



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINA BARBOSA VELOSO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE INIBIDOR DE
INCRUSTAÇÃO EM ROCHA TESTEMUNHO DO TIPO
ARENITO**

FORTALEZA
2012

CAROLINA BARBOSA VELOSO

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE INIBIDOR DE
INCRUSTAÇÃO EM ROCHA TESTEMUNHO DO TIPO
ARENITO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Célio L. Cavalcante Jr.

FORTALEZA
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- V555e Veloso, Carolina Barbosa.
Estudos de adsorção de inibidor de incrustação em rocha testemunho do tipo arenito / Carolina Barbosa Veloso. – 2012
70 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr..
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Modelos matemáticos. I. Título.

CAROLINA BARBOSA VELOSO

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE INIBIDOR DE
INCRUSTAÇÃO EM ROCHA TESTEMUNHO DO TIPO
ARENITO

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química. Área de concentração:
Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 20/12/2012

Banca Examinadora



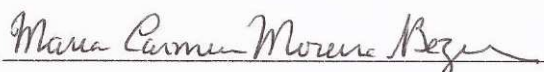
Prof. Célio L. Cavalcante Jr. (ORIENTADOR)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dra. Maria Carmen Moreira Bezerra

Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS/CENPES)

Dedico à minha amada mãe Leozanira.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e pelas graças alcançadas.

À minha mãe Leozanira, por toda força, amor e conselhos dados ao longo desses anos.

À minha avó Luzanira, pelas orações e pelo carinho incondicional.

Ao professor Dr. Célio L. Cavalcante Jr, pela disponibilidade de orientação, pela oportunidade e atenção dadas. Meus eternos agradecimentos.

Ao professor Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna, pela co-orientação na parte experimental e na modelagem e simulação dos dados.

À Dra. Maria Carmen Moreira Bezerra, pela disponibilidade em participar da minha banca de defesa.

Ao professor Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pelas ideias, discussão de resultados, proposta de novos mecanismos, pela disponibilidade e eterno bom humor.

Ao professor Dr. Ivanildo José da Silva Júnior, pela contribuição dada durante a realização dos ensaios em leito fixo e pela participação na banda do exame de conhecimentos gerais.

Aos meus adorados “filhos” Ariane e Álvaro pela ajuda durante a realização dos ensaios, pelas discussões dos resultados e pelos momentos de diversão.

Ao Jimmy e ao Marlon pela ajuda dada na parte de simulação e modelagem do sistema.

À Ligia, à Giovania e todos os técnicos do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) pelo apoio dado durante as análises no ICP.

À Juliana Amorim pela realização de ensaios de caracterização realizados.

À Jane por sempre me ouvir, apoiar e ajudar nos assuntos técnicos e experimentais.

Aos meus amigos Ana Cristina, Diego, Adriano e Eurânio pela grande ajuda, apoio e motivação.

A todos os meus colegas do mestrado, com os quais compartilhei horas de estudos e momentos de descontração.

A todos do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA).

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Química da UFC.

À Universidade Federal do Ceará.

Ao CNPq pela bolsa a mim concedida.

A todos que de alguma maneira, direta ou indireta me apoiaram e me ajudaram nessa conquista.

“Pedras no caminho? Guardo todas.

Um dia vou fazer um castelo.”

Fernando Pessoa

RESUMO

A injeção de água do mar em poços de petróleo para recuperação do óleo é o mecanismo mais empregado nas unidades de produção. Entretanto esse método provoca a formação de incrustação, devido à incompatibilidade salina com a água de formação do poço. A deposição de sais reduz a produtividade dos poços e causa entupimento das linhas de produção, aumentando, assim, os custos com manutenções corretivas. A fim de reduzir esses danos utiliza-se a técnica *squeeze* de injeção de inibidor de incrustação, na qual o anti-incrustante é adsorvido na superfície da formação rochosa evitando a formação dos cristais. Com isso, a fim de compreender o mecanismo de retenção do inibidor na rocha realizou-se estudos de adsorção em leito fixo utilizando uma rocha do tipo arenítica desagregada, com diâmetro médio de partícula igual 605 μm , e um inibidor de incrustação comercial. Foram levantadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e ensaios de DRX para caracterizar a rocha bem como ensaios de FTIR para determinação de uma possível composição do inibidor. Os ensaios de adsorção foram realizados nas temperaturas de 30, 50 e 80°C, a uma vazão de 0,1 mL/min e variou-se a concentração de alimentação do inibidor de 1 a 10 mg/mL. Utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para determinar a concentração de inibidor no efluente e construir as curvas de *breakthrough* e as isotermas. Além disso, foi realizada simulação do sistema para estimativa de parâmetros de transferência de massa. O leito estudado apresentou porosidade de 57% e dispersão axial de 0,178 cm^2/min . A rocha é constituída por óxido de silício e as partículas apresentaram porosidade de 0,68% e 2,66 g/cm^3 de massa específica. O inibidor apresentou fósforo na sua composição sendo esse monitorado pelo ICP para determinação da concentração de inibidor na saída do leito. Com as isotermas de adsorção, observou-se que a capacidade máxima adsorvida variou de 3 a 28 mg/g. O modelo matemático proposto para simular o sistema trabalhado se ajustou bem aos dados experimentais e foi possível estimar alguns parâmetros de transferência de massa como coeficiente global de transferência de massa e a tortuosidade médias das partículas adsorventes. Observou-se pelos dados obtidos que o inibidor é adsorvido na superfície do sólido, pois a partícula apresentou baixa porosidade e tortuosidade.

PALAVRAS-CHAVES: adsorção, inibidor de incrustação, leito fixo.

ABSTRACT

Seawater injection in oilfield is technique used to recover petroleum in production units. However, this method induces scale formation because formations water is incompatible with injection water. The salt deposition reduces oilfield production and induces blocking of production lines, increasing costs with corrective maintenance. To reduce these damages was used the squeeze technique, where a scale inhibitor is adsorbed in rock surface to avoid crystals formation. With that, to understand the mechanism of inhibitor retention in the rock was realized studies in bed fixed with particles of sandstone rock, with 605 μm medium diameter, and a scale inhibitor commercial. Isotherms of N_2 adsorption/desorption and XDR analyses were realized to characterization of rock and FTIR analyses to determine of composition inhibitor. Tests adsorption were realize at 303, 323 and 353 K, with flow of 0.1 mL/min and at inhibitor concentration 1 to 10 mg/mL. Optical Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) was used to determinate inhibitor concentration in the effluent and build isotherms and breakthrough curves. Furthermore, simulations of the system were realized to estimate mass transfer parameters. The bed showed of 57% porosity and axial dispersion of 0.178 cm^2/min . The rock is constituted to silicon oxide and particles showed of 0.68% porosity and density of 2.66 g/cm^3 . The inhibitor has phosphorus in its composition and this was monitored by ICP to determine the inhibitor concentration at the bed outlet. With adsorption isotherms observed maximum capacity adsorbed was 3 to 28 mg/g. The mathematical model proposed to simulated this system had a good adjusted and was possible estimated some parameters of mass transfer as global mass transfer coefficient of mass transfer and tortuosity of adsorbents. It was observed from the data obtained that the inhibitor is adsorbed on the solid surface, because the particle had low porosity and tortuosity.

KEYWORDS: adsorption, scale inhibitor, bed fixed.

LISTA DE FIGURAS

Introdução

Figura 1.1 – Obstrução parcial de uma tubulação de produção oriunda da deposição de incrustação. Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie, 2010.....	01
--	----

Revisão Bibliográfica

Figura 2.1 – Precipitação de sulfato de bário na zona de mistura na formação rochosa durante a injeção de água do mar. Fonte: Adaptado de Bedrikovetsky <i>et al.</i> (2009b).....	04
Figura 2.2 – Etapas do <i>squeeze</i> . Fonte: Adaptado de Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).....	09
Figura 2.3 – Sistema <i>Coreflood</i> . Fonte: Adaptado de Rocha <i>et al.</i> (2004).....	10
Figura 2.4 – Estrutura química de alguns tipos de inibidores de incrustação. Fonte: Adaptado de Dyer e Graham (2003).....	12
Figura 2.5 – Tipos de Isotermas de Adsorção. Fonte: Luna, 2007.....	14
Figura 2.6 – Tipos de Isotermas. Fonte: Adaptado de Thomas e Crittenden (1998)...	15
Figura 2.7 – Esquema de um sistema de banho finito.....	18
Figura 2.8 – Esquema de um sistema em leito fixo.....	19
Figura 2.9 – Curva de <i>Breakthrough</i> típica.....	20
Figura 2.10 – Representação das principais resistências à transferência de massa. Fonte: Lavich (2003).....	23

Materiais e Métodos

Figura 3.1 – Rocha arenítica desagregada.....	24
Figura 3.2 – Espectrômetro BIORAD FX-3000 FTIR.....	26
Figura 3.3 – ICP-OES da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES.....	29
Figura 3.4 – Sistema de adsorção em leito fixo utilizado para realização dos ensaios.....	30
Figura 3.5 – Curva de <i>breakthrough</i>	32
Figura 3.6 – Esquema de uma operação em leito fixo.....	33
Figura 3.7 – Volume de controle da coluna.....	35

Resultados e Discussão

Figura 4.1 – Espectro de transmitância na região do infravermelho do inibidor de incrustação.....	39
Figura 4.2 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K na rocha desagregada.....	40
Figura 4.3 – Distribuição de tamanho de poro seguindo o método de BJH.....	42
Figura 4.4 – Variação de massa registrada no experimento.....	42
Figura 4.5 – Difratoograma da rocha.....	43
Figura 4.6 – Isotermas de adsorção para o inibidor nas temperaturas de (○) 30°C, (Δ) 50°C e (□) 80°C. Ajustes das isotermas pelos modelos de (---) Langmuir e (—) Toth.....	46
Figura 4.7 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,05$ mg/mL a 30°C)....	48
Figura 4.8 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,095$ mg/mL a 30°C)....	49
Figura 4.9 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,16$ mg/mL a 30°C)....	49
Figura 4.10 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,7$ mg/mL a 80°C)....	50
Figura 4.11 – Comparação entre as curvas de <i>breakthrough</i> experimentais e simuladas a 30°C.....	51
Figura 4.12 – Comparação entre as curvas de <i>breakthrough</i> experimentais e simuladas a 50°C.....	53
Figura 4.13 – Comparação entre as curvas de <i>breakthrough</i> experimentais e simuladas a 80°C.....	55

Apêndices

Figura A1.1 – Curva de calibração do fósforo no ICP-OES utilizada para determinar a concentração de fósforo das amostras.....	66
---	----

LISTA DE TABELAS

Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1 – Tipos de incrustações mais comuns encontradas em poço petrolíferos. Fonte: Moghadasi <i>et al.</i> (2004).....	04
Tabela 2.2 – Permeabilidade de rochas carbonáticas antes e depois do tratamento <i>squeeze</i> . Fonte: Adaptado de Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).....	10
Tabela 2.3 – Características de Adsorção Física e Química. Fonte: Ruthven (2008), Cavalcante Jr. (1998) e Ruthven (1984).....	13

Materiais e Métodos

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do inibidor de incrustação. Fonte: Dados fornecidos pelo CENPES.....	24
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	27
Tabela 3.3 – Parâmetros empregados no equipamento ICP-OES da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES para determinação de fósforo.....	29

Resultados e Discussão

Tabela 4.1 – Bandas de Absorção na região do infravermelho.....	40
Tabela 4.2 – Propriedades texturais das partículas da rocha.....	41
Tabela 4.3 – Propriedades da água nas temperaturas trabalhadas.....	44
Tabela 4.4 – Valores obtidos dos números de Reynolds e Peclet e dispersão axial do leito.....	45
Tabela 4.5 – Parâmetros das equações de Langmuir e Toth para as temperaturas trabalhadas para as isotermas do inibidor.....	46
Tabela 4.6 – Valores dos desvios percentuais médios absolutos entre os pontos experimentais e os estimados pelos modelos de Langmuir e Toth.....	50
Tabela 4.7 – Valores de K_L estimados, de difusividade efetiva no poro, difusão molecular e tortuosidade da partícula adsorvente.....	57

LISTA DE QUADROS

Apêndices

Quadro A2.1 – Declaração de Variáveis.....	67
Quadro A2.2 – Equações.....	68
Quadro A2.3 – Condições de Contorno.....	68
Quadro A2.4 – Estimativa do K_L	69
Quadro A2.5 – Parâmetros de Entrada.....	69

SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
2. Revisão Bibliográfica.....	03
2.1. Incrustações.....	03
2.1.1. Fatores que afetam a formação de incrustações.....	05
2.1.1.1. <i>Temperatura.....</i>	05
2.1.1.2. <i>Salinidade.....</i>	06
2.1.1.3. <i>Pressão.....</i>	06
2.2. Técnicas preventivas de formação de incrustação.....	07
2.3. Inibidores de Incrustação.....	11
2.4. Fundamentos de Adsorção.....	12
2.4.1. Equilíbrio de Adsorção.....	15
2.4.1.1. <i>Lei de Henry.....</i>	16
2.4.1.2. <i>Isoterma de Langmuir.....</i>	16
2.4.1.3. <i>Isoterma de Toth.....</i>	17
2.4.2. Métodos Experimentais para Obtenção de Isotermas de Equilíbrio de Adsorção.....	18
2.4.2.1. <i>Método do Banho Finito.....</i>	18
2.4.2.2. <i>Leito Fixo.....</i>	19
2.4.3. Hidrodinâmica de Leito Fixo.....	21
2.4.3.1. <i>Perda de Carga.....</i>	21
2.4.3.2. <i>Dispersão Axial.....</i>	22
2.4.2. Cinética de Adsorção.....	22
3. Materiais e Métodos.....	24
3.1. Materiais.....	24
3.2. Métodos.....	25
3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.2.2. Propriedade das Partículas da Rocha Arenítica.....	26
3.2.2.1. <i>Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a 77K.....</i>	26
3.2.2.2. <i>Massa Específica e Porosidade da Partícula.....</i>	27
3.2.2.3. <i>Difração de Raios-X (DRX).....</i>	28
3.2.3. Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente	28

<i>Acoplado (sigla inglesa ICP-OES).....</i>	
3.2.4. Experimentos em Leito Fixo.....	30
3.2.4.1. <i>Caracterização do Leito.....</i>	30
3.2.4.1.1. <i>Densidade de Empacotamento.....</i>	31
3.2.4.1.2. <i>Porosidade do Leito.....</i>	31
3.2.4.1.3. <i>Dispersão Axial.....</i>	31
3.2.4.2. <i>Ensaio em Leito Fixo e Tratamento dos Dados.....</i>	32
3.2.5. Modelagem e Estimativa de Parâmetros de Transferência de Massa.....	34
4. Resultados e Discussão.....	39
4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	39
4.2. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K.....	40
4.3. Massa Específica.....	42
4.4. Difração de Raios-X (DRX).....	43
4.5. Experimentos em Leito Fixo.....	44
4.5.1. <i>Densidade de Empacotamento.....</i>	44
4.5.2. <i>Porosidade do Leito.....</i>	44
4.5.3. <i>Dispersão Axial.....</i>	44
4.5.4. <i>Ensaio em Leito Fixo e Tratamento dos Dados.....</i>	45
4.5.5. <i>Modelagem e Modelagem e Estimativa de Parâmetros de Transferência de Massa.....</i>	51
5. Conclusão.....	59
Referências.....	61
Apêndice 1.....	66
Apêndice 2.....	67

1. INTRODUÇÃO

O método de recuperação de petróleo mais utilizado nas unidades produtoras é a injeção de água do mar no poço. Essa injeção de água auxilia no deslocamento dos fluidos presentes no poço – óleo, água e gás – até a superfície.

A água do mar é rica em íons sulfato (SO_4^{2-}) e a água de formação contém altas concentrações de íons cálcio, magnésio, estrôncio entre outros, que ao se misturarem ocorre formação de sais de sulfato insolúveis, que se depositam formando incrustações (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2009). Além dos sais de sulfato é também encontrado sais de carbonato que são formados pela queda de pressão no poço.

Os depósitos de incrustações são, geralmente, duros, quase insolúveis em ácidos minerais e em outros solventes, aderentes e difíceis de ser removidos mecanicamente (BADER, 2006). Esses depósitos podem ser encontrados cabeça do poço, próximo a formação rochosa e nas linhas de produção (Figura 1.1) reduzindo a produtividade dos poços (KUMAR, VISHWANATHAM e KUNDU, 2010).

Figura 1.1 – Obstrução parcial de uma tubulação de produção oriunda da deposição de incrustação. Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).



Um das técnicas mais empregadas para minimizar os efeitos causados pela deposição de sal nos poços de petróleo é o *squeeze* de inibidor de incrustação, no qual o inibidor é injetado no poço a fim de impedir a formação dos cristais (ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

A metodologia *squeeze* é classificada pelo mecanismo de interação entre o inibidor e a formação rochosa. O *squeeze* de precipitação é o método no qual o inibidor precipita próximo à formação rochosa, e o *squeeze* de adsorção o método em que o anti-incrustante é adsorvido na superfície da rocha (RABAIOLI e LOCKHART, 1996).

Alguns autores citam que o *squeeze* de precipitação é mais eficiente na prevenção de formação de incrustação que o *squeeze* de adsorção, entretanto, por está propenso a deposição de particulado, não é uma opção muito conveniente. Logo, faz-se, preferencialmente, uso da técnica do *squeeze* de adsorção nas operações de prevenção de formação de incrustação (TANTAYAKOM *et al.*, 2005).

É sugerido por Baraka-Lokmane e Sorbie (2010) que a adsorção é o principal mecanismo de retenção de inibidor de incrustação em rochas reservatórios de natureza arenítica. Entretanto, não se tem muitas informações na parte fenomenológica do processo, restringindo melhorias na técnica *squeeze* de inibidor de incrustação utilizada industrialmente.

Diante do exposto, o principal objetivo deste trabalho é investigar o comportamento da interação entre inibidor de incrustação e rocha testemunho do tipo arenito em um sistema de leito fixo, variando a concentração de anti-incrustante e a temperatura de operação, a fim de avaliar a influência dessas variáveis na capacidade de adsorção.

Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- Caracterização do inibidor de incrustação e da rocha a fim de melhor compreender as possíveis interações entre esses;
- Obtenção de dados de adsorção em sistema de leito fixo;
- Obtenção das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas;
- Modelagem do sistema para estimativa de parâmetros de transferência de massa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A formação de incrustações em poço de petróleo é provocada e influenciada por diferentes fatores que estão discutidos nesta seção, bem como as técnicas utilizadas para minimizar seus efeitos nas unidades produtoras de petróleo. Nesta seção ainda, são apresentados os fundamentos de adsorção, processo de interação entre rocha e inibidor abordado nesse estudo, e também os conceitos de cinética, equilíbrio e métodos para levantamento de dados.

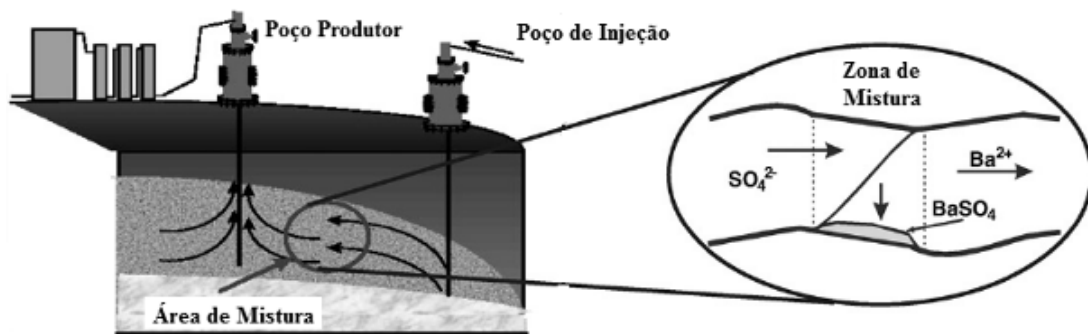
2.1. Incrustações

Muitos reservatórios não possuem pressão suficiente para elevar o petróleo até a superfície, necessitando de tecnologias que promovam esse deslocamento, como, por exemplo, *gas lift*, bombeio mecânico e injeção de água (ALEMI *et al.*, 2011). A injeção de água no poço é uma das técnicas mais utilizadas, na qual, em poços *offshore*, aproveita-se a própria água do mar (BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010; BADER, 2007; BADER, 2006; BOIM, 2003; SORBIE e MACKAY, 2000).

Nos reservatórios, além do óleo e do gás, há também água denominada conata ou de formação, e aquíferos, que ficam próximos ao poço (SORBIE e MACKAY, 2000; ATKINSON e MECIK, 1997). Ao injetar água do mar no reservatório, através do poço injetor, a mistura entre a água de formação e a água de injeção é inevitável (BOIM, 2003).

A água do mar contém concentrações significativas de íons sulfato (SO_4^{2-}) e quando se mistura com a água de formação, que contém íons de estrôncio (Sr^{2+}), bário (Ba^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), dentre outros, forma deposição de sais de sulfato. Na Figura 2.1 é ilustrado como ocorre a mistura entre as águas de formação e injeção e a zona na qual a incrustação de sulfato é precipitada (SENTHILMURUGAN *et al.*, 2010; BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2009a; YUAN, TODD e SORBIE, 1994).

Figura 2.1 – Precipitação de sulfato de bário na zona de mistura na formação rochosa durante a injeção de água do mar. Fonte: Adaptado de Bedrikovetsky *et al.* (2009b).



Os sais de sulfato são comumente encontrados nos poços de petróleo assim como o carbonato de cálcio (ZHANG *et al.*, 2001), que são formados devido ao decaimento da pressão no reservatório durante a produção de petróleo (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002). Outros tipos de incrustações podem ser encontrados em reservatórios, como sulfeto ferroso (FeS) e hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) (MOGHADASI *et al.*, 2004). Na Tabela 2.1 é ilustrado algumas dessas incrustações e os principais fatores que influencia na sua formação.

Tabela 2.1 – Tipos de incrustações mais comuns encontradas em poço petrolíferos.

Fonte: Moghadasi *et al.* (2004).

Incrustação	Variáveis primárias
Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	Pressão parcial do CO_2 , temperatura e total de sais dissolvido
Sulfato de Cálcio (CaSO_4)	Temperatura e total de sais dissolvido
Sulfato de Bário (BaSO_4)	Temperatura e pressão
Sulfato de Estrôncio (SrSO_4)	Total de sais dissolvido
Carbonato Ferroso (FeCO_3)	
Sulfeto Ferroso (FeS)	Corrosão, gases dissolvidos e pH
Hidróxido Ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)	

Essas incrustações podem se depositar nas linhas do poço e próximo a formação. Essa deposição provoca perda de produtividade em poços mais maduros,

limitando a troca térmica e, às vezes, desativando completamente a estrutura produtora (KUMAR, VISHWANATHAM e KUNDU, 2010; MARTINOD *et al.*, 2008; ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

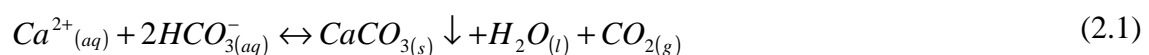
2.1.1. Fatores que afetam a formação de incrustações

Durante o processo de produção do petróleo, alguns fatores podem intensificar a formação de incrustações como temperatura, salinidade e pressão, como exposto na Tabela 2.1 supracitada (SENTHILMURUGAN, GHOSH e SANKER, 2011; BASSIONI, 2010; XIAOYAN *et al.*, 2009).

2.1.1.1. Temperatura

Alguns estudos mostram que o crescente aumento da temperatura provoca aumento da tendência à formação de incrustação de carbonato, enquanto constatou-se que o efeito é contrário para as incrustações de sulfato (KIRBOGA e ÖNER, 2012; BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010; GARCIA *et al.*, 2006; DYER e GRAHAM, 2002).

Para as incrustações de carbonato o aumento da temperatura reduz a quantidade de dióxido de carbono dissolvido no meio, aumentando, assim, a tendência à formação do cristal. Isso ocorre porque a formação de carbonato é representada pela reação de equilíbrio da Equação 2.1 (XIAOYAN *et al.*, 2009).



Isso se dá devido ao fato do aumento da temperatura aumentar a solubilidade do sal de sulfato no meio. Binmerdhah, Yassin e Muherei (2010) observaram que entre 40 e 90°C a solubilidade do sulfato de bário aumentou de 800 para próximo de 1800 ppm em uma solução contendo 2200 ppm de bário.

2.1.1.2. Salinidade

Quando a concentração de íons da água é muito elevada, a formação de carbonatos e sulfatos é afetada. O elevado teor de sais no meio aumenta a solubilidade dos carbonatos e sulfatos, reduzindo a tendência de formação de precipitados.

Lin e Singer (2009) expuseram que íons magnésio (Mg^{2+}) presentes no meio inibiram a precipitação de carbonato de cálcio. Esse processo de inibição se deu pelo fato do íon magnésio ter sido incorporado ao carbonato, modificando a morfologia do cristal e conseqüentemente o crescimento do mesmo.

Para os sais de sulfato quando aumenta a concentração de outros íons, exceto Ca^{2+} , Ba^{2+} , Si^{2+} e SO_4^{2-} , torna o sal de sulfato mais solúvel no meio. Essa ocorrência reduz a tendência do meio à formação de depósitos, pois pode ocorrer a formação de compostos que limitam a solubilidade dos sais de sulfato (BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010; XIAOYAN *et al.*, 2009).

Isso pode ser confirmado com os estudos de Binmerdhah, Yassin e Muherei (2010). Foi observado, a 90°C, que a solubilidade do sulfato de bário aumenta de aproximadamente 250 ppm para 1800 ppm, quando a concentração de bário na água aumenta de 250ppm para 2200 ppm.

2.1.1.3. Pressão

Ao diminuir a concentração de dióxido de carbono no meio, o equilíbrio de formação de carbonato de cálcio (Equação 2.1) é deslocado para formação do sólido aumentando sua concentração (STAMATAKIS, STUBOS e MULLER, 2011; XIAOYAN *et al.*, 2009).

Essa quantidade de CO_2 dissolvida no meio é influenciada pela pressão do poço. Quando a pressão do poço é menor que o ponto de bolha do CO_2 , o gás é liberado do meio aquoso, afetando o equilíbrio da reação e aumentando a formação de incrustação (BOIM, 2003).

2.2. Técnicas preventivas de formação de incrustação

Alguns tratamentos químicos podem ser aplicados para remoção e prevenção da formação de incrustações. A ação do tratamento químico é baseada na adição de ácidos fortes, que baixam o pH do meio, e agentes quelantes, que formam complexos com íons Ca^{2+} , evitando assim a formação de incrustação de carbonato. Esse é um método que requer elevados investimentos e pode causar danos à formação (KETRANE *et al.*, 2009).

Os sais de sulfato são formados pela incompatibilidade entre a água de injeção e a água produzida. Com o intuito de reduzir a tendência à formação de incrustações de sulfato, se utiliza plantas de dessulfatação onde a água de injeção (água do mar) é tratada antes de ser injetada no poço, para remoção de íons sulfatos (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002).

As unidades de dessulfatação utilizam a técnica de nanofiltração com membranas. Os íons sulfato são excluídos pelo tamanho e por repulsão eletrostática devido sua dupla carga elétrica. Algumas unidades de osmose reversa são capazes de produzir água do mar para injeção no poço e água limpa para consumo humano (BADER, 2007).

As unidades de remoção de sulfato podem não remover eficientemente os íons sulfato possibilitando a formação de incrustação. Assim, alguns autores expõem a necessidade da utilização de inibidores de incrustação em tratamentos complementares como o *squeeze* (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002)

Sabendo que as incrustações de carbonato não são originadas da incompatibilidade entre as águas de formação e injeção, o uso de unidades de dessulfatação não seria a aplicação mais adequada. Logo, a tecnologia mais apropriada para tal aplicação seria a técnica de *squeeze*, hoje muito utilizada nas unidades produtoras de petróleo (DYER e GRAHAM, 2002).

O *squeeze* é a injeção sob pressão de um inibidor de incrustação dentro da formação rochosa. O inibidor é adsorvido ou precipitado na superfície da formação como um complexo e retorna a unidade de produção de petróleo juntamente com a água

de formação/injeção, prevenindo a formação de incrustação (ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

Existem dois tipos principais de tecnologias *squeeze* que são classificadas pelo mecanismo de retenção do inibidor na rocha-reservatório: o *squeeze* de adsorção e o *squeeze* de precipitação. No primeiro processo o inibidor é adsorvido no substrato da rocha por meio de processos físico-químicos e é liberado por dessorção. No segundo, o inibidor de incrustação precipita, geralmente na forma de um complexo de cálcio, e é liberado para o meio através de dissolução (RABAIOLI e LOCKHART, 1996).

Estudos mostram que o *squeeze* de precipitação é mais eficaz que o de adsorção, entretanto o primeiro mecanismo de tratamento é menos usual por provocar a formação de precipitados do inibidor que bloqueiam e danificam o reservatório (TANTAYAKOM *et al.*, 2005). Além disso, o *squeeze* de adsorção é mais utilizado em formações arenosas, porém esse mecanismo de retenção pode não atender às necessidades dos reservatórios carbonáticos, pois esse tipo de rocha é muito reativa, havendo a possibilidade de ocorrer reação entre o inibidor e a formação provocando a precipitação de cálcio na forma de um sal pouco solúvel (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010).

Para realização da operação *squeeze* nas unidades produtoras de petróleo têm-se uma estratégia de injeção do inibidor no poço, como descrita por Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

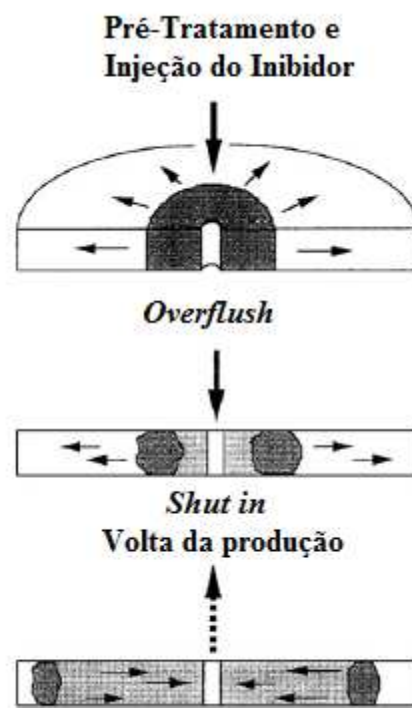
A primeira etapa é a pré-injeção (*preflush*) onde a rocha é preparada para receber o tratamento. Nessa fase, o inibidor é injetado, juntamente com a água de injeção, em uma solução muito diluída, e geralmente com um surfactante. Além de preparar a rocha, o pré-tratamento evita a adsorção do inibidor no poço produtor.

A injeção do inibidor é feita em duas etapas: na primeira, o inibidor é injetado em uma região próxima ao poço (*inhibitor injection*) e na segunda, a substância inibidora é deslocada para o ponto em que se deseja realizar o tratamento (*overflush*). O deslocamento no *overflush* é auxiliado pela injeção de mais água de formação.

Com o deslocamento do inibidor, o poço é fechado para que haja interação entre a rocha e o inibidor por um tempo determinado. Essa fase é denominada parada (*shut in*). Nesse período não pode haver produção de petróleo.

Após o período de parada, a produção é retomada (*back production*) e o inibidor é esperado na superfície. Durante esse processo, a concentração do inibidor é acompanhada para verificação da eficiência do tratamento *squeeze*. O esquema da Figura 2.2 ilustra as etapas discutidas.

Figura 2.2 – Etapas do *squeeze*. Fonte: Adaptado de Baraka-Lokmane e Sorbie(2010).

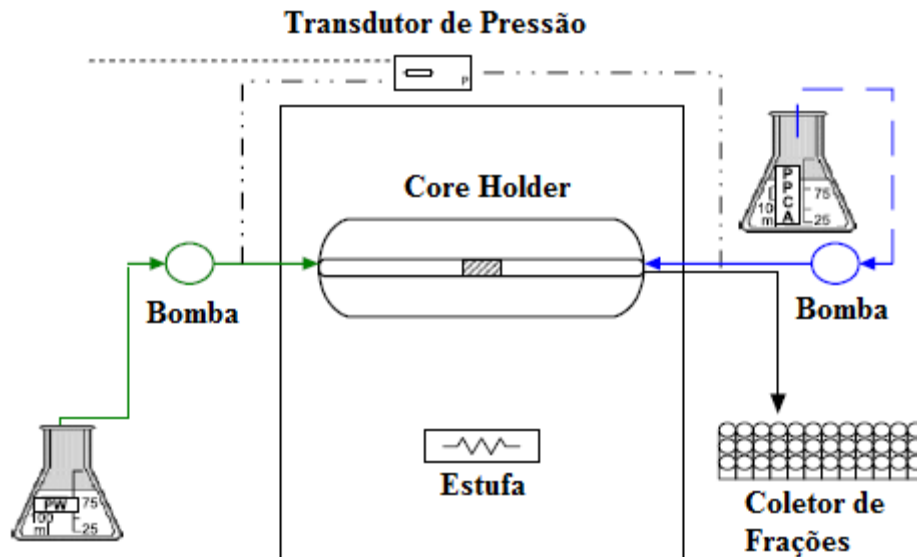


Os testes de *squeeze*, em laboratório, são simulados em sistema denominados *coreflood* ou testes de escoamento em meios porosos. Nesses testes estuda-se a interação entre o inibidor e a rocha e os danos que essa técnica pode causar à rocha reservatório (ROCHA *et al.*, 2004).

A Figura 2.3 ilustra o esquema de um sistema de ensaios em meios porosos em que a rocha testemunho do reservatório fica confinada no *core holder* e é submetida a condições de pressão e temperatura semelhantes à do poço. O fluido, contendo o

inibidor de incrustação, é, então, bombeado para o sistema para percolar a rocha, previamente saturada com água de formação. Essa técnica permite que a rocha interaja com o inibidor e que se determine a permeabilidade da rocha.

Figura 2.3 – Sistema *Coreflood*. Fonte: Adaptado de Rocha *et al.* (2004).



Os danos à rocha são avaliados pela variação de permeabilidade da formação rochosa após o tratamento e esse parâmetro é o foco de alguns trabalhos científicos, pois a redução da permeabilidade da rocha diminui a produtividade do poço (OCHI e VERNoux, 1998).

Baraka-Lokmane e Sorbie (2010) realizaram ensaios de *coreflood* em rochas carbonáticas e observaram que a permeabilidade dos *cores* em todos os ensaios aumentou, resultado da diminuição do pH da solução de injeção. Na Tabela 2.2 são expostos os valores das permeabilidades antes e após os ensaios *squeeze*.

Tabela 2.2 – Permeabilidade de rochas carbonáticas antes e depois do tratamento *squeeze*. Fonte: Adaptado de Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

Permeabilidade (mD)		
Pré-tratamento	Pós-tratamento	Aumento (%)
596	718	20

Tabela 2.2 – Permeabilidade de rochas carbonáticas antes e depois do tratamento *squeeze*. Fonte: Adaptado de Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).(cont.)

Permeabilidade (mD)		
Pré-tratamento	Pós-tratamento	Aumento (%)
606	909	50
602	992	65
609	960	58
600	975	63

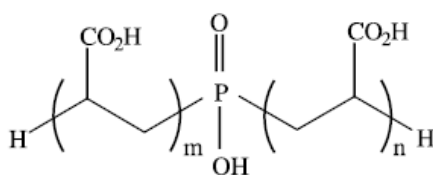
Ochi e Vernoux (1998) observaram que as permeabilidades das rochas areníticas diminuíram após os ensaios *coreflood*. Os estudos avaliaram a influência química, variando a salinidade da água de injeção, bem como a interferência das forças hidrodinâmicas do fluido, trabalhando com mudanças na velocidade de escoamento do fluido pelo *core*. Foi concluído que ambos os fatores atuam como redutores de permeabilidade, porém independentemente. Verificou-se que, mesmo não havendo uma dependência entre os parâmetros, os fatores químicos são mais severos que os parâmetros hidrodinâmicos.

2.3. Inibidores de Incrustação

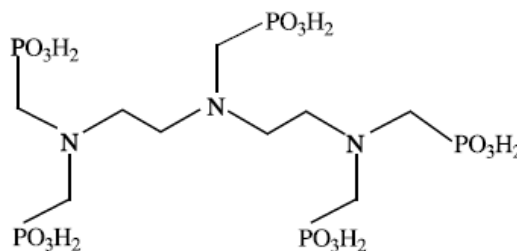
Inibidores são produtos químicos que inibem o crescimento das incrustações e reduzem a sua aderência à formação. Os inibidores de incrustação mais utilizados industrialmente são, geralmente, compostos derivados de três grupos químicos: polifosfatos, polifosfonatos e ácidos policarboxílicos (KETRANE *et al.*, 2009). Algumas das estruturas químicas desses compostos estão ilustradas na Figura 2.4.

O mecanismo que envolve a inibição de incrustação, geralmente, é a adsorção do inibidor na superfície do sal, bloqueando a sítios ativos de crescimento de cristal. Após essa etapa, os inibidores podem retardar a germinação do cristal ou a taxa de crescimento, deformando os cristais, resultando em uma estrutura frágil que não se adere bem à superfície (SHEN *et al.*, 2012; KETRANE *et al.*, 2009).

Figura 2.4 – Estrutura química de alguns tipos de inibidores de incrustação. Fonte: Adaptado de Dyer e Graham (2003).



Ácido Fosfínico Policarboxílico



Ácido Metilfosfônico

O mecanismo que envolve a inibição de incrustação, geralmente, é a adsorção do inibidor na superfície do sal, bloqueando a sítios ativos de crescimento de cristal. Após essa etapa, os inibidores podem retardar a germinação do cristal ou a taxa de crescimento, deformando os cristais, resultando em uma estrutura frágil que não se adere bem à superfície (SHEN *et al.*, 2012; KETRANE *et al.*, 2009).

Lin e Singer (2005) estudaram de ação dos inibidores à base de fosfato na prevenção de deposição de incrustação de carbonato de cálcio e observaram que o inibidor foi adsorvido na superfície do cristal do sal impedindo o seu crescimento.

2.4. Fundamentos de Adsorção

Como mencionado anteriormente, uns dos principais mecanismos de retenção do inibidor na rocha é a adsorção. Adsorção é um processo no qual ocorre transferência de massa (adsorbato) de uma fase fluida para uma fase sólida (adsorvente), sem ocorrência de reação química (CAVALCANTE JR., 1998).

A adsorção depende da existência de um campo de força na superfície do sólido, que reduz o potencial energético do adsorbato. As forças entre o adsorbato e o sólido podem ser de natureza dispersiva – repulsiva (van der Waals), eletrostáticas ou de interação sorbato – sorbato. Na adsorção física (fisissorção) as força predominantes são, basicamente, as de van der Waals e as força envolvidas na adsorção química (quimissorção) são mais fortes e envolvem transferência de elétrons (RUTHVEN, 2008;

CAVALCANTE JR., 1998). Na Tabela 2.3 estão resumido outras características dos dois tipos de adsorção.

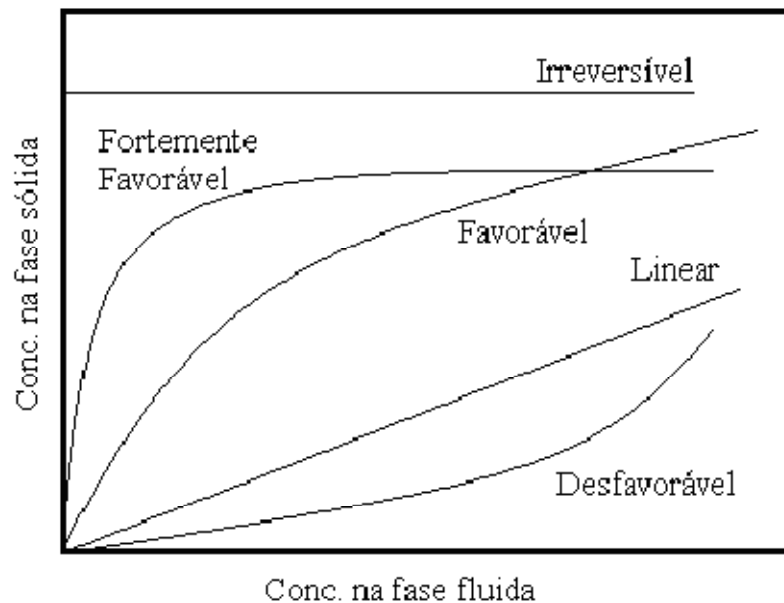
Tabela 2.3 – Características de Adsorção Física e Química. Fonte: Ruthven (2008), Cavalcante Jr. (1998) e Ruthven (1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Significante somente em temperaturas relativamente baixas	Possível sob grande faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Ativada, podendo ser lenta e irreversível
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação

A forma mais utilizada para representar os dados de equilíbrio de adsorção é na forma de isotermas, que relacionam a quantidade de adsorbato retida no sólido com sua concentração na fase fluida do sistema (DO, 1998), de forma que o perfil dessas caracteriza o processo de adsorção.

Na Figura 2.5 são ilustradas isotermas convexas ou favoráveis nas quais em baixas concentrações de soluto na fase fluida é possível obter elevadas quantidades adsorvidas no sólido. A isoterma côncava ou desfavorável é resultado de baixas quantidades de adsorbato retida na fase sólida mesmo operando com elevadas concentrações na fase fluida. Há processos em que se consegue obter elevadas quantidades adsorvidas, independente da concentração do soluto na fase fluida (LUNA, 2007; KNAEBEL, 1999).

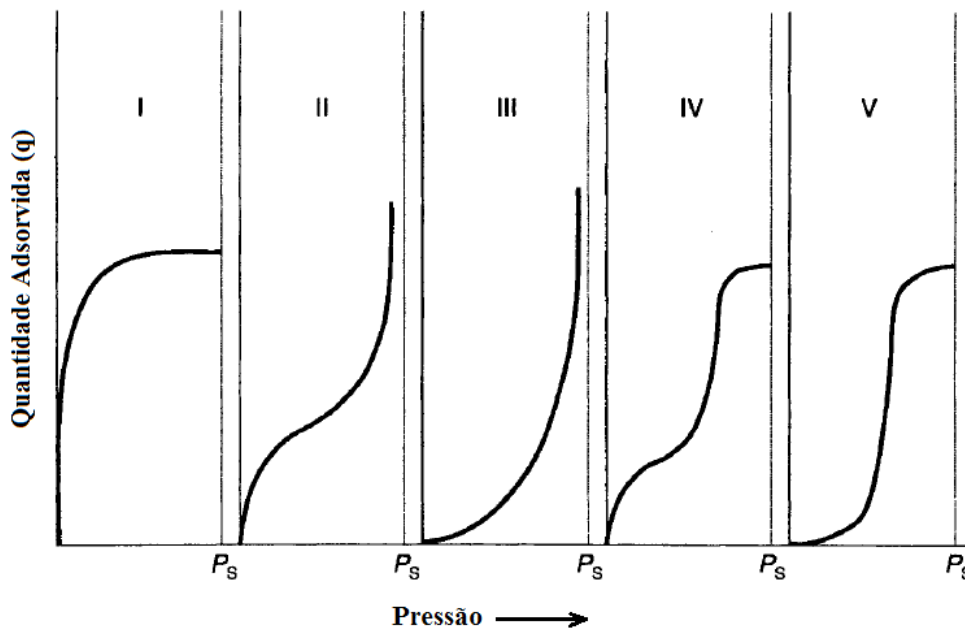
Figura 2.5 – Tipos de Isotermas de Adsorção. Fonte: Luna, 2007.



Além de classificar o processo, o perfil das isotermas pode também caracterizar o tipo de material adsorvente do processo. Para tal, faz-se um processo em que um gás, com propriedades conhecidas, geralmente nitrogênio, fique em contato com o material adsorvente sob pressão, obtendo-se, então, a isoterma de adsorção específica para o sólido.

Segundo Braunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), uma das classificações mais utilizadas, pode-se relacionar o perfil da isoterma com o tamanho dos poros existentes no material (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). A Figura 2.6 ilustra os cinco perfis de isotermas usados para essa determinação.

Figura 2.6 – Tipos de Isotermas. Fonte: Adaptado de Thomas e Crittenden (1998).



Na Figura 2.6, a isoterma do tipo I caracteriza sólidos microporosos, com diâmetro de poro menor que 2nm, nos quais a adsorção se limita a uma camada. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos meso e macroporosos, nos quais há recobrimento da superfície do material que, com aumento da pressão, ocorre condensação no poro. Nas isotermas do tipo III e V não se observa saturação, sugerindo que a adsorção ocorre em camadas sucessivas à medida que a pressão aumenta. Esse comportamento dificulta o cálculo da área superficial e porosidade da partícula (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; RUTHVEN, 1984).

2.4.1. Equilíbrio de Adsorção

A fim de representar os dados de equilíbrio de adsorção, faz-se uso de modelos que auxiliam no tratamento dos dados, sendo possível estimar capacidade máxima de adsorção. Esses modelos representam a forma na qual o adsorbato interage com os sítios de adsorção e podem ser correlações empíricas ou não (LUNA, 2007; CAVALCANTE JR., 1998; RUTHVEN, 1984).

2.4.1.1. Lei de Henry

O modelo descrito por Henry refere-se a processos nos quais opera-se a baixas concentrações de soluto, quando não há interação entre as moléculas do adsorbato e quando não ocorre cobertura completa dos sítios de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A relação entre a quantidade adsorvida na fase sólida com a concentração na fase fluida referente é representada pela Equação 2.2, em que q^* é a quantidade adsorvida, K constante de Henry e C concentração do soluto na fase fluida.

$$q^* = K \times C \quad (2.2)$$

A constante de Henry deve obedecer à relação de van'Hoff (Equação 2.3) em que ΔU^0 é variação de energia interna entre os estados adsorvidos e fluidos da molécula do adsorbato (CAVALCANTE JR., 1998; RUTHVEN, 1984).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (2.3)$$

2.4.1.2. Isoterma de Langmuir

O modelo mais simples que representa o fenômeno de adsorção em monocamada é o modelo de Langmuir. Nele são assumidas algumas hipóteses (CAVALCANTE JR., 1998; DO, 1998; RUTHVEN, 1984):

- O material adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para o processo de adsorção;
- Todos os sítios possuem o mesmo nível energético;
- O processo de adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;
- A adsorção é limitada a uma única camada, pois cada sítio só pode ser ocupado por uma única molécula.

A Equação 2.4 representa a isoterma de adsorção de Langmuir em processos que ocorrem em fase líquida.

$$q^* = q_m \cdot \frac{b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2.4)$$

em que q^* é a quantidade adsorvida, q_m capacidade máxima de adsorção, C_{eq} concentração na fase líquida não adsorvida em equilíbrio e b constante da isoterma de Langmuir.

A constante b representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção, em que altos valores indicam forte afinidade do adsorbato com os sítios do sólido. O parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no sólido adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Luna (2007) cita que o modelo de Langmuir é muito utilizado nos estudos de adsorção devido à sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção. Misak (1993) afirma que o modelo de ajuste de Langmuir passou a ser muito utilizado para ajustar dados experimentais de processos em que ocorram reações de troca iônica.

2.4.1.3. Isoterma de Toth

O modelo de isoterma de Toth descreve satisfatoriamente alguns sistemas com cobertura submonocamada e abrange amplos limites de pressão (TERZYK *et al.*, 2003). A Equação 2.5 representa a isoterma de Toth.

$$q^* = q_m \cdot \frac{b \cdot C_{eq}}{\left[1 + (b \cdot C_{eq})^n\right]^{1/n}} \quad (2.5)$$

em que q^* é a quantidade adsorvida, q_m capacidade máxima de adsorção, C_{eq} concentração na fase líquida não adsorvida em equilíbrio, b e n são constantes da equação.

Observa-se que ao manter $n = 1$ a Equação 2.5 se reduz a isoterma de Langmuir. A constante n caracteriza a heterogeneidade do sistema e quando mais afastado da unidade mais o sistema é heterogêneo (TERZYK *et al.*, 2003; DO, 1998).

Esse terceiro parâmetro faz com que a equação de Toth descreva bem dados de equilíbrio de adsorção (RUTHVEN, 2008; DO, 1998).

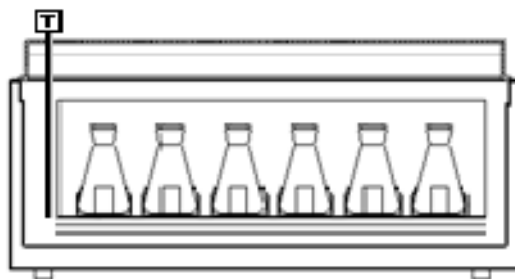
2.4.2. Métodos Experimentais para Obtenção de Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

Alguns métodos são utilizados para determinação de dados de equilíbrio de adsorção. Dentre os mais utilizados estão ensaios em banho finito e ensaios em colunas de leito fixo.

2.4.2.1. Método do Banho Finito

Nesse método o material adsorvente é mantido em contato com a solução, contendo o soluto a ser adsorvido, com massa e composição conhecidas. Ambos são mantidos em um recipiente fechado, sob agitação e temperatura controladas (CAVALCANTE JR., 1998). Na Figura 2.7 é ilustrado um dos possíveis sistemas que permitem o contato do adsorvente com o adsorbato em frascos do tipo erlenmeyer por tempo determinado sob controle de temperatura.

Figura 2.7 – Esquema de um sistema de banho finito.



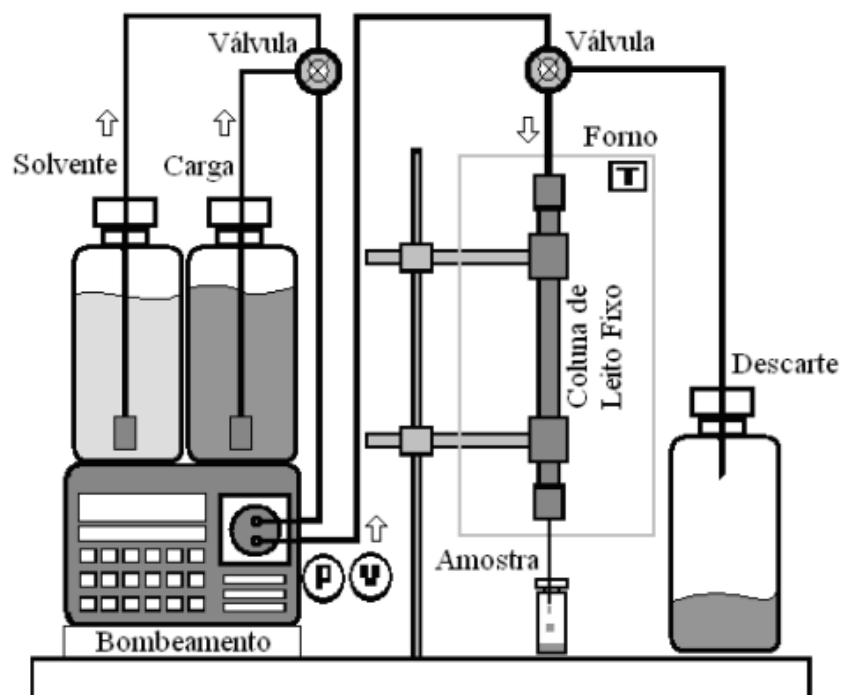
A concentração do soluto na solução, inicialmente determinada, é verificada ao longo do tempo do ensaio, e quando se observa a queda dessa tem-se o indício da ocorrência de adsorção. Considerando que o sólido adsorva apenas o soluto de interesse, com um balanço de massa simples é possível determinar a quantidade adsorvida pelo material adsorvente. Cavalcante Jr. (1998) reforça que esse método é limitado a sistemas com baixas concentrações de soluto na fase líquida, reduzindo a aplicação dessa técnica em processos industriais.

2.4.2.2. Leito Fixo

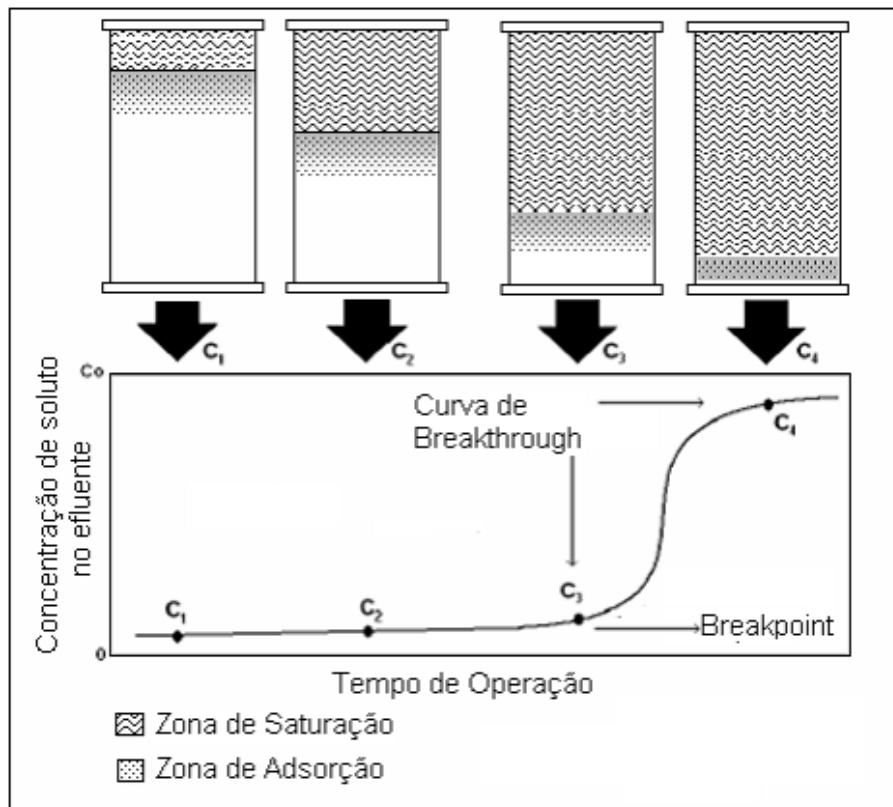
Segundo Thomas e Crittenden (1998) o método leito fixo é um processo não estacionário, no qual a adsorção ocorre em uma zona de transferência de massa que se move através do leito, variando com o tempo. Esse método é muito aplicado para processos de separação de um determinado componente e purificação de efluentes.

No método leito fixo o material adsorvente fica estagnado (fase estacionária) pelo qual escoam o fluido (fase móvel) contendo o contaminante ou a molécula que se deseja separar. Na Figura 2.8 é mostrado um esquema de um sistema em leito fixo em escala laboratorial, no qual é coletado amostras ao longo do tempo no final da coluna.

Figura 2.8 – Esquema de um sistema em leito fixo.



Essas amostras, ao serem analisadas, dão como resposta as curvas de *breakthrough* (Figura 2.9) que relacionam o equilíbrio de adsorção do soluto no adsorvente em com a concentração do adsorbato no fluido de entrada (CAVALCANTE JR., 1998).

Figura 2.9 – Curva de *Breakthrough* típica.

No início do experimento em leito fixo, o leito adsorve rapidamente o adsorbato e o fluido sai da coluna praticamente isento de soluto. Essa etapa está representada pelo ponto C_1 na Figura 2.9. No ponto C_2 , parte do leito já está saturada, entretanto o mesmo ainda é capaz de reter grande quantidade do soluto, tendo, então, concentração praticamente nula na saída.

À medida que o tempo avança, o leito começa a saturar mais e a concentração de adsorbato na saída da coluna aumenta (ponto C_3). A partir desse ponto, *breakpoint*, a zona de transferência de massa atinge o final da coluna, então a concentração de soluto na saída da coluna é igual a concentração de entrada (ponto C_4), e é nesse momento que se diz que o leito está completamente saturado.

O perfil da curva de *breakthrough* depende das dimensões do leito, do diâmetro da partícula adsorvente, da velocidade de escoamento do fluido, da concentração inicial do adsorbato, da taxa de remoção dentre outros fatores (RODRIGUES e TONDEUR, 1981).

2.4.3. Hidrodinâmica de Leito Fixo

A operação de colunas de leito fixo requer a determinação de alguns parâmetros hidrodinâmicos do leito para compreensão do funcionamento do sistema, que juntamente com dados de equilíbrio de adsorção garantem o bom desempenho global do processo. Dentre os parâmetros mais importantes estão perda de carga e dispersão axial, discutidos a seguir.

2.4.3.1. Perda de Carga

A configuração do leito fixo fornece uma resistência ao escoamento do fluido e alguns fatores como tamanho da partícula sólida, velocidade do fluido e as dimensões do leito, influenciam na perda de carga do sistema.

A forma apresentada por Ruthven (1984) para representar perda de carga (ΔP) de colunas com recheio de comprimento L está expressa na Equação 2.6.

$$\Delta P = \rho_f \cdot (\varepsilon v)^2 \cdot \left(\frac{L}{2 \cdot R_p} \right) \cdot f \quad (2.6)$$

em que ρ_f é a densidade do fluido, εv velocidade superficial do fluido, R_p raio da partícula adsorvente e f o fator de ficção que pode ser obtido pela correlação de Ergun expressa pela Equação 2.7.

$$f = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \cdot \left[\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon)}{\text{Re}} + 1,75 \right] \quad (2.7)$$

em que ε é a porosidade do leito adsorvente e Re o número de Reynolds.

A perda de carga do leito pode influenciar na obtenção dos dados experimentais e gerar dados inconsistentes com o equilíbrio do sistema. Geralmente, quando se obtém valores muito baixos esse parâmetro é negligenciado.

2.4.3.2. Dispersão Axial

Esse parâmetro representa o fenômeno de dispersão do fluido ao entrar na coluna e se deparar com a configuração das partículas empacotadas. Para sistemas gasosos considera-se atribuição na dispersão axial da difusão molecular e da mistura turbulenta decorrido da separação e recombinação do fluxo em torno das partículas sólidas do leito, e para tal determinação, utiliza-se algumas correlações.

Em sistemas líquidos, Ruthven (1984) considera que a difusão molecular é desprezível quando comparada a dispersão por mistura turbulenta. Logo a dispersão axial (D_{ax}) é dada pela Equação 2.8, a qual se vale do valor do número de Peclet igual a 2, aplicável para uma ampla faixa de número de Reynolds.

$$Pe = \frac{2 \cdot v_s \cdot R_p}{D_{ax}} \quad (2.8)$$

em que v_s é a velocidade de escoamento do fluido, R_p raio da partícula adsorvente.

Esse parâmetro é quase sempre considerado em sistema de leito fixo, pois a distribuição e recombinação das moléculas do fluido na coluna proporcionam diferentes interações dessas com as partículas sólidas adsorventes.

2.4.2. Cinética de Adsorção

A transferência de massa de um adsorbato desde a fase fluida do sistema até o sítio de adsorção pode governar o fenômeno de adsorção, já que há barreiras que podem impedir o escoamento das moléculas de adsorbato. Essas barreiras são denominadas resistências e são determinadas pela cinética do processo.

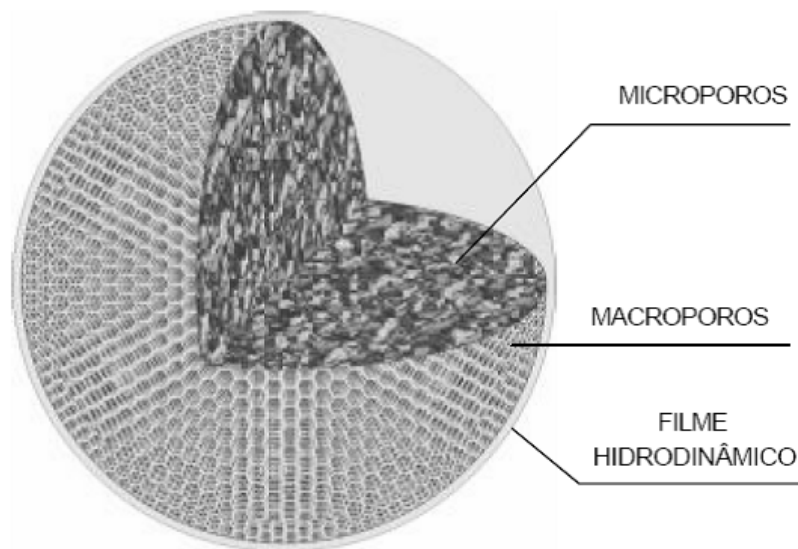
A maioria dos adsorventes comerciais (carbonos ativados, zeólitas, aluminas dentre outros) consiste em um conjunto de pequenas partículas microporosas, as quais se encontram em forma de *pellets* macroporosos (RUTHVEN, 1984).

As partículas adsorventes podem oferecer dois tipos de resistência à transferência de massa: resistência à difusão intercrystalina ou difusão nos macroporos e

a resistência à difusão intracristalina ou difusão na superfície dos macroporos (região dos microporos). Há também, a possibilidade de uma resistência associada com o transporte através do filme líquido laminar externo à partícula adsorvente (RUTHVEN, 1984). Na Figura 2.10 é esquematizada as resistências anteriormente apresentadas.

A cinética de adsorção de um adsorbato, em um adsorvente poroso, pode ser estudada considerando um sistema de resistências à transferência de massa em série e determinadas por correlações matemáticas.

Figura 2.10 – Representação das resistências à transferência de massa. Fonte: Lavich (2003).



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando uma rocha testemunho de um poço de petróleo do tipo arenítica fornecida pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras). A rocha, ilustrada na Figura 3.1, foi desagregada em partículas com diâmetro médio de 605 μ m.

Figura 3.1 – Rocha arenítica desagregada.



O inibidor de incrustação empregado nos experimentos foi o produto comercial também fornecido pelo CENPES, cujas propriedades estão descritas na Tabela 3.1. Para o preparo das soluções e eluição da coluna após os ensaios utilizou-se água deionizada com condutividade média variando entre 0,54 a 1,01 μ S.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do inibidor de incrustação. Fonte: Dados fornecidos pelo CENPES.

Propriedade	Valor
Matéria Ativa	Ácido fosfônico aminometileno
Percentual de Matéria Ativa(%)	17
pH (25°C)	4,75
Densidade a 25°C (g/mL)	1,0935
Viscosidade a 25°C (cP)	4,4801

Para análise das amostras após os ensaios de leito fixo, utilizou-se gás Argônio, adquirido da White Martins Praxair Inc. (Brasil) e solução padrão de fósforo em meio aquoso de 1000 mg/L da SpecSol. Além disso, para determinação da densidade aparente do material, utilizou-se gás Hélio também adquirido da White Martins Praxair Inc. (Brasil).

3.2. Métodos

3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (sigla em inglês FTIR)

A fim de compreender melhor os tipos de interação entre a rocha e o inibidor foram estudados a composição e estruturação química do inibidor de incrustação através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) descrita a seguir.

Essa técnica se vale da radiação infravermelha emitida sobre a amostra aumentando a vibração das ligações covalentes entre os átomos e grupos funcionais dos compostos orgânicos.

Os grupos funcionais orgânicos possuem átomos com arranjos específicos que absorvem a radiação infravermelha de forma diferenciada. As vibrações ocasionadas por essa absorção são, então, específicas para cada átomo de cada grupo orgânico, gerando diferentes frequências, tornando, assim, possível a identificação de cada grupo funcional (SOLOMOS e FRYHLE, 2001).

Para determinar os possíveis grupos funcionais existentes no inibidor de incrustação utilizou-se o equipamento BIORAD FX-3000 FTIR (Figura 3.2), equipado com um detector DTGS *cooled e beam splitter* de KBr. A faixa de varredura usada na análise foi de 400 a 4000 cm^{-1} (faixa denominada infravermelho médio), com resolução espectral de 8,0 cm^{-1} . As amostras foram analisadas em uma célula de KRS-5 tendo um caminho ótico fixo de 2,0 mm.

Figura 3.2 – Espectrômetro BIORAD FX-3000 FTIR.



3.2.2. Propriedade das Partículas da Rocha Arenítica

Foram realizadas análises para determinação da porosidade, área superficial, distribuição e volume de poros, massa específica do sólido e identificação dos possíveis compostos que constituem a estrutura da rocha.

3.2.2.1. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a 77K

A adsorção e dessorção do gás N_2 a 77K foi utilizada para determinar propriedades texturais da rocha desagregada.

Essa técnica permite o contato do material com nitrogênio em um sistema hermeticamente fechado e controlado. Essas condições permitem que o sólido adsorvente comece a adsorver as moléculas do gás. A adsorção é identificada pela queda progressiva na pressão do sistema, enquanto a massa do sólido aumenta.

Sabendo as propriedades da molécula do gás, consegue-se determinar a quantidade de nitrogênio adsorvida pelo sólido e, com o sistema existente no equipamento, é possível determinar as propriedades dos materiais, como porosidade, área superficial, distribuição de tamanho de poro e volume de poro.

O ensaio foi realizado no equipamento Autosorb (Quantachrome, EUA) do Laboratório de Sólidos Porosos do Instituto de Física Aplicada (INFAP – CONICET)

da *Universidad Nacional de San Luis* (Argentina) utilizando os parâmetros de ensaio da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Variáveis	Valores
Temperatura de <i>Outgas</i>	150°C
Temperatura do Banho	76,81 °C
Tempo de <i>Outgas</i>	18h
Tempo de Equilíbrio	3h
Tempo de Análise	1025 min

3.2.2.2. Massa Específica e Porosidade da Partícula

A densidade aparente do material foi determinada por corrida com gás Hélio em uma balança de suspensão magnética de marca Rubotherm (Bochum, Alemanha). Em uma corrida experimental com a presença da rocha desagregada, a variação de massa registrada pela balança (Δm), expressa pela Equação 3.1, é o produto entre a massa específica do gás (ρ) e o volume total do sistema, composto pelo volume dos componentes da balança que sustentam a amostra (V_b) e o volume do sólido (V_s), já que não há adsorção de gás no sólido.

$$\Delta m = -\rho \cdot (V_b + V_s) \quad (3.1)$$

A inclinação da reta obtida representa a soma ($V_b + V_s$), que subtraindo do volume característico da balança, obtêm-se o volume específico do sólido. Calculando a razão da massa utilizada no ensaio e do volume específico obtêm a massa específica ou densidade aparente da rocha.

Sabendo o valor do volume de sólidos do material, pode-se determinar a porosidade da partícula ϵ_p que é determinada pela razão entre volume poroso (V_p) e o volume total (Equação 3.2). O volume total é a soma entre o volume do sólido e o volume de poroso, obtido pela análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77K.

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (3.2)$$

3.2.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X empregada para determinar as fases cristalinas, provenientes de compostos orgânicos ou inorgânicos, existentes no sólido foi realizada pelo Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC no equipamento Panalytica Xpert Pro MPD operando a 40kV e 40mA, utilizando tubo de Cobalto.

Baraka-Lokmane *et al.*(2009) utilizaram a técnica de DRX para caracterizar diferentes rochas testemunhos do tipo arenito, afirmando que a técnica é capaz de distinguir os minerais uns dos outros com base na estrutura cristalina.

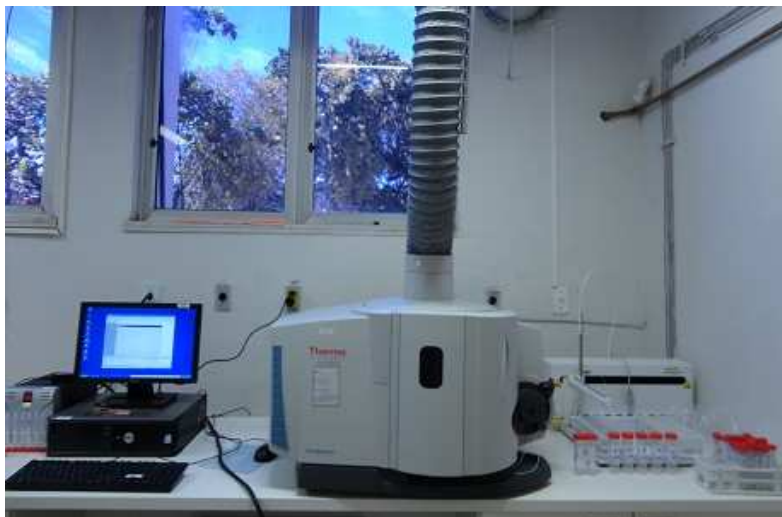
3.2.3. Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (sigla inglesa ICP-OES)

O inibidor em estudo apresenta fósforo na fase ativa o que permite determinar sua concentração ao longo dos testes em leito fixo. Rocha *et al.* (1998) afirmaram que a técnica de espectrometria de emissão em plasma indutivamente acoplado apresenta boa sensibilidade e eficiência analítica para determinação de fósforo.

Essa técnica consiste na ionização de átomos utilizando fonte de plasma. O plasma, definido como fluxo gasoso altamente energizado, é constituído de vapores do gás argônio altamente ionizado, gerado pela ação de um campo elétrico. A fonte plasma é capaz de provocar a excitação dos átomos que emitem radiação eletromagnética com comprimento de onda específico permitindo sua detecção analítica pelo equipamento (VINADÉ e VINADÉ, 2005). A elevada temperatura, estabilidade e ambiente quimicamente inerte tornam a técnica ICP precisa para determinação de metais (HARRIS, 2008).

O efluente da coluna foi analisado pelo equipamento Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (sigla inglesa ICP-OES) da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – ICP-OES da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES.



Foi feita uma curva de calibração no equipamento ICP de forma a quantificar a concentração em mg/L de fósforo nas amostras utilizando soluções padrões de fósforo em meio aquoso nas concentrações de 0 a 10 mg/L. As condições de calibração e análise estão descritas na Tabela 3.3 e no Apêndice 1 está apresentado a curva de calibração utilizada neste trabalho.

Tabela 3.3 – Parâmetros empregados no equipamento ICP-OES da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES para determinação de fósforo.

Parâmetro	Valor
Comprimento de Onda (nm)	213,618
Tipo de Nebulizador	V-Groove (Babington)
Potencia do Plasma (W)	1150
Vazão do Gás Nebulizador (L/min)	2,45
Vazão do Gás Auxiliar (L/min)	0,5

Vale salientar que o equipamento exige que antes de cada análise seja feita uma recalibração e que todas as amostras foram diluídas antes de serem analisadas, para não excederem o valor máximo da curva de calibração.

3.2.4. Experimentos em Leito Fixo

Os testes de avaliação da interação rocha-inibidor foram analisados através de experimentos em leito fixo utilizando uma coluna de aço, com diâmetro interno de 0,46 cm e 25 cm de comprimento. A coluna foi acoplada a um sistema de bombeamento da ProStar 210 da Varian, com limite de precisão entre 1 e 90%.

Para manter a temperatura controlada, a coluna foi colocada em um forno da Eldex Laboratories CH-150, com limite de precisão de 5 a 150°C \pm 0,1°C. Na Figura 3.4 é mostrado o sistema utilizado para realização dos ensaios.

Figura 3.4 – Sistema de adsorção em leito fixo utilizado para realização dos ensaios.



3.2.4.1. Caracterização do Leito

O leito empacotado foi caracterizado a fim de obter propriedades que servirão para tratamento dos dados cinéticos, sendo a porosidade a mais importante.

3.2.4.1.1. Densidade de Empacotamento

Para obtenção da porosidade do leito é necessário obter previamente a densidade de empacotamento (ρ_e) do leito determinada pela Equação 3.3, na qual M_L é a massa de adsorvente empacotada e V_L o volume do leito, determinado pelas dimensões da coluna.

$$\rho_e = \frac{M_L}{V_L} \quad (3.3)$$

3.2.4.1.2. Porosidade do Leito

Com a densidade de empacotamento e a densidade aparente do material (ρ_a), obtida pela análise termogravimétrica na balança de suspensão magnética consegue-se obter a fração de vazios na coluna, ou seja, a porosidade do leito (ε) pela Equação 3.4.

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_e}{\rho_a} \right) \quad (3.4)$$

3.2.4.1.3. Dispersão Axial

A dispersão axial do leito (D_{ax}) foi estimada pelo número de Peclet (Equação 3.5), em que v_s é a velocidade média do fluido, D_p diâmetro da partícula e ε porosidade do leito.

$$Pe = \frac{v_s \cdot D_p}{\varepsilon \cdot D_{ax}} \quad (3.5)$$

Para determinação do valor do número de Peclet, utilizou-se uma correlação com o número de Reynolds (Equação 3.6) para sistemas de escoamento de líquidos em meios porosos (NEVES, 1995).

$$\varepsilon \cdot Pe = 0,2 + 0,011 \cdot Re^{0,48} \quad (3.6)$$

O número de Reynolds é dado pela Equação 3.7, na qual ρ_l e μ são densidade e viscosidade do líquido.

$$\text{Re} = \frac{D_p \cdot v_s \cdot \rho_l}{\mu \cdot \varepsilon} \quad (3.7)$$

Esse método de estimativa da dispersão axial é semelhante aos utilizados por Luna *et al.*(2011) e Luna (2007), que trabalharam com sistemas semelhantes ao utilizado nesse trabalho.

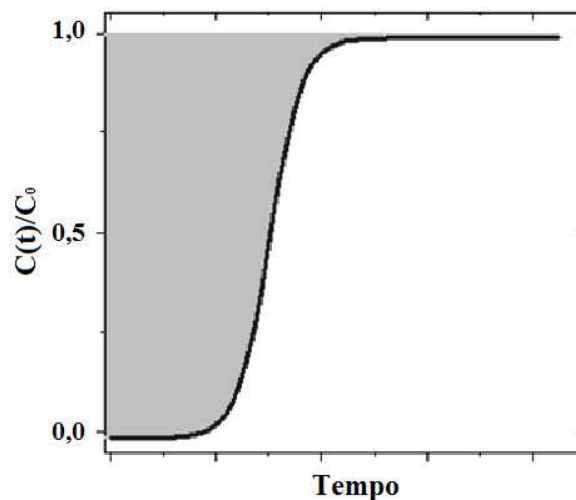
3.2.4.2. Ensaios em Leito Fixo e Tratamento dos Dados

As soluções do inibidor de incrustação utilizadas nos ensaios de adsorção e dessorção foram preparadas em água deionizada e bombeadas para a coluna, previamente estabilizada com água deionizada.

A vazão de operação trabalhada foi de 0,1 mL/min e as concentrações de inibidor de incrustação injetadas na coluna foram de 1, 2, 3, 5 e 10mg/mL. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 30, 50 e 80°C, com variação de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

O efluente da coluna analisado pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (sigla em inglês ICP-OES) possibilitou a construção de curvas de *breakthrough*, que relacionam a concentração do adsorbato na saída da coluna ao longo do tempo, como é mostrado na Figura 3.5, servindo como parâmetro no balanço de massa discutido a seguir.

Figura 3.5 – Curva de *breakthrough*.



Vale salientar que a técnica de ICP-OES estima a concentração de fósforo presente na amostra e partir daí se determina a concentração de inibidor.

Para determinar a quantidade adsorvida na rocha realizou-se um balanço de massa na coluna, considerando que o fluxo é distribuído igualmente na seção transversal.

É ilustrado na Figura 3.6 o processo de transferência de massa ao longo da coluna na qual a solução entra com vazão Q (mL/min) e concentração de soluto inicial C_0 (mg/mL) e sai na mesma vazão com uma concentração C (mg/mL) diferente da inicial antes da saturação do leito, pois parte ficou retida na superfície do sólido e entre as partículas adsorventes.

Figura 3.6 – Esquema de uma operação em leito fixo.



Essa quantidade de adsorbato retida na coluna é denominada acúmulo e expressa pela Equação 3.8, na qual V_L e M_L são volume e massa do leito respectivamente, ε porosidade do leito e q quantidade adsorvida na fase sólida. O primeiro termo da Equação 3.8 é a quantidade de matéria retida na fase fluida e o segundo termo é a quantidade retida na fase sólida.

$$\text{Acúmulo} = V_L \cdot \varepsilon \cdot C_0 + M_L \cdot q^* \quad (3.8)$$

O balanço integral de massa na coluna na forma integral resulta na Equação 3.9, que relaciona a diferença da quantidade de matéria na entrada e na saída com o acumulado intra e entre partículas.

$$\int_0^t Q \cdot C_0 dt - \int_0^t Q \cdot C dt = V_L \cdot \varepsilon \cdot C_0 + M_L \cdot q^* \quad (3.9)$$

Tendo sua forma condensada dada pela Equação 3.10.

$$q^* = \frac{C_0}{M_L} \left[Q \int_0^1 \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt - V_L \cdot \varepsilon \right] \quad (3.10)$$

O termo da integral da Equação 3.10 é obtido pelo cálculo da área acima da curva de *breakthrough* e, assim, obtêm-se a capacidade de adsorção q^* para cada concentração em equilíbrio no sistema, sendo possível a construção das isotermas de adsorção.

Os pontos experimentais das isotermas foram tratados pelos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 3.11) e Toth (Equação 3.12), que possibilitaram a estimativa dos parâmetros de capacidade máxima de adsorção (q_m), afinidade entre adsorbato e adsorvente (b) e heterogeneidade da superfície do sólido (n).

$$q^* = q_m \cdot \frac{b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (3.11)$$

$$q^* = \frac{q_m \cdot C_{eq}}{(b + C_{eq}^n)^{1/n}} \quad (3.12)$$

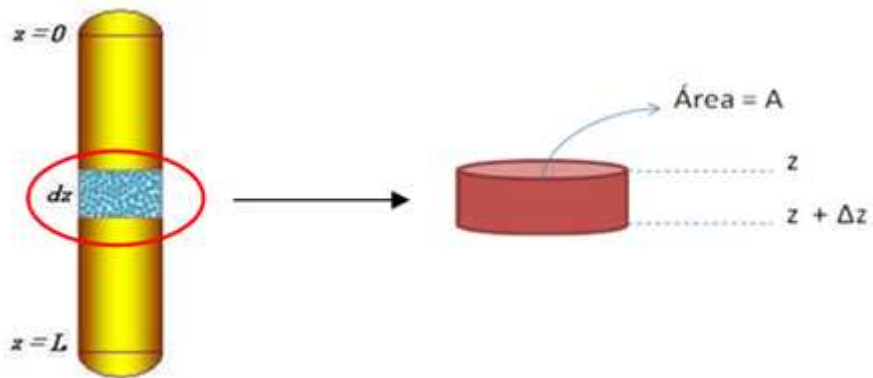
Foi comparado os valores experimentais com os calculados pelas equações dos modelos através de cálculo do desvio percentual médio absoluto (%D) expresso pela Equação 3.13 (BERBER-MENDOZA *et al.*, 2006), na qual q_e e q_c são a capacidade adsorvida experimental e calculada, respectivamente, e N o número de experimentos.

$$\%D = \sum \left[\frac{|q_e - q_c|}{q_e} \right] \times \frac{100}{N} \% \quad (3.13)$$

3.2.5. Modelagem e Estimativa de Parâmetros de Transferência de Massa

Com intuito de simular os dados de dinâmica de adsorção utilizou-se equações de balanço de massa partindo de um volume de controle da coluna de espessura dz , como ilustrado na Figura 3.7, pelo qual o adsorbato escoava atravessando uma seção transversal de área A .

Figura 3.7 – Volume de controle da coluna.



As principais considerações para este procedimento foram:

- O processo de adsorção é isotérmico;
- Velocidade de escoamento do fluido é constante;
- Gradiente de concentração na direção radial é desprezível;
- Coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) é constante para todo o comprimento da coluna;
- Há um equilíbrio instantâneo para cada partícula do soluto adsorvida com a fase fluida.

Ruthven (1984) descreveu um modelo de transferência de massa em leito fixo, representado pela Equação 3.14, no qual relaciona a transferência de massa na fase líquida com a diferença de massa acumulada na fase sólida, em que C é a concentração do soluto na fase líquida, \bar{q} concentração média do soluto na fase sólida, ρ_a densidade aparente da partícula sólida, v_s a velocidade média do fluido e D_{ax} dispersão axial do leito

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \rho_a \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + v_s \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.14)$$

Na Equação 3.14 o primeiro e o segundo termo representam o acúmulo de massa na fase fluida e no sólido respectivamente. O terceiro e o quarto termo

representam o fluxo mássico combinado que atravessa a coluna por convecção e por difusão respectivamente.

Para correlacionar o acúmulo de massa na partícula se vale da Equação *Linear Driving Force (LDF)* que relaciona a taxa de transferência de massa em termos de coeficiente de transferência de massa efetiva (K_L) como representado na Equação 3.15 (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_L \cdot (q^* - \bar{q}) \quad (3.15)$$

O coeficiente de transferência de massa efetiva (K_L) é o inverso da resistência global que o adsorbato tem que vencer para sair da fase líquida para a fase sólida. Esse parâmetro engloba a resistência no filme e a interna da partícula, que abrange a resistência na superfície do macro e a no microporo.

Com o valor estimado de K_L utilizou-se a Equação 3.16 para determinar o valor da difusão efetiva no poro. A Equação 3.16 relaciona a resistência global com a difusão efetiva no poro (D_{ef}), em que D_p é o diâmetro da partícula. Essa relação é oriunda do número de Sherwood quando o fluido está estagnado ao redor da partícula, devido ao baixo valor de velocidade. Nesse caso, o número de Sherwood foi considerado igual a 2.

$$K_L = 2 \cdot \frac{D_{ef}}{D_p} \quad (3.16)$$

Além da difusividade efetiva, calculou-se a difusão molecular do inibidor de incrustação, outro fator difusivo importante. Esse parâmetro pode ser estimado pela correlação de Wilke e Chang (Equação 3.17) na qual MM é a massa molecular do solvente, ϕ parâmetro de associação do solvente, T temperatura em Kelvin, μ_B viscosidade do solvente, V_B volume de molecular no ponto de ebulição do soluto determinado pelo método de Le Bas (WELTY *et al.*, 2000).

$$D_m = 7,48 \cdot 10^{-8} \times \frac{(MM \cdot \Phi)^{0,5} \cdot T}{\mu_B \cdot V_B^{0,6}} \quad (3.17)$$

Com esses dois parâmetros foi possível determinar o fator de tortuosidade τ que remete a distância percorrida pelo soluto no interior da partícula (Equação 3.18).

$$\tau = \frac{D_m}{D_{ef}} \quad (3.18)$$

Para representar os dados de equilíbrio do processo do sistema (q^*) utilizou-se a equação da isoterma de Langmuir (Equação 3.11), por representar bem os dados experimentais e ser mais simples para a modelagem, pois apresentar poucos parâmetros.

As condições iniciais (Equações 3.19 e 3.20) e de contorno (Equações 3.21 e 3.22) utilizadas para resolver as equações do modelo são:

Condições Iniciais:

$$t = 0, \quad C(z) = 0 \quad (3.19)$$

$$t = 0, \quad q(z) = 0 \quad (3.20)$$

Condições de Contorno:

$$z = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{u}{\epsilon D_{ax}} (C_e^F - C_e) \quad (3.21)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.22)$$

O pacote computacional utilizado para simular o processo e estimar parâmetros foi o *General Process Modelling Simulation* (gPROMS[®]) que resolveu o sistema de equações diferenciais descritas anteriormente. O pacote computacional utiliza o método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM), com 6 seções e 3 pontos de colocação.

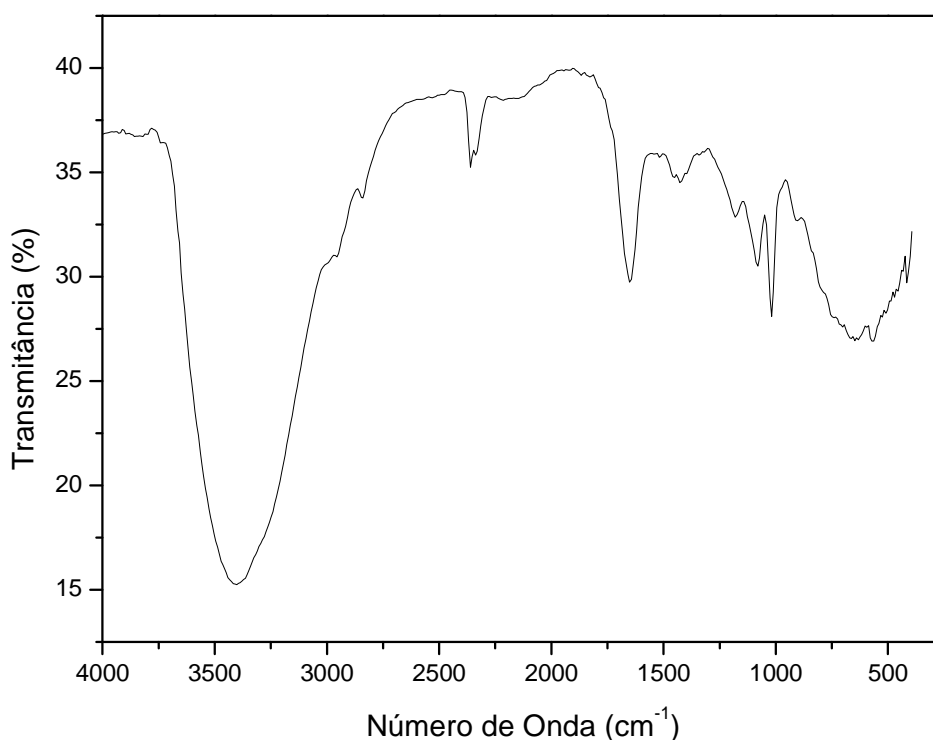
A estimativa do coeficiente de transferência de massa efetiva (K_L) foi realizada pelo método de estimativa *heterocedastic* semelhante ao utilizado por Luna (2007). No Apêndice 2 está apresentado o código-fonte utilizado neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

É mostrado na Figura 4.1 o espectro de transmitância do inibidor de incrustação na região do infravermelho.

Figura 4.1 – Espectro de transmitância na região do infravermelho do inibidor de incrustação.



Observou-se que a banda de absorção compreendida entre os números de onda de 3450 e 3250 cm^{-1} caracteriza ligações de amina primária alifática. A banda de absorção entre 1750 e 1600 cm^{-1} representa fosfato ácido. As bandas compreendidas entre 1250 e 1000 cm^{-1} referem-se aos alcoóis primário, secundário e terciário saturados do solvente do produto. Na Tabela 4.1 são apresentadas as principais bandas de absorção referentes ao inibidor, conforme mostrado por Barbosa (2007).

Tabela 4.1 – Bandas de Absorção na região do infravermelho.

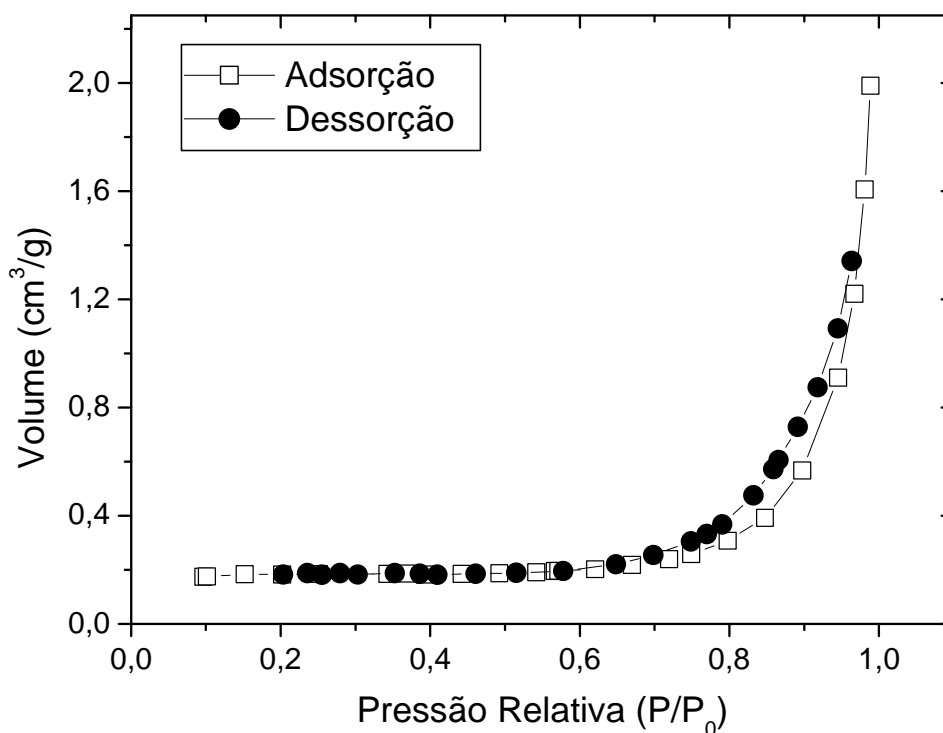
Faixa de Absorção (cm^{-1})	Atribuição
3450 – 3250	Estiramento simétrico da ligação N-H
1750 – 1600	Deformação angular no plano da ligação O-H
1250 – 1000	Estiramento das ligações C-O

Pode-se observar com base no exposto a presença de átomos de fósforo na estrutura química do inibidor, sendo esse o composto monitorado pela análise de ICP para determinação da concentração do inibidor nos experimentos em leito fixo.

4.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a 77K

O perfil das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, mostradas na Figura 4.2, seguindo a classificação de BDDT, remete a uma isoterma do tipo III que dificulta a determinação da porosidade da partícula.

Figura 4.2 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da rocha desagregada.



Na Tabela 4.2 são mostrados os valores obtidos de área superficial específica da partícula rochosa estimados pela equação de BET, volume poroso e porosidade da partícula, sendo essa última propriedade calculada pela Equação 3.2.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais das partículas da rocha.

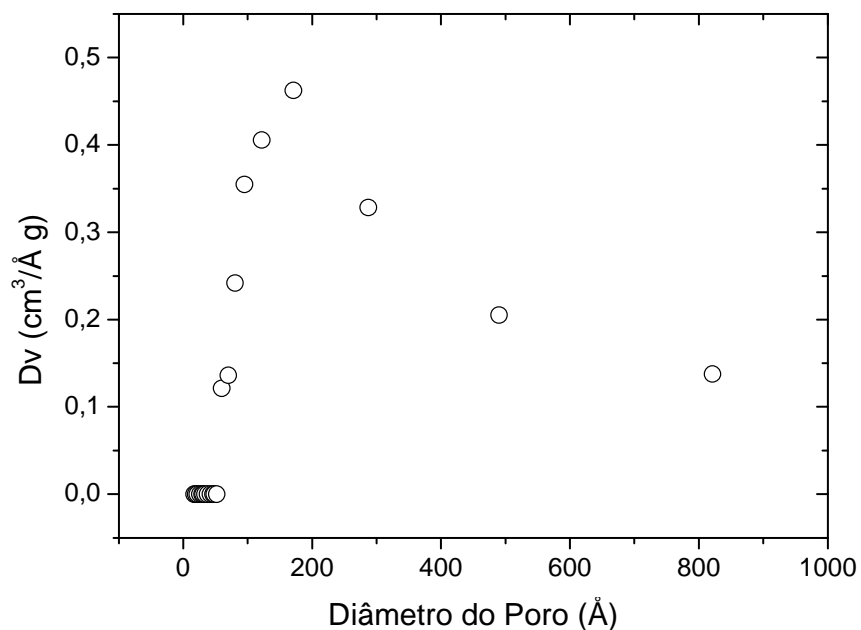
Propriedade	Resultado
Área Superficial Específica (m ² /g)	0,51
Volume Poroso (cm ³ /g)	3,08x10 ⁻³
Porosidade da Partícula	0,0068

É observado que o material apresenta baixa porosidade, confirmando a resposta do perfil da isoterma de adsorção/dessorção. Além disso, a baixa porosidade do sólido resulta em um baixo valor de volume total de poros (volume poroso), sugerindo que o processo de adsorção ocorra basicamente na superfície da partícula sólida.

Na literatura a porosidade das rochas areníticas variam entre 1 e 20% como observado por Flesch e Wilson (1974). Baraka-Lokmane *et al.* (2009) analisaram diferentes amostras de rochas areníticas e observaram que a porosidade dessas estava compreendida entre 20 e 23%. Entretanto, esses trabalhos analisam amostras de *core* nas quais a porosidade é oriunda da acomodação dos fragmentos de óxido de silício durante a formação das rocha geradora e reservatório de petróleo. Logo, a desfragmentação do *core* e a seleção granulométrica culminaram na obtenção de partículas sólidas pouco porosas.

Na Figura 4.3 é exposto a distribuição de tamanho de poro seguindo o método de BJH. Observa-se que, mesmo com o baixo volume de poros e baixa porosidade, as partículas da rocha apresentaram um diâmetro de médio de poros de aproximadamente 200Å, que está compreendido na faixa de macroporos (diâmetro de poro maior que 50 Å). Entretanto, não se pode afirmar que esses espaços vazios são realmente poros. Eles podem ser fissuras que foram formadas nas partículas devido ao processo de fragmentação que a rocha testemunho sofreu e só poderão ser confirmados com outras técnicas de caracterização.

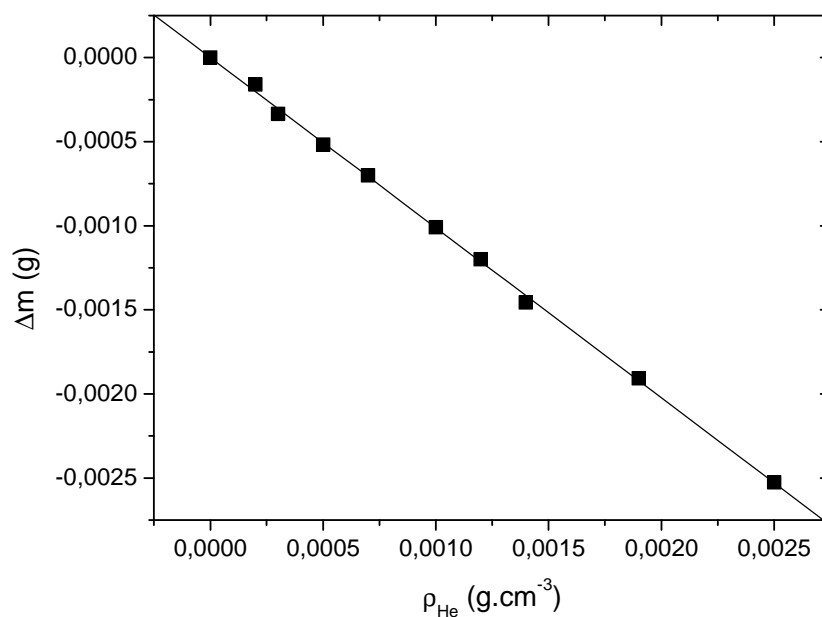
Figura 4.3 – Distribuição de tamanho de poro seguindo o método de BJH.



4.3. Massa Específica

Os dados obtidos pelo ensaio na balança de suspensão magnética possibilitaram a construção do gráfico da Figura 4.4 da variação de massa registrada no instrumento pela densidade do gás.

Figura 4.4 – Variação de massa registrada no experimento.



A reta da Equação 4.1 representa os pontos experimentais mostrados pelo gráfico da Figura 4.4.

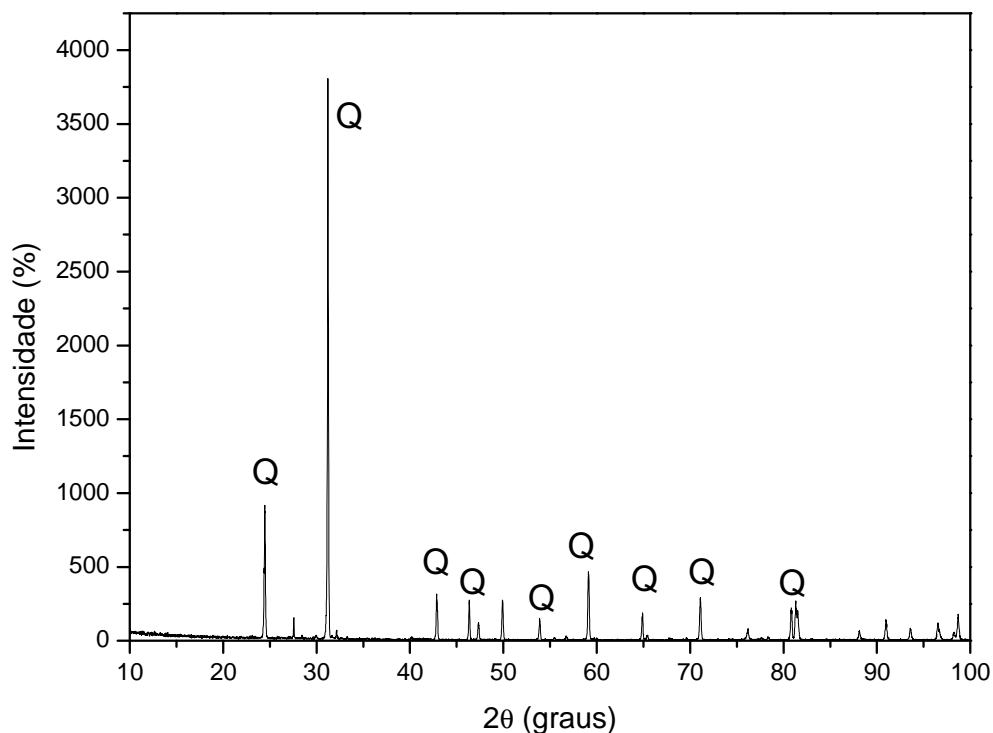
$$y = -1,032 \cdot x + 2 \cdot 10^{-5} \quad (4.1)$$

A inclinação da reta da Equação 4.1 determina que o somatório $V_b + V_s$ é igual a $1,03 \text{ cm}^3$. Sabendo que o volume dos componentes da balança que sustentam a amostra V_b é $0,58 \text{ cm}^3$, o volume do sólido V_s é $0,45 \text{ cm}^3$. A massa de sólido utilizada no ensaio foi $1,20 \text{ g}$, logo, a densidade aparente ou a massa específica da rocha é $2,66 \text{ g/cm}^3$.

4.4. Difração de Raios-X (DRX)

No difratograma obtido pela análise de DRX da rocha (Figura 4.5) observa-se picos característicos do mineral quartzo em amostras rochosas, identificados por Q.

Figura 4.5 – Difratograma da rocha.



Verifica-se que há outros minerais presentes na rocha, que não são muito significativos ($<10\%$), logo podemos considerar que a rocha utilizada nesse estudo é um

material mineral de quartzo, cuja fórmula molecular é SiO_2 (dióxido de silício). Foi observado por Flesch e Wilson (1974) que rochas areníticas são compostas basicamente por 55 a 77% de quartzo na sua estrutura, apresentando ainda frações de feldspato e argilas.

4.5. Experimentos em Leito Fixo

4.5.1. Densidade de Empacotamento

A coluna foi empacotada com 4,87 g da rocha desagregada de maneira uniforme para evitar formação de caminho preferencial no leito. As dimensões da coluna utilizada, 0,46 cm de diâmetro e 25 cm de comprimento, determinam que o volume do leito é $4,16 \text{ cm}^3$. Daí a densidade de empacotamento é $1,16 \text{ g/cm}^3$.

4.5.2. Porosidade do Leito

Sabendo a densidade aparente da rocha obtida anteriormente e a densidade de empacotamento obtêm-se que a porosidade do leito é 57% pela Equação 3.4.

4.5.3. Dispersão Axial

O cálculo da dispersão axial iniciou-se pelo cálculo do número de Reynolds utilizando as propriedades da água para as temperaturas trabalhadas de 30, 50 e 80°C . É mostrado na Tabela 4.3 os valores da densidade e viscosidade da água em cada temperatura.

Tabela 4.3 – Propriedades da água nas temperaturas trabalhadas.

Propriedade	Temperatura		
	30°C	50°C	80°C
Densidade (g/cm^3)	0,996	0,988	0,972
Viscosidade (kg/m.s)	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$5,46 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$

Os valores de Reynolds calculados com diâmetro médio de partícula igual a 0,06 cm, velocidade de escoamento igual a 0,602 cm/min e porosidade igual a 57%

estão expressos na Tabela 4.4 juntamente com o número de Peclet, obtido pela Equação 3.5, e a dispersão axial estimada.

Tabela 4.4 – Valores obtidos dos números de Reynolds e Peclet e dispersão axial do leito.

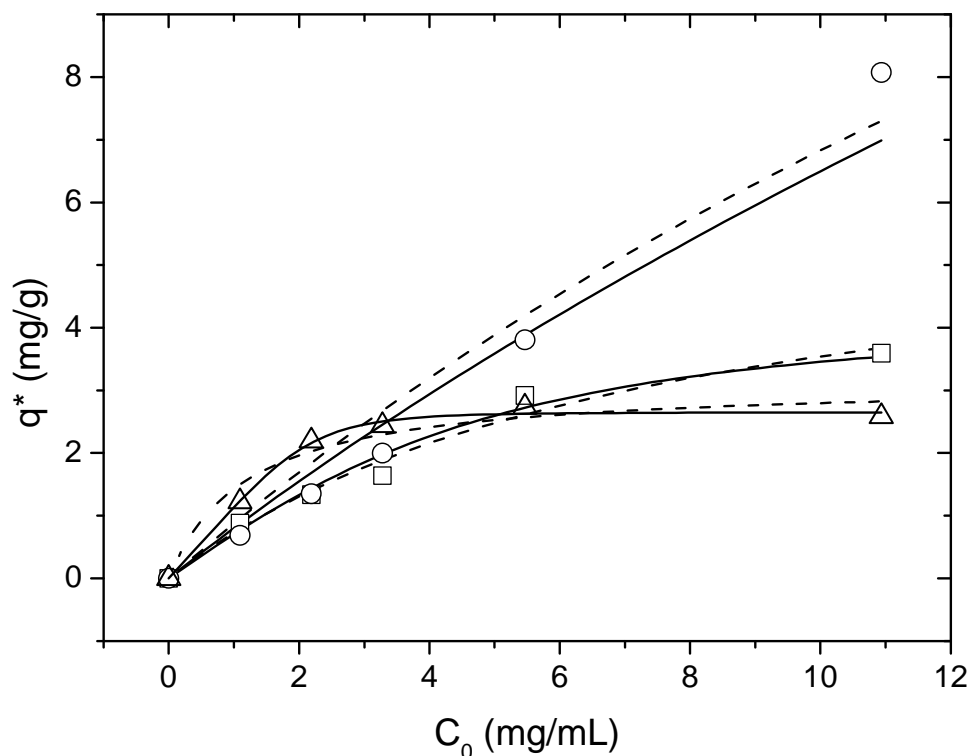
Propriedade	Temperatura		
	30°C	50°C	80°C
Reynolds (adimensional)	0,133	0,193	0,294
Peclet (adimensional)	0,358	0,36	0,36
Dispersão Axial (cm ² /min)	0,178	0,177	0,177

A média da dispersão axial é 0,178 com desvio padrão de 0,0006. Logo por não apresentar diferença significativa entre os valores de D_{ax} calculados, o valor utilizado foi 0,178 cm²/min.

4.5.4. Ensaios em Leito Fixo e Tratamento dos Dados

Os dados obtidos pelos ensaios em leito fixo possibilitaram a construção das curvas de *breakthrough* para cada concentração de entrada em cada temperatura. Com o tratamento dos dados dessas, as isotermas de adsorção para o inibidor foram construídas como ilustrado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Isotermas de adsorção para o inibidor de incrustação nas temperaturas de (○) 30°C, (Δ) 50°C e (□) 80°C. Ajustes das isotermas pelos modelos de (---) Langmuir e (—) Toth.



As curvas ajustadas tiveram suas capacidades máximas de adsorção estimadas para cada sistema, seguindo as equações de Langmuir e Toth. Os valores dos parâmetros estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros das equações de Langmuir e Toth para as temperaturas trabalhadas para as isotermas do inibidor.

Parâmetro	Temperatura					
	30°C		50°C		80°C	
	Langmuir	Toth	Langmuir	Toth	Langmuir	Toth
q_m (mg/g)	28,13	64,73	3,13	2,56	6,18	4,16
b (mL/mg)	0,032	26,13	0,84	29,12	0,13	20,54
n	-	0,75	-	4,01	-	1,73
R^2	0,96	0,96	0,96	0,99	0,98	0,98

Entre as temperaturas de 30 e 50°C, observou-se que a capacidade máxima de adsorção diminuiu de 28 mg/g para 3mg/g. Isso pode ser resultado das interações de van der Waals entre inibidor e a rocha serem predominantes frente as interações eletrostáticas. O aumento da temperatura aumenta a agitação das moléculas de inibidor, aumentando, assim, a entropia do sistema, podendo reduzir as interações entre sólido e inibidor e, conseqüentemente, a quantidade adsorvida.

Ao analisar o fenômeno que ocorre quando a temperatura aumenta de 50 para 80°C, observou-se um aumento na capacidade de adsorção de 3,0 para 6,2 mg/g. Isso pode ser decorrência de modificações eletrostáticas na superfície da rocha.

Foi atestado que a rocha em estudo é constituída basicamente por óxido de silício e o aumento da temperatura dos ensaios pode ter provocado modificação nas cargas da superfície da rocha. Isso, provavelmente, pode ter intensificado as interações eletrostáticas entre as moléculas de inibidor e a rocha, aumentando a quantidade de inibidor adsorvida.

Esse fenômeno de modificação eletrostática na superfície de materiais de sílica foi observado por Waseem *et al.*(2011) que mostraram a adsorção de Cd (II) em SiO₂. Foi verificado que a adsorção do metal aumentava de 0,033 para 0,043 mmol/g quando a temperatura variava de 15 para 45°C em experimentos em banho finito e a justificativa dos autores foi a alteração eletrostática da superfície do material.

Observa-se que os valores de capacidade adsorvida obtidos são bem superiores. No trabalho de Baraka-Lokmane e Sorbie (2010), que realizaram ensaios em *coreflood* em rochas carbonáticas (CaCO₃), para uma concentração de 5000 ppm de inibidor, a adsorção aumentou de 0,075 para 0,080 mg/g quando o pH do meio diminuiu de 4 para 2.

Nesse mesmo trabalho, para um mesmo valor de pH e temperatura, observou-se que o aumento da concentração de inibidor de 5000 para 10000 ppm resultou em um aumento na quantidade adsorvida pouco significativo de 0,073 para 0,075 mg/g. Logo, pode-se supor que nesse trabalho ocorreu modificação eletrostática da superfície da rocha quando o houve alteração no pH do sistema.

Foi avaliado também o perfil da dessorção do leito em algumas condições, mostrado nas Figuras 4.7 a 4.10. Observou-se que ocorre um rápido decaimento seguido por um declínio moderado em todos os ensaios.

O rápido decaimento pode ser explicado pelo fato das moléculas de inibidor estarem fracamente ligadas a superfície da rocha (interação de van der Waals). Entretanto, o declínio moderado na concentração pode ser resultante da liberação das moléculas ligadas mais fortemente à rocha (interações eletrostáticas), mostrando que provavelmente possam ocorrer esses dois tipos de interação entre as espécies envolvidas. Baraka-Lokmane e Sorbie (2010) em seus estudos necessitaram de grandes volumes de diluentes para dessorver as rochas em seus estudos.

O mesmo comportamento da dessorção é observado para diferentes concentrações iniciais e temperaturas, mostrando que o processo de dessorção não é muito influenciado por essas variáveis.

Figura 4.7 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,05$ mg/mL a 30°C).

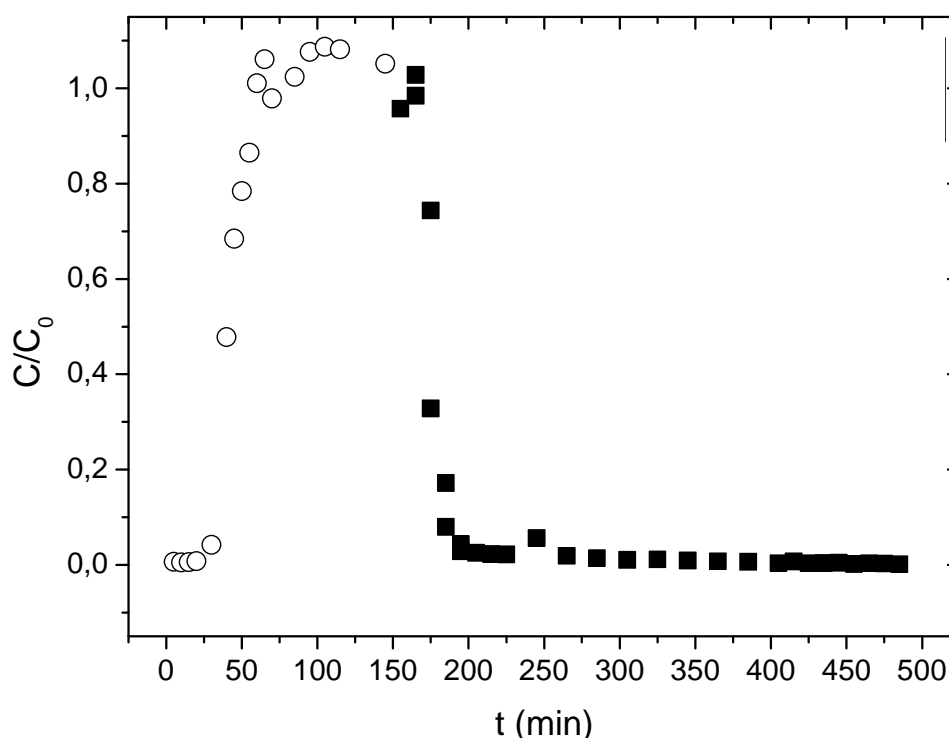


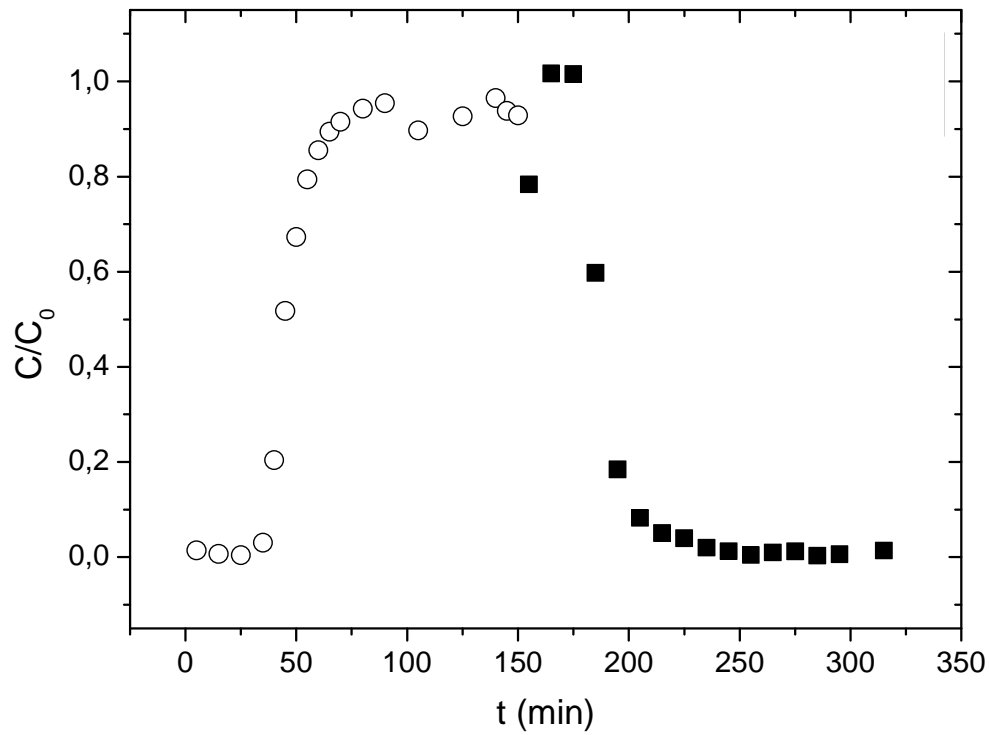
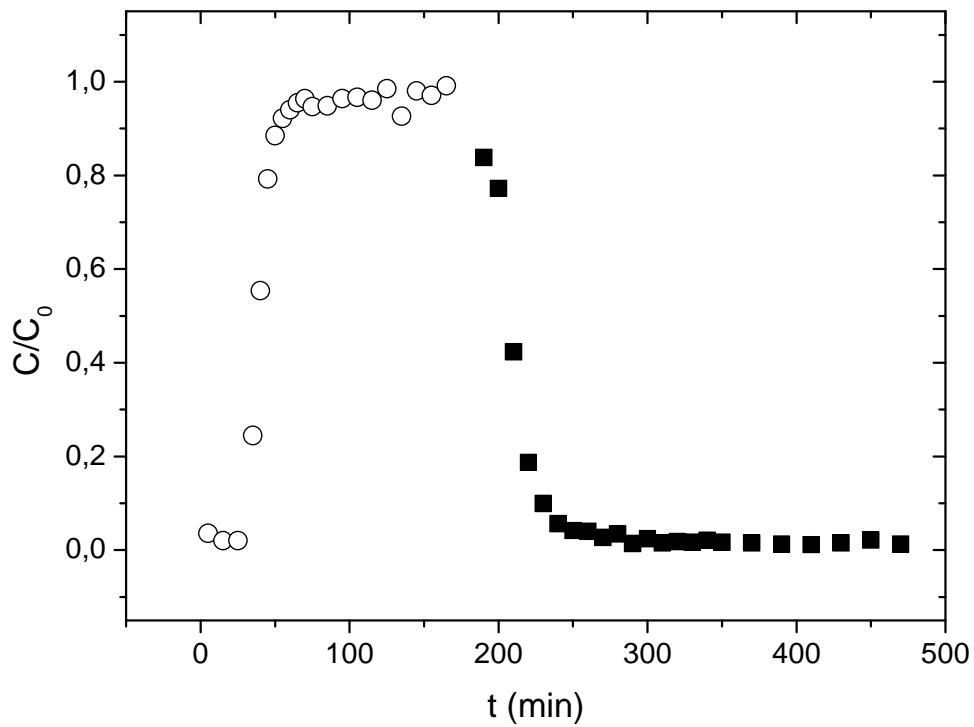
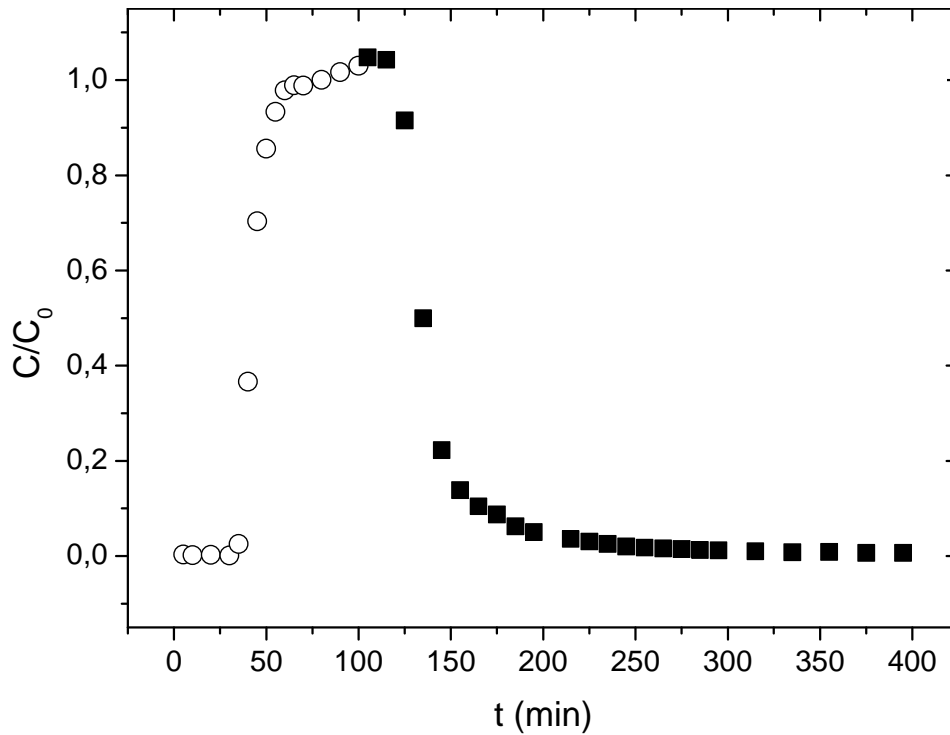
Figura 4.8 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,095$ mg/mL a 30°C).Figura 4.9 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,16$ mg/mL a 30°C).

Figura 4.10 – (○) Adsorção e (■) dessorção do inibidor ($C_0 = 0,7 \text{ mg/mL}$ a 80°C).

Foi calculado o desvio percentual médio absoluto (Tabela 4.6) entre os valores experimentais e os calculados seguindo a Equação 3.13.

Tabela 4.6 – Valores dos desvios percentuais médios absolutos entre os pontos experimentais e os estimados pelos modelos de Langmuir e Toth.

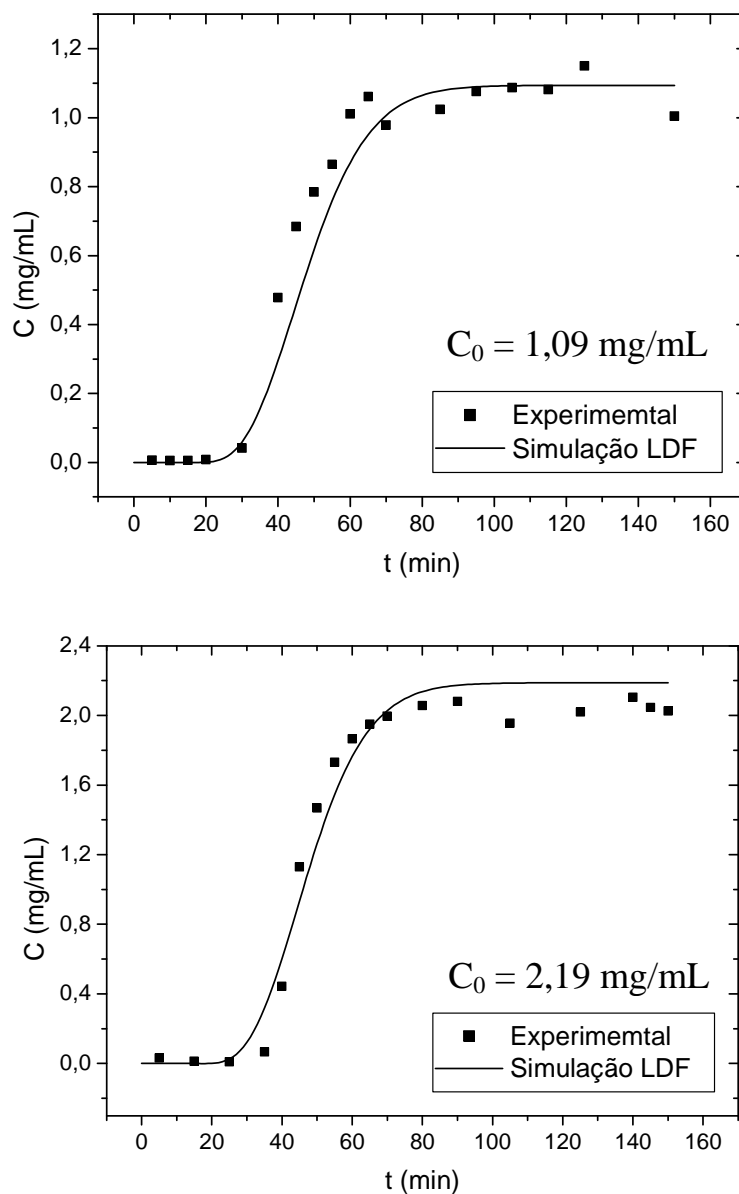
	% D	
	Langmuir	Toth
30°C	32	25
50°C	7,6	0,85
80°C	7,08	5,9

Observou-se que a 30°C os valores dos desvios são muito elevados, mostrando uma grande diferença entre os pontos experimentais e as correlações utilizadas, resultado do perfil linear da isoterma que se ajustaria melhor ao modelo de Henry. Nas outras temperaturas observou desvios entre 7 e 1% mostrando que os modelos propostos ajustaram bem os dados experimentais.

4.5.5. Modelagem e Estimativa de Parâmetros de Transferência de Massa

Utilizando o modelo discutido anteriormente, foram construídas curvas de *breakthrough* para cada concentração inicial do inibidor de incrustação nas temperaturas trabalhadas. Observou-se que o modelo sugerido para simular a adsorção nesse tipo de sistema se ajustou muito bem aos dados experimentais como é mostrado nas Figuras 4.11 a 4.13.

Figura 4.11 – Comparação entre as curvas de *breakthrough* experimentais e simuladas a 30°C.



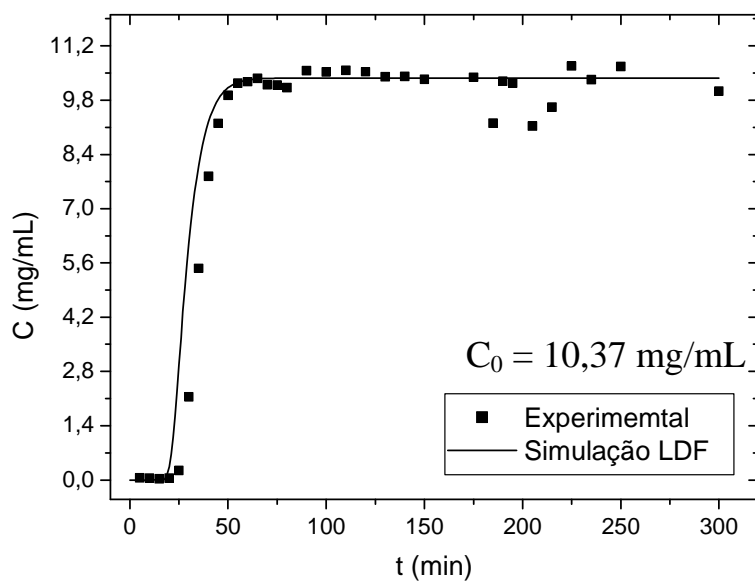
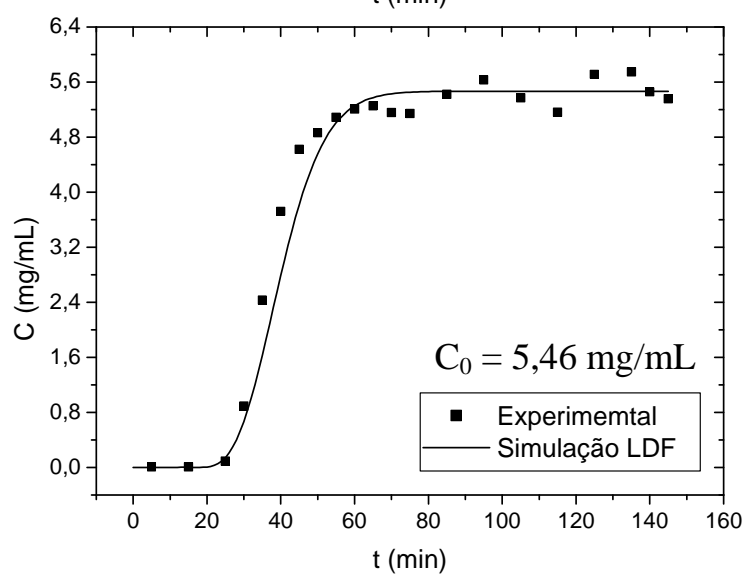
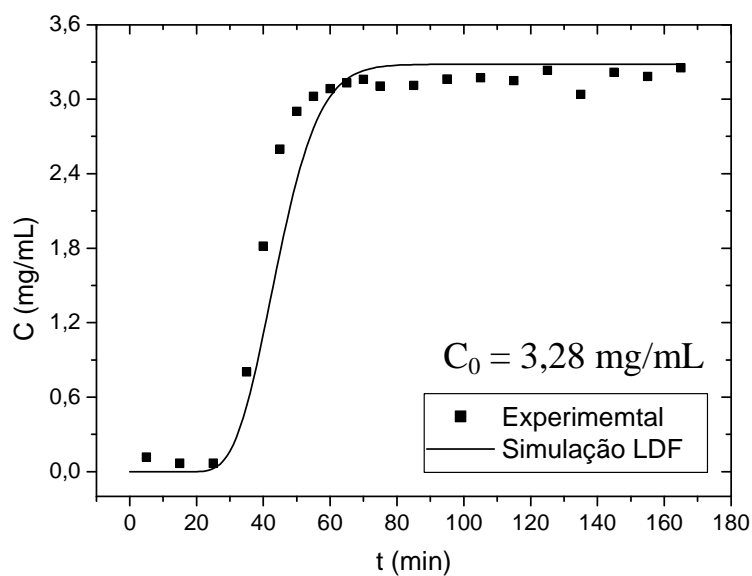
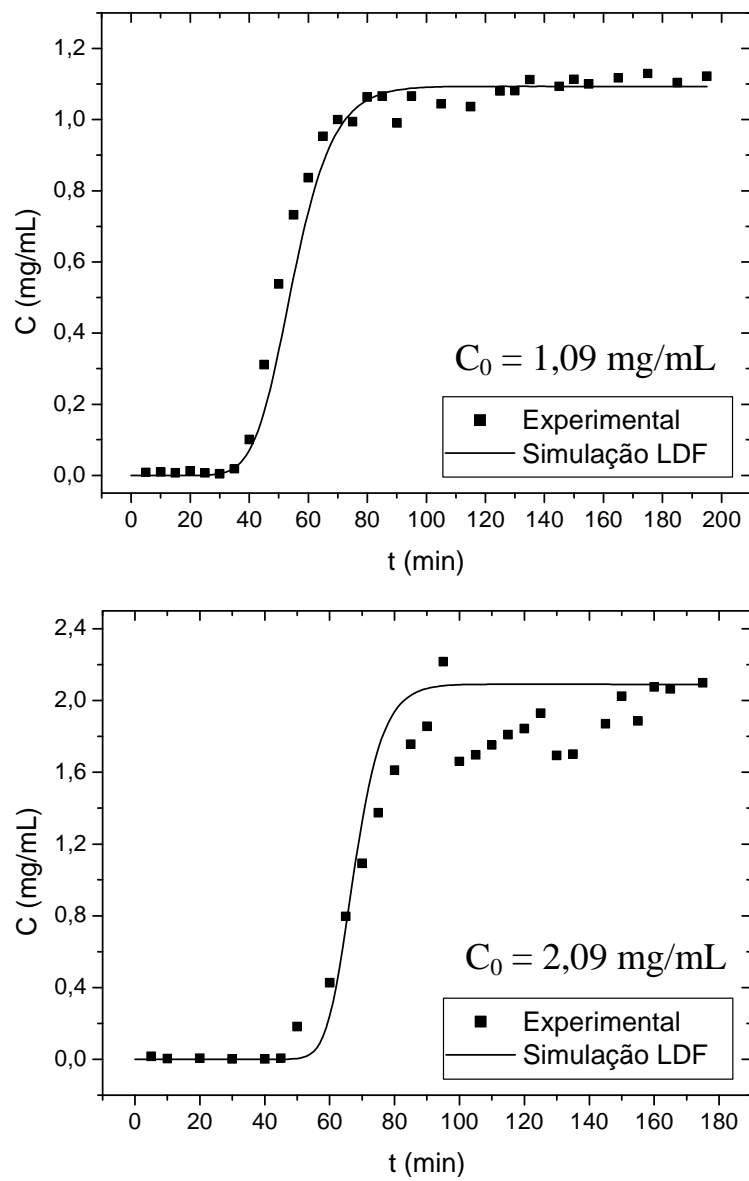


Figura 4.12 – Comparação entre as curvas de *breakthrough* experimentais e simuladas a 50°C.



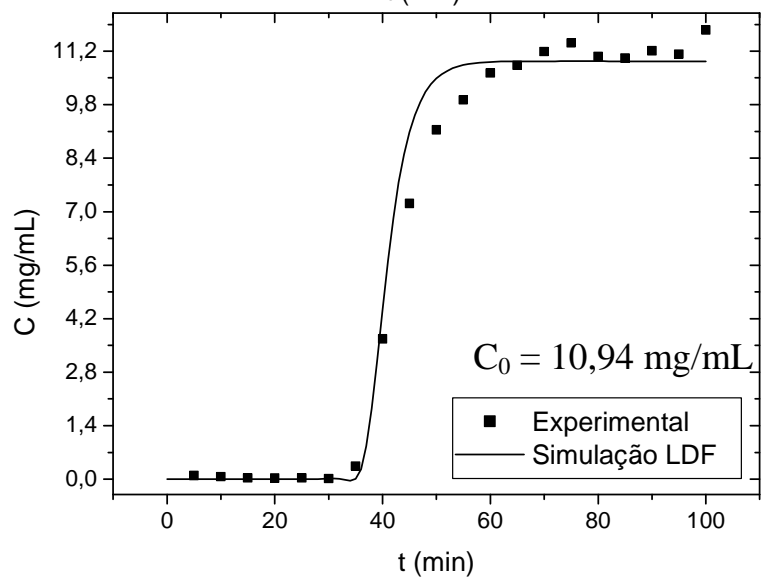
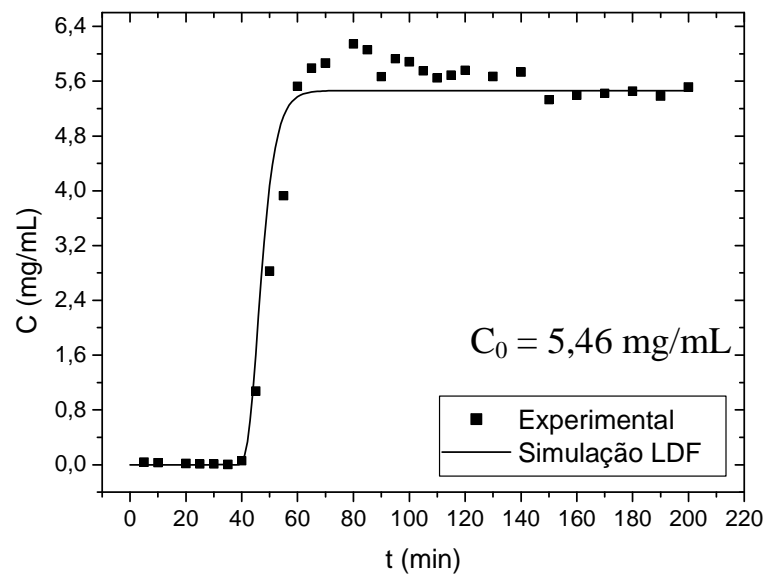
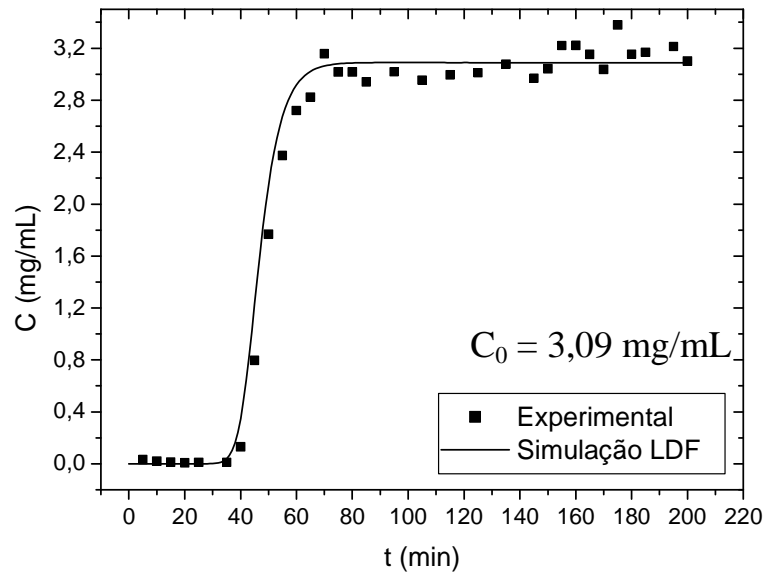
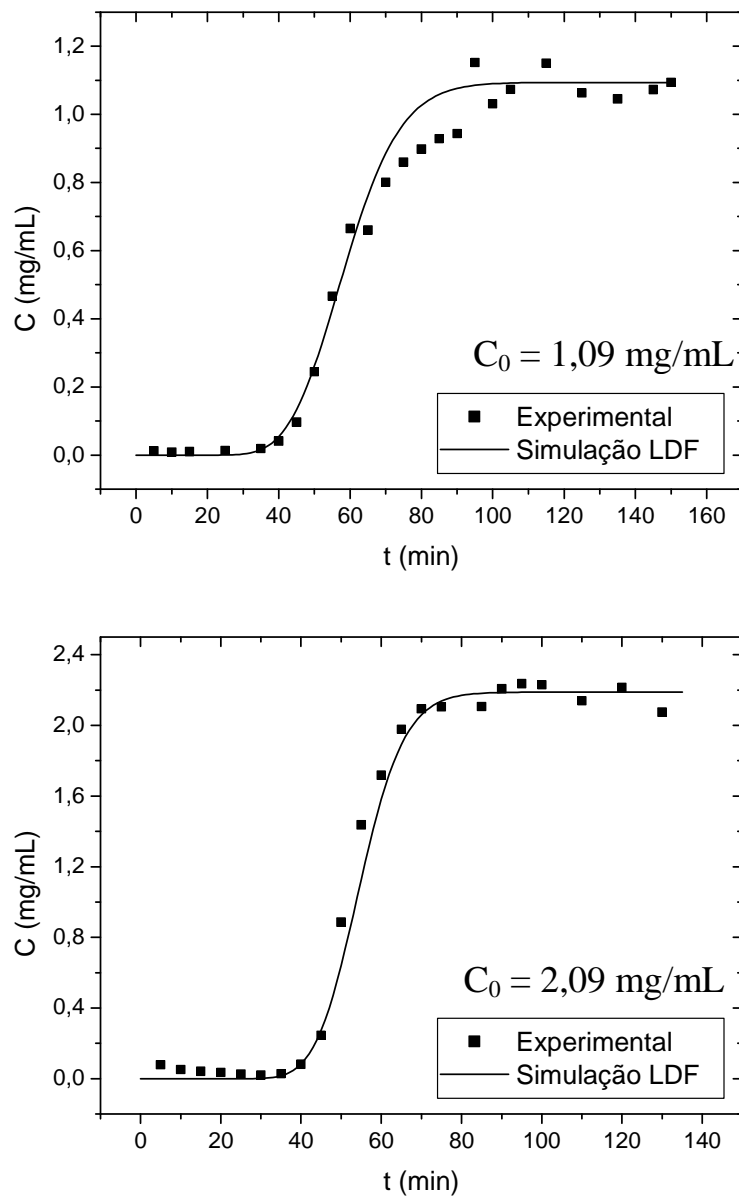
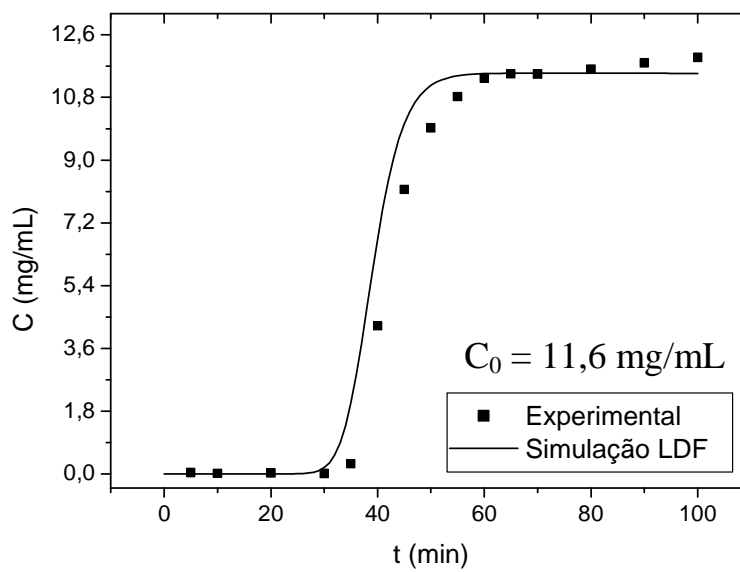
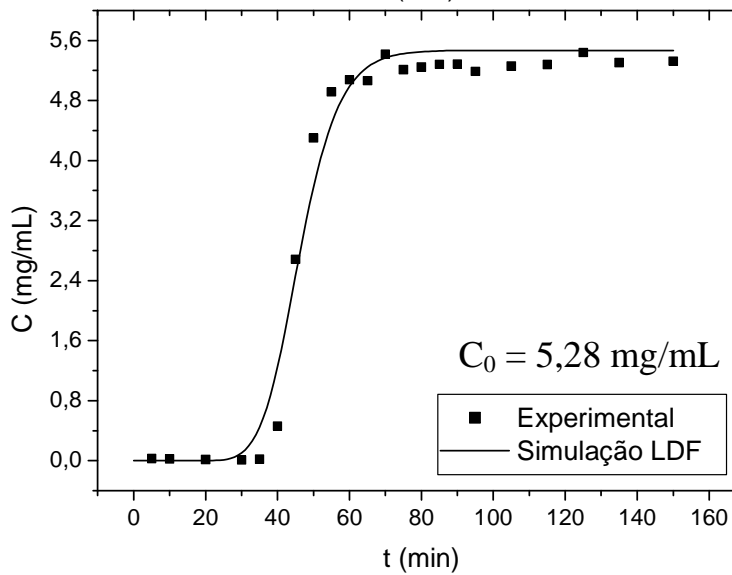
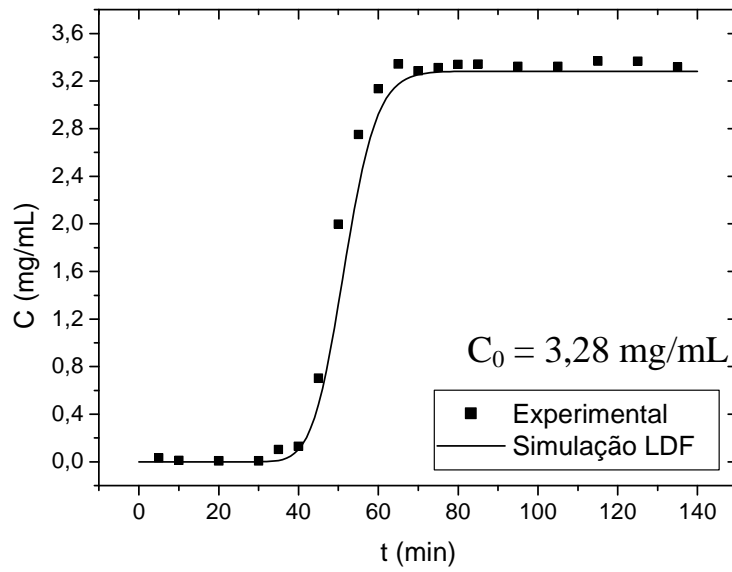


Figura 4.13 – Comparação entre as curvas de *breakthrough* experimentais e simuladas a 80°C.





É resumido na Tabela 4.7 os valores obtidos de K_L para as simulações anteriormente apresentadas. Com os valores do coeficiente de transferência de massa global calculou-se os valores de difusividade efetiva no poro (D_{ef}) através da equação 3.17. Desse valor de difusividade, calculou-se a tortuosidade da partícula adsorvente. Todas as propriedades supracitadas estão expostas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores de K_L estimados, de difusividade efetiva no poro, difusão molecular e tortuosidade da partícula adsorvente.

Temperatura	Concentração (mg/mL)	K_L (min ⁻¹)	D_{ef} (cm ² /min)	D_m (cm ² /min)	τ
30°C	1,09	0,314	0,0094		4,31x10 ⁻²
	2,19	0,32	0,0096		4,23x10 ⁻²
	3,28	0,52	0,0156	4,06x10 ⁻⁴	2,60x10 ⁻²
	5,46	0,42	0,0126		3,22x10 ⁻²
	10,37	0,235	0,0071		5,76x10 ⁻²
50°C	1,09	0,22	0,0066		9,61x10 ⁻²
	2,09	0,3	0,009		7,04x10 ⁻²
	3,09	0,15	0,0045	6,34x10 ⁻⁴	1,41x10 ⁻¹
	5,46	0,35	0,0105		6,04x10 ⁻²
	10,94	0,321	0,0096		6,58x10 ⁻²
80°C	1,09	0,44	0,0132		8,11x10 ⁻²
	2,09	0,63	0,0189		5,63x10 ⁻²
	3,28	0,88	0,0264	1,07x10 ⁻³	4,05x10 ⁻²
	5,28	0,305	0,0092		1,17x10 ⁻¹
	11,60	0,497	0,0149		7,18x10 ⁻²

Observa-se, pelos dados apresentados, que os valores de tortuosidade da partícula, calculados a partir da razão entre a difusividade efetiva no poro e a difusão

molecular, são baixos ($\tau_{\text{médio}} = 6,64 \times 10^{-2}$). Isso significa que a molécula do inibidor percorre pequenas distâncias no interior dos poros ou fissuras, por encontrar grande resistência à transferência de massa, resultado dos poucos poros presentes na partícula.

Ao se deparar com uma resistência à transferência de massa no poro muito alta (baixa difusividade efetiva nos poros D_{ef}), a molécula do inibidor de incrustação fica restringida à superfície da rocha, e nessa, em alguns sistemas, pode-se encontrar a resistência no filme fluido.

Essa resistência no filme fluido, entretanto, pode ser contornada aumentando a vazão do sistema, que tornará o meio mais turbulento facilitando a transferência de massa pela camada limite ao redor da partícula.

Nas operações *squeeze*, nas quais após a injeção do inibidor, o poço fica fechado sem passagem de fluxo, o inibidor provavelmente será transferido por difusão molecular e terá que romper o filme fluido que envolve a rocha. Logo, ao abrir o poço para produção, o inibidor não terá sido adsorvido na rocha, não podendo, assim, agir na prevenção de formação de incrustação. Nesse caso, a maneira mais adequada para contornar essa resistência seria aumentar o tempo de *shut in* do poço para tornar a operação mais eficiente.

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi estudada a adsorção do inibidor de incrustação na rocha testemunho do tipo arenito. Foram avaliadas as influências da temperatura e da concentração do inibidor na adsorção por meio de ensaios em leito fixo. Conseguiu-se obter resultados relevantes que contribuíram para a compreensão dos possíveis tipos de interação entre o inibidor e a rocha e que poderão ser aplicados na operação *squeeze* de inibidor de incrustação.

Na caracterização química do inibidor observou-se, pela técnica de FTIR, que o inibidor possui o fósforo na estrutura orgânica, sendo esse o componente medido pelo ICP-OES para determinação da concentração de inibidor ao longo dos ensaios de adsorção em leito fixo.

Pela técnica de DRX, realizada para caracterizar a rocha, observou-se que a rocha é constituída de dióxido de silício (SiO_2). As características texturais da rocha, determinadas pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , mostraram que os baixos valores de área superficial, volume poroso e porosidade das partículas contribuíram para as pequenas quantidades adsorvidas de inibidor no sólido observadas, de 3 a 28 mg/g seguindo a equação de Langmuir.

Verificou-se pelos estudos realizados que pode ocorrer tanto interações de van der Waals como interações eletrostáticas, no processo de adsorção do inibidor na rocha. As interações eletrostáticas entre sólido e soluto, mais fortes que interações de van der Waals, podem ter contribuído para dificuldade de romper as ligações entre inibidor e rocha, mostrado nos ensaios de dessorção.

As equações de Langmuir e Toth utilizadas para ajustar os pontos experimentais das isotermas apresentaram bons ajustes para as temperaturas de 50 e 80°C ($R^2 > 0,96$), nas quais os desvios não excederam 7%. O mesmo não foi observado para temperatura de 30°C, cujos desvios percentuais médios absolutos estão compreendidos entre 25 e 32%.

O modelo matemático proposto para simular os dados experimentais foi satisfatório e se ajustou bem aos dados, bem como a estimativa do coeficiente de transferência de massa. Com os resultados de K_L obtidos na estimativa foi possível determinar a tortuosidade média das partículas de 0,0664, que pode justificar a baixa difusividade nos poucos poros existentes na partícula adsorvente. Com disso, pode-se dizer que o inibidor de incrustação é adsorvido na superfície externa da partícula do sólido.

REFERÊNCIAS

ALEMI, M.; JALALIFAR, H.; KAMALI, G. R.; KALBASI, M.; PEDEC RESEARCH & DEVELOPMENT. A mathematical estimation for artificial lift systems selection based on ELECTRE model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, p. 193 – 200, 2011.

ANDREI, M.; GAGLIARDI, F. Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 43, p. 35 – 55, 2004.

ATKINSON, G.; MECIK, M. The chemistry of scale prediction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 17, p. 113 – 121, 1997.

BADER, M.S.H. Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 55, p. 93 – 110, 2007.

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

BARAKA-LOKMANE, S.; SORBIE, K.S. Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate–carbonate interaction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, p. 10 – 27, 2010.

BARAKA-LOKMANE, S.; MAIN, I. G.; NGWENYA, B. T.; ELPHICK, S. C. Application of complementary methods for more robust characterization of sandstone cores. **Marine and Petroleum Geology**, v. 26, p. 39 – 56, 2009.

BARBOSA, L. C. de A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos*. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BASSIONI, G. Mechanistic aspects on the influence of inorganic anion adsorption on oilfield scale inhibition by citrate. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, p. 298 – 301, 2010

BEDRIKOVETSKY, P. G.; MACKAY, E. J.; SILVA, R. M. P.; PATRICIO, F. M. R.; ROSÁRIO, F. F. Produced water re-injection with seawater treated by sulphate reduction plant: injectivity decline, analytical model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 68, p. 19 – 28, 2009a.

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

BERBER-MENDOZA, M. S.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DAVILA, P.; FUENTES-RUBIO, L.; GUERRERO-CORONADO, R.M. Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 40 – 45, 2006.

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

BOIM, J. M. **Modelagem semi-analítica para Incrustação de Sulfato de bário em Reservatórios heterogêneos**. Rio de Janeiro: UENF, 2003.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Fortaleza: UFC, 1998.

DO, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Vol. 2*, Imperial College Press, London, 1998.

DYER, S. J.; GRAHAM, G. M. Thermal stability of generic barium sulphate scale inhibitor species under static and dynamic conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 37, p. 171 – 181, 2003.

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

FLESCH, G. A.; WILSON, M. D. Petrography of Morrison Formation (Jurassic) Sandstone of the Ojito Spring Quadrangle, Sandoval County, New Mexico. **New Mexico Geol. Soc. Guidebook, 25th Field Conf., Ghost Ranch (Central-Northern N.M.)**, 1974.

GARCIA, A., V.; THOMSEN, K.; STENBY, E., H. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model Part II. Carbonate–scaling minerals. **Geothermics**, v. 35, p. 239 – 284, 2006.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa, Sétima edição*. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KETRANE, R.; SAIDANI, B.; GIL, O.; LELEYTER, L.; BARAUD, F. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination**, v. 249, p. 1397 – 1404, 2009.

KIRBOGA, S.; ÖNER, M. The inhibitory effects of carboxymethyl inulin on the seeded growth of calcium carbonate. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 91, p. 18 – 25, 2012.

KNAEBEL, K.S. *Adsorbent Selection*. Adsorption Research, Dublin, Ohio, 1999.

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

LAVICH, R. R. **Simulação de uma Coluna de Adsorção em Leito Fixo para a Remoção de Poluentes de Gás e Petróleo**. Florianópolis: UFSC, 2003.

LIN, Y.-P.; SINGER, P. C. Effect of Mg^{2+} on the kinetics of calcite crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 136 – 140, 2009.

LIN, Y.-P.; SINGER, P. C. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. **Water Research**, v. 39, p. 4835 – 4843, 2005.

LUNA, F. M. T.; ARAÚJO, C. C. B.; VELOSO, C. B.; SILVA JR., I. J.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L. Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons. **Adsorption**, v. 17, p. 937 – 947, 2011.

LUNA, F. M. T. **Estudos de Adsorção de Poliaromáticos em Materiais Nanoporosos**. Fortaleza: UFC, 2007.

MARTINOD, A.; EUVRARD, M.; FOISSY, A.; NEVILLE, A. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors. **Desalination**, v. 220, p. 345 – 352, 2008.

MISAK, N. Z. Langmuir isotherm and its application in ion-exchange reactions. **Reactive Polymers**, v. 21, p. 53 – 64, 1993.

MOGHADASI, J.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; JAMIALAHMADI, M.; SHARIF, A. Model study on the kinetics of oilfield formation damage due to salt precipitation from injection. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 43, p. 201 – 217, 2004.

NEVES, S. B. **Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo**. Salvador: UFBA, 1995.

OCHI, J.; VERNOUX, J-F. Permeability decrease in sandstone reservoirs by fluid injection – Hydrodynamic and chemical effects. **Journal of Hydrology**, v. 208, p. 237 – 248, 1998.

RABAIOLI, M. R.; LOCKHART, T. P. Solubility and phase behavior of polyacrylate scale inhibitors. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 15, p. 115 – 126, 1996.

ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N.; BEZERRA, M. C. M.; KÜCHLER, I. L. An automated system for preconcentration/matrix-removal followed by ICP-MS determination of organic phosphorus in oil production water. **Microchemical Journal**, v. 78, p. 65 – 70, 2004.

ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N.; da SILVEIRA, C. L. P.; BEZERRA, M. C. M. Determinação de Fósforo Orgânico em Águas de Produção Petrolífera por ICP- AES E ICP-MS após Pré-Concentração em Coluna de Sílica-C18. **QUÍMICA NOVA**, v. 21, n° 5, p. 584 – 589, 1998.

RODRIGUES, A.E.; TONDEUR, D. *Percolation Processes: Theory and Applications*, NATO ASI Series E33, Sijthoff&Noordhoff Pub., 1981.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. **Mol Sieves**, v. 7, p. 1 – 43, 2008.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley& Sons, New York, 1984.

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

SENTHILMURUGAN, B.; GHOSH, B.; KUNDU, S. S.; HAROUN, M.; KAMESHWARI, B. Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 75, p. 189 – 195, 2010

SHEN, Z.; LI, J.; XU, K.; DING, L.; REN, H. The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate. **Desalination**, v. 284, p. 238 – 244, 2012.

SOLOMOS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica, Sétima edição. Vol. 1*.Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SORBIE, K. S.; MACKAY, E. J. Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 27, p. 85 – 106, 2000.

STAMATAKIS, E.; STUBOS, A.; MULLER, J. Scale prediction in liquid flow through porous media: A geochemical model for the simulation of CaCO₃ deposition at the near-well region. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 108, p. 115 – 125, 2011.

TANTAYAKOM, V.; FOGLER, H. S.; CHAROENSIRITHAVORN, P.; CHAVADEJ, S. Kinetic study of scale inhibitor precipitation in squeeze treatment. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n^o1, p. 329 – 335, 2005.

TERZYK, A. P.;CHATŁAS, J.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.; KOWALCZYK, P. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, p. 473 – 476, 2003.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. *Adsorption Technology and Design*. Elsevier Science & Technology Books, 1998.

VINADÉ, M. E. do C; VINADÉ, E. R. do C. *Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa*. Santa Maria: Editora UFSM, 2005.

WASEEM, M.; MUSTAFA, S.; NAEEM, A.; SHAH, K.H.; SHAH, I. Mechanism of Cd (II) sorption on silica synthesized by sol-gel method. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, p. 78 – 83, 2011.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRES, G. L. *Fundamental of Momentum, Heat and Mass Transfer – 4th edition*. John Wiley & Sons, New York, 2000.

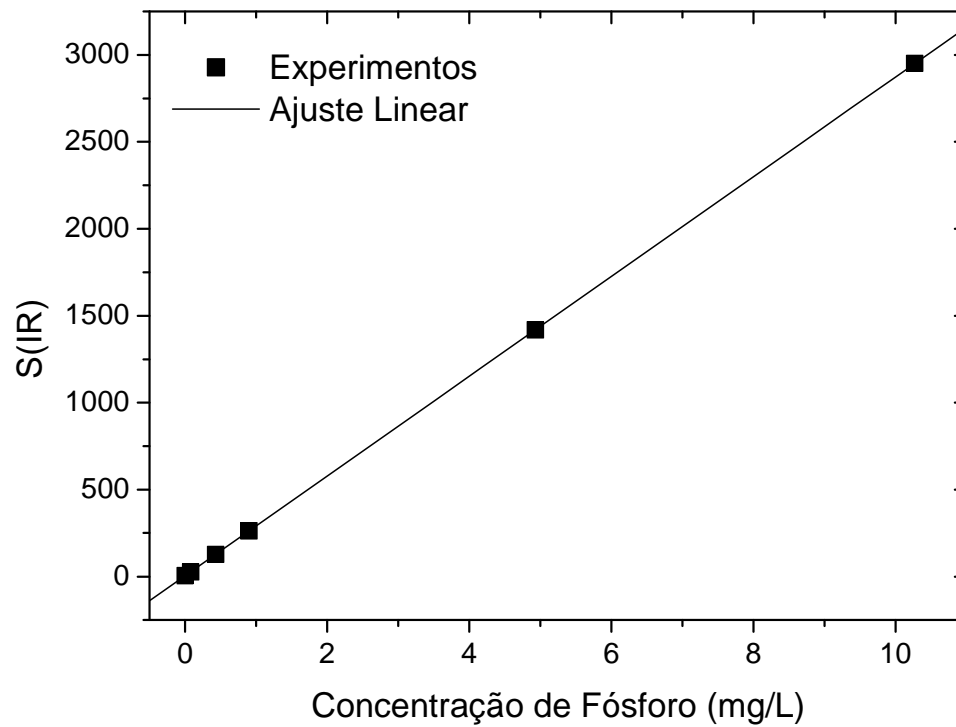
XIAOYAN, L.; JUNGANG, L.; QIANYA, Z.; JINLAI, F.; YINGLI, L.; JINGXIN, S. The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 66, p. 161 – 164, 2009.

YUAN, M.; TODD, A. C.; SORBIE, K. S. Sulphate scale precipitation arising from seawater injection: a prediction study. **Marine and Petroleum Geology**, v. 11, n° 1, 1994.

ZHANG, Y.; SHAW, H.; FARQUHAR, R.; DAWE, R. The kinetics of carbonate scaling — application for the prediction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 29, p. 85 – 95, 2001.

APÊNDICE 1

Figura A1.1 – Curva de calibração do fósforo no ICP-OES utilizada para determinar a concentração de fósforo das amostras.

Regressão Linear

$$y = 286,95 \cdot x + 4,13$$

$$R^2 = 0,999575$$

APÊNDICE 2

Código-fonte utilizado para modelagem e estimativa dos parâmetros de transferência de massa.

Os parâmetros das equações foram definidos no domínio dos números reais. Os domínios de distribuição foram definidos para utilização das variáveis distribuídas ao longo de sua dimensão. As variáveis C e q são do tipo concentração e representam respectivamente, a concentração na fase fluida e na fase sólida. O quadro A2.1 mostra a sintaxe utilizada para declaração das variáveis do processo.

Quadro A2.1 – Declaração de Variáveis.

PARAMETER		
# Parâmetros do Leito Fixo		
L	AS REAL	# Comprimento do Leito [cm]
u	AS REAL	# Velocidade de Escoamento [cm/s]
F	AS REAL	# Vazão de Alimentação [cm ³ /min]
D	AS REAL	# Diâmetro da Coluna [cm]
A	AS REAL	# Área da Secção [cm ²]
epsilonE	AS REAL	# Porosidade do Leito
Dax	AS REAL	# Dispersão Axial
Da	AS REAL	# Densidade Aparente [g/cm ³]
Cef	AS REAL	# Concentração na Alimentação
# Isoterma de Langmuir		
qm	AS REAL	
b	AS REAL	
DISTRIBUTION_DOMAIN		
Axial	AS (0 : L)	
VARIABLE		
C	AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao	
Q	AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao	
Qe	AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao	
Cb	AS Concentracao	
Kl	AS ST	

As equações e as condições de contorno foram inseridas na programação, conforme descrição nos Quadros A2.2e A2.3.

Quadro A2.2 – Equações.

```

EQUATION

# Balanço para a fase fluida
FOR z := 0|+ TO L|- DO
  $C(z)+ ((1-epsilonE)/(epsilonE)) * $Q(z) * Da =
  (Dax) * PARTIAL (C(z), Axial, Axial) - (u/epsilonE)*PARTIAL (C(z), Axial);
END

# Balanço para a partícula
FOR z := 0 TO L DO
  $Q(z) = Kl * (Qe(z) - Q(z));
END

FOR z := 0 TO L DO
  Qe(z) = (qm * b * C(z)) / (1 + b *C(z));
END
Cb = C(L);

```

Quadro A2.3 – Condições de Contorno.

```

BOUNDARY

# Condição de Entrada
PARTIAL (C(0), Axial) = u/(Dax*epsilonE)*(C(0)-Cef);

# Condição de Saída
PARTIAL(C(L), Axial) = 0;

```

Para estimação do K_L utilizou-se a sintaxe do Quadro A2.4 com base nos pontos experimentais obtidos no ensaios em leito fixo.

Quadro A2.4 – Estimativa do K_L .

```

EXPERIMENTS
Exp1

ESTIMATE
Coluna.Kl
0.01 : 1.0E-20 : 10000.0

MEASUREMENT_GROUP
  HETEROSCEDASTIC (0.1 : 1.0E-9 : 3.0 ; 0.3 : 0.0 : 1.0)
  SENSOR
  Coluna.Cb

```

Os parâmetros de entrada utilizados na simulação estão compreendidos no Quadro A2.5. Para cada isoterma os valores dos parâmetros q_m e b variam.

Quadro A2.5 – Parâmetros de Entrada.

```

UNIT
Coluna AS Adsorcao

SET
  WITHIN Coluna DO
  Axial := [OCFEM,3,6];
  # Processo
  L:=25;           #cm
  D:=0.46;        #cm
  F:=0.1;         #cm3/min
  cef:=0.526197; #mg/mL
  # Leito
  epsilonE:=0.57;
  Da:=2.66;
  # Isotherma
  qm := 5.43068
  b := 0.13706;
  # Transf. de Massa
  Dax:=0.178;
  A:= 3.1416 * (D^2)/4;
  u:=F/(A);
  END

```

Quadro A2.5 – Parâmetros de Entrada (cont.).

```
ASSIGN
  WITHIN Coluna DO
    KL:=0.237221;
  END
INITIAL
  WITHIN Coluna DO
    FOR z:=0|+ TO L|- D
C(z)=0;
    END
    FOR z:=0 TO L DO
Q(z)=0;
    END
  END
```