is barium sulphate. The study of this scale inside the porous medium is important, since it presents the lowest solubility and occurs through incompatibility between ions present in water formation and injection fluids. This experimental work look to monitor the barium sulphate precipitation effects on petrophysical parameters, like porosity and permeability, of synthetics sandstone samples, kind of Berea Buff, Berea and Zebra. To observe the scale impact, the methodology proposes to use a 250ppm barium chloride solution, to represent water formation and a 2750ppm sodium sulphate solution to represent the injection fluid. The procedure involved porous medium characterization before and after the scale test . Potassium chloride solution was used to characterized the porous medium samples. The flow behavior during characterizations tests were Darcyano, allowing the use of Darcy’s Law to calculate permeability. The behavior of pressure through time was measured throughout the procedure. The scale tests were executed for 4 to 6 porous volumes, where the produced fluid passes through electrical conductivity measurements and chloride titration, which indirectly will be used to estimate the precipitated mass of barium sulphate. However, the cleaning methodology wasn’t efficient to remove all chloride from the characterization fluid of the sample. Was noted that, as the porous medium permeability reduces (Berea Buff > Berea > Zebra) the residual chloride ions and conductivity increased. As the flowing through the sample gets difficult, the cleaning procedure becomes ineffective. With that, was found residual potassium chloride on the samples 1,5% of KCl in mass on Zebra, 0,5% on Berea and < 0,5% on Berea Buff. So, the cleaning procedure shown to be $\cong 80\%$ efficiency to Berea Buff samples, $\cong 50\%$ efficiency on Berea samples and between 0 to 50% eficiente on Zebras samples. As the barium sulphate mass quantification would be realized indirectly the chloride presence from the potassium chloride solution made

impractical the calculation of barium sulphate mass. The porosity and permeability results showed that the sample were influenced by the scale test, by damage, permeability reduction ou stimulus, permeability increase. The porous medium Berea Buff, presented a tendency to permeability reduction in all samples. The porou medium Berea, shown a increase of permeability on samples 1 and 3. And the porous medium Berea showed damage on samples 2 and 4, and stimulus on samples 1 and 3, those last ones had elevated injection pressure. Anyway, it was noted that the use of potassium chloride solution minimizes the effects of shale swelling and permits that the flow behaves as Darcyan on the porous medium. This study, however, was not appropriate to determine the barium sulphate precipitated mass. The initial concentration of barium ions were low, to make an expressive effect and the barium indirect quantification, by titration of chloride ions, was not appropriated, because of the inefficiency of the cleaning procedure.

Keywords: Inorganic scale. Barium sulphate. Permeability. Porosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de energia renovável e não renovável. Fonte: IEA, 2018	14
Figura 2 - Matriz energética brasileira 2017. Fonte: IEA, 2018.	15
Figura 3 - Exemplo de sistema petrolífero. Fonte: adaptado de Gamboa <i>et al.</i> (2001)	18
Figura 4 - Mecanismos de produção natural de reservatório. Fonte: adaptado de Bruno (2014)	18
Figura 5 - Esquema simplificado de um gravel pack. Fonte: Foidaş & Ştefănescu (2017)	21
Figura 6 - Sistema de produção utilizando injeção de água do mar. Em destaque os locais comuns de formação de incrustação (i) e (ii). Fonte: adaptado de Silva <i>et al.</i> (2007)	22
Figura 7 - Esquema de mistura de águas incompatíveis. Em vermelho, troca de calor entre o reservatório e os fluidos. Em azul, queda de pressão devido a produção. Adaptado de Almeida Neto, 2012	24
Figura 8 - Esquema simplificado do mecanismo de precipitação. Fonte: adaptado de Reis, 2011.	25
Figura 9 - Solubilidade e limite da zona metaestável. Fonte: Rebeschini, 2010.	25
Figura 10 - Incrustação bloqueando os poros da formação. Fonte: Abib, 2015.	27
Figura 11 - Arranjos cristalinos, ângulos são denotados por números e distâncias por a, b e c. Fonte: Rebeschini, 2010.	27
Figura 12 - Microscopia eletrônica do cristal de BaSO4 . Fonte: Ronquim <i>et al.</i> (2018)	28
Figura 13 - Aparato experimental. Fonte: adaptado de Binmerdhah (2012)	30
Figura 14- Representação esquemática das etapas da metodologia. Fonte: o autor.	32
Figura 15- Bancada experimental de fluxo em meio poroso. Fonte: o autor.	33
Figura 16- Sentido de fluxo na unidade experimental. Fonte: o autor.	34
Figura 17- Célula de transferência nº 02. Fonte: o autor	35
Figura 18 – <i>Core holder</i> . Fonte: o autor.	35
Figura 19 – Câmara de pressurização. Fonte: o autor.	36
Figura 20- Etapas da pressurização da câmara de confinamento do meio poroso. Itens em vermelho indicam status de fechado ao fluxo e em azul aberto ao fluxo. Fonte: o autor.	37
Figura 21– Retirada de ar da bancada experimental. Fonte: o autor.	38
Figura 22– Descrição das soluções. Fonte: o autor.	39
Figura 23– Caracterização dos meios porosos. Fonte: o autor.	41
Figura 24 – Amostras fornecidas pela empresa Kocurek <i>industries</i> – <i>Hard Rock division</i>	41
Figura 25 - Representação esquemática do processo de saturação. Fonte: o autor.	43
Figura 26- Representação experimental do processo de saturação. Fonte: o autor.	43

Figura 27- Sentido de fluxo na unidade experimental. Itens em vermelho indicam status de fechado ao fluxo e em azul aberto ao fluxo. Fonte: o autor.	45
Figura 28 - Representação experimental do procedimento de limpeza do meio poroso. Fonte: o autor.	47
Figura 29 – Condutivímetro. Fonte: o autor.	48
Figura 30 - Ponto de viragem da titulação. Fonte: o autor.	50
Figura 31 - Teste 1 - fluido: água destilada - Berea Buff. Fonte: o autor.	52
Figura 32 - Testes 2 e 3 - fluido: água destilada – Berea. Fonte: o autor.	52
Figura 33 - Exemplo de escoamento Darcyano utilizando KCl. Fonte: o autor.	53
Figura 34 - Condutividade esperada após a reação. Fonte: o autor.	55
Figura 35 - Concentração de íons de cloreto após a reação. Fonte: o autor.	55
Figura 36 - Resultado da porosidade - Berea Buff. Fonte: o autor.	58
Figura 37 - Resultado da permeabilidade - Berea Buff. Fonte: o autor.	58
Figura 38 - Resultado do teste de incrustação - Berea Buff. Fonte: o autor.	59
Figura 39 – Resultado da concentração de cloreto produzido durante o teste de incrustação - Berea Buff (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.	60
Figura 40 - Resultado da condutividade do fluido produzido durante o teste de incrustação - Berea Buff (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.	61
Figura 41 - Resultado da porosidade - Berea Fonte: o autor.	62
Figura 42 – Resultado da permeabilidade - Berea. Fonte: o autor.	63
Figura 43 - - Resultado do teste de incrustação - Berea. Fonte: o autor.	64
Figura 44 — Resultado da concentração de cloreto produzido durante o teste de incrustação - Berea (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.	65
Figura 45 - - Resultado da condutividade do fluido produzido durante o teste de incrustação – Berea (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.	66
Figura 46 - Resultado da porosidade - Zebra Fonte: o autor.	67
Figura 47 - -- Resultado da permeabilidade - Zebra. Fonte: o autor.	68
Figura 48 - Resultado do teste de incrustação - Zebra. Fonte: o autor.	69
Figura 49 – Resultado da concentração de cloreto produzido durante o teste de incrustação – Zebra (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.	70
Figura 50 - Resultado da condutividade do fluido produzido durante o teste de incrustação – Zebra (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química típica de uma amostra de água de formação e água do mar	23
Tabela 2 - Solubilidade das principais incrustações em água pura a 25°C. Fonte: Patrício (2006)	26
Tabela 3 - Condições iniciais da abordagem experimental. Fonte: o autor.	31
Tabela 4- Componentes da bancada experimental. Fonte: o autor.	33
Tabela 5 - Propriedades dos reagentes utilizados no preparo das soluções. Fonte: o autor.	40
Tabela 6 - Propriedades de fabricação do meio poroso. Fonte: Kocureck industries – Hard Rock division.	42
Tabela 7- Vazões de teste por meio poroso. Fonte: adaptado de (BinMerdhah et al., 2010).	46
Tabela 8 – Concentração de cloreto de potássio. Fonte: o autor.	51
Tabela 9 - Caracterização do meio poroso Berea Buff. Fonte: o autor.	57
Tabela 10 - Caracterização do meio poroso Berea. Fonte: o autor.	62
Tabela 11 - Caracterização do meio poroso Zebra. Fonte: o autor.	67

SUMÁRIO

1.	14
1.1.	16
1.2.	16
2.	17
2.1	17
2.2	19
2.3	24
2.4	28
3.	31
3.1	32
3.2	38
3.2.1	39
3.2.2	40
a.	40
b.	42
c.	44
d.	46
e.	47
f.	48
g.	49
h.	50
4.	52
4.1.	52
4.2.	54
4.3.	56
4.3.1.	56
4.3.2.	61
4.3.3.	66
5.	72
6.	76

1. Introdução

Observa-se uma crescente demanda de energia pela sociedade atual. O consumo exacerbado de energia associado ao intenso crescimento populacional, faz com que seja necessário criar formas mais eficientes de exploração desses recursos, principalmente aqueles não-renováveis. Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) a matriz energética mundial é composta principalmente por fontes não renováveis como o carvão, o petróleo e o gás natural. Em 2016, o consumo de petróleo e derivados era de 31,9% da matriz energética mundial, seguido de 27,1% de carvão e 22,1% de gás natural, dados da Agência Internacional de Energia (IEA, 2018).

A matriz energética brasileira apesar de apresentar grande dependência das fontes não renováveis, se destaca quando comparada a matriz energética mundial, na utilização de fontes renováveis (**Figura 1**). Somando lenha e carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana e outras energias renováveis, elas totalizam 43,5%, quase metade, da matriz energética brasileira (IEA, 2018).

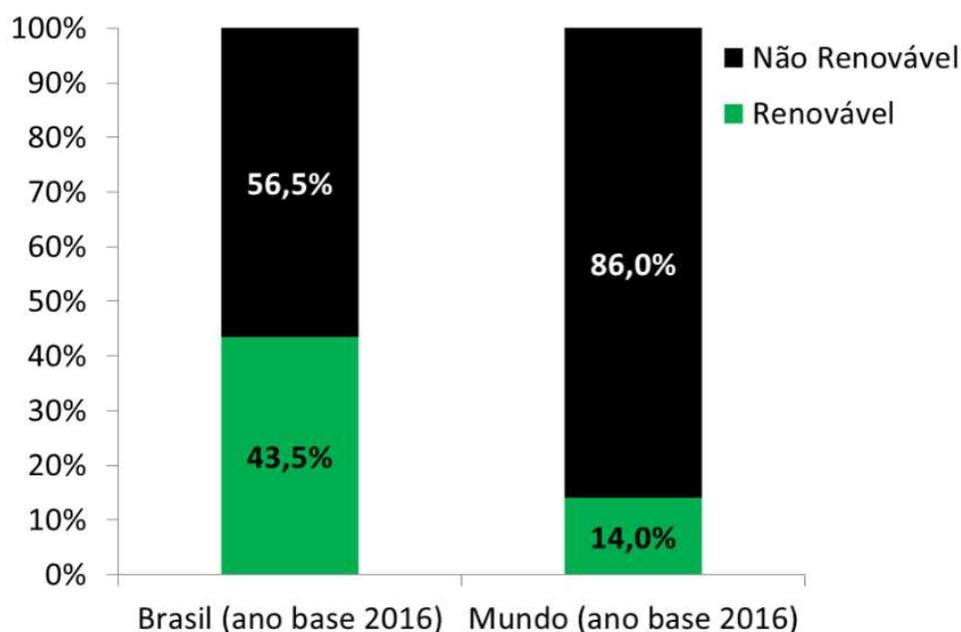


Figura 1 - Consumo de energia renovável e não renovável. Fonte: IEA, 2018

Entretanto, a dependência dos combustíveis fósseis ainda é expressiva. A Figura 2 apresenta a contribuição de cada fonte de energia na Matriz Energética Brasileira (IEA, 2018).

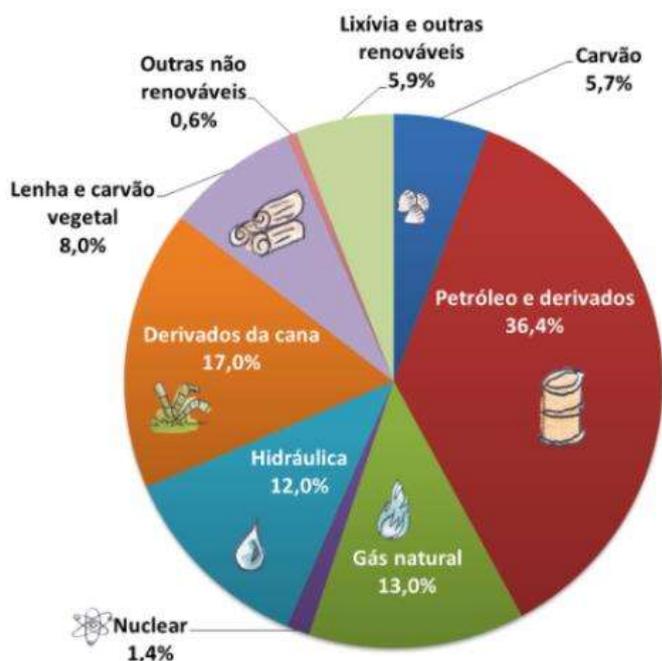


Figura 2 - Matriz energética brasileira 2017. Fonte: IEA, 2018.

A contribuição de petróleo e derivados na matriz energética brasileira no ano de 2017 corresponde à 36,4% do total de energia produzida no Brasil. Devido a essa forte dependência, o setor petrolífero necessita continuamente expandir o campo de exploração e torná-los mais eficientes. Com isso, a indústria vem enfrentando cenários cada vez mais desafiadores, tais como vencer as barreiras de lâminas d'água ultra profundas e extensas camadas de pré-sal. Para superar tais desafios, principalmente em cenários desafiadores é preciso implementar métodos que auxiliem no deslocamento dos fluidos do reservatório até a superfície.

Historicamente o mecanismo de injeção de água do mar é o mais utilizado em plataformas *offshore* para garantir o deslocamento dos fluidos, devido a sua facilidade de utilização e, muitas vezes, a inviabilidade de utilização de métodos térmicos. Entretanto, a água do mar é incompatível com a água presente na formação e isso gera um problema. O contato entre as águas injetada e da formação resultam em reações químicas, que ocasionam na precipitação de sais inorgânicos. A ocorrência da precipitação e as incrustações são um problema comum no campo de petróleo e podem ser enfrentadas em todas as etapas da cadeia produtiva do petróleo. A incrustação inorgânica por sulfato de bário é ainda mais problemática, devido a sua baixa solubilidade. Sua formação pode acontecer ainda dentro do reservatório além de poder ocorrer em regiões ao redor do poço (*near well*), em equipamentos de subsuperfície, como os elementos de completação (*gravels pack*), podendo chegar a ocorrer em válvulas e bombas de superfície (CHAVEZ, 2011; MASSA, 2012; F. S. B. DA SILVA, 2008).

A ocorrência de incrustações nos campos de petróleo, em geral acarreta, problemas como redução da permeabilidade e porosidade ao redor do poço, e em equipamentos de completção como o *gravel pack*. Conseqüentemente, há redução na produção de fluidos, devido à maior dificuldade de deslocamento do fluido no meio poroso. Por conseguinte, ocorre também um aumento nos custos de produção, uma vez que será necessário incluir no projeto operações de manutenção, limpeza e prevenção de formação de incrustações.

Portanto, é fundamental compreender os efeitos da incrustação inorgânica no meio poroso, para a partir deste ponto encontrar medidas cada vez mais eficientes para minimizar os seus efeitos. Portanto, este estudo experimental tem como finalidade definir uma metodologia que possibilite avaliar o comportamento de parâmetros petrofísicos, como permeabilidade e porosidade, durante um procedimento de injeção de águas incompatíveis, em meios porosos areníticos de diferentes origens.

1.1. Objetivos gerais

Analisar experimentalmente o efeito da precipitação de Sulfato de bário, em diferentes meios porosos areníticos pressurizados, do tipo Zebra, Berea e Berea Buff. Evidenciando os efeitos gerados na permeabilidade e porosidade de cada meio poroso após o teste de incrustação.

1.2. Objetivos específicos

- Validar a metodologia para cada etapa do trabalho: na determinação da porosidade, permeabilidade, incrustação, titulação e condutividade. E propor uma metodologia de limpeza dos meios porosos.
- Caracterizar diferentes meios porosos, quanto a porosidade e permeabilidade, obtidos comercialmente.
- Realizar o teste de injeção de solução de sulfato de sódio simulando a mistura de águas incompatíveis e conseqüente precipitação do sal inorgânico, $BaSO_4$.
- Avaliar o comportamento da curva de pressão de injeção ao longo da caracterização da permeabilidade e do procedimento de incrustação do meio poroso.

2. Revisão bibliográfica

Este capítulo é destinado à revisão bibliográfica necessária para desenvolvimento e compreensão da pesquisa.

2.1 Descrição do processo de exploração de petróleo e formação das incrustações inorgânicas

Um sistema petrolífero ativo (Figura 3) envolve a existência e funcionamento síncronos de quatro elementos e dois fenômenos geológicos dependentes do tempo. Os quatro elementos compreendem: (i) a presença de matéria orgânica; (ii) rocha geradora; (iii) rocha reservatório; e (iv) rocha selante. Os fenômenos geológicos compreendem: (v) a migração; e (vi) sincronismo.

A formação do sistema petrolífero ocorre quando há grandes volumes de matéria orgânica de qualidade adequada acumulada devido à deposição de rochas sedimentares denominadas rochas geradoras que, submetidas a pressão e temperatura adequadas, geraram o petróleo em subsuperfície.

Uma vez gerado o petróleo, a rocha torna-se supersaturada em hidrocarbonetos e a pressão excessiva faz com que a rocha geradora se fracture intensamente, permitindo a migração dos fluidos para zonas de pressão mais baixa;

Uma vez em movimento os fluidos se dirigem, através de trapas ou armadilhas, para zonas de pressão mais baixas que os arredores, normalmente em zonas mais elevadas que a vizinhança, onde são acumuladas devido a configuração geométrica das estruturas das rochas sedimentares;

As rochas-reservatório são as rochas portadoras de espaço poroso onde o petróleo será armazenado e, posteriormente, será extraído. As rochas mais comuns são geralmente arenitos, calcarenitos e conglomerados diversos, no entanto, qualquer rocha que contenha espaço poroso pode funcionar como reservatório;

Acima das rochas reservatório encontram-se as rochas selantes que formam uma situação de impermeabilização tal que impede os fluidos de escaparem, formando assim uma acumulação petrolífera;

O último fator a ser citado é o sincronismo, que no tocante à geologia do petróleo, é o fenômeno que faz com que as rochas geradoras, reservatórios, selantes, trapas e migração se originem e se desenvolvam em uma escala de tempo adequada para a formação de acumulações de petróleo (GAMBOA *et al.*, 2001).

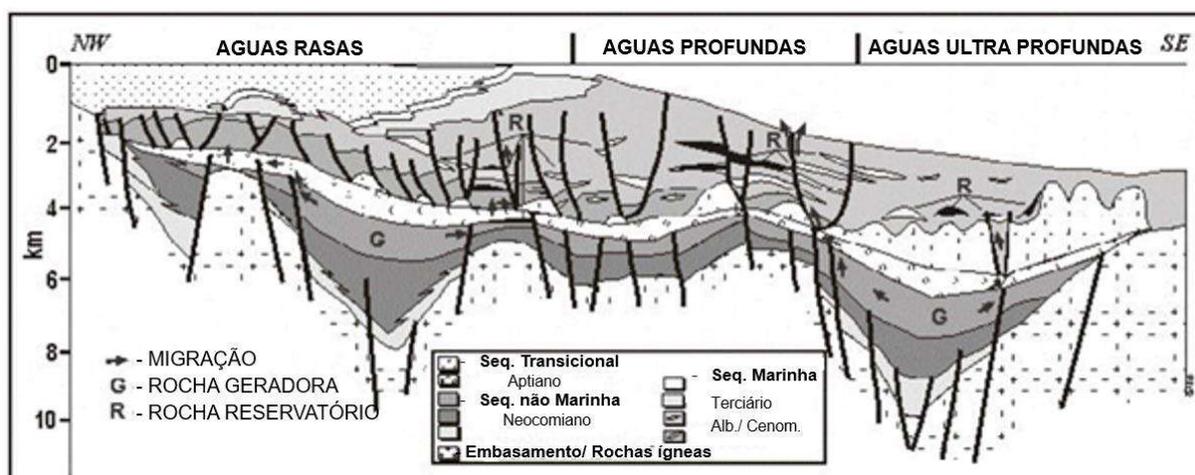


Figura 3 - Exemplo de sistema petrolífero. Fonte: adaptado de Gamboa *et al.* (2001)

O petróleo formado deve então ser explorado ou recuperado por meio da cadeia produtiva e ser convertido em nas frações de maior interesse econômico. A recuperação do óleo acumulado após formação de um sistema petrolífero pode ser dividida em três fases: primária, secundária e terciária (GREEN, 1998).

A produção primária acontece quando o reservatório possui uma pressão elevada suficiente para “empurrar” o óleo dos poros para a superfície e se beneficia da organização dos fluidos dentro do reservatório. Devido a isto, a eficiência da recuperação primária é função do mecanismo de produção natural do reservatório. Em reservatórios de hidrocarboneto líquido, os principais mecanismos são: influxo de água, capa de gás, gás em solução, ou ainda mecanismo combinado, Figura 4 (BRUNO, 2014).

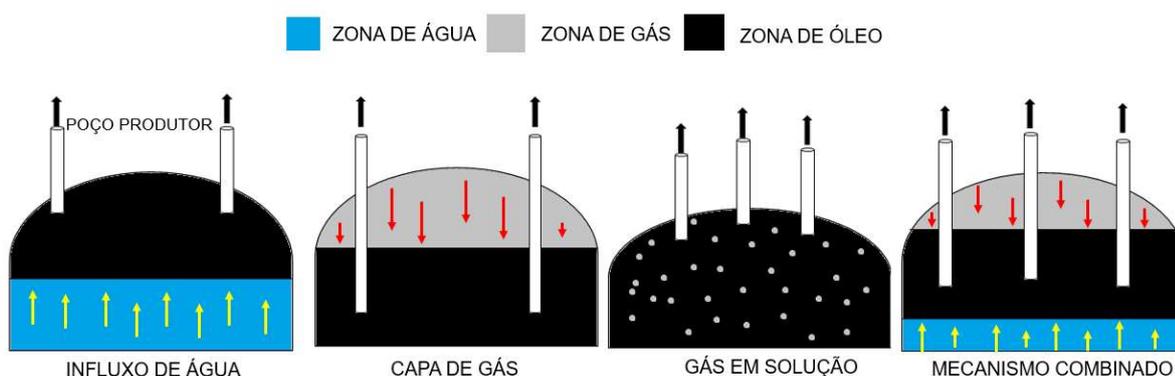


Figura 4 - Mecanismos de produção natural de reservatório. Fonte: adaptado de Bruno (2014)

Os mecanismos de produção primária são responsáveis por manter o reservatório com um nível de pressão suficiente para haver fluxo de fluidos em direção ao poço produtor. Com o passar da produção a energia em forma de pressão, devido aos mecanismos atuantes vai se extinguindo, o que exige a interferência por meio de um

mecanismo de recuperação secundária. Neste, um fluido, água ou gás, é injetado no reservatório para aumentar a pressão do reservatório e, logo, manter a vazão desejada, aumentando a produção de óleo (ENGELKE, 2012).

A injeção de água é um dos métodos mais difundidos na indústria do petróleo. A água como fluido de injeção é um dos produtos mais utilizados não apenas devido ao seu baixo custo, elevada disponibilidade e fácil ocorrência, mas também devido à sua alta densidade relativa, que facilita o processo de injeção (ENGELKE, 2012). A injeção de água como método para aumentar a recuperação de hidrocarbonetos (IOR – *Improved Oil Recovery*) busca aumentar a eficiência de deslocamento de óleo, como uma função da eficiência microscópica e a macroscópica. A eficiência microscópica depende significativamente da permeabilidade relativa do reservatório, tensão interfacial dos fluidos, molhabilidade, viscosidade e pressão capilar. Já a eficiência volumétrica ou eficiência de deslocamento volumétrico depende do padrão de injeção, fraturas no reservatório, posição dos contatos gás-óleo e óleo-água, espessura do reservatório, heterogeneidade, razão de mobilidade e diferença de densidade entre os fluidos (KUMAR e MANDAL, 2017)

No processo de injeção de água, encontra-se um dos principais problemas enfrentados pela indústria: a formação de incrustações inorgânicas. É neste estágio onde o fluido de injeção encontra-se com a água de formação presente no reservatório. Água de formação é aquela presente no reservatório no momento de sua descoberta. Esta, por sua vez, contém alta concentração de cálcio, estrôncio e bário. O fluido de injeção mais comumente utilizado nos processos de recuperação de hidrocarbonetos é a água do mar, que contém alta concentração de sulfatos (ZABIHI *et al.*, 2011).

2.2 Incrustações

Desde os primeiros estágios do histórico de produção de hidrocarbonetos, incrustações vêm sendo reportadas na maioria dos campos de petróleo, e desde então vários estudos vêm sendo realizados para entender, prever, prevenir e remover essas incrustações (YUAN, 1989). Incrustações na indústria petrolífera podem ser de origem orgânica ou inorgânica, e podem ocorrer em qualquer etapa da produção de petróleo, podendo causar perda parcial ou total da vazão de produção (ARAI & DUARTE, 2010). As incrustações podem bloquear desde os caminhos internos do meio poroso ou até mesmo bloquear uma das tubulações de produção, tais como, coluna de produção, *flowline* ou *risers*.

Durante o processo de exploração e produção do petróleo, o reservatório passa por diversas mudanças. Tais como, variação de acidez do fluido, presença de impurezas e aditivos, além de variações de pressão e temperatura ao longo do sistema de

produção. Estas mudanças geralmente acarretam a formação de incrustações orgânicas ou inorgânicas no reservatório e na região *near-well* ou no poço (GONÇALVES, 2017).

A incrustação inorgânica é causada pelo acúmulo de sais inorgânicos de baixa solubilidade à água em uma superfície (REIS *et al.*, 2011). A utilização da injeção de água como mecanismo de recuperação é um dos meios pelo qual a deposição ou incrustação de sais inorgânicos pode ocorrer. Assim, torna-se fundamental durante o processo de injeção o controle da composição do fluido de injeção, assim como, a sua condutividade, quantidade de gases dissolvidos. É também importante ter controle sobre as condições operacionais de injeção, pois além de incrustações, os sais podem causar corrosão nos equipamentos de produção, por isso é importante compreender o comportamento da pressão, temperatura e vazão de injeção. Por outro lado, a composição do fluido da formação é um fator determinante nos tipos de incrustações que podem ocorrer no sistema. Em geral, esse fluido é rico em íons de cálcio, magnésio, compostos ferrosos, sílica e bário, presentes na água de formação (DAUN, 2013).

Incrustações inorgânicas são em geral resultantes da incompatibilidade entre as águas de formação e o fluido de injeção, que geram incrustações formadas por sulfatos e carbonatos que precipitam no reservatório e nos elementos que viabilizam o escoamento do petróleo. A remoção destas incrustações no reservatório e nas vizinhanças do poço é custosa e em alguns casos, tecnicamente inviável (HAGHTALAB; KAMALI, SHAHRABADI, 2014).

Dentre os sais inorgânicos comumente formados, destacam-se, o carbonato de cálcio e os sulfatos de bário, cálcio e estrôncio. Segundo Ali e Messaoud (2019) os danos causados na formação são mais acentuados, devido à precipitação de sulfato de bário. A incrustação formada pelo precipitado de sulfato de bário é compacta e de difícil remoção, uma vez que este elemento possui a menor solubilidade dentre as incrustações mais comuns (ABIB, 2015). Pela análise dos trabalhos de Kamari *et al.* (2014), Ronquim *et al.* (2018), Uehara-Nagamine; Armenante (2001) e Ali e Messaoud (2019), é possível concluir que a deposição de sulfato de bário é a mais danosa ao meio poroso.

A formação de incrustações é reconhecida como um dos principais problemas que afetam o escoamento dos fluidos no reservatório e, são associados a fechamento de poros na formação e na região *near well*, como os canhoneados, no anular de telas de contenção de areia (*gravel pack*) e reduzem o tempo de vida de equipamentos, afetando integridade de componentes como válvulas de controle de subsuperfície, bombas elétricas submersíveis e atuadores hidráulicos, tubulação de produção, entre outros equipamentos sensíveis (ENGELKE, 2012).

O *gravel pack* é uma ferramenta de completação muito utilizada na completação de poços de petróleo, quando técnicas de contenção de areia são necessárias. Através

da Figura 5, é possível observar o esquema simplificado de um *gravel pack*. O *gravel pack* é inserido no anular, espaço entre a coluna de produção de fluidos e a formação arenítica a fim de aumentar a resistência física da formação, simulando uma continuidade do meio poroso.

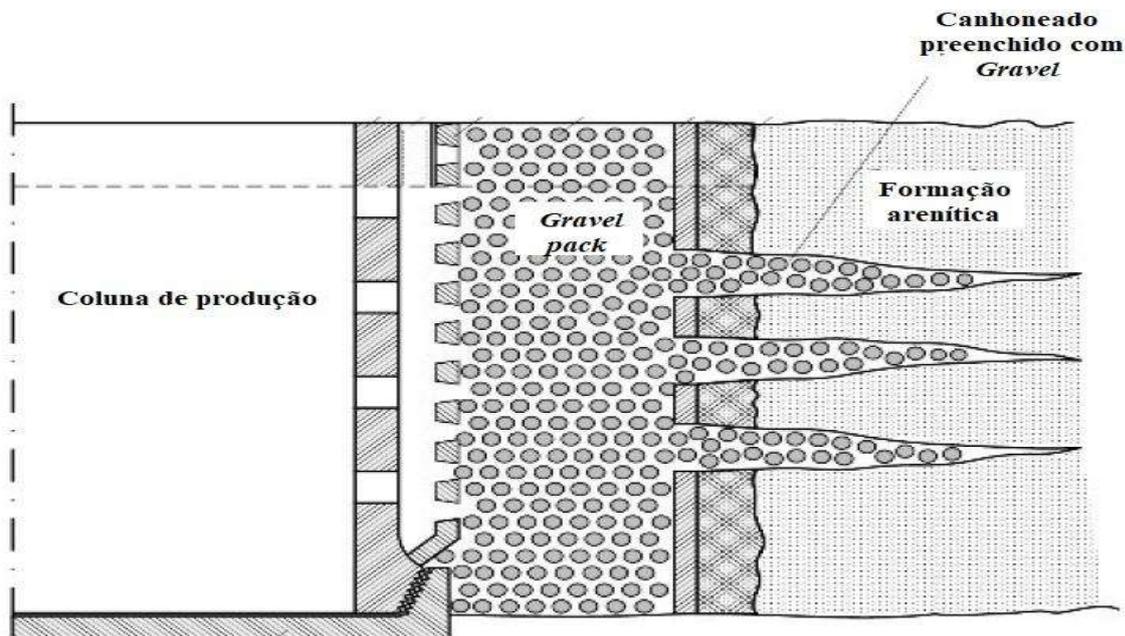


Figura 5 - Esquema simplificado de um gravel pack. Fonte: Foidaş & Ştefănescu (2017)

As implicações econômicas da ocorrência de incrustações no *gravel pack* surgem através da redução de fluxo de fluidos e, conseqüentemente, queda na produção de óleo, mas também nos elevados custos de manutenção das linhas de produção (ARAI & DUARTE, 2010; VAZIRIAN *et al.*, 2016).

Um sistema de produção que emprega como mecanismo de recuperação a injeção de água está sujeito a problemas de precipitação e incrustação, conforme já citado. Analisando a Figura 6, um sistema de produção que utiliza injeção de água do mar, é possível observar o destaque dos pontos onde a incrustação pode ocorrer: (i) no reservatório, no ponto em que os fluidos de injeção e formação se misturam e (ii) na região *near well*.

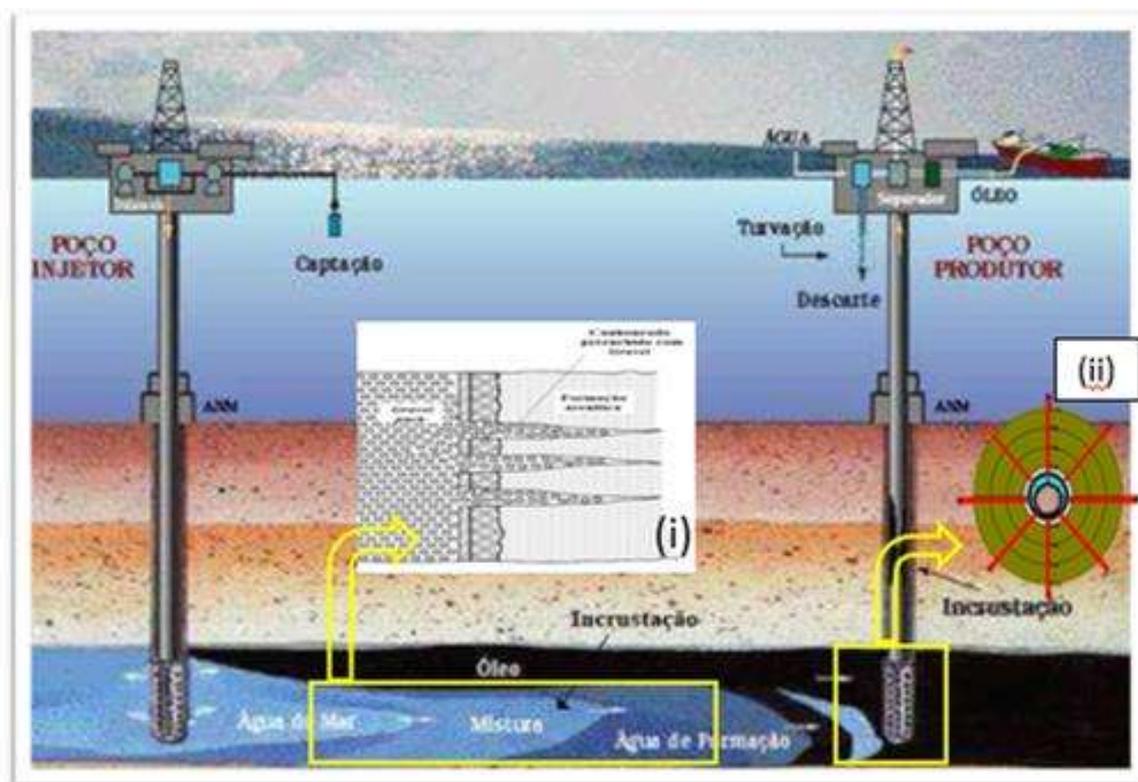


Figura 6 - Sistema de produção utilizando injeção de água do mar. Em destaque os locais comuns de formação de incrustação (i) e (ii). Fonte: adaptado de Silva *et al.* (2007)

Em um sistema de recuperação por injeção de água observa-se que o fluido é injetado na formação através do poço injetor, a fim de manter o gradiente de pressão do reservatório e deslocar os fluidos em direção ao poço produtor. Neste processo, o fluido de injeção irá entrar em contato com a água de formação, que pode estar presente no reservatório ou ser oriunda de aquíferos. Uma das características desta água é ser saturada em íons, predominantemente, cloretos e sódio (ALI, MESSAOUD, 2019) mas também pode conter concentrações diferentes de íons de cálcio, potássio, magnésio, carbonatos, bicarbonatos etc. Normalmente, a água do mar é rica em ânions (SO_4^{2-}) e carbonatos, enquanto a água de formação é geralmente rica em cátions, Ba^{2+} e Ca^{2+} (HAJIREZAIRE *et al.*, 2019). Na Tabela 1 é possível observar a diferença de composição típica de uma água de formação e um fluido de injeção, conforme apresentado no trabalho de (REIS *et al.* 2011).

Tabela 1 - Composição química típica de uma amostra de água de formação e água do mar

Íons	Água de formação, mg/L	Água do mar, mg/L
Sódio	31	11
Potássio	654	460
Magnésio	379	1368
Bário	269	-
Estrôncio	771	-
Sulfato	-	2960
Cloreto	60	20
Cálcio	5038	428

A mistura dessas águas pode levar a precipitação mineral, como o sulfato de bário (BaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Em consequência disso, essas águas são definidas como incompatíveis, acarretando, assim, na incrustação de sais na formação e ao redor do poço (HOLDITCH, 2007; ALMEIDA NETO, 2012). Quando ocorre nas proximidades dos canhoneados, a incrustação irá restringir a área aberta ao fluxo no sentido do reservatório para o poço produtor, reduzindo, assim, a vazão de produção e a quantidade de fluidos produzidos. Quando ocorrer a formação do sulfato de bário, que é o sal de menor solubilidade, a sua precipitação afetará primeiro o meio poroso e as regiões *wellbore* ou *near well* próximas aos canhoneados do poço e em sistema de completação do tipo *gravel pack*. Como consequência a incrustação causa o bloqueio dos poros e, com isso reduz o fluxo do reservatório para o poço.

Na Figura 7, é possível observar os fenômenos que ocorrem quando a água de injeção entra no reservatório (ALMEIDA NETO, 2012). A temperatura aumenta ao longo do caminho de fluxo de injeção, em vermelho, devido à troca de calor com o reservatório e fluidos da formação. A pressão diminui ao longo do caminho, em azul, devido a produção. À medida que o fluxo de injeção avança no reservatório ocorre a mistura entre o fluido injetado e a água de formação.

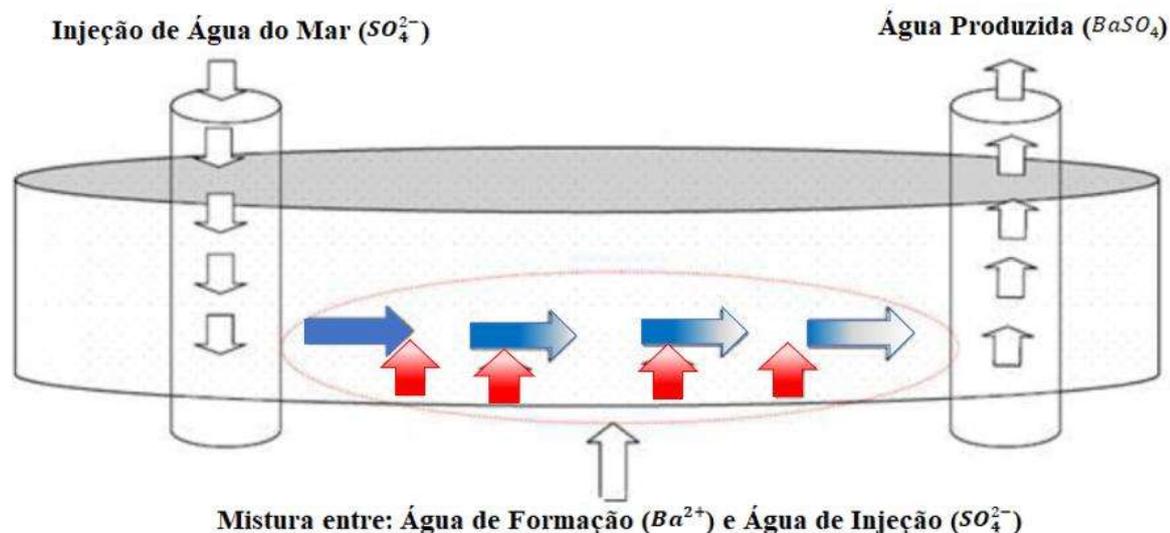
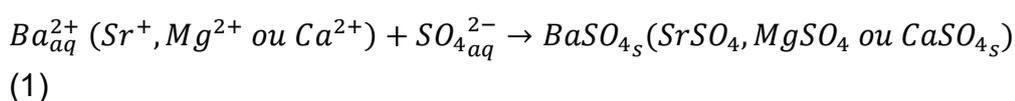


Figura 7 - Esquema de mistura de águas incompatíveis. Em vermelho, troca de calor entre o reservatório e os fluidos. Em azul, queda de pressão devido a produção.

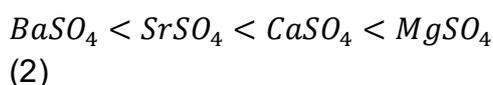
Adaptado de Almeida Neto, 2012

2.3 Sulfato de bário

A precipitação é a transferência de um soluto, de uma solução supersaturada pela formação de um composto sólido, cristalino ou amorfo, através de uma reação química (HECK, 2007), como pode ser observado na Equação 1 (OLAJIRE, 2015):



A comparação entre os sais complexos de metais alcalinos terrosos encontrados em reservatórios indica que sais de grandes íons seguem tendências previsíveis se mudanças na energia de hidratação são dominantes. Assim, a solubilidade segue a seguinte ordem representada pela Equação 2 (HECK, 2007; OLAJIRE, 2015).



Entretanto, a ocorrência de uma incrustação segue um mecanismo representado de forma simplificada na Figura 8.

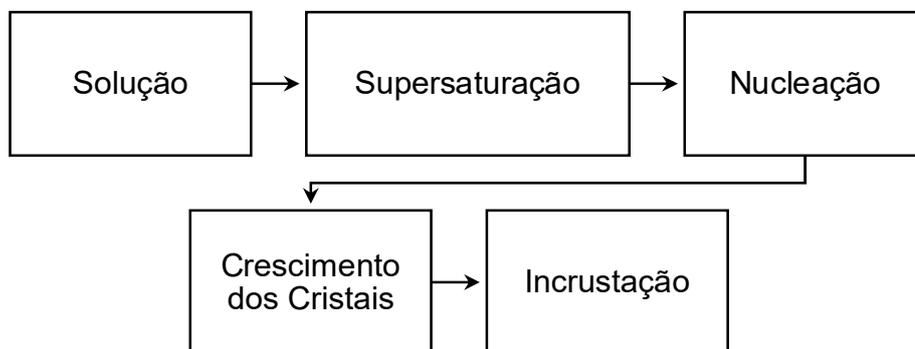


Figura 8 - Esquema simplificado do mecanismo de precipitação. Fonte: adaptado de Reis, 2011.

A formação de uma incrustação inorgânica ocorre devido a uma reação química de precipitação e, para ela acontecer, três fatores simultâneos devem ocorrer: supersaturação, nucleação e tempo de contato suficiente para o crescimento dos cristais (ARAI, DUARTE, 2010; ALMEIDA NETO, 2012). A solução no reservatório é formada pela presença da água de formação, particularmente rica em cátions cálcio, bário e magnésio, em contato com os ânions carbonatos, sulfatos e sulfetos, presentes na água de injeção. Cada uma dessas combinações, quando em soluções supersaturadas (instáveis) produzem sais que possuem solubilidade variável em sistemas aquosos (REBESCHINI, 2010).

A Figura 9 apresenta o comportamento do sulfato de bário em solução.

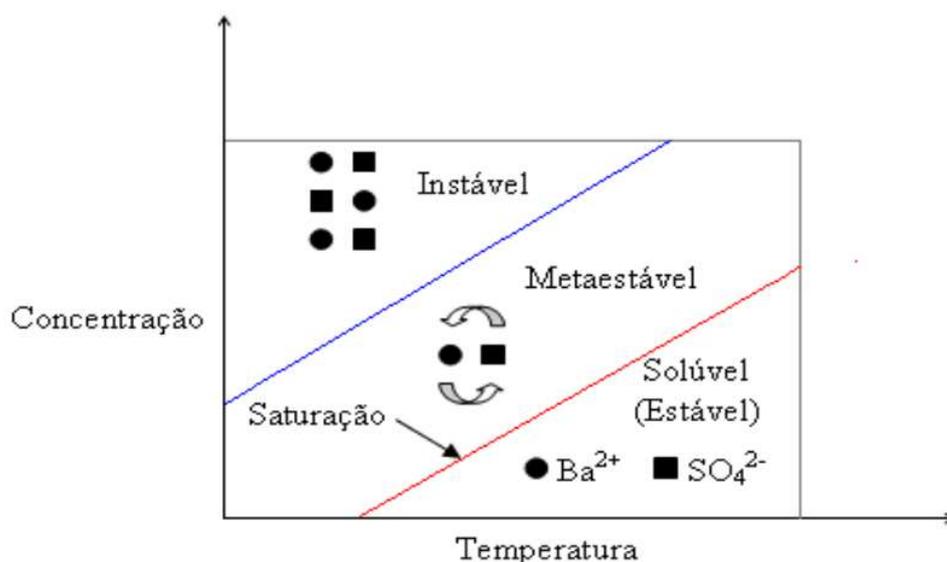


Figura 9 - Solubilidade e limite da zona metaestável. Fonte: Rebeschini, 2010.

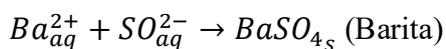
A zona estável, isso é, a zona não saturada onde o sulfato de bário se encontra solúvel e não há possibilidade de precipitação. A zona metaestável, também chamada, saturada, é a condição limítrofe, que leva a separação de fases caso o cristal atinja um tamanho crítico. Por fim, a zona instável ou supersaturada é o local onde a precipitação do cristal ocorre de forma espontânea (BOERLAGE *et al.*, 2002; REBESCHINI, 2010). A precipitação ocorre pois o limite metaestável do sal é ultrapassado, formando assim, uma segunda fase na solução, uma porção heterogênea que tem características físicas e químicas bem definidas (ALMEIDA NETO, 2012).

A solubilidade do sulfato de bário em água deionizada, a 25°C, é de 0,0023 g/L (ALMEIDA NETO, 2012) 95% menor quando comparada a solubilidade do carbonato de cálcio. Analisando-se a Tabela 2 é possível observar a solubilidade das principais incrustações presentes na indústria do petróleo.

Tabela 2 - Solubilidade das principais incrustações em água pura a 25°C. Fonte: Patrício (2006)

Incrustação	mg/L
$BaSO_4$	2,3
$CaCO_3$	53
$SrSO_4$	114
$CaSO_4$	2000

A solubilidade do sulfato de bário aumenta com o aumento de temperatura. Além da baixa solubilidade, o sulfato de bário apresenta difícil remoção das superfícies em que incrusta. Sua formação ocorre pela reação entre os íons do metal de bário e sulfato aquosos, conforme se observa pela Equação 3 (DAHER, 2003).



(3)

Água do mar é rica em íons de sulfato e reage com cátions de bário presentes na água de formação (VAZIRIAN *et al.*, 2016). A presença excessiva de cátions de bário na água de formação, é responsável pelo consumo de sulfato solubilizado presente no fluido de injeção, precipitando a barita (DAHER, 2003). A Figura 10 apresenta o reservatório com a formação de incrustação de sulfato de bário, também denominada, dano da formação, uma vez que reduz o espaço poroso da formação. Ou seja, a incrustação por precipitação ao longo da parede do poço reduz o diâmetro do poro e consequentemente a permeabilidade do meio poroso.

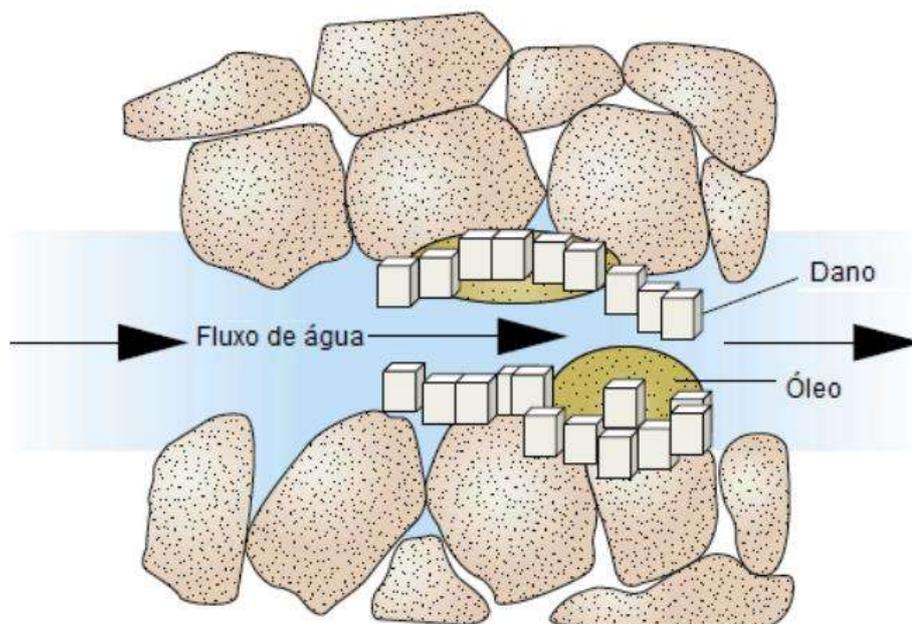


Figura 10 - Incrustação bloqueando os poros da formação. Fonte: Abib, 2015.

Existem fundamentalmente seis diferentes arranjos de cristais, observados na Figura 11, são eles cúbico, tetragonal, monoclínico, ortorrômbico, triclínico e hexagonal.

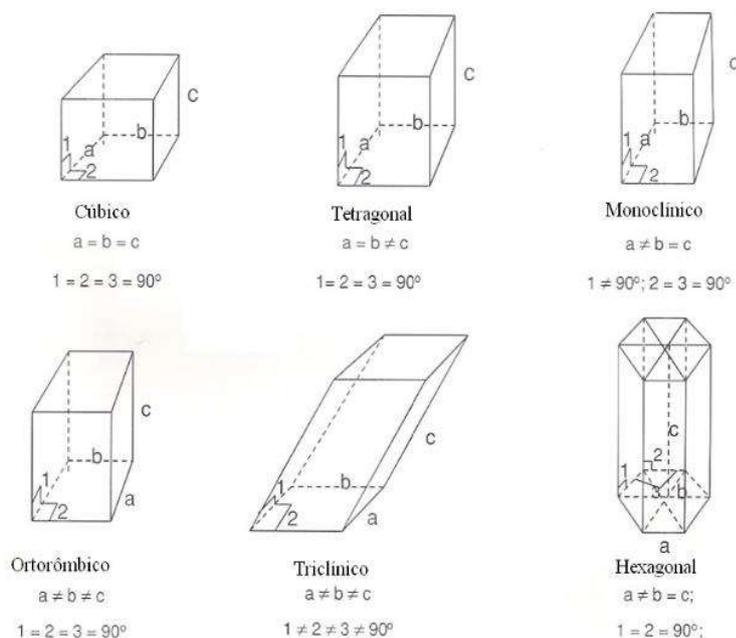


Figura 11 - Arranjos cristalinos, ângulos são denotados por números e distâncias por a, b e c. Fonte: Rebeschini, 2010.

Em geral, a barita é um cristal ortorrômbico, com densidade de $4,47 \text{ g/cm}^3$. Porém, formas diferentes podem ser obtidas por diferentes condições reacionais (DAHER,

2003). Observa-se na Figura 12, a estrutura de um cristal de sulfato de bário (RONQUIM, 2018).

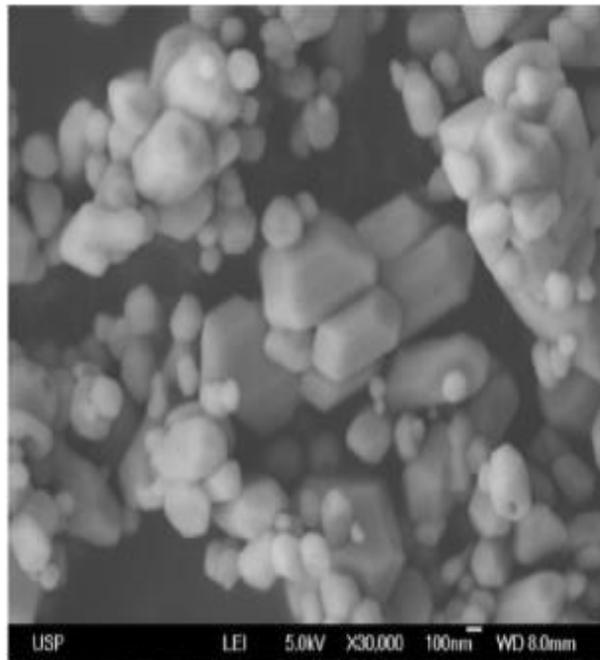


Figura 12 - Microscopia eletrônica do cristal de $BaSO_4$. Fonte: Ronquim *et al.* (2018)

O tamanho médio da superfície específica de uma partícula de sulfato de bário estimada por um microscópio eletrônico de varredura é de $8,33 \times 10^{-11} \text{ m}^2$.

2.4 Avanços e limitações de pesquisas relacionadas

O estudo de Vazirian *et al.* (2016) que faz uma comparação entre dois mecanismos de incrustação em superfície: processo de deposição e adesão. Um processo de deposição se refere ao processo de nucleação e crescimento nas asperezas da superfície. E um processo de adesão se refere à adesão de cristais pré-existentes que se nuclearam na solução e se acumulam como uma camada em superfície. O trabalho relaciona os efeitos de adesão ou deposição de uma solução contendo cálcio, estrôncio e bário, os autores demonstram que a incrustação por bário e estrôncio é predominantemente controlada pelo processo de deposição, seja em regime laminar ou turbulento. Eles ainda complementam que a escolha adequada da rugosidade da tubulação ou energia da superfície podem funcionar como um anti-incrustante.

O trabalho de Rollheim *et al.* (1993) reforça que a precipitação de sulfato de bário ocorre desde o início dos experimentos e que 75% do precipitado de sulfato de bário pode ocorrer em tubulações limpas, isto é, livres de incrustação inicial, podendo aumentar para 95% quando há incrustação pré-existente na tubulação.

Outros fatores que influenciam na precipitação são temperatura e a presença de outros íons na salmoura. O trabalho de Kamari *et al.* (2014) apresentou um modelo para prever a solubilidade do sulfato de bário a diferentes temperaturas. Apesar dos modelos aplicados se comportarem similarmente aos dados experimentais, ressaltando a dependência da deposição do sulfato de bário com a temperatura, modelos mais acurados precisam ser desenvolvidos e testados para que se haja aplicabilidade na indústria do petróleo. O trabalho de Uehara-Nagamine e Armenante (2001) mostrou em processo de alimentação única a distribuição do tamanho dos cristais de sulfato de bário. Considerando variáveis como volume da solução, concentração inicial e local de alimentação. Observou-se que a supersaturação resulta em menor nucleação permitindo o crescimento do cristal seja dominante.

O trabalho de Kamal *et al.* (2018) apresenta uma revisão dos problemas advindos da incrustação inorgânica, sua formação e formas de remoção química. O autor mostra que a formação de incrustação depende de fatores como temperatura, pressão, saturação da solução e comportamento hidrodinâmico do fluxo. As incrustações são em geral, uma combinação de diferentes elementos, em reservatórios areníticos o sulfato de bário, corresponde a 1,1% em massa dentre os componentes da incrustação. O estudo também mostra que os sulfatos são mais estáveis em pH baixo e que fluidos de elevado pH podem ser capazes de remover a incrustação por sulfatos. Estudos envolvendo conversão de sulfatos em carbonatos utilizando carbonato de potássio, apresentaram uma eficiência de mais de 90% na remoção de incrustações de sulfatos.

O trabalho de Naseri; Moghadasi; Jamialahmadi, (2015) traz uma avaliação do efeito da temperatura na redução da permeabilidade do meio poroso devido a co-precipitação de sulfato de cálcio e sulfato de bário. Neste trabalho, os autores ressaltam a dificuldade de se trabalhar com um sistema complexo como o meio poroso. Pela análise do trabalho, identifica-se as concentrações dos componentes de uma água de formação sintética e o efeito da temperatura, concentração de cálcio e o tamanho dos depósitos incrustados de sulfato de bário. Os autores reforçam a dependência entre o aumento da temperatura com a redução da permeabilidade e que a co-precipitação de sais reduz a permeabilidade do meio ainda mais rápido que quando analisados separadamente. Com isso, a incrustação originada pela co-precipitação é mais intensa que a incrustação pura por sulfato de bário.

Os trabalhos encontrados abordam em todos os casos a utilização de uma água de injeção e água de formação sintéticas. A utilização dessas águas é válida, uma vez que aproxima o estudo das condições reais de operação. Entretanto, estes trabalhos não definem isoladamente o comportamento da incrustação no meio poroso.

BinMerhdah (2012) apresenta um estudo experimental que investigou a redução da incrustação por sulfato de bário utilizando inibidores à elevada temperatura em meio poroso arenítico. O aparato experimental (Figura 13) utilizado permite simular a injeção de água de formação e fluido de injeção à elevada temperatura.

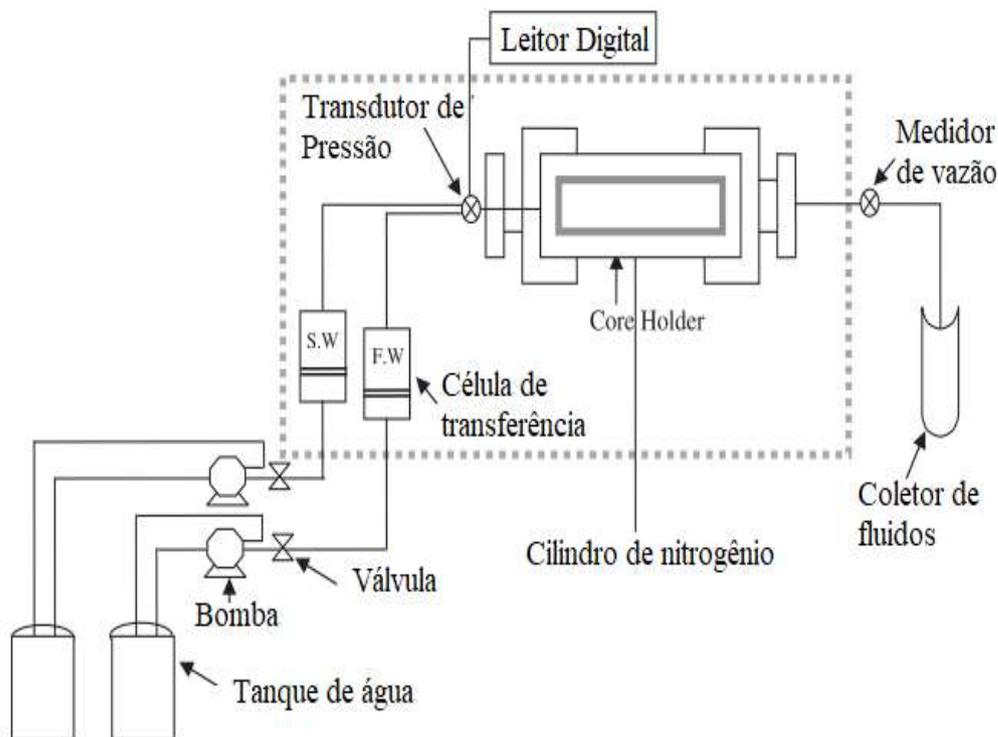


Figura 13 - Aparato experimental. Fonte: adaptado de Binmerdhah (2012)

Neste estudo foram utilizados meios porosos do tipo Berea com porosidade de 21,60% e permeabilidade na faixa de 65,97 – 141,13 *mD*. BinMerdhah (2012), concluiu que a elevada temperatura há uma menor precipitação de sulfato de bário devido ao aumento de solubilidade e a permeabilidade do meio poroso pode ser reduzida em até 40,63% quando nenhum inibidor é adicionado ao fluido de injeção. Os resultados também mostram que há maior precipitação na entrada do meio poroso quando comparado à saída.

O trabalho dos autores Hajirezaie, Wu e Peters (2017) mostrou que em uma simulação do processo de injeção de água em um reservatório de permeabilidade de 300 *mD*, a performance da incrustação é afetada significativamente pela solubilidade do sulfato de bário e pelo volume poroso injetado. As simulações de redução de permeabilidade com a redução de temperatura se mostram condizentes com os resultados experimentais para uma solução com alta concentração de bário (2200 ppm). O modelo também mostra que a permeabilidade é sensível a pressão em testes realizados à concentração normal de sulfato de bário (250 ppm) e temperatura fixa de 50°C. Em particular, o estudo mostra que a pressão de injeção de fundo de poço necessário para operação pode aumentar até 5 vezes quando o reservatório é afetado por incrustação.

Em vista dos trabalhos apresentados, este trabalho se propõe a avaliar a influência da precipitação de sulfato de bário em um meio poroso arenítico, confinado em um *core holder*.

3. Metodologia

Diversas etapas foram necessárias para o desenvolvimento do trabalho de avaliação da precipitação do sulfato de bário no meio poroso empregando uma bancada experimental. A Tabela 3 apresenta os parâmetros operacionais para desenvolvimento do estudo.

Tabela 3 - Condições iniciais da abordagem experimental. Fonte: o autor.

Parâmetros operacionais			Referência
Faixa de temperatura	25°C		-
Concentração da solução de sulfato	2,75 g/l	2750 ppm	Adaptado de Reis <i>et al.</i> 2011; Hajirezaie, Wu e Peters (2017); BinMerdhah <i>et al.</i> (2010)
Concentração da solução de bário	0,25 g/l	250 ppm	
Faixa de vazão	$1,67 \times 10^{-9} - 5,00 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$	0,07 – 3 ml/min	Adaptado de Abib (2015)
Permeabilidade	9mD à 300mD		BinMerdhah <i>et al.</i> (2010); BinMerdhahd (2012); Hajirezaie, Wu e Peters (2017); Abib (2015)
Pressão	1379000 Pa	200 psi	Hajirezaie, Wu e Peters (2017); BinMerdhah <i>et al.</i> (2010)

A etapa mais relevante foi a adaptação de uma metodologia de uso da bancada, para operação com soluções incompatíveis, de forma a garantir a ocorrência da precipitação do sulfato de bário apenas no meio poroso. A adaptação priorizou a segurança operacional assim como a integridade da bancada. Foram definidos procedimentos e metodologias para a caracterização dos meios porosos, preparo de soluções e quantificação de íons de cloro para análise indireta da precipitação de

sulfato de bário no meio poroso. Na Figura 14 é possível observar um esquema simplificado das etapas envolvidas neste trabalho, sendo cada item detalhadamente abordado nas seções 3.1 e 3.2.

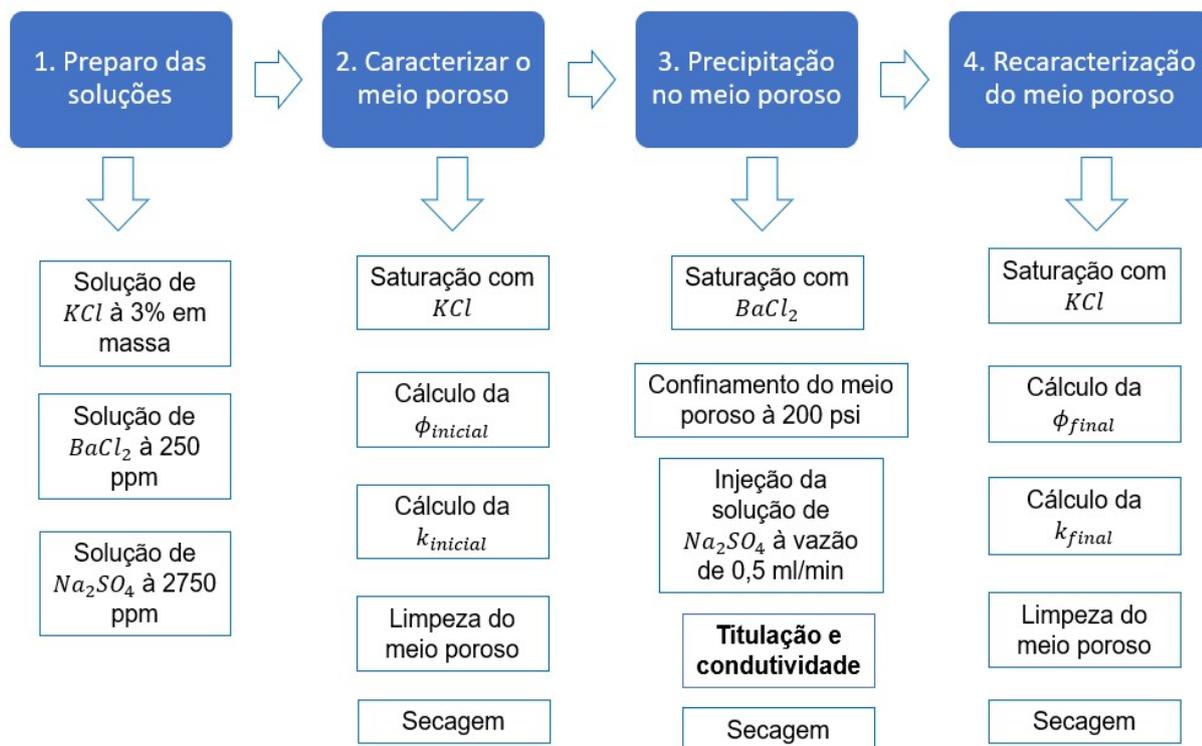


Figura 14- Representação esquemática das etapas da metodologia. Fonte: o autor.

Os experimentos foram conduzidos nas dependências do Laboratório de Unidades Experimentais de Petróleo e Gás Natural do Programa de Pós-graduação em Energia, da Universidade Federal do Espírito Santo.

2.1 Arranjo experimental e preparo da bancada

A bancada experimental utilizada pode ser observada na Figura 15. A bancada foi montada sobre uma mesa de mármore de 1,50 m de comprimento por 1,10 m de largura. Todos os componentes estão interconectados por tubos de aço inoxidável de 1 mm de diâmetro interno e são listados na Tabela 4.

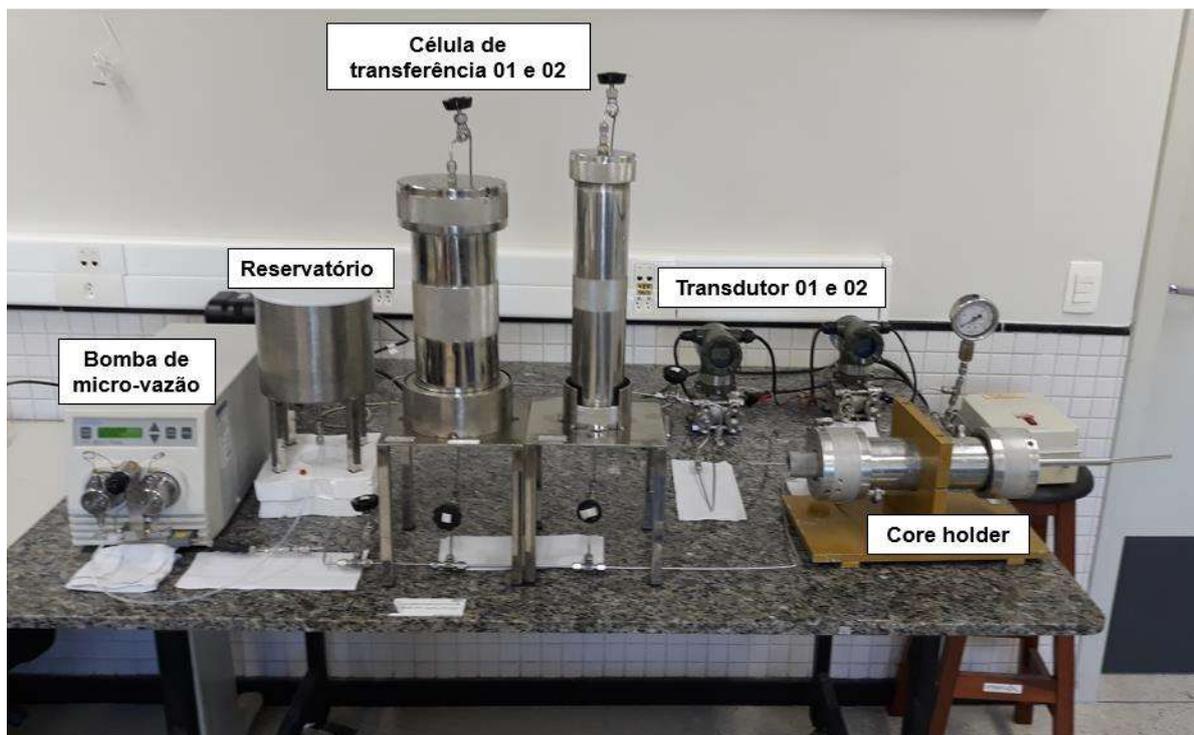


Figura 15- Bancada experimental de fluxo em meio poroso. Fonte: o autor.

Tabela 4- Componentes da bancada experimental. Fonte: o autor.

	Equipamentos	Marca	Incerteza
01	Bomba de microvazão	WATERS – 515 HPLC PUMP	$\pm 0,001$ (ml/min)
02	Cilindro-pistão	LAB CONTE	
02	Transdutor de pressão	YOKOGAWA – EJA 110 ^a	$\pm 0,001$ (kgf/cm ²)
01	<i>Core holder</i>	-	
01	Manômetro	ZÜRICH	

O sentido do fluxo é controlado por meio de válvulas indicadas na Figura 16 pelas siglas V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7 E V8. Pela manipulação das válvulas é possível alinhar o fluxo para os testes de permeabilidade ou testes de incrustação.

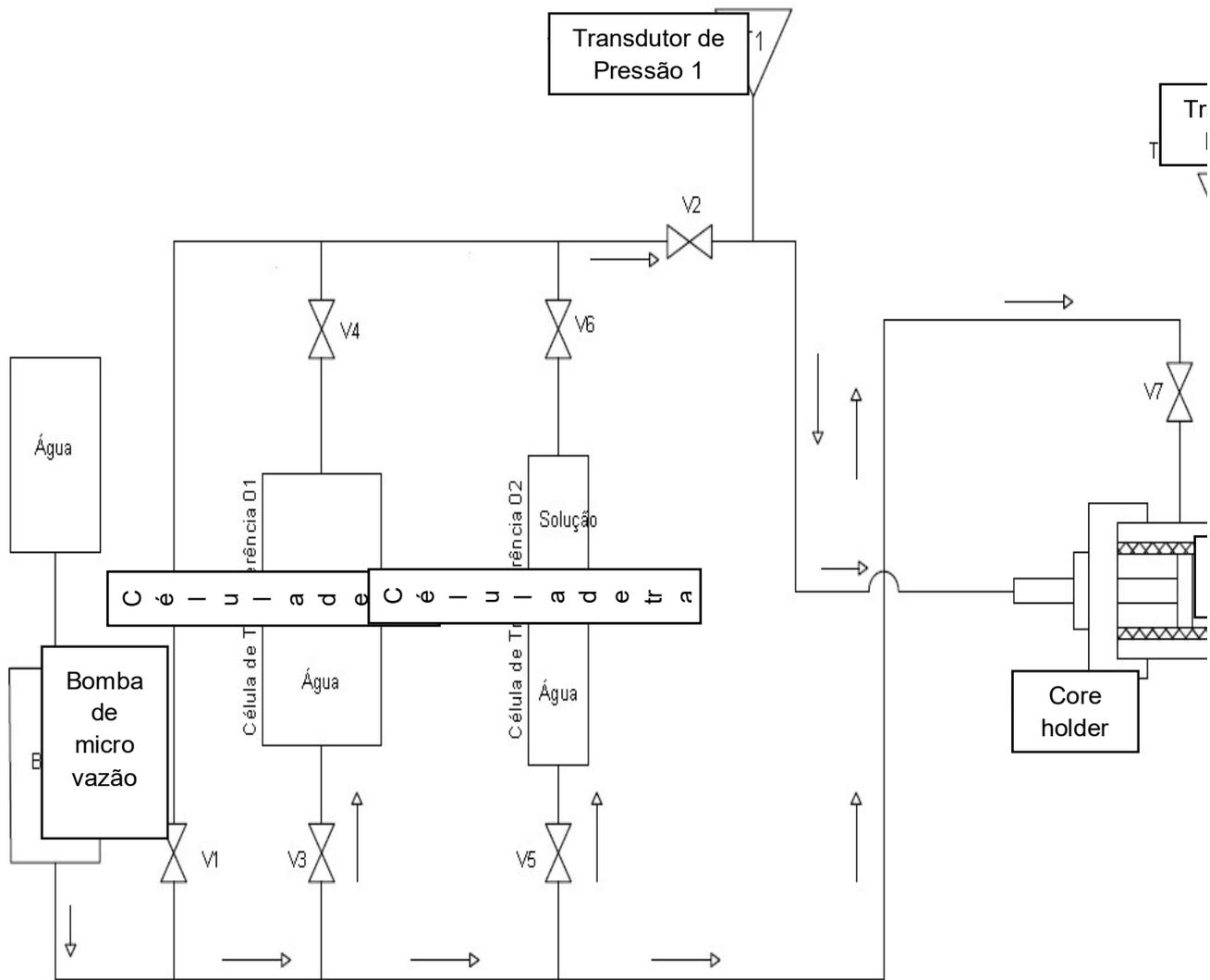


Figura 16- Sentido de fluxo na unidade experimental. Fonte: o autor.

A solução de injeção deve ser acondicionada nas células de transferência 1 ou 2 e a amostra do meio poroso no sistema de *core holder*. As células de transferência são cilindros com um sistema de pistão (Figura 17).



Figura 17- Célula de transferência nº 02. Fonte: o autor

Antes de iniciar os experimentos foi preciso preencher e pressurizar a câmara de confinamento (Figura 18 e 19).

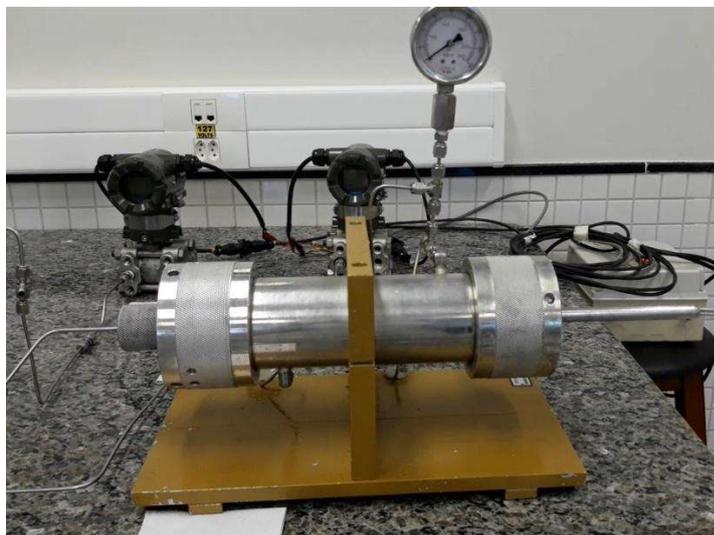


Figura 18 – *Core holder*. Fonte: o autor.

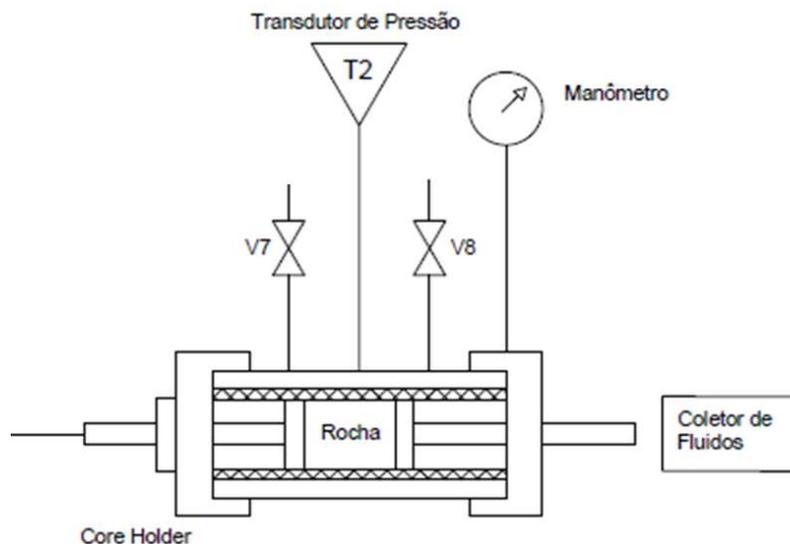


Figura 19 – Câmara de pressurização. Fonte: o autor.

A câmara de pressurização consiste em um *core holder* por onde o meio poroso é acoplado entre uma linha de escoamento, envolto por uma luva de borracha. O *core holder* e a luva de borracha formam um anular entre si, e através das válvulas V7 e V8, água destilada é inserida e contida na câmara para pressurização. A luva que envolve o meio poroso impede que ele tenha contato direto com a água destilada utilizada durante a pressurização.

Para o preenchimento da câmara com água destilada são abertas as válvulas V7 e V8 mantendo-se as demais fechadas (Figura 20a). Aciona-se a bomba definindo uma vazão de 10 ml/min que é mantida por aproximadamente 23 min, isto é, até que água flua através da válvula V8. Em seguida fecha-se a válvula V8, desconecta-se a linha do transdutor T2 para retirada de ar, quando o fluxo se apresenta contínuo reconecta a linha ao transdutor T2. O acompanhamento da pressurização da câmara de confinamento ocorre por meio do transdutor T2. O passo seguinte é reduzir a vazão para 5 ml/min, o sistema irá iniciar a pressurização. Ao atingir 50 psi a vazão é reduzida para 3ml/min. A 100 psi reduz a vazão para 2 ml/min à 150 psi a vazão é reduzida para 1ml/min e é mantida até que o sistema atinja a pressão de confinamento desejada (Figura 20b). Ao atingir a pressão de confinamento desejada fecha-se a válvula V7 (Figura 20c).

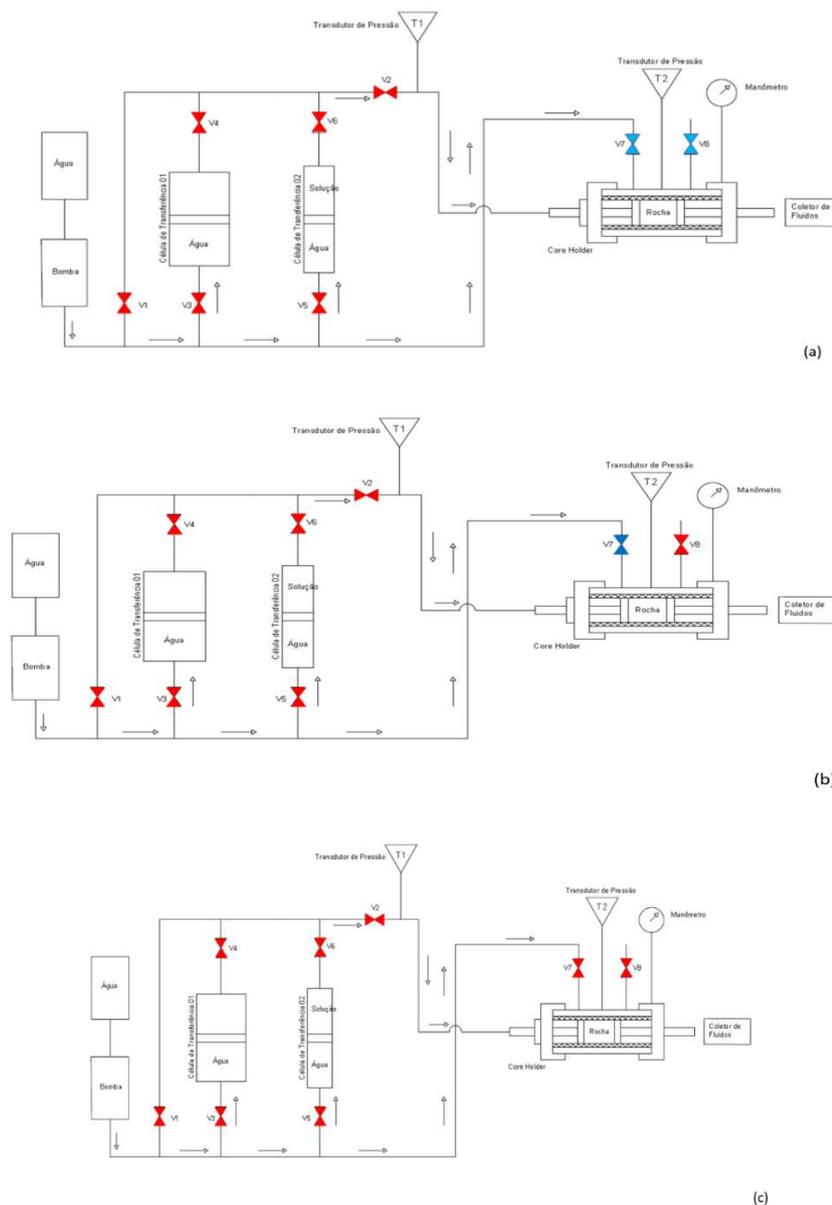


Figura 20- Etapas da pressurização da câmara de confinamento do meio poroso. Itens em vermelho indicam status de fechado ao fluxo e em azul aberto ao fluxo. Fonte: o autor.

Após a pressurização é realizada a retirada do ar no caminho da linha de injeção (Figura 21), para depois iniciar os experimentos, seja de teste de permeabilidade ou teste de incrustação. O primeiro passo é preencher a célula de transferência 02 com solução. Para tanto a base da célula é preenchida com água destilada antes de ser acoplada na bancada. Após acoplada e preenchida com solução retira-se o ar da célula, abrindo a válvula V5 e acionando a bomba à vazão de 10ml/min, neste ponto a linha que conecta a célula à válvula V6 está aberta (Figura 21a). Após o ar ser retirado do cilindro fecha-se V5 e conecta-se a célula de transferência em V6. Em seguida V1 e V2 são abertas para retirada do ar na entrada do transdutor T1 (Figura 21b). Após a retirada do ar, fecha-se V1 e V2 e a linha é reconectada a T1. Para dar

início ao processo de injeção da solução abre-se V2, V5 e V6 (Figura 21c). A linha de injeção é desconectada do *core holder* para que a solução flua pela linha e retire o ar e água destilada e em seguida é reconectada.

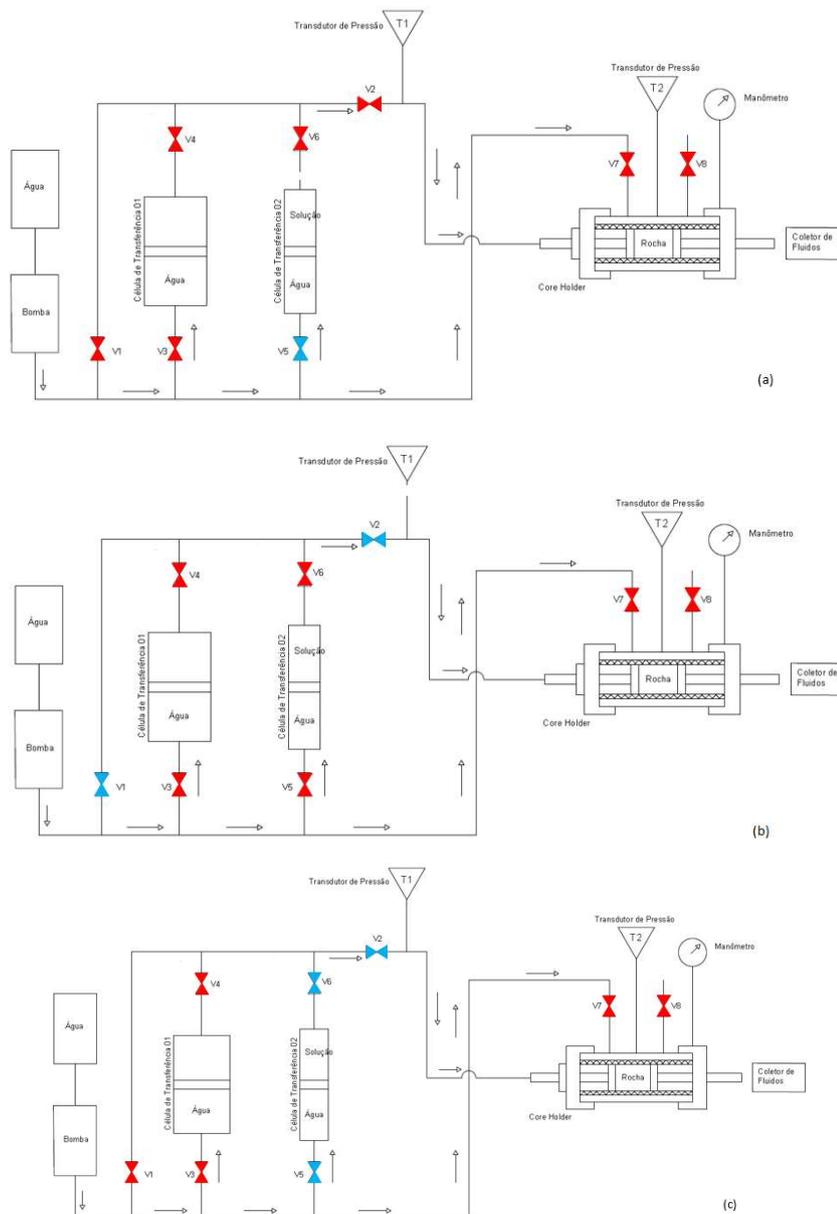


Figura 21– Retirada de ar da bancada experimental. Fonte: o autor.

Após o procedimento de retirada de ar ser finalizado, a injeção da solução no meio poroso pode ser iniciada.

2.2 Procedimento experimental

Neste item são descritos todos os procedimentos envolvidos na metodologia. Cada procedimento será abordado de forma específica, no item 3.2.1 é apresentada uma

descrição das soluções utilizadas e no item 3.2.2 encontra-se uma descrição dos procedimentos realizados para caracterização do meio poroso.

2.2.1 Soluções

Para analisar a influência da precipitação de sulfato de bário no meio poroso foram necessários o preparo de três soluções: cloreto de potássio, cloreto de bário e sulfato de sódio (Figura 22). Todas foram preparadas com água destilada adquirida no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas (LAPAQUI), do Programa de Pós-graduação em Energia.

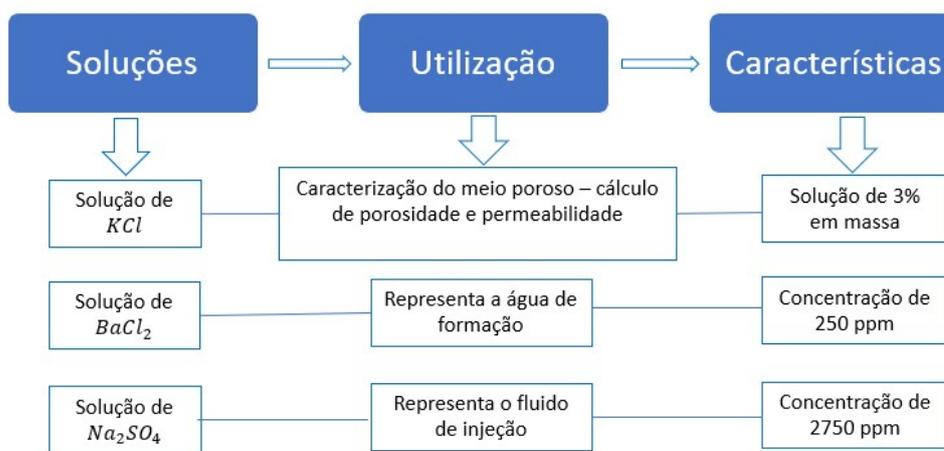
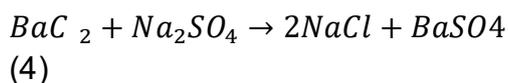


Figura 22– Descrição das soluções. Fonte: o autor.

Para determinação laboratorial da porosidade e permeabilidade do meio poroso foi utilizada uma solução de cloreto de potássio, KCl , à 3% em massa. Esta solução é utilizada para saturar o meio poroso permitindo a quantificação das propriedades iniciais e finais das amostras.

Para a simulação da incrustação inorgânica as soluções utilizadas nos experimentos irão de forma simplificada simular a reação que ocorre quando a água oriunda de um mecanismo de recuperação entra em contato com a água da formação. Para tanto, preparou-se duas soluções: uma solução aquosa de cloreto de bário ($BaCl_2$) representando a água de formação, rica em íons Ba^{2+} e, uma aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4) representando, o fluido de injeção, rico em íons SO_4^{2-} . O contato das duas soluções gera a reação química representada pela Equação 4.



As soluções foram preparadas seguindo a concentração e reagentes descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades dos reagentes utilizados no preparo das soluções. Fonte: o autor.

	Solução para determinar as propriedades do meio poroso	Solução	
		Água de Formação	Fluido de Injeção
Reagente	<i>KCl</i>	<i>BaCl₂</i>	<i>Na₂SO₄</i>
Marca do reagente	DINAMICA – Química contemporânea Ltda.	SYNTH	SYNTH
Concentração	30g/l	0,25 g/l – 250 ppm	2,75 g/l – 2750 ppm
Referência	<i>Kocurek – Hard Rock division Industries</i>	Baseado em BinMerhdah <i>et al.</i> (2010)	

Para o preparo das soluções foram utilizados os equipamentos: balanças analítica e semi-analítica, SHIMADZU ($\pm 0,0001g$) e MARTE – AD 3300 ($\pm 0,01g$), respectivamente, e vidrarias do Laboratório de Unidades Experimentais de Petróleo e Gás Natural.

2.2.2 Caracterização dos meios porosos

Para caracterização dos meios porosos foram necessários definir procedimentos para os cálculos de porosidade e permeabilidade, assim como de limpeza e secagem.

a. Caracterização dos Meios Porosos

A caracterização foi realizada em dois momentos: antes do teste de incrustação e após o teste (Figura 23).



Figura 23– Caracterização dos meios porosos. Fonte: o autor.

Para realização dos testes foram utilizadas amostras areníticas, sintéticas, do tipo: Berea Buff, Berea e Zebra. Este tipo de meio poroso foi selecionado por se tratar de uma rocha sedimentar clássica. Trata-se de amostras sintéticas adquiridas da empresa KOCUREK *Industries – Hard Rock Division*. As amostras possuem formato cilíndrico (Figura 24) com dimensões médias de 0,0381 m de diâmetro e 0,0635 m de comprimento.



Figura 24 – Amostras fornecidas pela empresa Kocurek *industries – Hard Rock division*

Segundo dados do fabricante as propriedades de porosidade e permeabilidade assim como a UCS (*Unconfined Compressive Strength*) podem ser observadas Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades de fabricação do meio poroso. Fonte: Kocureck industries – Hard Rock division.

Meio Poroso	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)	UCS	Homogeneidade
Berea Buff	150-350	20-22	3.800-4.500	Sim
Berea	80-120	18-21	6.500-8.000	Sim
Zebra	12-18	12-17	7.000-9.000	Não

Os meios porosos Berea Buff e Berea possuem características de formação Devoniana e o meio poroso Zebra possui características de formação Cretácea.

b. Determinação da porosidade

A determinação da porosidade, ϕ , e do volume poroso, V_ϕ , foi realizada empregando-se as Equações (5) e (6).

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{V_{meio\ poroso} \cdot \rho_{fluido\ de\ sat.}} \quad (5)$$

$$V_\phi = V_{meio\ poroso} \cdot \phi \quad (6)$$

Sendo: m_{sat} = massa saturada (g); m_{seca} = massa seca (g); $V_{meio\ poroso}$ = volume do meio poroso (m^3); $\rho_{fluido\ de\ sat}$ = massa específica do fluido de saturação (g/m^3).

Conforme indicação do fabricante considerou-se que todas as amostras estavam livre de óleo e secas. Desta forma, as medidas de diâmetro, comprimento e massa seca foram obtidas no início do experimento para determinar o volume da amostra. Na sequência realizou-se a saturação da amostra para obtenção da massa saturada.

O sistema para saturação do meio poroso foi composto por um dessecador de vidro e por uma bomba de vácuo, PRISMATEC (Figura 25 e Figura 26).

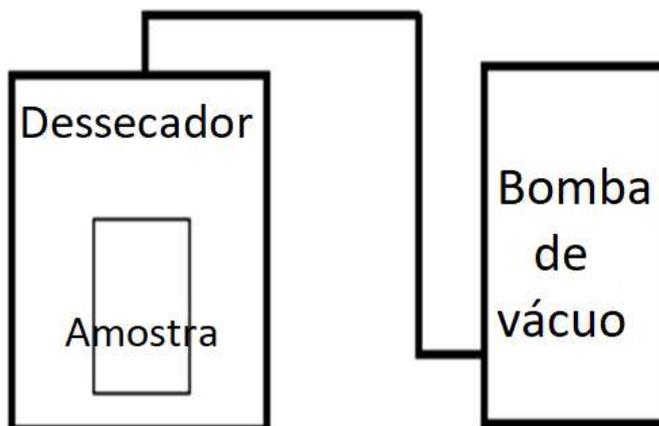


Figura 25 - Representação esquemática do processo de saturação. Fonte: o autor.



Figura 26- Representação experimental do processo de saturação. Fonte: o autor.

O procedimento de saturação do meio poroso foi baseado nos trabalhos de Lauer (2017) e Abib (2015). O fluido inicialmente utilizado nos testes de saturação, seguindo a metodologia de Lauer (2017) foi a água destilada. Entretanto após o início dos trabalhos o fluido de saturação foi trocado por uma solução de cloreto de potássio afim de obter melhores resultados.

O meio poroso seco foi acomodado em um béquer onde verteu-se a solução de KCl a 3% até submergir a amostra. O béquer foi então colocado em um dessecador conectado à uma bomba de vácuo. A bomba foi acionada e realizou-se 6 ciclos de 20 min a uma pressão mínima de 500mmHg cada. Definiu-se um intervalo de 20 min de desligamento da bomba entre cada ciclo para evitar o superaquecimento da bomba. A partir do terceiro ciclo pesa-se o meio poroso ao final de cada intervalo. Ao final do procedimento a massa saturada do meio poroso foi constante.

c. Determinação da permeabilidade absoluta

O cálculo da permeabilidade absoluta, κ , foi realizado empregando-se a Lei de Darcy (Equação 7).

$$\kappa = \frac{q\mu L}{\Delta P A} \quad (7)$$

Onde q = vazão (m^3/s), μ =viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); L = comprimento (m), ΔP = variação de pressão (Pa); A =área da seção transversal (m^2).

A relação da vazão e pressão foi definida pelo coeficiente linear, α , da Equação 8:

$$q = \alpha \cdot \Delta P \quad (8)$$

Substituindo a Equação 8 na Equação 7, a permeabilidade absoluta, passa a ser calculada através da Equação 9:

$$\kappa = \frac{\alpha\mu L}{A} \quad (9)$$

Para obtenção dos valores de pressão (ΔP), utilizou-se a bancada experimental representada na Figura 27. Os experimentos foram conduzidos a vazões fixas definidas na Tabela 7, utilizando valores adaptados de Abib (2015). A pressão de confinamento no *core holder* foi mantida em 1.379.000 Pa (Kocurek *industries* - *Hard Rock division*).

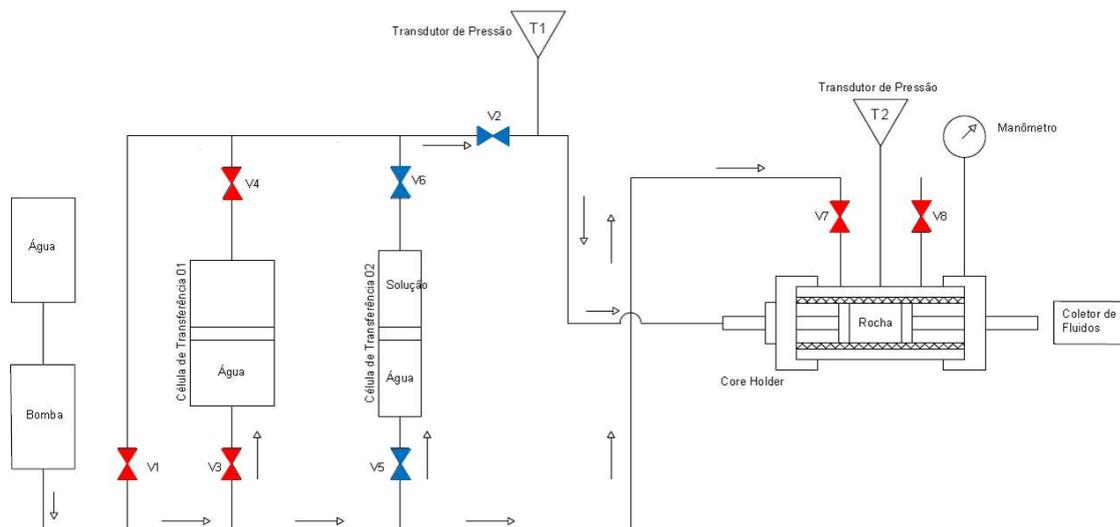


Figura 27- Sentido de fluxo na unidade experimental. Itens em vermelho indicam status de fechado ao fluxo e em azul aberto ao fluxo. Fonte: o autor.

A célula de transferência número 2 foi preenchida com uma solução de KCl à 3%. Em relação ao sentido do fluxo fecha-se as válvulas V1, V3, V4, V7 e V8, e as demais são mantidas abertas. Com este esquema de válvulas a água destilada do reservatório do sistema de bombeamento é direcionada através da bomba em direção a válvula V5. A água então armazenada na célula de transferência 2 irá empurrar o pistão que direciona a solução de KCl em direção a válvula V6 e em seguida a V2 entrando no sistema do *core holder*. O monitoramento da pressão é realizado através do transdutor T1, seta-se a vazão inicial e é realizada a leitura da vazão à cada 4 minutos no transdutor T1. Após a pressão convergir, isto é, manteve-se constante por 4 medidas consecutivas, troca-se o valor da vazão na bomba conforme os dados da Tabela 9. Os valores de vazão são definidos de forma decrescente e a convergência dos valores de pressão ocorrem entre 20 e 30 minutos aproximadamente. O tempo total para montagem da bancada experimental e realização do teste foi de aproximadamente 3 (três) horas.

Tabela 7- Vazões de teste por meio poroso. Fonte: adaptado de (BinMerdhah et al., 2010).

Meio poroso	Vazão (m ³ /s)	Vazão (ml/min)
Berea Buff	1,6667E-08	1
	2,50005E-08	1,5
	3,3334E-08	2
	4,16675E-08	2,5
Berea	8,3335E-09	0,5
	1,6667E-08	1
	2,50005E-08	1,5
	3,3334E-08	2
Zebra	1,6667E-09	0,1
	3,3334E-09	0,2
	5,0001E-09	0,3
	6,6668E-09	0,4

d. Limpeza e secagem

Após o teste de permeabilidade absoluta procedeu-se com um procedimento de limpeza do meio poroso. O procedimento visou preparar a amostra para os testes de incrustação garantindo a máxima retirada da solução de *KCl* contido no meio poroso. Este procedimento foi fundamental para o experimento de incrustação por sulfato de bário, uma vez que, para estes experimentos a amostra de meio poroso foi saturada com solução de cloreto de bário, *BaCl₂*.

O meio poroso após passar pelo experimento de determinação da permeabilidade absoluta foi retirado do sistema de *core holder* e acomodado em funil de vidro borossilicato acoplado ao sistema de filtração, Figura 28. O sistema de filtração é composto de um filtro de bucknher acoplado à um kitassato conectado à bomba de vácuo. Após a alocação do meio poroso no sistema, inicia-se a limpeza. Água destilada (0,5 l) foi vertida lentamente sobre o meio poroso, de modo que a filtração ocorresse sem acúmulo de água ao redor da amostra, após a filtração do primeiro volume de água, mediu-se a condutividade da solução filtrada. O procedimento foi

repetido até que a condutividade da filtração fosse aproximadamente igual a condutividade da água destilada. O procedimento de limpeza foi então definido para realização em 4 etapas de filtração de 0,5 l cada, devido à capacidade de contenção de líquido do kitassato.



Figura 28 - Representação experimental do procedimento de limpeza do meio poroso. Fonte: o autor.

Após a filtração a amostra foi levada à estufa a uma temperatura de 110°C para secagem onde permaneceu por cerca de 16h, ou seja, até que fosse atingida massa seca constante.

e. Processo de incrustação

Devido às características da bancada experimental (Figura 15) foi necessário se adaptar a metodologia de forma a garantir que a incrustação de sulfato de bário ocorresse apenas no meio poroso garantindo o escoamento dos fluidos pelas tubulações e a segurança operacional.

Desta forma, o meio poroso (rocha) foi saturado com a solução de cloreto de bário à 250 ppm, seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.2.2 e, então foi acondicionado no *core holder* para pressurização (Figura 19 e 20) e retirada de ar do sistema (Figura 21).

Os experimentos foram conduzidos à vazão de 0,5ml/min, mantendo-se a pressão de confinamento no *core holder* em 1.379.000 Pa. A célula de transferência número 2 foi preenchida com uma solução de cloreto de bário à 2750 ppm. O caminho do fluxo pode ser observado na Figura 27. A pressão durante o teste de incrustação foi medida a cada 2 minutos e o fluido de saída do *core holder* foi coletado a cada volume poroso

produzido. Após a contabilização de 4 a 6 volumes porosos o experimento foi finalizado, totalizando cerca de 3h. A cada volume poroso obtido realizou-se o acompanhamento da reação de precipitação de forma indireta por meio da titulação de íons de cloro e medidas de condutividade elétrica.

Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente de 25°C controlada por meio do aparelho de ar-condicionado do laboratório e a pressão de confinamento de 1.379.000 Pa.

Ao término do experimento, o meio poroso foi seco e submetido a um novo procedimento de saturação por *KCl* de forma a se reavaliar a porosidade (conforme o procedimento do item 3.2.2. b.) e permeabilidade do meio poroso (conforme o item 3.2.2. c.).

f. Medida da condutividade

A condutividade elétrica é uma medida da concentração total de sais dissolvidos presentes na solução e foi utilizada para indicar a presença de íons na solução, ou seja, condutividade molar. Nesse caso a condução elétrica acontece devido a movimentação dos íons em solução, ou seja, com o transporte de matéria. Utilizou-se um condutivímetro da marca GEHAKA modelo CG2000 com incerteza 0,01 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Figura 29.



Figura 29 – Condutivímetro. Fonte: o autor.

Inicialmente o condutivímetro foi calibrado utilizando a solução padrão do fabricante. Em seguida, o sensor foi inserido na solução obtida como resultado dos experimentos (volume poroso produzido) e o valor da condutividade estabilizada foi computado na tela. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

g. Titulação

O procedimento experimental da titulação iniciou-se com a coleta da amostra de saída do *core holder*, essa amostra foi o produto proveniente da reação química (Equação 10):



A titulação é um método muito utilizado para determinar de maneira precisa a quantidade de uma substância. O método escolhido para a realização desta titulação foi o Método de Mohr, que consiste na precipitação de cloreto.

Para o procedimento de titulação, inicialmente foi realizada uma correção da solução de nitrato de prata, para isso massas maiores que 1 grama de cloreto de sódio ($NaCl$) e nitrato de prata ($AgNO_3$), foram levadas para secar na estufa, a temperatura de $110^\circ C$ ao longo de 6 horas. Com as amostras secas foram preparadas uma solução de cloreto de sódio e uma solução de nitrato de prata com concentração de $0,01 \text{ mol/l}$, cada. Após ambientar a bureta com cerca de 5 ml de solução de nitrato de prata completou-se todo o volume da bureta com a solução.

Para 5ml de solução proveniente da saída do *core holder*, adicionou-se 45 ml de água destilada juntamente com 1 ml de cromato de potássio (K_2CrO_4). A solução de nitrato de prata presente na bureta foi gotejada no Erlenmeyer até que o ponto de viragem fosse alcançado.

Na presença de um indicador, tipo cromato, a solução de nitrato de prata reage, formando assim um segundo precipitado, o cromato de prata (Ag_2CrO_4), que confere a solução titulada uma coloração vermelho tijolo, alcançando o ponto de viragem (ALESEEV, 1981), como pode ser observado na Figura 30.

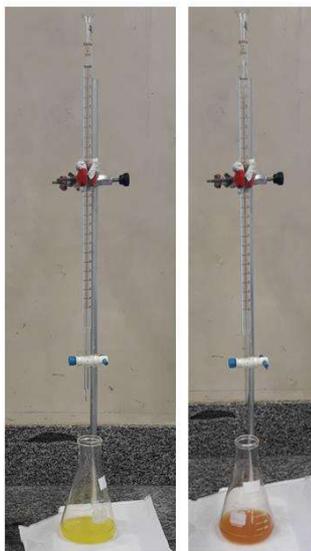


Figura 30 - Ponto de viragem da titulação. Fonte: o autor.

O volume gasto da solução de nitrato de prata foi quantificado e a partir dele realizado os cálculos de titulação (Equação 11). O procedimento foi realizado em triplicata, para cada volume poroso produzido, cerca de 15 ml de amostra coletada, sendo analisado em média cada procedimento, de 4 a 6 volumes porosos.

$$C_{AgNO_3} V_{AgNO_3} = C_{Cl} V_{Cl} \quad (11)$$

Onde C_{AgNO_3} = concentração da solução de nitrato de prata (mol/l), V_{AgNO_3} = volume da solução de nitrato de prata (l), C_{Cl} = concentração de íons de cloro da solução de saída do *core holder* (mol/l), V_{Cl} = volume da solução de saída do *core holder* (l).

h. Curva de concentração de íons de cloro e condutividade na presença de KCl

Para avaliar o efeito da presença de cloreto de potássio residual no meio poroso durante o teste de incrustação foi realizado um teste em béquer para avaliar a concentração de íons de cloro, através da condutividade (conforme o item 3.2.2. f.) e titulação (conforme item 3.2.2. g.).

As soluções foram preparadas conforme descrito no item 3.2.1. Isto é, as concentrações de cloreto de bário e sulfato de sódio, foram 250 ppm e 2750 ppm, respectivamente.

O teste foi realizado considerando diferentes concentrações de cloreto de potássio, Tabela8.

Tabela 8 – Concentração de cloreto de potássio. Fonte: o autor.

<i>KCl</i> (% em massa)	0%	0,5%	1,5%	3%
Concentração de <i>KCl</i>	-	5 g/l	15 g/l	30g/l

Em um béquer foi colocado um volume de 25 ml de solução de cloreto de potássio, em seguida o mesmo volume de cloreto de bário foi adicionado. Para em seguida misturar a solução de sulfato de sódio (25 ml) a solução resultante é agitada por 30 segundos com um bastão de vidro. Em seguida uma amostra é retirada para realizar a titulação e a medida de condutividade elétrica. O procedimento foi realizado em triplicata.

4. Resultados e discussão

Esta seção apresenta os principais resultados obtidos na realização dos experimentos.

4.1. Escoamento no meio poroso

As Figuras 31 e 32, apresentam os resultados da variação de pressão no tempo, durante a fase inicial de experimentação da metodologia de Lauer (2017), nos meios porosos areníticos Berea Buff e Berea.

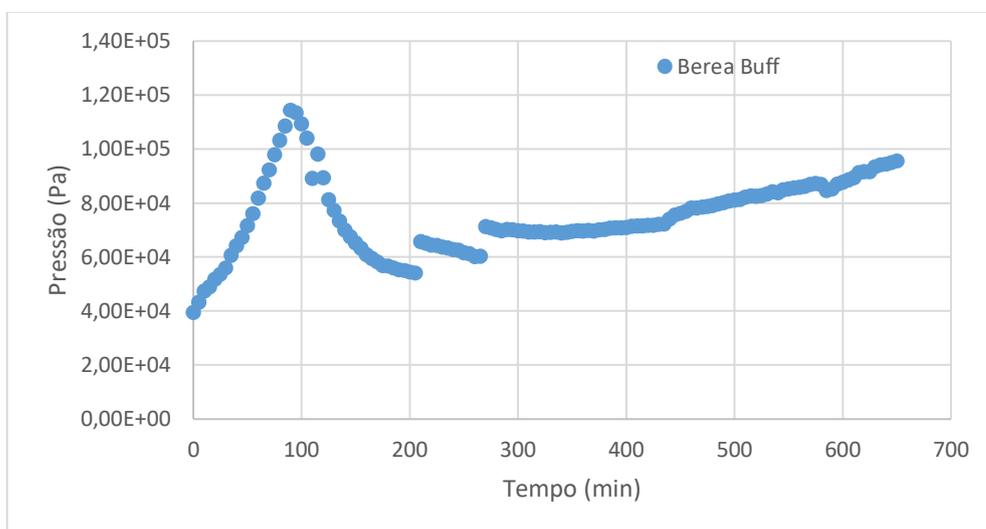


Figura 31 - Teste 1 - fluido: água destilada - Berea Buff. Fonte: o autor.

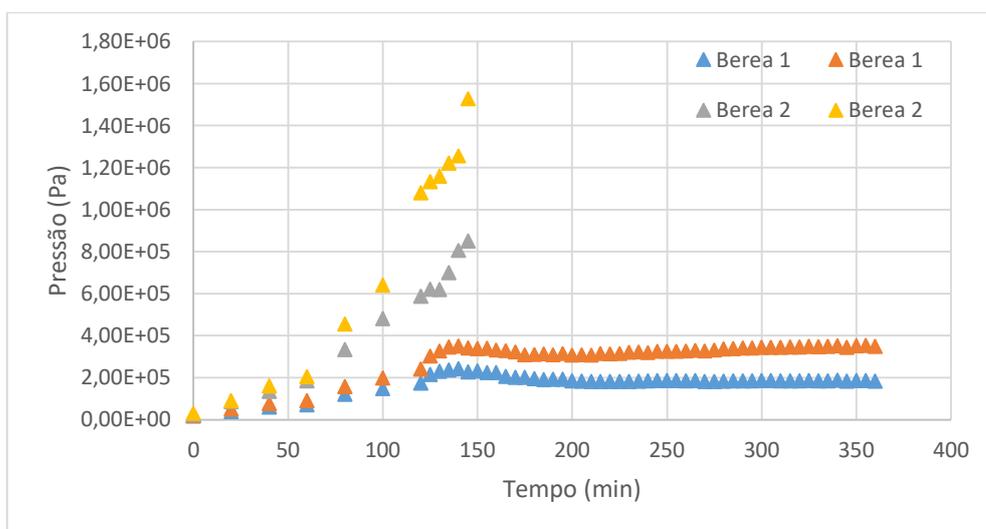


Figura 32 - Testes 2 e 3 - fluido: água destilada – Berea. Fonte: o autor.

Este teste inicial teve a finalidade de caracterizar o meio poroso quanto a sua permeabilidade, entretanto o escoamento no meio poroso não apresentou características de fluxo Darcyano. Observa-se na Figura 31 que a pressão não atingiu uma estabilidade no escoamento mesmo após 2 horas de teste. Uma convergência foi encontrada permitindo a alteração das vazões e continuidade dos testes, entretanto como o fluxo de escoamento não possui características Darcianas, não se utilizou este resultado para determinação da permeabilidade. Testando as mesmas condições de fluxo para o meio poroso Berea, Figura 32, observou-se alterações mais bruscas com valores de pressão mais elevados que o esperado para este meio poroso. Portanto os testes foram interrompidos a fim de preservar o meio poroso.

A elevação expressiva da pressão no meio poroso Berea, acarretou uma investigação da composição dos meios porosos. A metodologia adotada inicialmente não fazia qualquer restrição quanto a utilização da água destilada. Entretanto, observou-se que meios porosos com uma concentração de argila de até 8% em sua composição, reagem com a água causando um inchamento do meio poroso e consequentemente elevação na pressão. Não permitindo que o fluxo do escoamento se estabilize para realização do teste de permeabilidade.

Com isso, houve a necessidade de adaptação da metodologia. Partindo do trabalho de Abib (2015) que utilizou baixas vazões para realizar os testes de permeabilidade e com a indicação cloreto de potássio, pela empresa *Kocureck industries – Hard Rock Division*, a fim de minimizar os efeitos de inchamento. A Figura 33, apresenta um exemplo do comportamento da pressão ao longo do tempo, para cada meio poroso testado.

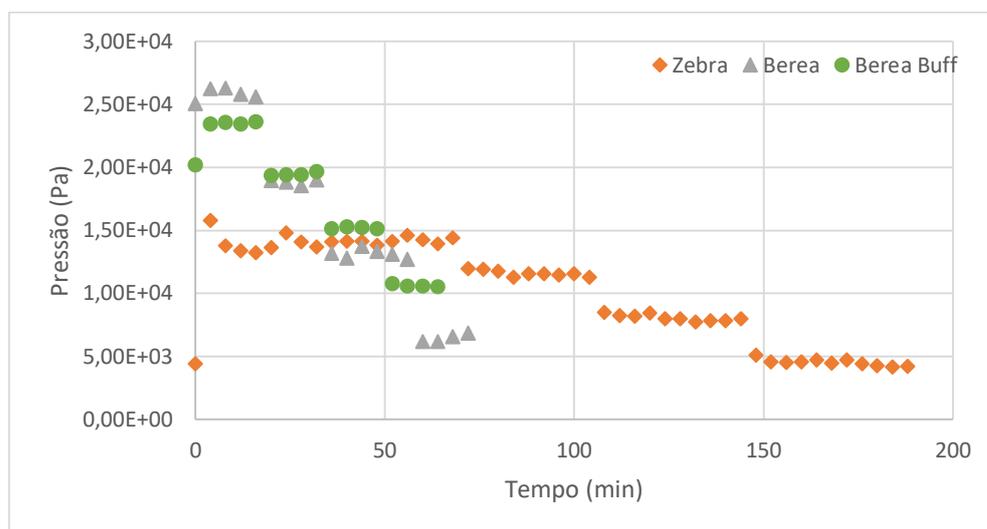


Figura 33 - Exemplo de escoamento Darcyano utilizando KCl. Fonte: o autor.

Após um período de produção à uma vazão constante, com o mínimo de um volume poroso produzido coletado a vazão é alterada de forma decrescente a fim de construir a curva de pressão por vazão necessária para o cálculo da permeabilidade absoluta

da amostra. Observa-se que a pressão se mantém constante ao longo do tempo, representando assim, um escoamento de fluxo Darcyano. Como a permeabilidade das amostras zebra é muito baixa o procedimento foi levado por um maior intervalo de tempo a fim de garantir que o comportamento do escoamento refletisse em todo o meio poroso.

Enfim, os testes iniciais mostraram que a metodologia para caracterização da amostra é dependente do tipo fluido de saturação e composição do meio poroso, não podendo então, ser reproduzida para toda e qualquer amostra quando o fluido de saturação escolhido pode reagir com os componentes da cimentação do meio poroso.

A utilização de solução de cloreto de potássio para caracterização permitiu a utilização da lei de Darcy para determinar a permeabilidade absoluta do meio poroso antes e após o teste de incrustação.

4.2. Avaliação limpeza

Após a caracterização do meio poroso com a solução de cloreto de potássio, foi adaptado o sistema de limpeza do meio poroso com água destilada, com a finalidade de retirar o excesso de íons de cloreto do meio poroso. O processo de limpeza 100% eficiente teria possibilitado a quantificação da precipitação do sulfato de bário, uma vez que a medida seria realizada de forma indireta através da titulação de cloro. Contudo, os valores de concentração de cloro e a condutividade da solução produzida durante o teste de incrustação foram maiores que o esperado. Assim as Figuras 34 e 35 apresentam o efeito na condutividade e concentração de cloro, respectivamente, da presença do cloreto de potássio.

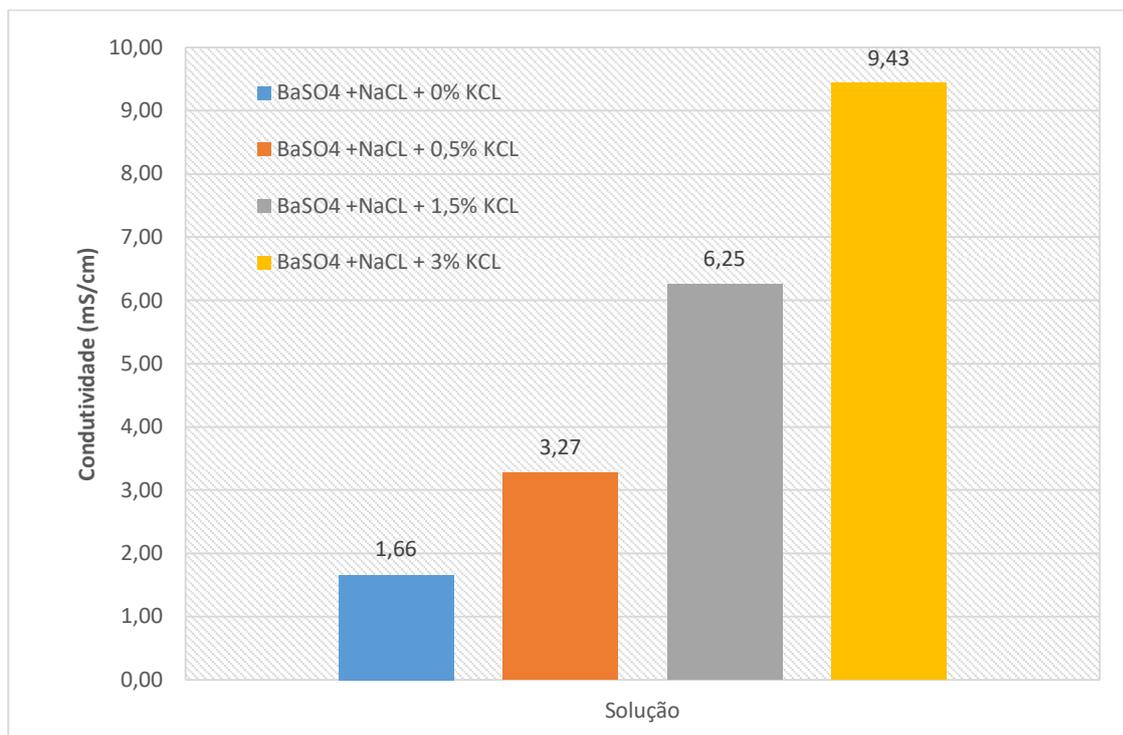


Figura 34 - Condutividade esperada após a reação. Fonte: o autor.

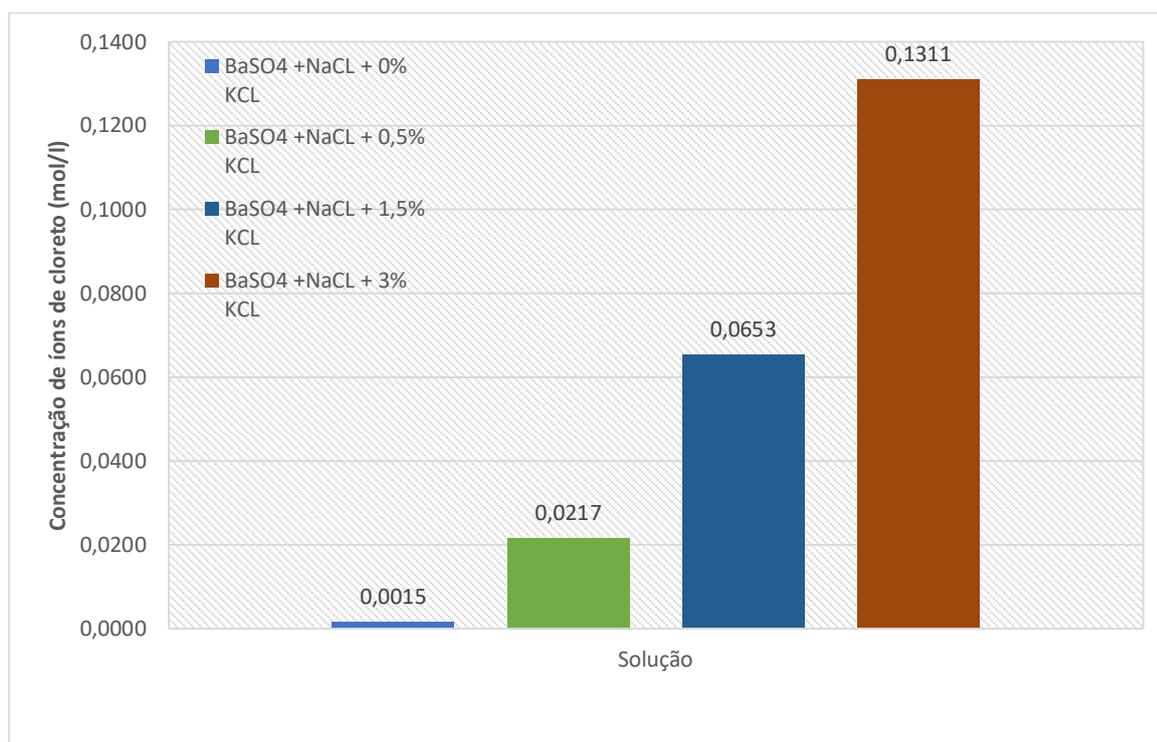


Figura 35 - Concentração de íons de cloreto após a reação. Fonte: o autor.

Observou-se durante os testes de incrustação que a utilização de água doce não foi eficiente para retirar todo o cloreto de potássio do meio poroso. À medida que a permeabilidade do meio poroso reduz uma maior proporção de cloreto residual permaneceu no meio poroso. As Figuras 34 e 35 serão utilizadas para comparação e

determinação do quão eficiente ou ineficiente foi a limpeza do meio poroso. Considerando 100% eficiente, valores de condutividade e concentração onde nenhum resíduo de KCl foi encontrado, \cong 80% eficiente quando há presença de 0,5% de KCl, 50% na presença de 1,5% de KCl e 0% na presença de 3% de KCl.

Vale destacar que a condutividade e concentração de cloro proveniente da reação das soluções de cloreto de potássio e sulfato de sódio são baixas, pois nesta fase inicial de teste utilizamos uma metodologia mais conservadora. Isto é, utilizou-se baixos valores de concentração de bário a fim de compreender o comportamento da reação no meio poroso em ambiente pressurizado e ainda sim preservar o equipamento, pois uma vez que a reação saísse do controle poderia inviabilizar a continuação dos testes, caso a incrustação ocorresse na tubulação.

4.3. Avaliação dos Meios Porosos

Esta seção apresenta os resultados da caracterização do meio poroso após o teste de incrustação. Para realizar os testes de incrustação por sulfato de bário foram testadas 10 amostras de meio poroso sintético, arenítico, sendo 4 do tipo Zebra, 3 do tipo Berea e 3 do tipo Berea Buff. Entre preparo e execução de cada experimento leva-se aproximadamente 67h, isto é, cerca de 3 dias de testes em cada meio poroso.

4.3.1. Berea Buff

As amostras Berea Buff foram as amostras utilizadas nos testes de metodologia como mencionado na seção 4.1. Para as amostras que foram avaliadas, ressalta-se que as amostras 1 e 2 foram utilizadas em testes iniciais de metodologia, portanto em maio de 2019 tiveram contato com água destilada através da saturação e definição de permeabilidade inicial.

Com a alteração da metodologia essas amostras passaram novamente por saturação e teste sob pressão utilizando solução de cloreto de potássio. Assim como as amostras Berea houve um intervalo em que cada procedimento foi executado. A porosidade e permeabilidade inicial das amostras 1 e 2 foram determinados em novembro de 2019, as amostras foram então secas e armazenadas em um dessecador, em janeiro de 2020, cerca de 45 dias depois dos testes iniciais foram realizados os testes de incrustação e determinação de porosidade e permeabilidade final. Já na amostra 3 o intervalo de tempo entre a determinação das propriedades petrofísicas iniciais e o teste de incrustação foi de 6 dias.

A Tabela 9 apresenta o resultado da caracterização das amostras quanto as suas propriedades petrofísicas. As Figuras 36 e 37 apresentam os resultados em formato

de gráfico, para a porosidade e permeabilidade, respectivamente. A diferença relativa da porosidade e permeabilidade foram calculados pelas Equações 12 e 13.

Tabela 9 - Caracterização do meio poroso Berea Buff. Fonte: o autor.

	Porosidade inicial (%)	Porosidade final (%)	Diferença relativa (%)	Permeabilidade inicial (mD)	Permeabilidade final (mD)	Diferença relativa (%)
Berea Buff 1	21,13 ± 0,01	20,91 ± 0,001	-1,04	121,23 ± 0,28	119,14 ± 0,28	-1,72
Berea Buff 2	21,51 ± 0,05	21,54 ± 0,02	0,14	125,54 ± 0,27	76,84 ± 0,28	-38,79
Berea Buff 3	18,82 ± 0,06	20,27 ± 0,04	7,70	124,88 ± 0,28	110,10 ± 0,28	-11,84

Sendo que a diferença relativa da porosidade, ϕ , e permeabilidade, k , foram calculadas segundo as Equações 12 e 13:

$$\phi_{\%} = \left(\frac{\phi_f}{\phi_i} \times 100 \right) - 100 \quad (12)$$

$$k_{\%} = \left(\frac{k_f}{k_i} \times 100 \right) - 100 \quad (13)$$

Onde os subíndices i e f , representam os dados iniciais e finais respectivamente.

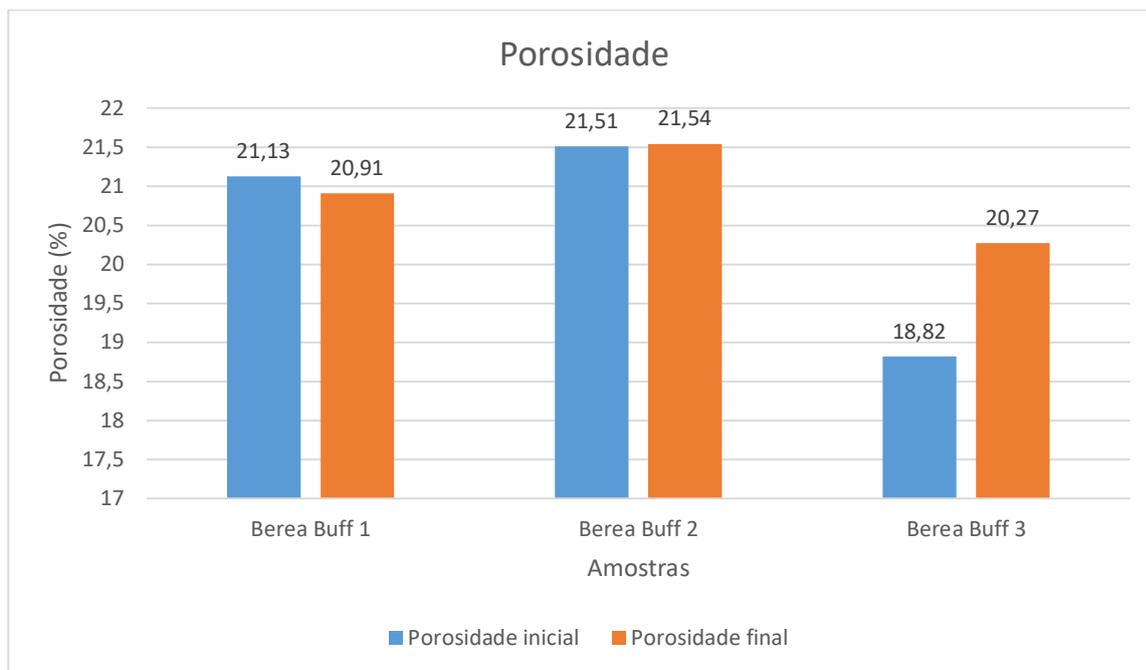


Figura 36 - Resultado da porosidade - Berea Buff. Fonte: o autor.

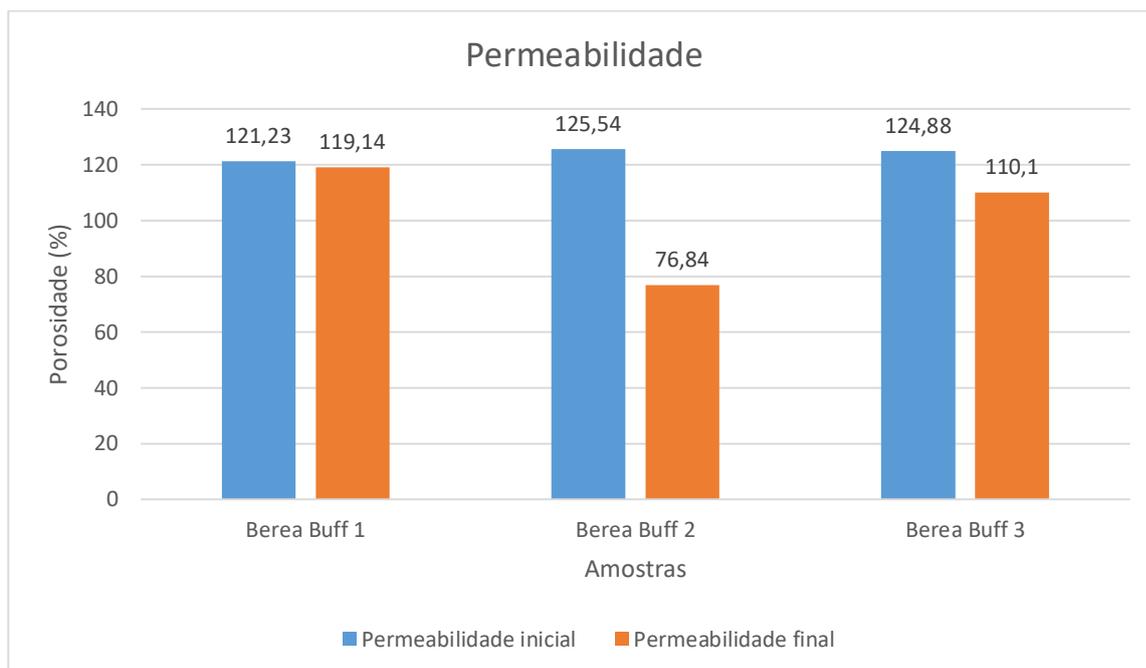


Figura 37 - Resultado da permeabilidade - Berea Buff. Fonte: o autor.

Vale ressaltar que em relação as amostras Berea Buff, a amostra 3 não teve contato com água durante a caracterização, e isso resulta em um comportamento diferenciado na porosidade (Figura 36). Ocasionalmente em um aumento de 7,7% na porosidade após o teste de incrustação. Esse aumento pode ocorrer, devido a expulsão de sólidos finos inconsolidados durante o teste de permeabilidade. As amostras 1 e 2 não apresentam

variações significativas, uma vez que o contato inicial com a água possibilitou a remoção desses finos. Neste meio poroso observa-se uma tendência de queda na permeabilidade, em todas as amostras, a amostra 2 apresenta uma redução significativa de 38,79% e a amostra 3, uma redução de 11,84%. Essa redução de permeabilidade, no entanto, pode estar relacionada a presença de cloreto de potássio no meio poroso. Uma vez que, as condições de reação para incrustação no meio poroso, foram conservadoras, o impacto de redução esperado eram valores mais próximos aos encontrados na amostra 1 com redução de 1,72%.

Devido alta faixa de permeabilidade desse meio poroso a pressão durante o teste de incrustação não sente o impacto da reação, Figura 38.

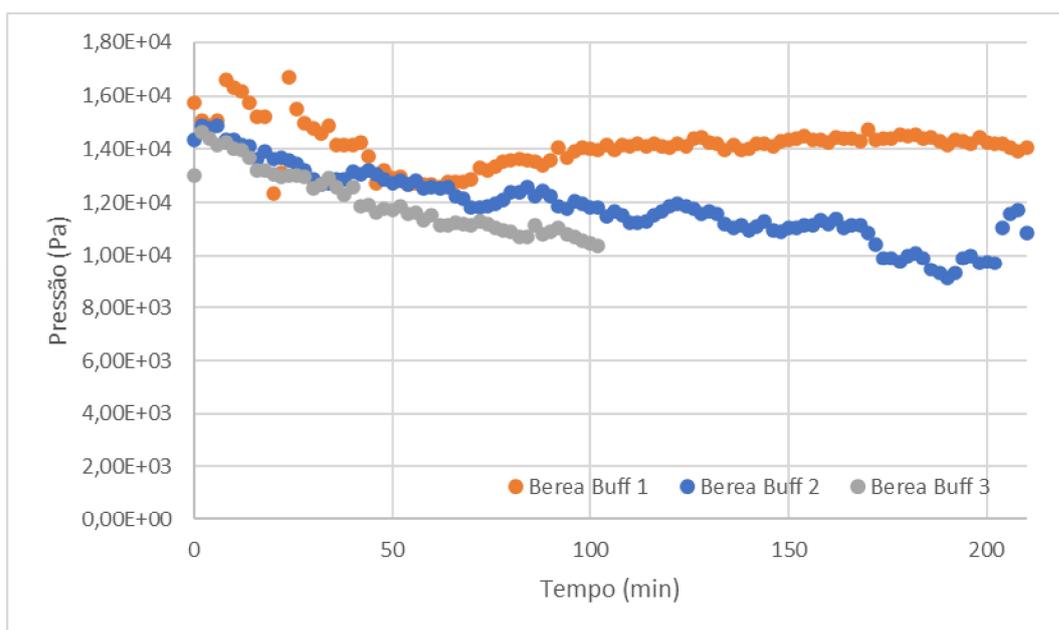


Figura 38 - Resultado do teste de incrustação - Berea Buff. Fonte: o autor.

O sistema apresenta uma queda de pressão no início o teste e desde o terceiro volume poroso produzido apresenta uma estabilidade na concentração de íons cloreto produzido e condutividade (Figura 39 e 40).

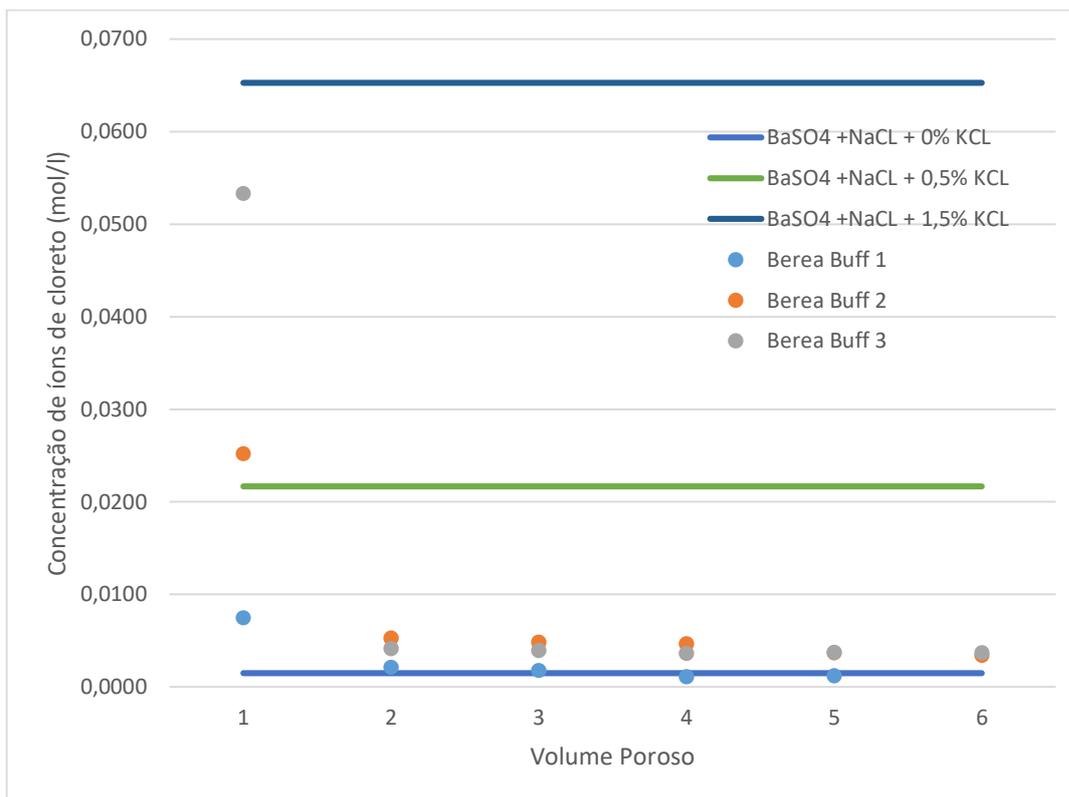


Figura 39 – Resultado da concentração de cloreto produzido durante o teste de incrustação - Berea Buff (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência.
Fonte: o autor.

Pelos resultados da titulação, ainda é possível observar que, o procedimento de limpeza e secagem da amostra antes do teste de incrustação para retirada do KCl, foi mais eficiente para este meio poroso. As concentrações de íons cloreto estão pouco acima do esperado, mostrando que algum íon de cloreto residual da solução de KCl permaneceu no meio poroso. Entretanto, a quantidade residual foi menor que 0,5% em massa de KCl, isto é, a limpeza apresenta uma eficiência maior que 80%. Não foi observado nenhum comportamento inesperado na execução do procedimento de limpeza, a permeabilidade deste meio poroso, no entanto é a mais alta dentre as amostras utilizadas, portanto, o fluido de limpeza foi capaz de retirar com maior eficiência a solução de cloreto de potássio, deixando uma quantidade mínima de cloro residual no interior do meio poroso.

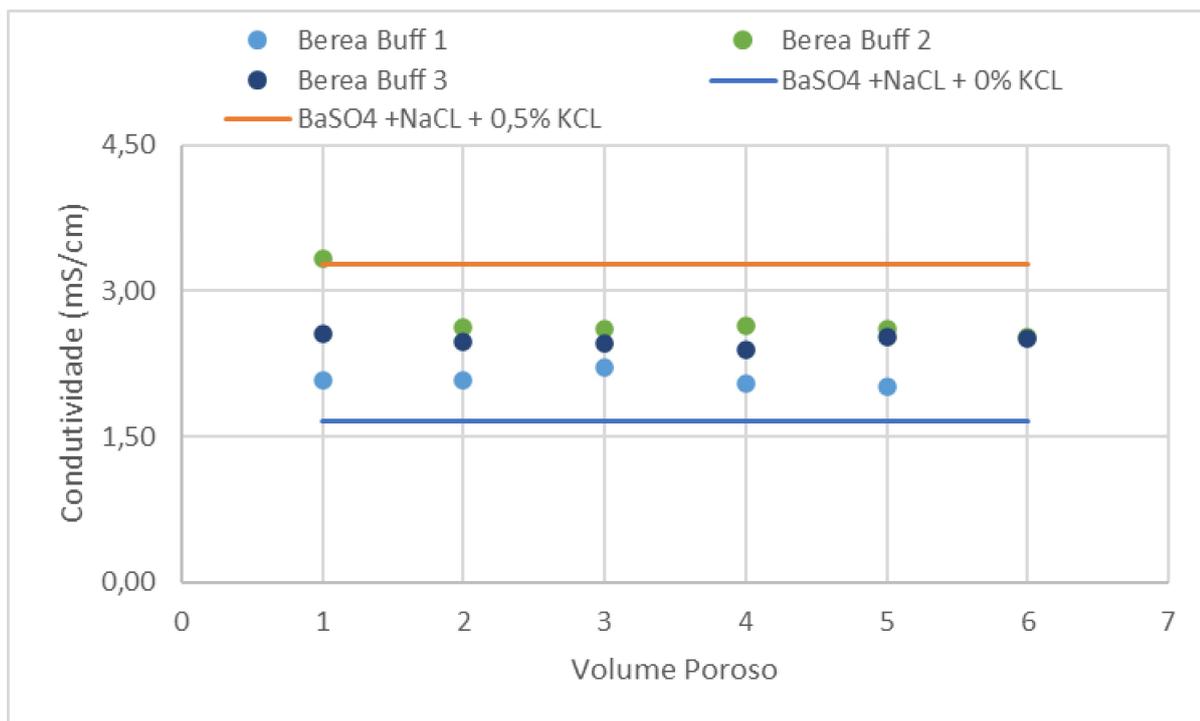


Figura 40 - Resultado da condutividade do fluido produzido durante o teste de incrustação - Berea Buff (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência. Fonte: o autor.

Observa-se, que a condutividade das soluções, para as amostras Berea Buff, corrobora com a eficiência de limpeza superior a 80%. Pois os valores de condutividade são próximos ao esperado a condição ideal de retirada de todo o KCl.

Entretanto, torna-se inviável determinar a quantidade de sulfato de bário precipitado, uma vez que, a determinação é feita indireta, esperava-se que o meio poroso contivesse apenas o cloreto de bário e que todo cloro proveniente seria resultante da reação. Considera-se com os valores encontrados que todo o bário foi consumido e precipitado, entretanto, a quantificação indireta não é viável para determinação da massa de bário precipitada.

4.3.2. Berea

Em relação às amostras Berea os procedimentos de determinação da porosidade, permeabilidade e teste de incrustação foram distintos. O intervalo entre os testes de permeabilidade inicial, teste de incrustação e permeabilidade final foram diferenciados, no intervalo entre os testes as amostras foram mantidas secas em um dessecador. O teste de permeabilidade nas amostras 1 e 2 foi realizado em novembro de 2019. Os testes de incrustação e permeabilidade final foram executados aproximadamente 60 dias depois, no mês de janeiro. Durante o intervalo as amostras ficaram armazenadas em um dessecador. Entretanto nesse período a bomba de micro-vazão apresentou problemas e os testes precisaram ser interrompidos para

manutenção. Os testes na amostra Berea 3 foram realizados em junho de 2020, após a manutenção na bomba ser realizada, e desta forma puderam ser executados de forma contínua.

A Tabela 10 apresenta o resultado da caracterização das amostras quanto as suas propriedades petrofísicas. As Figuras 41 e 42 apresentam os resultados em formato de gráfico, para a porosidade e permeabilidade, respectivamente. A diferença relativa da porosidade e permeabilidade foram calculados pelas Equações 12 e 13.

Tabela 10 - Caracterização do meio poroso Berea. Fonte: o autor.

	Porosidade inicial (%)	Porosidade final (%)	Diferença relativa (%)	Permeabilidade inicial (mD)	Permeabilidade final (mD)	Diferença relativa (%)
Berea 1	19,46 ± 0,04	19,59 ± 0,04	0,67	61,49 ± 0,27	65,84 ± 0,28	7,07
Berea 2	19,75 ± 0,03	11,14 ± 0,02	-43,59	37,18 ± 0,27	15,45 ± 0,28	-58,45
Berea 3	19,14 ± 0,007	19,52 ± 0,06	1,99	72,18 ± 0,28	102,12 ± 0,27	41,48

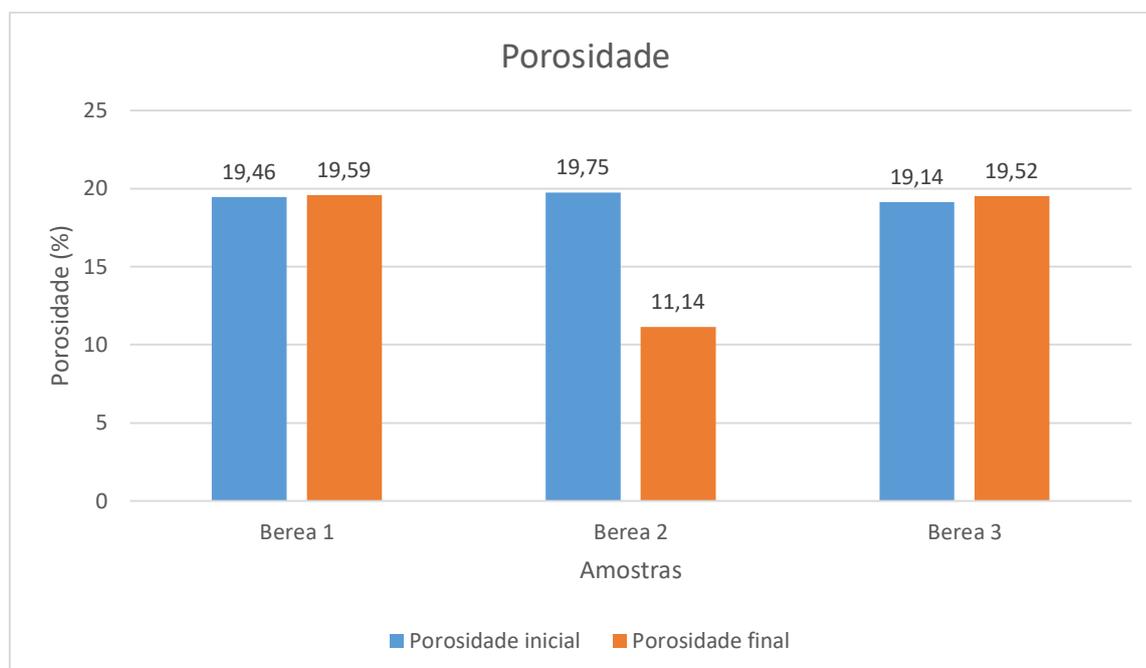


Figura 41 - Resultado da porosidade - Berea Fonte: o autor.

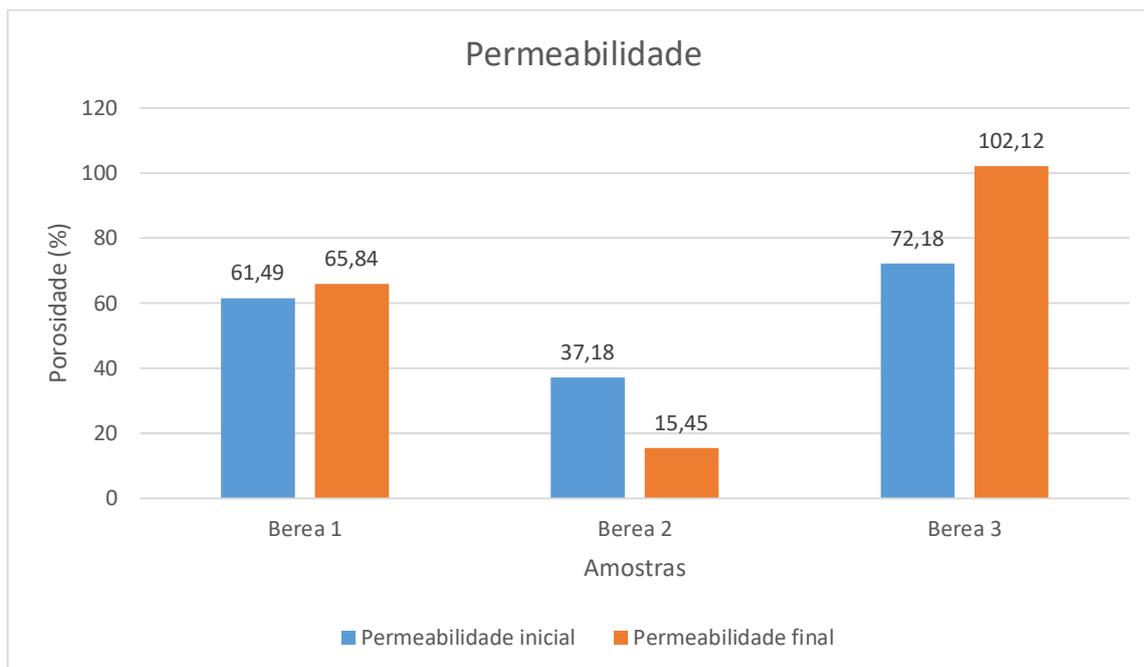


Figura 42 -- Resultado da permeabilidade - Berea. Fonte: o autor.

Como mencionado anteriormente as amostras Berea 1 e 2 entraram em contato com água doce em ambiente pressurizado, e foi observado o inchamento da argila presente na composição do cimento do meio poroso. Com a utilização da solução de cloreto de potássio os efeitos de inchamento foram minimizados, permitindo a realização da caracterização. Observa-se que nas amostras 1 e 3 a reação de precipitação causa um estímulo na amostra. Isto é, observa-se um aumento tanto na porosidade quanto na permeabilidade, Figuras 41 e 42, respectivamente. Entretanto, o efeito na amostra 2 é oposto, este fator pode ser justificado através do fato de que este meio poroso pode ter apresentado um dano permanente durante o teste de metodologia. Os altos valores de pressão atingidos quando se utilizou água doce (Figura 32) e o fato de que a caracterização inicial da permeabilidade apresenta valores 50% menor que o esperado, quando comparado as amostras 1 e 3. Corroborando com a hipótese de dano permanente nas gargantas de escoamento, a alta pressão pode ter levado a produção de microfaturas e eventual colapso, bloqueando os poros, reduzindo assim a permeabilidade desta amostra. Observa-se que durante o teste de incrustação, Figura 43, a pressão na amostra 2 indica que há uma dificuldade inicial de escoamento durante os primeiros 40 minutos de teste.

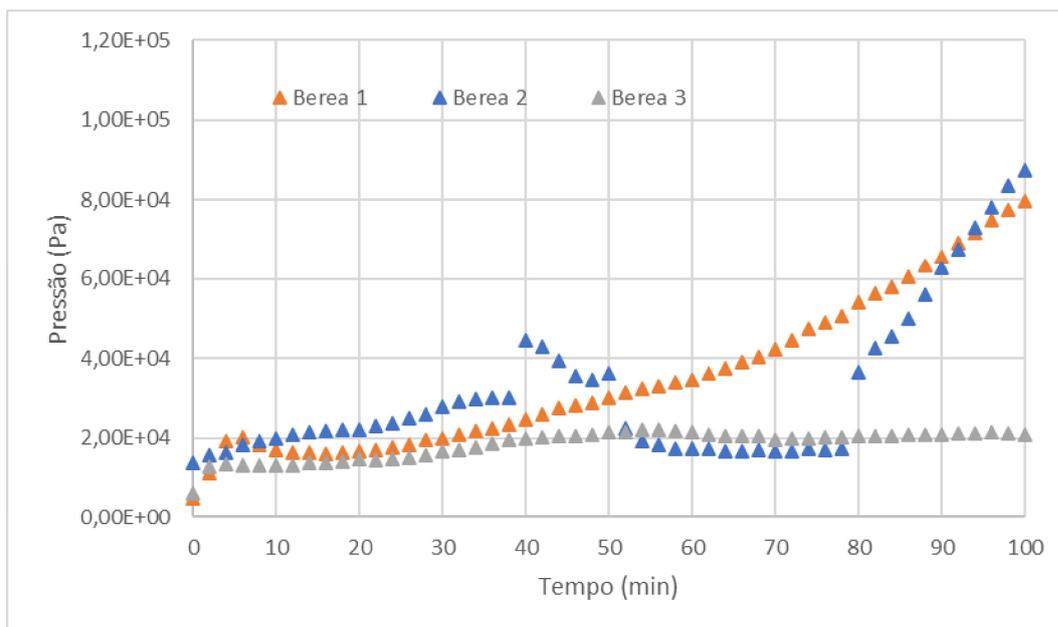


Figura 43 - - Resultado do teste de incrustação - Berea. Fonte: o autor.

Possivelmente, causado por bloqueio existente anteriormente, e associado ao fato de estar ocorrendo uma reação de precipitação, a pressão aumenta até que consegue romper a barreira existente, facilitando a produção, com a redução de íons de cloreto no meio poroso a argila volta a apresentar sinais de inchamento que pode ser observado pelo aumento de pressão nos minutos finais do teste.

Os resultados da concentração de íons cloreto produzido e condutividade são apresentados nas Figuras 44 e 45.

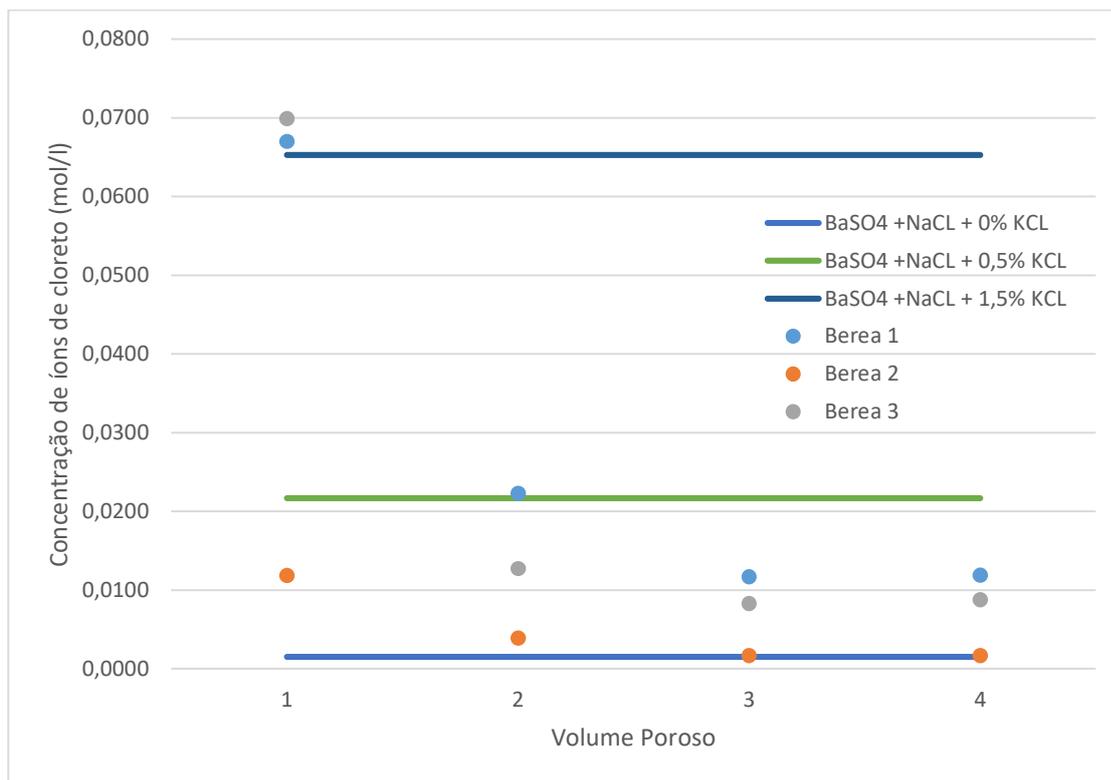


Figura 44 — Resultado da concentração de cloreto produzido durante o teste de incrustação - Berea (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência.
Fonte: o autor.

Pelos resultados da titulação, ainda é possível observar que, o procedimento de limpeza e secagem da amostra antes do teste de incrustação para retirada do KCl, não foi tão eficiente quanto nas amostras Berea Buff. As concentrações de íons cloreto no primeiro volume poroso produzido apresentam uma quantidade residual de íons de cloro elevada, principalmente nas amostras 1 e 3. Evidenciando que a eficiência da limpeza desse meio poroso foi reduzida para aproximadamente 50%. A permeabilidade deste meio poroso é menor quando comparada as amostras Berea Buff, aumentando assim a dificuldade de escoamento no seu interior, com a metodologia utilizada.

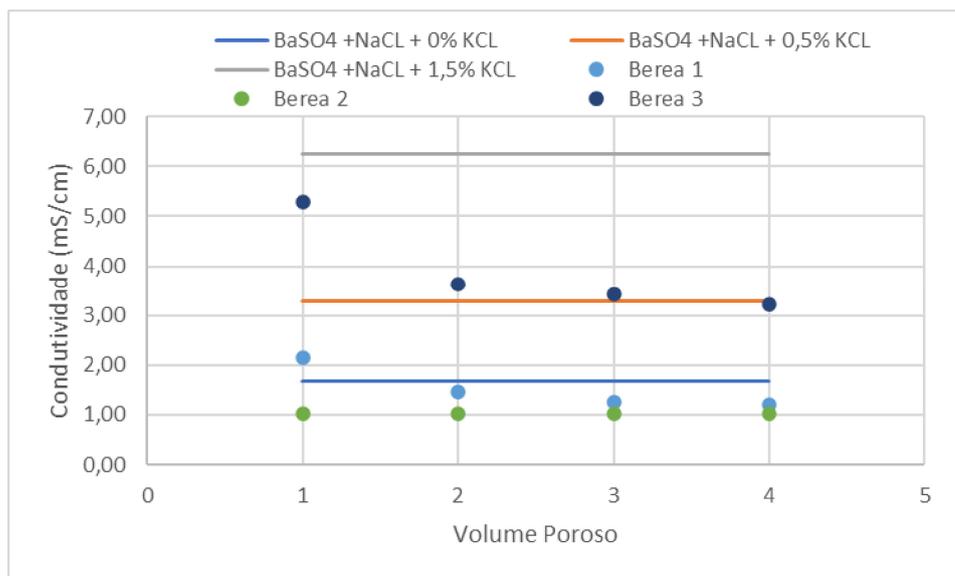


Figura 45 - - Resultado da condutividade do fluido produzido durante o teste de incrustação – Berea (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência.
Fonte: o autor.

Destaca-se neste ponto a condutividade da Berea 3 que corrobora com os resultados da titulação, apresentando no primeiro volume poroso produzido valores elevados, resultantes da produção de íons cloreto, provenientes da reação e preexistentes no meio poroso. Novamente, torna-se inviável determinar a quantidade de sulfato de bário precipitado, uma vez que, a determinação é feita indireta, esperava-se que o meio poroso contivesse apenas o cloreto de bário e que todo cloro proveniente seria resultante da reação, entretanto pelos valores encontrados observamos a influência do cloreto residual da caracterização.

4.3.3. Zebra

Os resultados relativos às propriedades das amostras Zebra estão descritos na Tabela 11 e estão graficados nas Figuras 46 e 47. Salienta-se que os valores indicados de porosidade refletem cálculos em triplicata para cada amostra. E que devido a problemas operacionais da bancada o intervalo de tempo para re-caracterização das amostras 3 e 4 foi maior que as amostras 1 e 2, onde permaneceram cerca de 30 dias armazenados na solução de cloreto de potássio.

Tabela 11 - Caracterização do meio poroso Zebra. Fonte: o autor.

	Porosidade inicial (%)	Porosidade final (%)	Diferença relativa (%)	Permeabilidade inicial (mD)	Permeabilidade final (mD)	Diferença relativa (%)
Zebra 1	15,16 ± 0,02	16,06 ± 0,06	5,94	7,64 ± 0,26	12,74 ± 0,28	66,75
Zebra 2	17,38 ± 0,08	17,54 ± 0,07	0,92	30,63 ± 0,28	28,38 ± 0,28	-7,35
Zebra 3	15,88 ± 0,02	16,88 ± 0,08	6,27	11,57 ± 0,28	9,64 ± 0,28	-16,70
Zebra 4	15,27 ± 0,02	16,63 ± 0,01	8,91	15,05 ± 0,28	17,38 ± 0,28	15,48

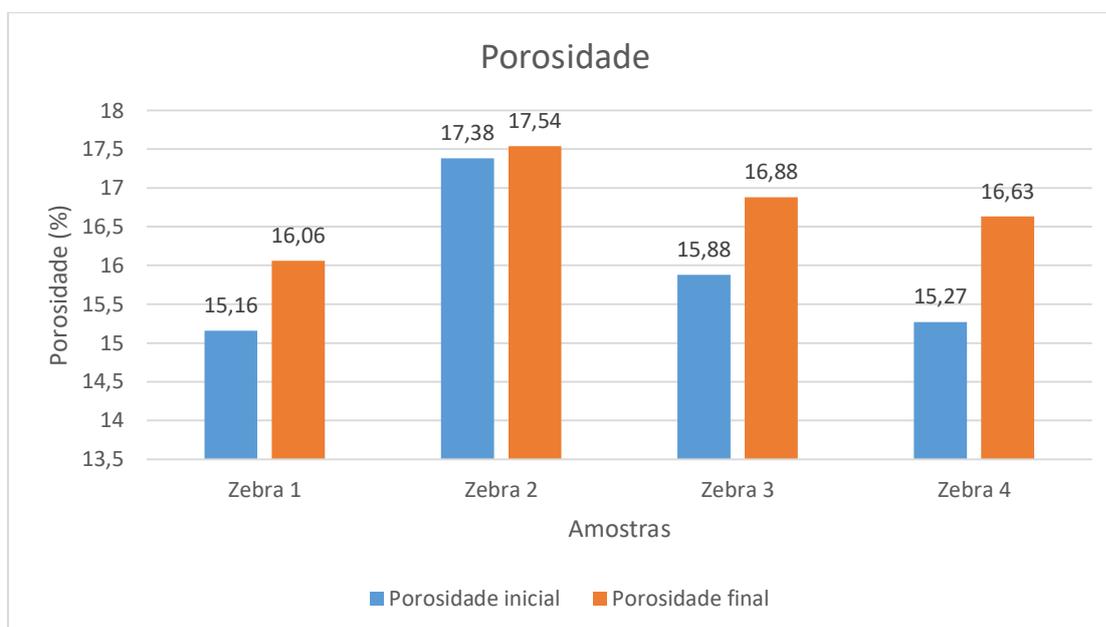


Figura 46 - Resultado da porosidade - Zebra Fonte: o autor.

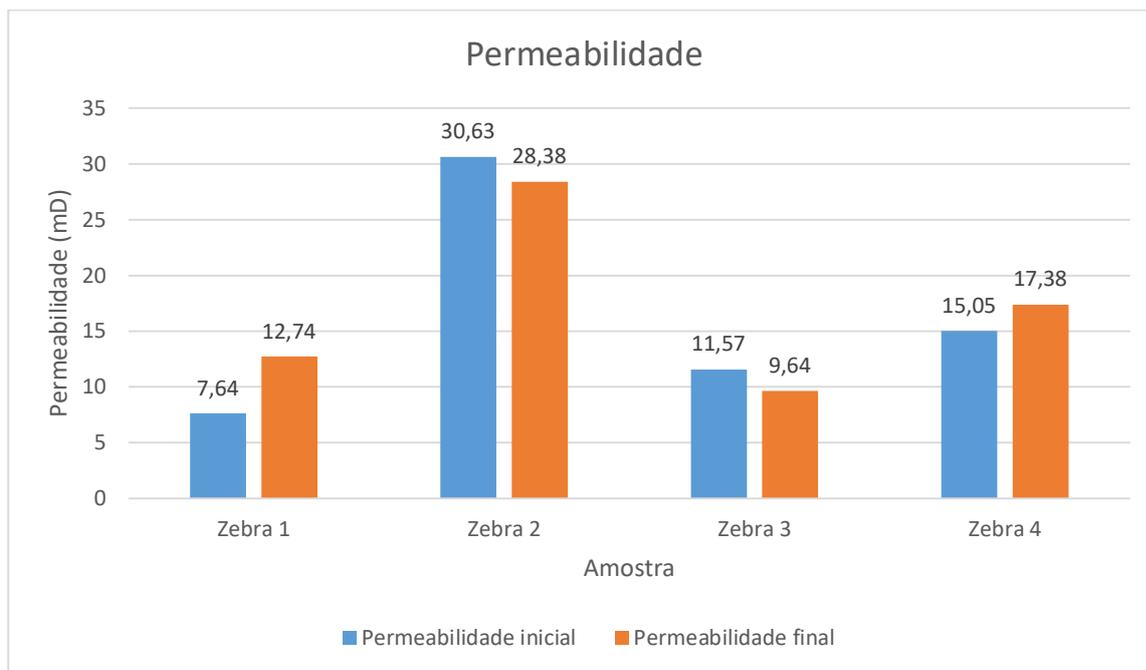


Figura 47 - -- Resultado da permeabilidade - Zebra. Fonte: o autor.

As amostras Zebra não entraram em contato inicial com a água, observa-se assim que para a porosidade à solução de cloreto de potássio, as amostras apresentam um padrão de comportamento (Figura 46), em todas as amostras há um aumento de porosidade. Esse aumento de porosidade pode ser explicado devido a expulsão de sólidos finos, inconsolidados, presentes no meio poroso, que por não ter passado por um processo de limpeza e secagem anterior aos testes foram retirados durante a caracterização. Aumentando assim os valores de porosidade na re-caracterização após o teste de incrustação.

Quanto à permeabilidade observa-se que duas das amostras apresentam um dano, esperado após a incrustação, e duas amostras foram estimuladas, ou seja, houve aumento da permeabilidade após o teste de incrustação. Observando, isoladamente os dados da permeabilidade, Figura 47, não é observado um padrão, entretanto quando associamos os resultados do teste de incrustação, Figura 48, pode ser observado um comportamento na pressão deste meio poroso.

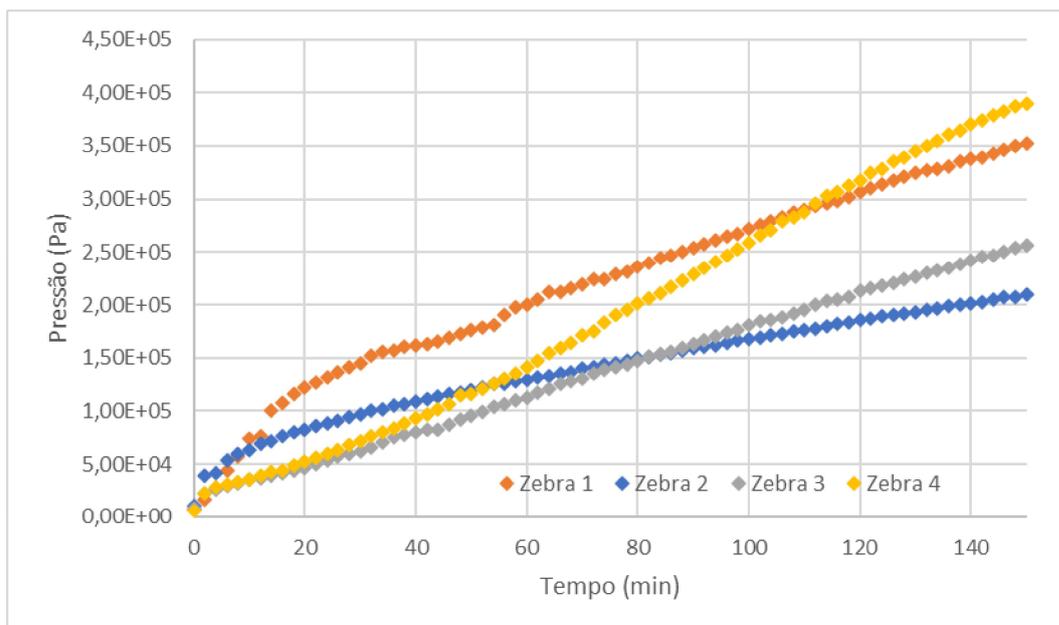


Figura 48 - Resultado do teste de incrustação - Zebra. Fonte: o autor.

O perfil de pressão durante o teste de incrustação, Figura 48, nos revela que nas amostras, 1 e 4, que sofreram estímulo, a pressão de injeção foi elevada, podendo assim ser alta o suficiente para causar microfaturas de forma a abrir os caminhos de escoamento.

Azevedo (2005) diz que a permeabilidade da rocha não é uma constante, mas uma função do dano induzido por tensão. O dano mecânico em uma formação pode ser definido como a degradação irreversível da resistência ou rigidez da rocha e alteração das propriedades de fluxo (Dusseault e Gray, 1992 *apud* Azevedo, 2005).

Durante o teste de incrustação observou-se que a reação química induz um aumento na pressão no meio poroso, e, portanto, um dano está sendo registrado. Essa pressão que foi induzida no meio poroso através da reação química pode afetar fraquezas pré-existentes na amostra. Podendo abrir, fechar, crescer ou induzir novas fissuras ou fraturas, explicando assim o diferente comportamento da permeabilidade das amostras. Entretanto, é necessário realizar uma análise tomográfica que possibilite avaliar o meio poroso após o teste de incrustação.

Os resultados da concentração de íons cloreto produzido e condutividade são apresentados nas Figuras 49 e 50.

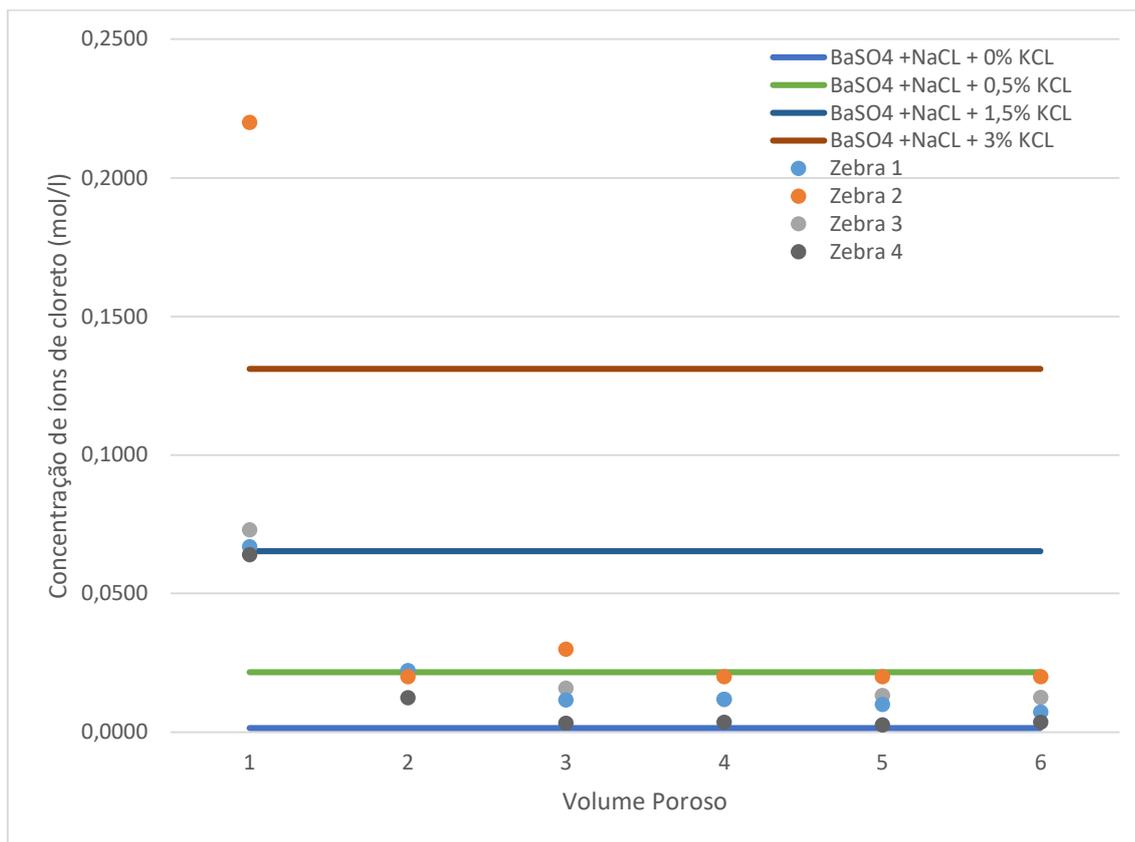


Figura 49 – Resultado da concentração de cloreto produzido durante o teste de incrustação – Zebra (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência.
Fonte: o autor.

Pelos resultados da titulação, ainda é possível observar que, o procedimento de limpeza e secagem da amostra antes do teste de incrustação para retirada do KCl, não foi tão eficiente quanto nas amostras Berea Buff. As concentrações de íons cloreto no primeiro volume poroso produzido apresentam uma quantidade residual de íons de cloro elevada, ao observar a concentração da amostra 2, em seu primeiro volume poroso, conclui-se que uma grande porção de íons de cloreto permaneceu no meio poroso. Ou seja, a limpeza para esta amostra foi ineficiente e quando comparada às amostras 1, 3 e 4 pode se concluir que a eficiência da limpeza foi menor que 50%. A permeabilidade deste meio poroso é muito baixa e quando comparada a permeabilidade das amostras Berea Buff, observa-se a dificuldade de escoamento no seu interior, com a metodologia utilizada.

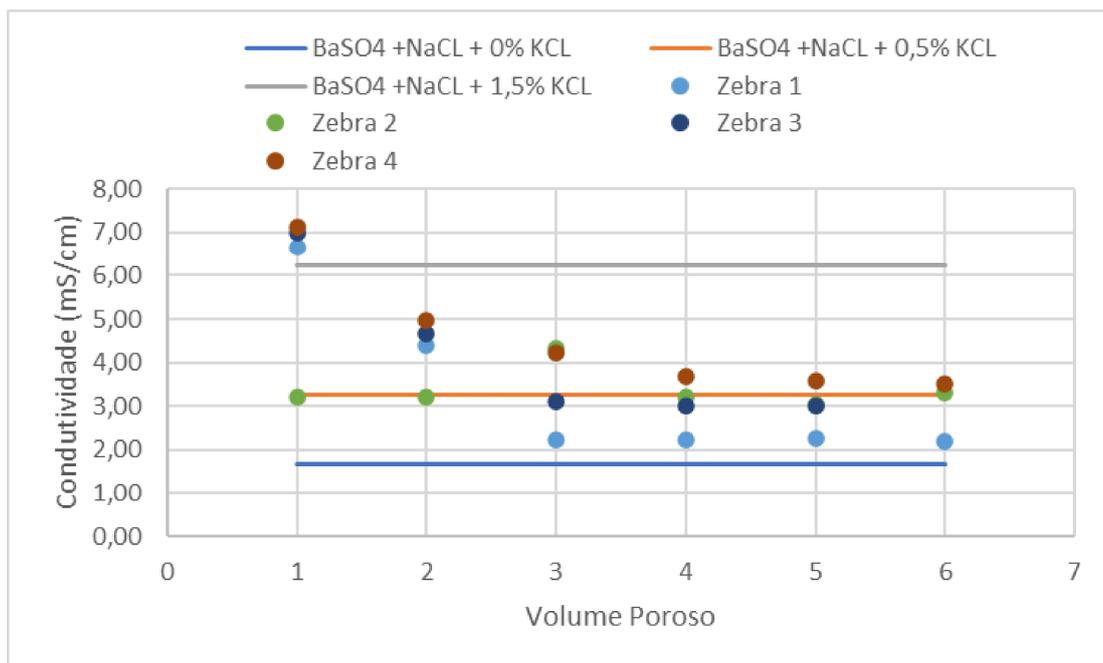


Figura 50 - Resultado da condutividade do fluido produzido durante o teste de incrustação – Zebra (em dispersão). Em linhas contínuas valores de referência.
Fonte: o autor.

Os dados da condutividade corroboram com a conclusão de que a limpeza deste meio poroso mostrou a menor eficiência. Portanto, pelos valores apresentados de concentração de cloro e condutividade entendemos que todo o reagente limitante (íons de bário) foi consumido. Entretanto, torna-se inviável determinar a quantidade de sulfato de bário precipitado, uma vez que, a determinação é feita indireta, esperava-se que o meio poroso contivesse apenas o cloreto de bário e que todo cloro proveniente seria resultante da reação.

5. Conclusões

Tendo em vista os aspectos observados durante a adequação da metodologia a ser utilizada destaca-se que a utilização de água doce para caracterização da porosidade e permeabilidade não é adequada para qualquer meio poroso. A escolha inicial deste fluido para caracterização baseou-se no trabalho de Lauer (2017), que utilizou a mesma bancada experimental e realizou procedimento de caracterização do meio poroso. Lauer (2017) trabalhou apenas com um meio poroso durante toda a sua fase experimental. Para realização dos testes de incrustação, no entanto, foram escolhidos três tipos de meios porosos, areníticos, sintéticos, com variadas faixas de permeabilidade, para execução do procedimento. Os meios porosos escolhidos foram do tipo Berea Buff, Berea e Zebra.

Ao iniciar os procedimentos de caracterização da permeabilidade inicial do meio poroso Berea Buff, utilizando água doce, não foi observado durante o teste comportamento de fluxo Darcyano. E a caracterização não foi conclusiva para algumas das amostras testadas, uma vez que não ocorreu estabilização da pressão durante o teste. Ao testar o procedimento nas amostras Berea evidenciou-se o comportamento do fluxo não Darcyano durante a caracterização, através do aumento da pressão de teste. Buscando entender o comportamento da pressão durante estes testes observou-se que na composição de ambos os meios porosos há uma porcentagem de argila compondo o cimento da formação. A argila em contato com a água doce incha, o que justifica o comportamento do fluxo no meio poroso durante sua caracterização. Uma vez observado esse fenômeno, a metodologia para caracterização do meio poroso foi modificada. A literatura mostrou que águas salinas apresentam menor reação com a argila. Assim, baseado no fluido utilizado pela indústria que fabricou os meios porosos, optou-se pela caracterização por solução de cloreto de potássio.

Os meios porosos Berea Buff e Berea sofreram re-caracterização e os meios porosos Zebra foram testados apenas com a solução de cloreto de potássio. Observou-se que, com a utilização da solução salina todos os meios porosos apresentaram escoamento com comportamento de fluxo Darcyano durante a caracterização da permeabilidade inicial e final. E durante o teste de incrustação em todas as amostras o fluxo de escoamento foi não Darcyano.

Tendo em vista que os meios porosos sofreram procedimentos diferenciados as conclusões são ressaltadas separadamente.

O meio poroso Berea Buff, que passou por procedimentos com água e solução de cloreto de potássio, não apresentou um padrão de comportamento quanto à porosidade do meio poroso. Entretanto, quanto a permeabilidade pode ser observada uma tendência de redução em todas as amostras. Porém, a quantificação em massa da quantidade de sulfato de bário precipitado não pode ser obtida. Uma vez que a

massa precipitada proveniente da reação das soluções utilizadas foi muito baixa para ser quantificada.

Através da metodologia apresentada observou-se também que a quantidade de sulfato de bário incrustada seria determinada de forma indireta através da quantificação de íons de cloreto resultante da reação entre o cloreto de bário e sulfato de sódio no meio poroso. Portanto, com a utilização de uma solução contendo cloreto durante o procedimento de caracterização, desenvolveu-se a metodologia para limpeza do meio poroso, utilizando água doce. Acompanhou-se a condutividade do fluido proveniente da filtração, a fim de interromper a limpeza quando a condutividade do fluido filtrado estivesse próxima da condutividade da água doce. Como a faixa de permeabilidade da amostra Berea Buff é relativamente alta, em comparação com a permeabilidade dos meios porosos Berea e Zebra, observou-se que o procedimento de limpeza foi efetivo. Entretanto, uma quantidade residual de íons de cloreto proveniente da caracterização inicial ainda permaneceu na amostra como pôde ser observado através dos resultados da titulação e condutividade durante o teste de incrustação. Mostrando que a limpeza foi efetiva, mas não completa para este meio poroso.

Assim como os meios porosos Berea Buff, as amostras Berea passaram por testes com água antes do teste com a solução de cloreto de potássio. O efeito da reação da argila com água neste meio poroso acarretou o aumento da pressão durante o teste de caracterização. A amostra Berea 2 foi a que sofreu maior impacto desse aumento de pressão, podendo ter gerado dano permanente no meio poroso, uma vez que esta amostra apresentou uma permeabilidade menor que a esperada. Nesta amostra também ocorreu redução da porosidade e permeabilidade divergindo do comportamento das amostras 1 e 3 que apresentaram aumento nos parâmetros petrofísicos após o teste de incrustação. O comportamento da pressão durante o teste de incrustação, apesar de não Darcyano em todos os casos, não apresentou um padrão de comportamento entre as amostras, as amostras 1 e 3 apresentaram um aumento contínuo nos valores de pressão, permitindo inferir que o aumento de pressão comprova a ocorrência da reação no meio poroso. A amostra 2, entretanto, não apresenta o aumento de pressão esperado por aproximadamente $\frac{3}{4}$ do tempo de teste. Quanto observado o teste de titulação observa-se que novamente a amostra 2 apresenta níveis mais baixos de concentração de íons de cloreto quando comparados com a amostra 1 e 3. Observa-se também que a titulação da Berea apresenta uma quantidade de cloro residual, neste caso um pouco maior que a apresentação pelas amostras Berea Buff. Evidenciando que a limpeza foi menos efetiva neste caso deixando uma maior quantidade residual de íons de cloreto de potássio nas amostras. Essa concentração residual deixada pela limpeza pode se dar devido ao fato de que a permeabilidade desse meio poroso é menor que a permeabilidade das amostras Berea Buff, portanto o sistema montado não permitia que o fluido passasse através do meio poroso, gerando assim um resultado falso positivo, a condutividade durante a limpeza diminuiu permitindo o encerramento do teste, entretanto o meio poroso não

estava completamente limpo. Além da menor permeabilidade, devido a presença de argila, o efeito de inchamento pode ter ocorrido durante a limpeza, dificultando ainda mais a retirada da solução de cloreto de potássio deste meio poroso.

Quanto o meio poroso Zebra, a caracterização foi realizada apenas com a solução de cloreto de potássio. Estas amostras apresentaram aumento na porosidade de todas as amostras testadas. Durante o teste de incrustação a pressão medida na linha de injeção apresentou valores elevados, nas amostras 1 e 4 que apresentaram maiores valores de pressão ocorreu aumento na permeabilidade, enquanto nos meios porosos 2 e 3 ocorreu redução da permeabilidade. Novamente, os testes de caracterização inicial e final apresentaram comportamento de fluxo Darcyano. E comportamento não Darcyano durante os testes de incrustação.

Quanto a titulação e condutividades as amostras Zebra apresentaram os maiores valores de concentração residual de cloro. Isso ocorreu porque estas amostras apresentam baixos valores de permeabilidade e o modelo de limpeza utilizado, assim como para as amostras Berea, não foi eficiente para limpar o interior do meio poroso. Mantendo uma concentração residual de cloro de aproximadamente 0,5% proveniente da solução de cloreto de potássio. Essa maior quantidade de cloro residual é justificada pelo fato deste meio poroso possuir as menores permeabilidades, portanto um obstáculo maior a ser superado pelo fluido durante a limpeza do meio poroso.

A quantificação do sulfato de bário seria executada de forma indireta, através da concentração de íons de cloro encontrada pela titulação, entretanto a presença de cloro residual no meio poroso, não permite inferir o quanto do reagente limitante foi consumido em cada reação no meio poroso. A metodologia adotada para o teste de incrustação foi conservadora adotando valores baixos de concentração de bário, uma vez que a bancada experimental não apresenta válvula de alívio próximo a linha de injeção. Com isso, a concentração da solução utilizada para realizar a precipitação, apesar de sentida pelo meio poroso, pelo aumento da pressão, não gerou uma quantidade de massa incrustada suficiente para que houvesse alteração de massa na amostra. Outro fator que dificultou a inferência da massa, foi ter considerado o meio poroso seco e isento de óleo, sedimentos finos presentes no meio poroso podem ter sido deslocados corroborando para o aumento da porosidade e camuflando o efeito da incrustação na permeabilidade.

Portanto é importante ressaltar que a metodologia de caracterização deve se adequar ao tipo de meio poroso. Enquanto em trabalhos como o de Lauer (2017), água doce pôde ser utilizada como fluido de teste, para meios porosos com presença de argila a utilização de solução salina é o mais indicado. Portanto, a composição do meio poroso é significativa na escolha da metodologia.

Para trabalhos futuros sugere-se um aperfeiçoamento na metodologia de limpeza do meio poroso, quando necessário utilizar a solução de cloreto de potássio para caracterização dos parâmetros petrofísicos. Outro viés de estudo é buscar as

influências do cloreto de bário na caracterização do meio poroso, a fim de utilizar a mesma solução que representa o fluido de formação para caracterização, evitando assim a influência de outros elementos.

É também sugerido que seja executado testes com soluções mais concentradas de íons de Bário, para que o efeito da incrustação seja mais significativo.

6. Referências

ABIB, G. A. P. (2015). Estudo da dissolução de incrustação de sulfato de bário por solução removedora à base de dtpa. p. 128.

ALESÉEV, V. (1981). Análise Quantitativa. Lisboa: Lopes da Silva.

ALI, A. M.; MESSAOUD, H. (2019). Barium Sulphate Deposits. Energy Procedia, v. 157, n. 2018, p. 879–891.

ALMEIDA NETO, J. B. de (2012). Estudo da Formação de Depósitos Inorgânicos em Campos Petrolíferos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão.

AZEVEDO, F. da S. (2005). Estudo experimental da influência de tensões na permeabilidade de rochas produtoras de petróleo. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

BINMERDHAH, A. B.; YASSIN, A. A. M.; MUHEREI, M. A. (2010). Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 70, n. 1–2, p. 79–88.

ARAI, A.; DUARTE, L. R. (2010) Estudo da formação de incrustações carbonáticas. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BINMERDHAH, A. B. (2012). Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 90–91, p. 124–130.

BOERLAGE, S. F. E. *et al.* (2002). The scaling potential of barium sulphate in reverse osmosis systems. Journal of Membrane Science, v. 197, n. 1–2, p. 251–268.

BRUNO, C. de B. (2014). Estudo de métodos para a determinação da permeabilidade de uma amostra siliciclástica. Dissertação (Mestrado). Técnico Lisboa.

CHAVEZ, R. R. L. (2011). Ensaios em Célula Cúbica de Grandes Dimensões para Estudo de Medidas de Contenção de Sólidos em Poços de Petróleo. Pontifícia Universidade Católica Do Rio De Janeiro. PUC-RIO.

DAHER, J. S. (2003). Avaliação de Incrustação de Sais Inorgânicos em Reservatórios Inconsolidados Através da Simulação Numérica. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

DAUN, G. L. (2013). Estudo experimental da garantia de escoamento em curvas horizontais descendentes e aplicação à operação de um s-bcss. UNICAMP. Campinas.

ENGELKE, B. S. (2012). Determinação das Curvas de Permeabilidade Relativa no Escoamento de Emulsões de Óleo. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. PUC-RIO.

FOIDAŞ, I.; ŞTEFĂNESCU, D.-P. (2017). Considerations on sand control in natural gas wells. MATEC Web of Conferences, v. 121, p. 09003.

GONÇALVES, A. S. *et al.*. (2017) Investigação dos efeitos do campo magnético na formação de CaCO₃ em ensaios de bancada. p. 3–8.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. (1998). Enhanced Oil Recovery. SPE Textbook Series, Volume 6.

HAGHTALAB, A.; KAMALI, M. J.; SHAHRABADI, A. (2014). Prediction mineral scale formation in oil reservoirs during water injection. Fluid Phase Equilibria, v. 373, p. 43–54.

HAJIREZAIE, S. *et al.*. (2019) Numerical simulation of mineral precipitation in hydrocarbon reservoirs and wellbores. Fuel, v. 238, n. June 2018, p. 462–472.

HAJIREZAIE, S.; WU, X.; PETERS, C. A. (2017). Scale formation in porous media and its impact on reservoir performance during water flooding. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 39, p. 188–202.

HECK, N. C. (2007). Aspectos Gerais da Precipitação. DEMET. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p. 32–55.

HOLDITCH, S. A. (2007). Production Operations Engineering. Petroleum Engineering Handbook. Volume IV.

JEFFERY, G. H. *et al.*. (1978). Análise Química Quantitativa Vogel. 5 ed. Londres: Editora Longman Group UK Limited.

KAMAL, M. S. *et al.*. (2018) Oilfield scale formation and chemical removal: A review. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 171, n. January, p. 127–139.

KAMARI, A. *et al.*. (2014). Rigorous modeling for prediction of barium sulfate (barite) deposition in oilfield brines. Fluid Phase Equilibria, v. 366, p. 117–126.

KUMAR, S.; MANDAL, A. (2017). A comprehensive review on chemically enhanced water alternating gas/ CO_2 (CEWAG) injection for enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering. 157 (2017) 696-715.

LAUER, J. (2017). Efeito do controle da mobilidade e da redução da tensão interfacial no fator de recuperação do óleo: uma abordagem experimental. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Energia. Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES.

MASSA, B. T. (2012) Análise de Colapso de Tubos Base de Contenção de Areia.

Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Matriz Energética e Elétrica. Empresa de Pesquisa Energética, 2018. Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 01/03/2019.

MILANI, E. J. *et al.* (2001) Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. *Brazilian Journal of Geophysics*. v. 18(3).

NASERI, S.; MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M. (2015) Effect of temperature and calcium ion concentration on permeability reduction due to composite barium and calcium sulfate precipitation in porous media. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 22, p. 299–312.

OLAJIRE, A. A. (2015). A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 135, p. 723–737.

PATRICIO, F. M. R. (2006) Modelagem Analítica para Reinjeção de Água Produzida com Efeitos na Incrustação de Sulfato de Bário. Monografia. Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo – LENEP. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Macaé, RJ.

REBESCHINI, J. (2010). Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas.

REIS, M. I. P. *et al.* (2011). Deposição mineral em Superfícies: Problemas e oportunidades na indústria do Petróleo. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 1, p. 2–13.

ROLLHEIM, M.; SHAMSILLI, R. G.; OSTVOLD, T.; SIAMOS, A. (1993). Scale Formation in Reservoir and Production Equipment during Oil Recovery IV. Experimental Study of $BaSO_4$ and $SrSO_4$ Scaling in Steel Tubings. *Acta Chemica Scandinavica*. v. 47. P 358-367.

RONQUIM, F. M. *et al.* (2018). Improved barium removal and supersaturation depletion in wastewater by precipitation with excess sulfate. *Journal of Water Process Engineering*, v. 23, n. April, p. 265–276.

SILVA, F. S. B. da. (2008) Poços de Petróleo. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SKOOG, D. A.; WEST D. N. (1976). *Fundamentos de Química Analítica*. Barcelona: Holt, Rinehart e Winston.

UEHARA-NAGAMINE, E.; ARMENANTE, P. M. (2001). Effect of process variables on the single-feed semibatch precipitation of barium sulphate. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 79, n. 8, p. 979–988.

VAZIRIAN, M. M. *et al.* (2016). Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 137, p. 22–32.

YUAN, M. (1989). *Prediction of Sulphate Scaling Tendency and Investigation of Barium and Strontium Sulphate Solid Solutions Scale Formation*. Heriot-Watt University.

ZABIHI, R. *et al.* (2011) Artificial neural network for permeability damage prediction due to sulfate scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 78, n. 3–4, p. 575–581.