



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

**BRUNA TARCIANA CAVALCANTE BEZERRA**

**ADSORÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO**  
**EM ROCHA TESTEMUNHO E MINERAIS**  
**CARACTERÍSTICOS**

FORTALEZA – CE

2015

**BRUNA TARCIANA CAVALCANTE BEZERRA**

**ADSORÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO  
EM ROCHA TESTEMUNHO E MINERAIS  
CARACTERÍSTICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

FORTALEZA – CE

2015

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

- 
- B469a Bezerra, Bruna Tarciana Cavalcante.  
Adsorção e precipitação de ácido aminofosfônico em rocha testemunho e minerais característicos / Bruna Tarciana Cavalcante Bezerra. – 2015.  
54 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, 2015.  
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.  
Orientação: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior.  
Coorientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.  
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
1. Engenharia Química. 2. Calcita. 3. Quartzo. 4. Sais insolúveis. I. Título.

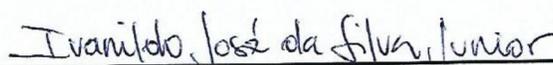
BRUNA TARCIANA CAVALCANTE BEZERRA

ADSORÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO  
EM ROCHA TESTEMUNHO E MINERAIS  
CARACTERÍSTICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 26 / 02 / 2015

BANCA EXAMINADORA



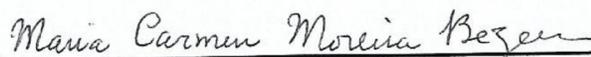
---

Prof. Dr. Ivanildo Jose da Silva Jr. (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Dr. Diana Cristina Silva de Azevedo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Dra. Maria Carmen Moreira Bezerra  
Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS/CENPES)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter mantido sua luz acesa dentro de mim; luz essa, que me ajudou a tomar as decisões certas e a percorrer caminhos muitas vezes turbulentos com muita calma e serenidade.

Ao meu pai, minha fonte inesgotável de forças, que apesar de ter ido ao encontro do Pai tão cedo, me deixou a mais valiosa das heranças: ensinamentos que transmitirei a todos em minha volta e honrarei até meu tumulto de morte. Sei que o senhor está muito orgulhoso por eu estar conseguindo alcançar este título.

A minha mãe, Nice, e aos meus avós, Josimar e Núbia, pelo apoio incondicional dado a todas as minhas decisões.

Aos meus irmãos, Marcela, Camila e Davi, por renovarem a cada dia a criança que existe dentro de mim e ao mesmo tempo proporcionarem meu crescimento de uma forma mais madura e justa.

Ao prof. Dr. Ivanildo Jose da Silva Jr, por ter acreditado no meu potencial e ter me concedido a oportunidade de ingressar no GPSA. Muito obrigada por se fazer sempre tão presente em todos os momentos que tive alguma dificuldade não só na pesquisa como também na minha vida pessoal. Obrigada também pela confiança e motivação que me fizeram chegar até aqui.

Ao prof. Dr. Sebastião Mardônio de Lucena, que participou intensamente em todas as etapas desse trabalho. Sempre com suas importantes opiniões sobre o assunto.

Aos amigos que a Engenharia Química me proporcionou, Marlon, Danielzin, Pedro Felipe, Mariana, Joana, Laís, Vilma, Aline, Emanuel, Djany, Fernando, Nathan, Hugo, Aias e Caio.

A minha segunda família, Diego, Eurânio, Luana, Karina, Santys, Natália, Nécyca e Thainá, pelo apoio, companheirismo e pelos divertidos momentos que tivemos juntos durante nossa jornada de trabalho no LP1 (O Melhor Laboratório do Mundo). Amo todos vocês de uma maneira única e especial. E se por algum motivo nos separarmos, nunca esquecerei tudo que vivenciamos.

## RESUMO

O deslocamento dos fluídos presentes no poço até a superfície é ocasionado, principalmente, pela injeção da água do mar nessas unidades produtoras de petróleo. Entretanto, tal processo induz a formação de incrustações, uma vez que a mistura da água salina com a água conata presente no poço ocasiona a formação de sais insolúveis. A fim de reduzir os danos causados por essa deposição de sais emprega-se a técnica *squeeze* de injeção de inibidor de incrustação, a partir da qual ocorre a retenção de um anti-incrustante na superfície da formação rochosa inibindo a formação dos cristais. O presente estudo visou compreender o mecanismo de retenção de um inibidor em uma rocha característica do pré-sal e para tanto, foram realizados estudos fundamentais em batelada empregando uma rocha testemunho calcítica desagregada (IL) e os principais minerais que ocorrem nas formações (calcita e quartzo) e como inibidor de incrustação, o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP). Foram levantadas isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e ensaios de DRX para caracterização dos materiais utilizados para retenção do inibidor. Os experimentos em batelada foram conduzidos sob diferentes condições de operação em um banho termostático. Foi avaliada a influência da temperatura, presença de um tensoativo, granulometria, adição dos cátions Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e tempo de contato. A concentração de inibidor foi determinada a partir da análise da quantidade de fósforo em solução empregando-se a técnica de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os resultados obtidos nos levaram a concluir que a retenção do ATMP na rocha testemunho é controlada pela precipitação desse inibidor; o aumento da temperatura resulta em um gradual acréscimo na quantidade de inibidor retida e a adição do tensoativo Igepal não ocasiona bruscas variações nessa retenção.

**Palavras chave:** Ácido Nitrilotrismetilfosfônico, Calcita, Quartzo, Rocha Testemunho.

## ABSTRACT

The movement of fluids present in the well moving to surface is caused mainly by the injection of sea water in these petroleum units producing. However, this process induce to scale formation, since the mixing of saline water with the water present in the well leads to formation of insoluble salts. In order to reduce the damage caused by the deposition of these salts employs the squeeze technique of scale inhibitor injection, from which occurs the retention of an anti-fouling on the surface of rock formation by inhibiting the formation of crystals. The present work had as main objective to understand the mechanism of retention of an inhibitor in a characteristic rock of the pre-salt. Therefore, fundamental studies of batch were performed employing a witness rock calcite disaggregated (IL), the main minerals that occur in the formations (calcite and quartz) and as scale inhibitor, the nitrilotrismetylenephosphonic acid (NTMP). It was raised isotherm adsorption/desorption of  $N_2$  and XRD characterization of materials used for retention of the inhibitor. The batch experiments were conducted under different operating conditions in a thermostatic bath. Evaluated the influence of temperature, the presence of a surfactant, particle size, addition of cations  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  and contact time. The inhibitor concentration was determined by analyzing of the amount of phosphorus in solution employing the technique Optical Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma (ICP-OES). The results led us to conclude that the retention of NTMP in the rock record is controlled by the precipitation of inhibitor; increasing the temperature results in a gradual increase in the amount of trapped inhibitor and the addition of the surfactant Igepal does not cause abrupt variations this retention.

**Keywords:** Calcite, Nitrilotrismetylenephosphonic Acid, Quartz, Witness Rock.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Formação de incrustação devido à precipitação inorgânica levando a uma restrição do escoamento de fluidos.....	<b>16</b>
<b>Figura 2.</b> Tipos de isothermas de adsorção.....	<b>23</b>
<b>Figura 3.</b> Classificação BDDT.....	<b>23</b>
<b>Figura 4.</b> Estrutura química e titulação potenciométrica do ATMP.....	<b>24</b>
<b>Figura 5.</b> Estrutura química do tensoativo Igepal CO-720.....	<b>25</b>
<b>Figura 6.</b> Desenho esquemático do banho termostático empregado nas análises.....	<b>27</b>
<b>Figura 7.</b> Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	<b>29</b>
<b>Figura 8.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para a calcita.....	<b>30</b>
<b>Figura 9.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para o quartzo.....	<b>31</b>
<b>Figura 10.</b> Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para a rocha testemunho IL.	<b>31</b>
<b>Figura 11.</b> Difratoograma obtido para a calcita.....	<b>33</b>
<b>Figura 12.</b> Difratoograma obtido para o quartzo.....	<b>34</b>
<b>Figura 13.</b> Difratoograma obtido para a rocha testemunho IL.....	<b>34</b>
<b>Figura 14.</b> Curva de retenção obtida por Kan <i>et al.</i> (2005) para o sistema ATMP/Calcita.....	<b>36</b>

- Figura 15.** Curvas de retenção obtidas para os diferentes materiais avaliados a 70 °C por 48 h (■ Quartzo; ● Rocha testemunho IL; ▲ Calcita; ▼ Kan et al. (2005))..... 36
- Figura 16.** Curvas de retenção obtidas para a calcita em contato com a solução de ATMP/NaCl ao ser submetida a diferentes temperaturas de processo (■ 25 °C; ● 70 °C)..... 38
- Figura 17.** Curvas de retenção obtidas para a rocha testemunho IL em contato com a solução de ATMP/NaCl ao ser submetida a diferentes temperaturas de processo (■ 25 °C; ● 70 °C)..... 39
- Figura 18.** Curvas de retenção obtidas para o quartzo em contato com a solução de ATMP/NaCl ao ser submetida a diferentes temperaturas de processo (■ 25 °C; ● 70 °C)..... 39
- Figura 19.** Curvas de retenção obtidas para a calcita (225 µm) em contato com a solução de ATMP/NaCl pH 6,0 e 70 °C (■ presença de 50 ppm de tensoativo; ● sem tensoativo)..... 41
- Figura 20.** Curvas de retenção obtidas para a rocha IL (225 µm) em contato com a solução de ATMP/NaCl pH 6,0 e 70 °C (■ presença de 50 ppm de tensoativo; ● sem tensoativo)..... 41
- Figura 21.** Curvas de retenção obtidas para o quartzo (225 µm) em contato com a solução de ATMP/NaCl pH 6,0 e 70 °C (■ presença 50 ppm de tensoativo; ● sem tensoativo)..... 42
- Figura 22.** Influência da granulometria da calcita a 70 °C e pH 6,0 (■ 665 µm; ● 225 µm; ▲ 35 µm)..... 43
- Figura 23.** Adição de cátions ao processo a 70 °C e pH 6,0 (■ adição de cátions Mg<sup>2+</sup>; ● sistema sob condições normais; ▲ adição de cátions Ca<sup>2+</sup>)..... 43

**Figura 24.** Curvas de retenção obtidas para a calcita (225  $\mu\text{m}$ ) o ser submetida a diferentes tempos de contato com a solução de ATMP/NaCl a 70 °C (■ 12 h; ● 24 h; ▲ 48 h)..... **44**

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Diferentes composições das águas presentes nas formações.....	<b>15</b>
<b>Tabela 2.</b> Tipo de incrustações mais comuns encontradas em poços petrolíferos.....	<b>17</b>
<b>Tabela 3.</b> Área superficial específica dos materiais avaliados.....	<b>32</b>
<b>Tabela 4.</b> Quadro comparativo de áreas superficiais específicas obtidas para a calcita.	<b>32</b>

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>ATMP</b>	Ácido Nitrilotrimetilfosfônico
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>FDC</b>	Fosfonato Dicálcico
<b>FOC</b>	Fosfonato Octacálcico
<b>ICP-OES</b>	Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
<b>IL</b>	Rocha Testemunho Calcítica
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 Incrustações</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2. Técnicas Empregadas para o Controle de Formação de Incrustação</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3 Inibidores de Incrustações</b> .....	<b>19</b>
<b>2.4 Emulsões, Asfaltenos e Tensoativos</b> .....	<b>20</b>
<b>2.5 Fundamentos de Adsorção</b> .....	<b>21</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1 Materiais</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2 Métodos</b> .....	<b>25</b>
3.2.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> a 77K.....	25
3.2.2 Difração de Raios-X.....	27
3.2.3 Ensaio em Batelada.....	27
3.2.3.1 <i>Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i> .....	28
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1 Caracterização dos Materiais Estudados para Retenção do Inibidor</b> .....	<b>30</b>
4.1.1 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> a 77K.....	30
4.1.2 Difração de Raios-X.....	33
<b>4.2 Ensaio em Batelada</b> .....	<b>35</b>
4.2.1 Influência da Temperatura.....	38
4.2.2 Influência da Presença de um Tensoativo.....	40
4.2.3 Influência da Granulometria, Presença dos Cátions Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> e Tempo de Contato.....	42
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Visando melhorar a recuperação e atenuar as variações naturais na saturação dos fluidos petrolíferos, diversas técnicas vêm sendo utilizadas na exploração de petróleo. Entretanto, o emprego dessas frequentemente ocasiona alterações na temperatura, pressão e mesmo na composição dos fluidos nas regiões próximas à coluna do poço. Conseqüentemente, a termodinâmica e o equilíbrio químico podem variar, favorecendo a agregação de precipitados, o crescimento de cristais e finalmente, o aparecimento de incrustações inorgânicas por precipitação. Tais incrustações quando formadas podem causar danos à formação, alterando a molhabilidade e permeabilidade da rocha e levando ao entupimento dos equipamentos de produção (tubos, válvulas e conexões) (BELLARBY, 2009).

Os principais precipitados inorgânicos encontrados incluem carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), celestita ( $\text{SrSO}_4$ ) e sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ); todos originados a partir da mistura da água conata com a água do mar, bem como da interação da rocha com a água de formação em limite de saturação. A dissolução alcalina de minerais ferrosos, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), quando presentes na formação, também provocam precipitação de um gel incrustante de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (VETTER, 1972).

Nos últimos 40 anos, muitas pesquisas foram realizadas visando o desenvolvimento de produtos químicos que pudessem prevenir ou retardar a formação destas incrustações minerais, tendo como pioneiros os trabalhos de Vetter (1972). Esses estudos resultaram em uma ampla gama de produtos químicos que podem ser aplicados no poço para gerenciar e controlar a incrustação, dependendo dos tipos de sais incrustantes e das suas condições de formação.

A aplicação dos inibidores de incrustação nos poços produtores se dá frequentemente a partir do método *squeeze*. Durante essa operação, a produção é paralisada e o agente químico responsável pela inibição é injetado no reservatório, tipicamente até 3 m de raio do furo do poço. Esta camada de inibidor é deslocada para distâncias maiores numa segunda etapa de tratamento. Durante a injeção e deslocamento, o inibidor é adsorvido e

também precipita sobre a matriz da formação. Em seguida, ele será lentamente lançado ao meio à medida que o poço volta a sua produção normal (BELLARBY, 2009).

Além da formação de incrustações inorgânicas, desequilíbrios relacionados à depressurização do poço durante a produção podem levar a formação de emulsão. Para contornar essa adversidade, há a possibilidade de se injetar tensoativos químicos apropriados. Acredita-se que estes tensoativos possam interferir na retenção de inibidores de incrustação, o que inviabilizaria tratamentos multifuncionais.

Frequentemente os estudos sobre sistemas rocha/inibidor encontrados na literatura trazem uma caracterização incompleta tanto da rocha quanto do inibidor, o que dificulta a comparação entre trabalhos de diferentes autores e a reprodução de tais resultados. Diante desses empecilhos, o presente trabalho se voltou para estudos fundamentais, em tanque agitado, de forma a avaliar a influência de parâmetros de operação, como temperatura, tempo de contato e concentração de inibidor, no processo de retenção do anti-incrustante (ATMP) sobre a rocha testemunho calcítica (IL) e os minerais característicos das formações (calcita e quartzo).

Para desenvolvimento dessa pesquisa os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Definição e padronização do tamanho de partícula dos materiais empregados nos ensaios em batelada.
- Obtenção de curvas de retenção para os materiais avaliados quando expostos ao ATMP em um banho termostático com controle de agitação a 25 e 70 °C durante 48 horas.
- Obtenção de curvas de retenção para os sistemas avaliados a 70 °C (temperatura padrão no poço) com adição de um tensoativo.
- Obtenção de curvas de retenção para o conjunto calcita/ATMP a 70 °C variando o tempo de contato.
- Obtenção de curvas de retenção para o mesmo sistema com adição dos sais  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  ao processo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Incrustações

As incrustações tratam-se de sólidos inorgânicos que precipitam a partir da água e sucessivamente podem se depositar nas linhas do poço e próximo à formação. Esse depósito de sal leva a uma perda de produtividade nos reservatórios, 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).

Em reservatórios petrolíferos, além do óleo e do gás, também se registra a presença de uma água denominada conata ou de formação, e aquíferos, situados nas proximidades do poço (SORBIE e MACKAY, 2000; ATKINSON e MECIK, 1997).

A predição do potencial de incrustação da água presente nesses reservatórios é feita a partir da análise de uma amostra da mesma, cuja química é altamente variável, podendo apresentar uma intensidade muito baixa de íons ou uma alta salinidade (BELLARDY, 2009). Alguns exemplos de composição da água conata são apresentados abaixo na Tabela 1.

Tabela 1. Diferentes composições das águas presentes nas formações.

<b>Ion (ppm)</b>	<b>Wylder <i>et al.</i> (2006)</b>	<b>Jordan <i>et al.</i> (2000)</b>	<b>Dyer <i>et al.</i> (2006)</b>	<b>Jasinski <i>et al.</i> (1997)</b>
<b>Sódio (Na)</b>	26.765	41.590	86.750	113.023
<b>Cálcio (Ca)</b>	676	11.790	17.600	40.509
<b>Magnésio (Mg)</b>	65	955	3.000	1.710
<b>Bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	2.200	625	160	4
<b>Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	10	16	-	-
<b>Cloreto (Cl)</b>	41.500	91.200	176.500	261.370

FONTE: Adaptado de Bellardy (2009).

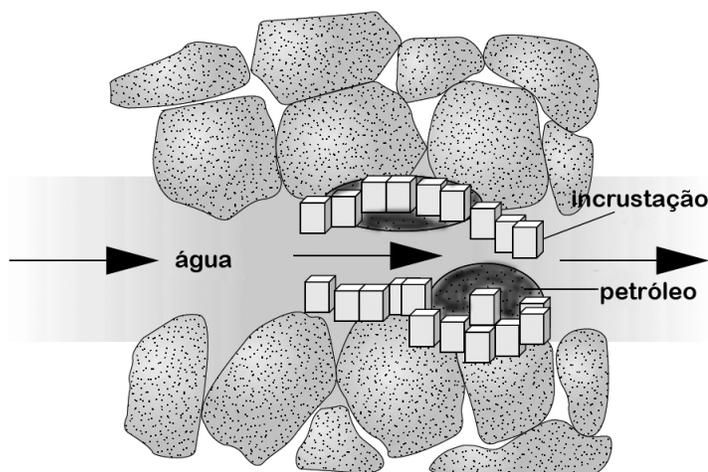
Todos esses fluídos presentes no reservatório estão inicialmente no estado de equilíbrio. Entretanto, durante a produção, o poço apresenta uma queda de pressão e

temperatura, desestabilizando o equilíbrio do sistema. Contudo, muitos reservatórios não possuem pressão suficiente para promover o deslocamento dos fluidos até a superfície, fazendo-se necessário o uso de tecnologias que promovem esse deslocamento, como, por exemplo, o bombeio mecânico e a injeção de água (BELLARDY, 2009; ALEMI *et al.*, 2011).

Atualmente, a técnica de injeção de água no poço é uma das mais empregadas. Muitas vezes, a própria água do mar é aproveitada nesse processo, como ocorre em poços *offshore*. (BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010; BADER, 2007; BADER, 2006; BOIM, 2003; SORBIE e MACKAY, 2000).

Quando ocorre a injeção da água do mar no reservatório, o contato entre essa água injetada e a água de formação é inevitável (BOIM, 2003). Ao se misturarem, dar-se-á a formação de sais insolúveis. A Figura 1 expõe a mistura entre as águas de injeção e formação e a zona na qual uma incrustação é precipitada (SENTHILMURUGAN *et al.*, 2010; BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2009b; YUAN, TODD e SORBIE, 1994).

Figura 1 – Formação de incrustação devido à precipitação inorgânica levando a uma restrição do escoamento de fluidos.



FONTE: O próprio autor.

Os principais tipos de incrustações encontradas são: cloretos e sulfatos de bário, estrôncio e cálcio (BELLARDY, 2009). Assim como os sais de cloreto e sulfato, o carbonato de cálcio (ZHANG *et al.*, 2001) é comumente encontrado nos poços de petróleo. Entretanto, esse último tem sua formação relacionada ao decaimento da pressão no reservatório durante a produção (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002). Outros tipos de

incrustações podem ser encontrados em reservatórios, como sulfeto ferroso (FeS) e hidróxido ferroso (Fe(OH)<sub>2</sub>) (MOGHADASI *et al.*, 2004). A Tabela 2 apresenta algumas dessas incrustações e os principais fatores que influenciam na sua formação.

Tabela 2. Tipos de incrustações mais comuns encontradas em poço petrolíferos.

Incrustação	Variáveis Primárias		
	Pressão	Temperatura	Total de Sais Dissolvidos
Carbonato de Cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	x	x	x
Sulfato de Cálcio (CaSO <sub>4</sub> )		x	x
Sulfato de Bário (BaSO <sub>4</sub> )	x	x	
Sulfato de Estrôncio (SrSO <sub>4</sub> )			x

FONTE: Adaptado de Moghadasi *et al.* (2004).

## 2.2 Técnicas Empregadas para o Controle de Formação de Incrustação

A prevenção e/ou remoção das incrustações presentes no poço pode ser realizada a partir de um tratamento químico. Tal tratamento tem sua ação baseada na adição de ácidos que atuarão principalmente sobre os depósitos de carbonato, uma vez que os mesmos reagem facilmente com essas espécies químicas por serem incrustações mais suaves quando comparadas aos sulfatos (BELLARDY, 2009; KETRANE *et al.*, 2009).

O ácido clorídrico é frequentemente utilizado devido ao seu baixo custo e excelente potencial de reação. Entretanto, tem-se que examinar a possibilidade de utilização de demais ácidos de forma a evitar problemas tais como corrosão, emulsões, precipitação de ferro, dentre outros (BELLARDY, 2009).

Visando reduzir a tendência à formação de incrustações de sulfato, plantas de dessulfatação são empregadas. Nesse processo, a água do mar é tratada, de forma a remover os íons sulfatos, antes de ser injetada no poço (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002).

A técnica de dessulfatação está baseada na nanofiltração por membranas. Os íons sulfato são excluídos pelo tamanho e por repulsão eletrostática. Entretanto, em tais unidades

de remoção de sulfato, esses íons podem não ser eficientemente removidos possibilitando a formação de incrustação. (DYER e GRAHAM, 2003; DYER e GRAHAM, 2002).

Uma vez que as incrustações de carbonato não são decorrentes da mistura entre as águas de formação e injeção, o uso de unidades de dessulfatação não seria adequada. Nessa situação, indica-se o emprego da técnica de *squeeze*, tecnologia que vem sendo bastante empregada nas unidades produtoras de petróleo (DYER e GRAHAM, 2002).

O *squeeze* trata-se da injeção de um inibidor de incrustação químico dentro da formação rochosa tipicamente a um raio médio de 10 ft do furo do poço. O inibidor é então adsorvido ou precipitado sobre a matriz reservatório da rocha como um complexo e retorna a unidade de produção de petróleo juntamente com a água de formação/injeção, prevenindo a formação de incrustação (BELLARDY, 2009; ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

A injeção do inibidor no poço para realização da operação *squeeze* nas unidades produtoras de petróleo foi descrito de forma resumida por Bellardy (2009).

Essa operação pode ser precedida por uma etapa de *preflush* condicionando a matriz a melhorar o deslocamento e retenção do produto químico sobre a rocha. Em seguida, o inibidor de incrustação é totalmente deslocado para dentro do reservatório, por vezes, auxiliado pela injeção de água. O poço é então fechado para que haja interação entre a rocha e o inibidor durante 48 horas visando a otimização da retenção desse agente químico sob a formação.

Após o período de parada, a produção é retomada e o inibidor é esperado na superfície. Durante esse processo, a concentração do inibidor é monitorada de forma a verificar se o valor de tal concentração cai abaixo de um limiar pré-ajustado. Vale salientar que o tempo de vida desse método pode variar de alguns dias a mais de um ano.

Outro mecanismo de controle da deposição de incrustações de carbonato de cálcio é o gás de lift. Ao ser injetado na tubulação, o gás natural torna a coluna de líquido muito mais leve, exercendo uma menor pressão sobre o fundo do poço. Sendo a pressão exercida na parte inferior reduzida, a pressão remanescente no reservatório torna-se suficiente para empurrar seus fluídos para a superfície (DYKE, 1997).

### 2.3 Inibidores de Incrustação

Nos últimos 30 anos, muitos trabalhos foram realizados com o intuito de desenvolver produtos químicos que pudessem prevenir ou retardar a formação de incrustações minerais em reservatórios, os inibidores de incrustações. Tais pesquisas resultaram em uma gama de produtos que podem ser implantados para gerenciar e controlar incrustações de fundo de poço, de acordo com o tipo de incrustação e condições em que se formam (BELLARDY, 2009).

A eficácia de um inibidor depende da pressão, temperatura e composição da salmoura característica do reservatório (TOMSON *et al.*, 2003). De acordo com Pritchard *et al.* (1990), essa eficiência também está relacionada a natureza da formação rochosa .

O mecanismo responsável pela inibição de incrustação é, geralmente, a adsorção do inibidor na superfície do sal. Tal processo leva a um bloqueio dos sítios ativos de crescimento do cristal. Em seguida, os inibidores podem retardar a germinação do mesmo ou sua taxa de crescimento, uma vez que a deformação dos cristais resulta em uma estrutura frágil que não se adere bem à superfície (SHEN *et al.*, 2012; KETRANE *et al.*, 2009). A partir de um estudo desenvolvido por Lin e Singer (2005), os quais analisaram a ação de inibidores no intuito de prevenir a formação de incrustação, concluiu-se que os à base de fosfato são adsorvidos na superfície do cristal do sal analisado impedindo o seu crescimento.

Industrialmente, os inibidores mais empregados são, geralmente, compostos derivados de três grupos químicos: polifosfatos, ácidos policarboxílicos e polifosfonatos (KETRANE *et al.*, 2009).

Os fosfatos foram os precursores dos inibidores de incrustação mais recentes e apresentavam eficácia em baixas concentrações (menos de 20 ppm). Atualmente, foram substituídos por produtos químicos mais eficazes que são largamente utilizados em tratamentos para inibir depósitos de bário, estrôncio e cálcio. Os ácidos policarboxílicos podem ser eficazes contra as incrustações de sulfato de bário e, em alguns casos, de carbonato de cálcio. Seu desempenho contra a deposição de calcita precisa ser verificado previamente (BELLARDY, 2009).

Os inibidores de incrustação que pertencem à classe dos fosfonatos, a exemplo o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP), são eficientemente mesmo em baixas concentrações,

inferiores a alguns ppm, em poços de petróleo e gás, prevenindo a formação de incrustações durante a produção nos mesmos (TOMSON *et al.*, 1995).

Ao ser injetado no reservatório, o fosfonato reage com a superfície do mineral calcita resultando na adsorção de pequenas quantidades desse inibidor seguido da precipitação do fosfanato de cálcio em níveis mais elevados (COLE, OLSEN e SCOTT, 1953). Esse inibidor forma um precipitado inicial amorfo que é lentamente transformado em uma estrutura cristalina (STUMM e LECKIE, 1970).

O acúmulo do fosfanato sobre a superfície da calcita pode ser confirmado a partir de uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) desse mineral. Assim, pode-se verificar o crescimento de um produto semi-ésférico sobre o material após a reação entre o mesmo e o inibidor de incrustação (FREEMAN e ROWELL, 1981). Os resultados apresentados por esses autores levaram a constatação de que esse produto trata-se do fosfanato dicálcico (FDC). Cole, Olsen e Scott (1953) também encontraram evidências de formação do FDC, enquanto Clark e Peech (1955) concluíram formação de um fosfanato octacálcico (FOC) a partir de um ortofosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

## **2.4 Emulsões, Asfaltenos e Tensoativos**

Durante a produção de petróleo, o reservatório sofrerá uma perda de pressão e a movimentação turbulenta dos fluidos no meio poderá levar a formação de emulsões desde que a mistura das fases imiscíveis água e óleo seja estabilizada pela presença de um agente emulsificante. Tais agentes podem estar presentes em ambas as fases. Na água, podem ser destacados como emulsificantes sólidos suspensos finamente divididos e particulados, como argilas, enquanto no petróleo, têm-se os asfaltenos (LEE, 1999).

Os asfaltenos são moléculas poliaromáticas de alto peso molecular. Andrade (2009) afirma que a estrutura dessas moléculas é composta por hidrocarbonetos com partes relativamente polares, dadas por anéis aromáticos, e apolares, constituídas por cadeias alifáticas.

Os agentes emulsificantes migram para a superfície das gotas de água, formando um filme resistente que recobre essas gotas dispersas. Segundo Schramm (1992), o asfaleno facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a coalescência da gota.

A presença de emulsões pode resultar em diversos impactos negativos, entretanto existe a possibilidade de injeção de um agente desemulsificante, como um tensoativo, que seja capaz de desestabilizar a molécula de asfalto e assim, facilitar a obtenção do produto final desejado sem a presença de água.

## 2.5 Fundamentos de Adsorção

A adsorção caracteriza-se pela concentração espontânea de moléculas (adsorbato) a partir de uma fase fluída na superfície de um sólido (adsorvente), sem que necessariamente haja uma reação química. Este fenômeno é consequência de uma força resultante não balanceada na superfície do adsorvente, o que atrai as moléculas de um fluído e as mantém em contato por um determinado tempo com o sólido. Esse tempo é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras (RUTHVEN, 1984).

Por ser um processo espontâneo, esse fenômeno leva a uma diminuição da energia livre superficial ( $\Delta G$ ). Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula presente na fase fluída, a variação na entropia de adsorção ( $\Delta S$ ) é negativa. Dessa maneira, a partir da Equação 1, tem-se que a variação na entalpia molar ( $\Delta H$ ) é negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Vários são os fatores que afetam a adsorção. Dentre esses, destacam-se a solubilidade do soluto, a temperatura, o pH do meio e a estrutura molecular ou natureza do adsorvente. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também pode afetar a adsorção, uma vez que alguns compostos com diâmetros moleculares menores são adsorvidos com uma maior facilidade por sua rápida difusão para o interior do sólido (RUTHVEN, 1984).

A solubilidade do soluto interfere na interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água, geralmente diminuindo a adsorção a partir de soluções aquosas.

Quanto à natureza da interação adsorvente-adsorbato, os fenômenos adsorptivos podem ser classificados em físicos (fisissorção) e químicos (quimissorção).

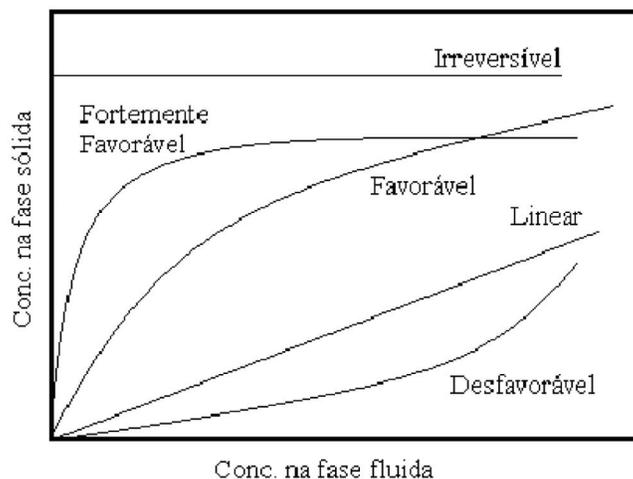
A fisissorção ocorre quando a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato é intermediada por forças fracas (por exemplo, forças de van der Waals), não havendo alteração química nas moléculas adsorvidas. Neste tipo de adsorção, o calor de adsorção é da ordem de grandeza da entalpia de mudança de fase (calor latente) do composto e podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (multicamadas). Uma vez que tal processo é reversível e, portanto, os componentes adsorvidos podem ser recuperados por dessorção, procedimentos como separação e/ou purificação por adsorção se enquadram nessa classificação (RUTHVEN, 1984).

A quimissorção, por sua vez, ocorre quando se estabelecem ligações químicas entre a molécula do adsorbato e os centros ativos da superfície do adsorvente, levando à formação de um composto químico de superfície. A força das ligações químicas em questão é muito maior que a encontrada na adsorção física, e é acompanhada de um alto calor de adsorção. Neste tipo de adsorção, forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente. Para que este ocorra, é preciso uma energia de ativação e tal processo é irreversível (RUTHVEN, 1984).

Os dados de equilíbrio de adsorção são representados a partir de isotermas, as quais relacionam a quantidade de adsorbato retida no sólido com sua concentração na fase fluída do sistema (DO, 1998), de forma que o perfil dessas caracteriza o processo de adsorção.

A Figura 2 ilustra diferentes tipos de isotermas. Tem-se a convexa ou favorável, na qual para baixas concentrações de soluto na fase fluída é possível obter elevadas quantidades adsorvidas no sólido; a côncava ou desfavorável é resultado de baixas quantidades de adsorbato retida na fase sólida mesmo operando com elevadas concentrações na fase fluída. Há processos em que se consegue obter elevadas quantidades adsorvidas, independente da concentração do soluto na fase fluída (LUNA, 2007; KNAEBEL, 1999).

Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.

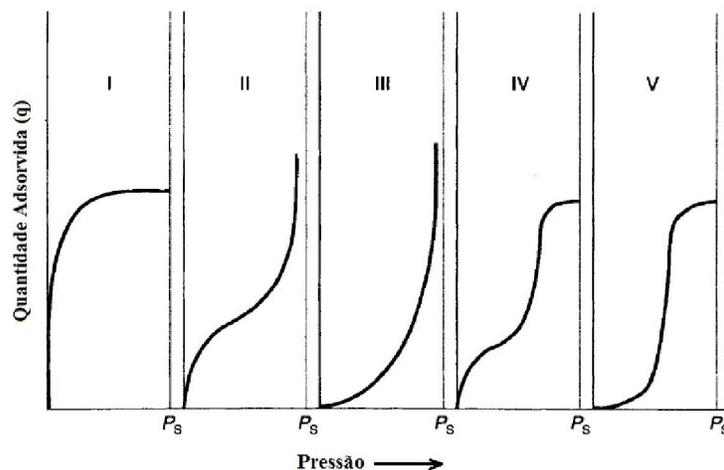


FONTE: Luna (2007).

A partir do perfil de uma isoterma também se pode caracterizar o tipo de material adsorvente do processo. Para tal, realiza-se um ensaio em que um gás, com propriedades conhecidas, geralmente nitrogênio, fique em contato com o material adsorvente obtendo-se, então, uma isoterma de adsorção específica para o sólido.

De acordo com Braunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), a partir da classificação proposta na Figura 3, pode-se relacionar o perfil da isoterma com o tamanho dos poros existentes no material (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Figura 3 – Classificação BDDT.



FONTE: Rouquerol *et al.* (2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

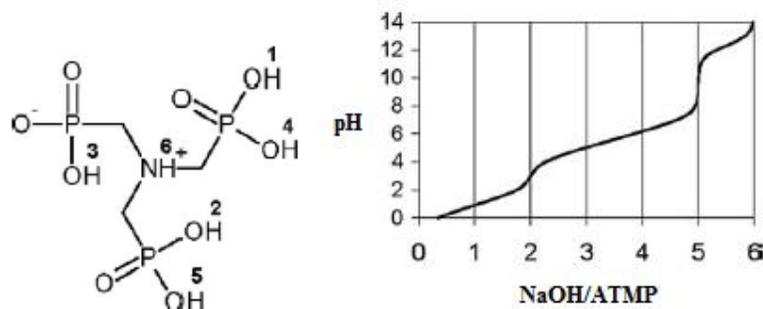
#### 3.1 Materiais

A rocha testemunho calcítica (Indiana Limestone) empregada nos ensaios é originária da formação Bedford-Bloomington no estado de Indiana EUA e foi fornecida pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras). A calcita e o quartzo foram obtidos da coleção didática da Washington School Collection - EUA.

Inicialmente, esses materiais foram cuidadosamente macerados e em seguida foi realizada uma distribuição do tamanho das suas partículas por meio de um sistema de peneiras. A amostra selecionada para realização dos experimentos em batelada foi submetida a um novo ensaio para que se pudesse confirmar a granulometria dos materiais empregados nas análises.

O inibidor de incrustação avaliado nesse estudo, o ácido nitrilotrismetilfosfônico (Figura 4), o NaCl empregado para simular a solução salina, o tensoativo Igal CO-720 (Figura 5) e a calcita grau reagente (35  $\mu\text{m}$ ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Para o preparo de todas as soluções utilizou-se a água ultrapura Mili-Q (Millipore, EUA).

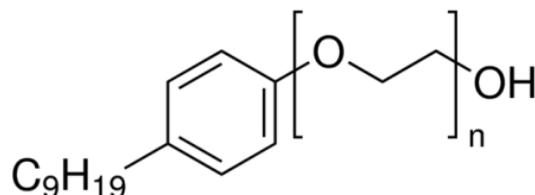
Figura 4 – Estrutura química e titulação potenciométrica do ATMP.



FONTE: Kan *et al.* (2005)

A partir do estudo realizado por Kan *et al.* (2005) para determinação do ponto de carga zero do ATMP pode-se verificar que no pH avaliado nesse estudo (pH 6,0), o anti-incrustante empregado apresentava 4 regiões propícias à desprotonação, favorecendo o processo de retenção.

Figura 5 – Estrutura química do tensoativo Igpal CO-720.



FONTE: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Para análise das amostras no ICP-OES, empregou-se o gás Argônio, adquirido da White Martins Praxair Inc. (Brasil) e uma solução padrão de fósforo em meio aquoso de 1000 mg/L da SpecSol (Brasil).

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> a 77K

A determinação das propriedades texturais dos materiais avaliados nesse estudo foi possível a partir da obtenção de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K.

Essa técnica parte do princípio de que o material avaliado ao ser exposto ao nitrogênio, em condições próximas à saturação e em um sistema hermeticamente fechado, passe a adsorver as moléculas desse gás. Tal processo de adsorção é confirmado a partir de uma queda na pressão do sistema paralela a um aumento na massa do sólido.

Uma vez que as propriedades do N<sub>2</sub> são conhecidas e a presença desse gás no sólido adsorvente pode ser quantificada, com a ajuda de um *software* presente no Autosorb (Quantachrome, EUA), equipamento empregado para análise, pode-se determinar a área superficial dos materiais a partir do método BET.

O método BET é uma teoria matemática que objetiva descrever a adsorção física de moléculas de um gás sobre uma superfície sólida e é considerado um aperfeiçoamento da teoria de Langmuir.

Essa teoria matemática assume três importantes premissas:

- 1) A adsorção de cada molécula de gás na superfície do sólido está relacionada a uma única e bem definida energia de adsorção;
- 2) Poderá haver a formação de multicamadas desde que uma molécula possa agir como sítio de adsorção para outra molécula da nova camada;
- 3) O processo de dessorção é limitado cineticamente, ou seja, o processo necessita receber calor de adsorção.

Baseado nessas premissas foi desenvolvida a equação desse método. De forma a facilitar a resolução de tal equação foi realizada uma simplificação na mesma de forma que ela possa ser aplicada para regiões de baixas pressões e, portanto a equação resultante do método BET (na forma linear) pode ser expressa por:

$$\frac{(P/P_0)}{v(1 - P/P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)}{v_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2)$$

Sendo  $P/P_0$  a pressão relativa;  $v$  o volume de gás adsorvido;  $v_m$  volume de gás adsorvido na monocamada e  $C$  uma constante de BET.

A partir dessa equação, torna-se possível a obtenção dos valores das constantes  $v_m$  e  $C$  que são de suma importância para a determinação da área superficial específica do material, a qual pode ser obtida a partir da seguinte fórmula:

$$A = \frac{v_m L A_{ad}}{V_m} \quad (3)$$

Onde  $A$  representa a área superficial a ser obtida;  $L$  o número de Avogadro;  $A_{ad}$  área da seção transversal de uma molécula do gás e  $V_m$  volume ocupado por 1 mol de molécula do adsorbato.

### 3.2.2 Difração de Raios-X

Os materiais empregados para retenção do ATMP foram também caracterizados a partir da difração de raios-X. Essa técnica permite identificar as fases cristalinas existentes em um dado sólido.

O ensaio requerido foi realizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará em um difratômetro Philips X'Pert X-ray Diffraction System operando a 40 kV e 40 mA, utilizando tubo de cobre.

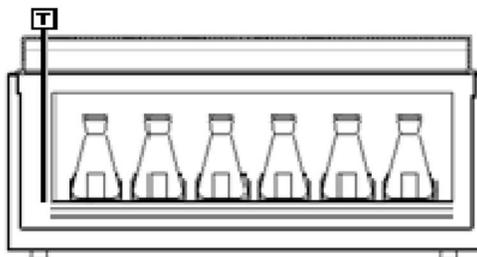
Inicialmente, o tubo de cobre é energizado, levando seus elétrons a passar do estado fundamental ao excitado, e em seguida emite um feixe de raios-X sobre a amostra. O feixe de raios-X difrata por conjuntos de planos da amostra cristalina, o conjunto de difrações construtivas é captada em um detector e registrada na forma de um difratograma.

A identificação das fases presentes foi realizada por meio do programa X'Pert Highscore Plus versão 2.0a e do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e as análises quantitativas de fases foram executadas pelo método de refinamento Rietveld (Program DBWS Tools 2.3 Beta).

### 3.2.3 Ensaios em Batelada

Os ensaios de adsorção/precipitação foram realizados em um banho termostático com controle de agitação (QUIMIS, modelo Q226M2), conforme expresso na Figura 6, empregando 12 mL da solução de inibidor em NaCl 1 M e 0,24 g dos materiais avaliados

Figura 6 – Desenho esquemático do banho termostático empregado nas análises.



FONTE: O próprio autor.

A obtenção das curvas de retenção ( $C_{eq}$  - quantidade de soluto presente na fase fluída (mmol/L) em equilíbrio com  $q$  - quantidade de soluto retido na fase sólida (mg/g)) foi realizada para diferentes condições de operação; cada erlenmeyer contendo uma solução de diferente concentração de ATMP (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol/L).

Ao fim do processo, alíquotas do sobrenadante foram retiradas, centrifugadas em uma microcentrífuga refrigerada (CIENTEC, modelo CT-15000R) por 10 min a 15000 rpm e armazenadas para posterior análise no ICP-OES, de forma a determinar a concentração de fósforo após o equilíbrio.

A quantidade de inibidor retido foi calculada por meio de um balanço de massa, sendo a equação descrita a seguir:

$$q = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (4)$$

em que  $q$  representa a quantidade de inibidor retido por grama de material (mg/g);  $C_{eq}$  a concentração de inibidor na fase líquida (mmol/L) em equilíbrio;  $C_0$  a concentração inicial de inibidor na fase líquida (mmol/L);  $m_{ads}$  a massa de adsorvente (g) e  $V_{sol}$  o volume de solução (L) disponível para o contato com o adsorvente.

### 3.2.3.1 Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

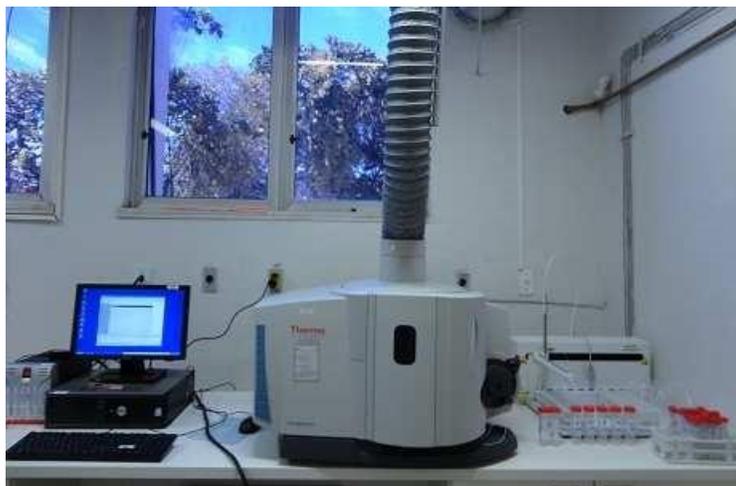
A espectrometria de emissão em plasma indutivamente acoplado apresenta uma elevada eficiência analítica para determinação de fósforo (ROCHA *et al.*, 1998), elemento presente na fase ativa do inibidor empregado.

Essa técnica está fundamentada na ionização dos átomos utilizando uma fonte de plasma, um fluxo gasoso energizado constituído de vapores do gás argônio. Vinadé e Vinadé (2005) afirmaram que o plasma é capaz de excitar os átomos, fazendo-os emitir uma radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico para sua detecção pelo equipamento.

Portanto, a concentração inicial e final de fósforo presente em uma dada solução de ATMP foi determinada a partir de análises em um espectrômetro de emissão ótica com

plasma indutivamente acoplado da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES, ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).



FONTE: O próprio autor.

Harris (2008) assegura que o conjunto elevada temperatura, ambiente quimicamente inerte e estabilidade consolidada o ICP-OES como um equipamento preciso para a quantificação de metais.

Para uma precisa quantificação do fósforo presente nas amostras, inicialmente foi obtida uma curva de calibração no equipamento empregando soluções padrões desse elemento, em meio aquoso, nas concentrações de 0 a 50 mg/L.

Vale salientar que antes de serem analisadas, todas as amostras foram diluídas para que não fosse excedido o valor máximo da curva de calibração.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos Materiais Estudados para Retenção do Inibidor

#### 4.1.1 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> a 77K

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K foi possível determinar a área superficial dos materiais avaliados com base no método BET. Os perfis obtidos para tais isotermas para a calcita, o quartzo e a rocha testemunho IL são apresentados a seguir nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.

Figura 8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K para a calcita.

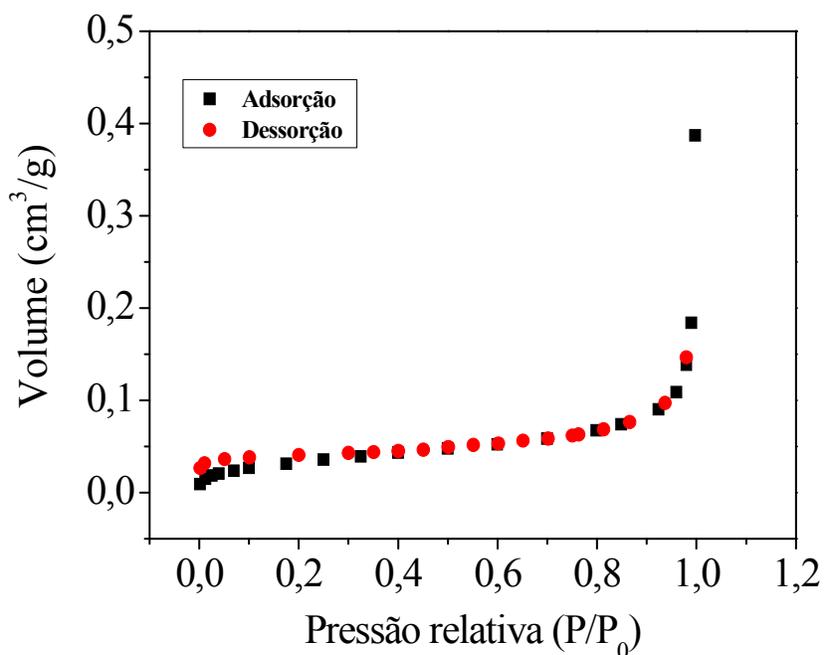
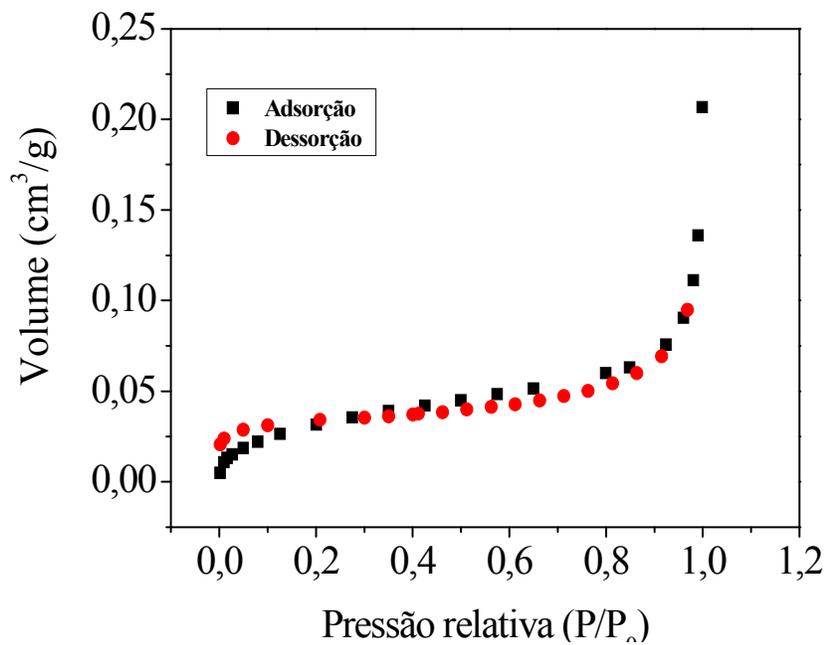
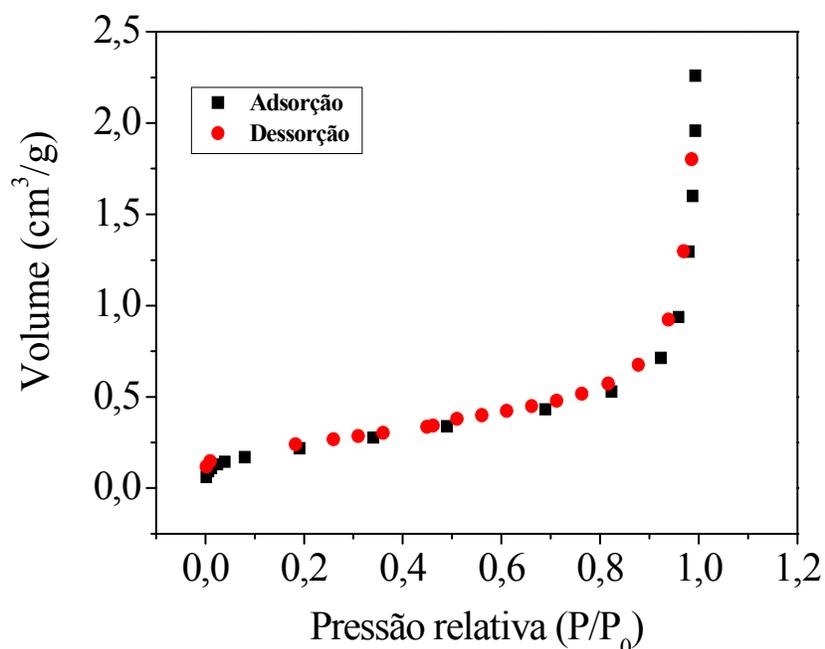


Figura 9 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K para o quartzo.Figura 10 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K para a rocha testemunho IL.

Segundo Braunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), o perfil das isotermas de N<sub>2</sub> está relacionado ao tamanho dos poros existentes no material (THOMAS e CRITTENDEN, 1998); as isotermas obtidas nesse trabalho podem ser classificadas como do tipo II, a qual caracteriza sistemas não porosos. Sabendo que a estrutura cristalina dos sólidos estudados não comporta poros, pode-se afirmar que a adsorção ocorrerá na superfície dessas partículas.

A partir das isotermas obtidas e do método BET foi possível determinar a área superficial equivalente a cada material, as quais são expressas na Tabela 3.

Tabela 3. Área superficial específica dos materiais avaliados.

	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>Calcita</b>	0,12
<b>Quartzo</b>	0,12
<b>Rocha Testemunho IL</b>	0,82

Com base em uma análise dos dados contidos na Tabela 3, pode-se confirmar que os materiais avaliados nesse estudo não apresentam porosidade, uma vez que os valores determinados para a área superficial são muito baixos.

Vale ressaltar que os valores encontrados coincidem com os apresentados na literatura, conforme pode ser verificado na Tabela 4, validando os resultados obtidos.

Tabela 4. Quadro comparativo de áreas superficiais específicas obtidas para a calcita.

	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>Freeman e Rowell (1981)</b>	0,50
<b>Griffin e Jurinak (1973)</b>	0,37
<b>Nowack (2003)</b>	0,14
<b>Kan <i>et al.</i> (2005)</b>	0,45

#### 4.1.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos a partir da análise de DRX da calcita, do quartzo e da rocha testemunho IL são expostos na Figuras 11, 12 e 13. A identificação das fases de cada amostra foi realizada por meio do programa X'Pert Highscore Plus versão 2.0a e do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

A partir dos difratogramas da calcita e do quartzo foi possível constatar que os minerais empregados em nossas análises correspondiam aos esperados, uma vez que para a calcita foram detectados apenas picos relativos ao carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e para o quartzo, ao dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ).

Ao difratograma representativo da rocha testemunho IL foi aplicado o refinamento Rietveld e obteve-se que 96% dos picos característicos correspondiam ao mineral calcita. Portanto, a rocha empregada nesse estudo é realmente calcítica.

Figura 11 – Difratograma obtido para a calcita.

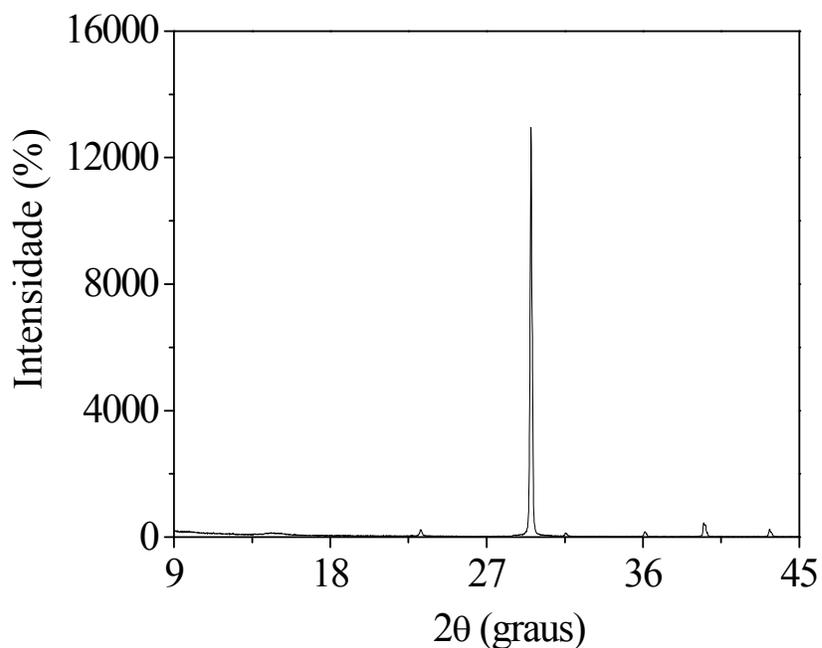


Figura 12 – Difratoograma obtido para o quartzo.

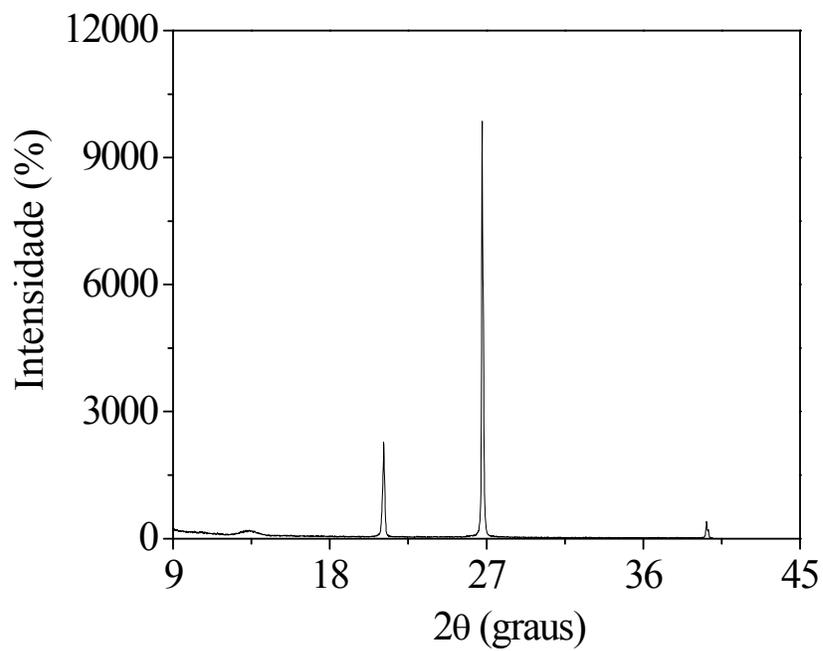
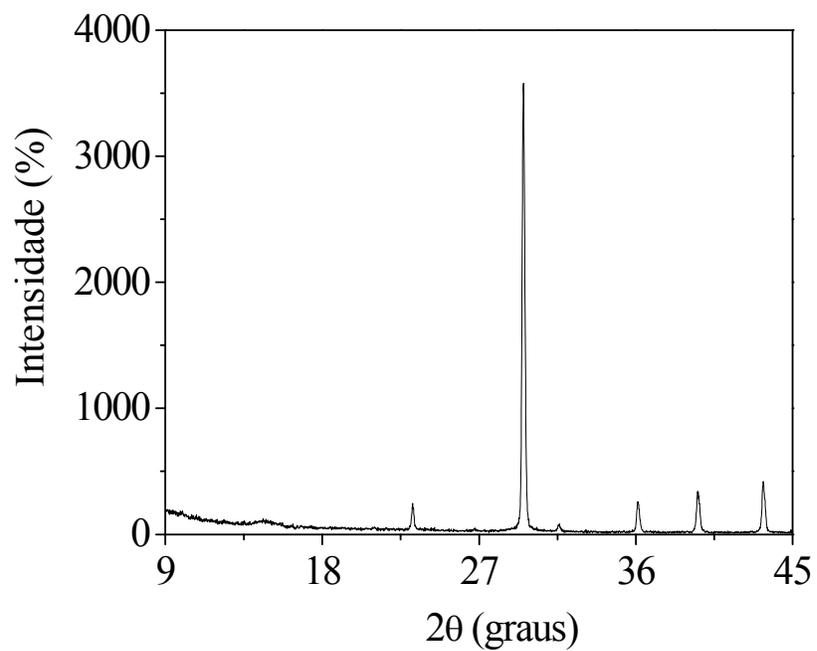


Figura 13 – Difratoograma obtido para a rocha testemunho IL.



Pode-se notar uma compatibilidade dos picos encontrados nos difratogramas para a calcita e para a rocha testemunho IL. Tais resultados são semelhantes aos apresentados por Kan *et al.* (2005) ao realizar um estudo da cristalografia da calcita, no qual detectou por meio de uma difração de raios-X a presença de picos em  $2\theta$  23,28; 29,58; 36,02 e 39,28.

#### 4.2 Ensaios em Batelada

Os experimentos em batelada foram baseados em Kan *et al.* (2005). Em seu estudo, esses autores buscaram explicar a ação da força iônica sob o processo de retenção do ácido metilfônico sobre a superfície de uma calcita sintetizada em laboratório e outra grau reagente a partir de inúmeros ensaios em batelada, varrendo uma ampla faixa de concentrações de ATMP.

A curva de retenção obtida por esses autores que foi usada para comparação com alguns dos resultados obtidos no presente estudo está apresentada na Figura 14. Tal curva foi selecionada uma vez que apresentava resultados obtidos para o sistema a 70 °C e pH 6,0 durante 48 h, simulando condições próximas a do método *squeeze*.

A Figura 14 expõe uma curva marcada por duas regiões bem definidas, caracterizando a existência de dois processos de retenção. Na região 1 ( $C_{eq} < 0,06$  mmol/L), a quantidade de ATMP retida na fase sólida aumentou de forma bastante sutil quando submetida a grandes acréscimos na concentração inicial de inibidor em solução. Propõe-se que ocorreu uma forte adsorção do fosfonato nessa faixa. Na região 2, a quantidade retida variou de 0,6 e 26 mmol/L enquanto a concentração de ácido metilfosfônico manteve-se relativamente constante (0,1 - 0,2 mmol/L). Nesta região, a precipitação governou o processo de retenção no sólido (FREEMAN e ROWELL, 1981). A Figura 15 apresenta as curvas de retenção obtidas para o ATMP quando exposto aos diferentes materiais que nos propusemos a trabalhar.

Figura 14 – Curva de retenção obtida por Kan *et al.* (2005) para o sistema ATMP/Calcita.

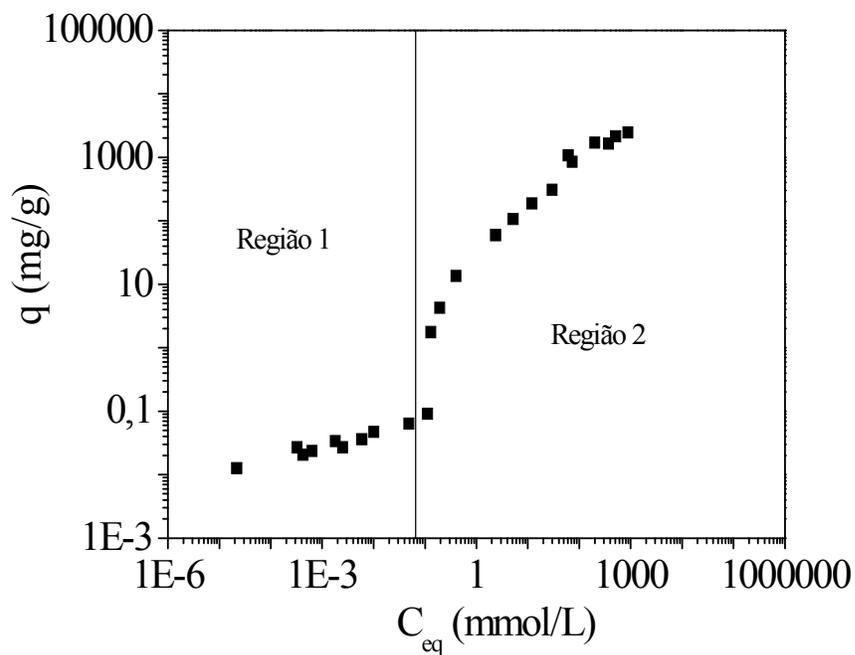
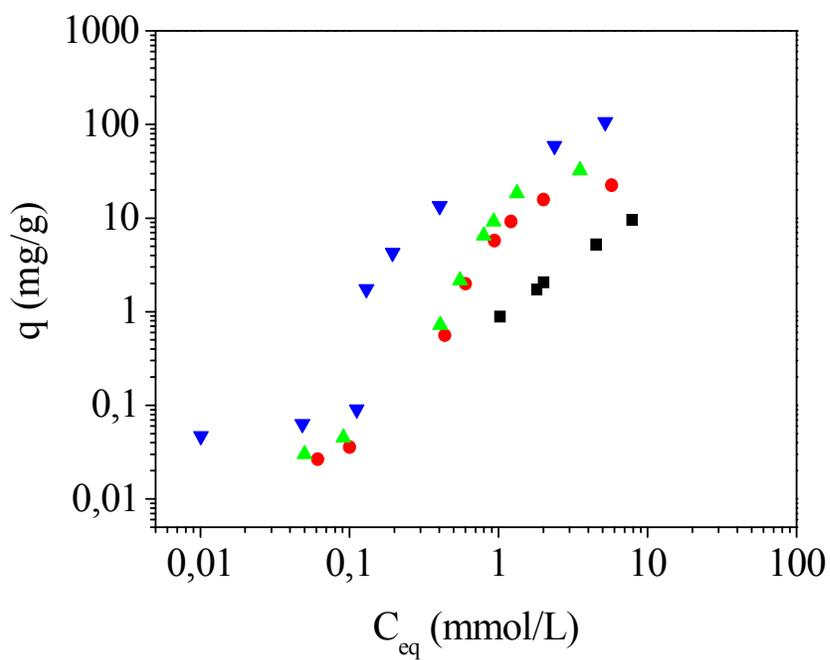


Figura 15 – Curvas de retenção obtidas para os diferentes materiais avaliados a 70 °C por 48 h (■ Quartzo; ● Rocha Testemunho IL; ▲ Calcita; ▼ Kan *et al.* 2005).



A partir de uma análise das curvas presentes na Figura 15, iremos observar que as curvas obtidas para a calcita e a IL apresentam um comportamento similar ao reportado por Kan *et al.* (2005).

Pode-se sugerir que quando a superfície da calcita e da IL são expostas a baixas concentrações do ácido nitrilotrimetilfosfônico (inferiores a 0,1 mmol/L) ocorra apenas uma adsorção superficial desse inibidor. À medida que a concentração de ATMP em solução vai sendo elevada dá-se concomitantemente um processo de lixiviação e precipitação. A lixiviação da superfície desses materiais ocasiona a passagem de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  para a solução. Quando esses cátions se ligam ao ATMP ocorrerá a precipitação desse inibidor.

Entretanto, a curva de retenção obtida para o quartzo, mineral constituído apenas por  $\text{SiO}_2$  de acordo com seu DRX, possuem um comportamento ímpar. Uma vez que esse material não apresenta cálcio em sua composição, seu gráfico foi caracterizado pela presença de uma única zona, a de adsorção.

Fazendo-se uma comparação entre as quantidades retidas nos materiais avaliados a partir da Figura 15, pode-se constatar que a calcita apresentou maiores valores de retenção de inibidor. Enquanto a calcita consegue reter até 32,5 mg/g, o quartzo retém no máximo 9,6 mg/g. Isso reforça a constatação de que a retenção de inibidor na calcita é controlada pelo processo de precipitação, uma vez que o material que apresenta a maior quantidade de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  disponíveis, obteve a maior capacidade de retenção.

Apesar de ter atingido a maior quantidade de retenção dentre os materiais estudados, observou-se que os resultados correspondentes ao mineral calcita são inferiores aos reportados na literatura. No trabalho de Kan *et al.* (2005), obteve-se uma retenção de aproximadamente 100 mg de ATMP por g de calcita. A diferença de valores possivelmente está relacionada ao fato de que os autores em questão empregaram nesse ensaio uma calcita grau analítica sintetizada a partir de um processo de precipitação, enquanto no presente estudo utilizou-se o próprio mineral.

A partir de experimentos realizados em nosso laboratório, pudemos constatar que a calcita grau reagente apresenta uma solubilidade maior que a do mineral propriamente dito. Esse fato pode ser explicado levando-se em consideração que a calcita reagente é formada por meio de reações químicas e portanto, seus cristais devem apresentar uma maior quantidade de defeitos que proporcionam o aumento da sua solubilidade.

#### 4.2.1 Influência da Temperatura

A avaliação da influência da temperatura no processo de retenção do inibidor se deu a partir de ensaios em batelada por 48 h e pH 6,0 empregando cada um dos materiais estudados (calcita, IL e quartzo) em uma granulometria padrão de 225  $\mu\text{m}$ . Foram testadas duas temperaturas: 25 e 70  $^{\circ}\text{C}$ . Como já é sabido, a temperatura no poço está em torno de 70  $^{\circ}\text{C}$ , portanto nessa temperatura estaremos simulando as condições reais de processo. A segunda temperatura avaliada, 25  $^{\circ}\text{C}$ , foi selecionada de modo que se pudesse avaliar a influência desse parâmetro. Não se trabalhou com uma temperatura acima de 70  $^{\circ}\text{C}$ , pois possivelmente teríamos perdas devido à evaporação. As curvas obtidas para cada material são expressas nas Figuras 16, 17 e 18.

Figura 16 – Curvas de retenção obtidas para a calcita em contato com a solução de ATMP/NaCl ao ser submetida a diferentes temperaturas de processo (■ 25  $^{\circ}\text{C}$ ; ● 70  $^{\circ}\text{C}$ ).

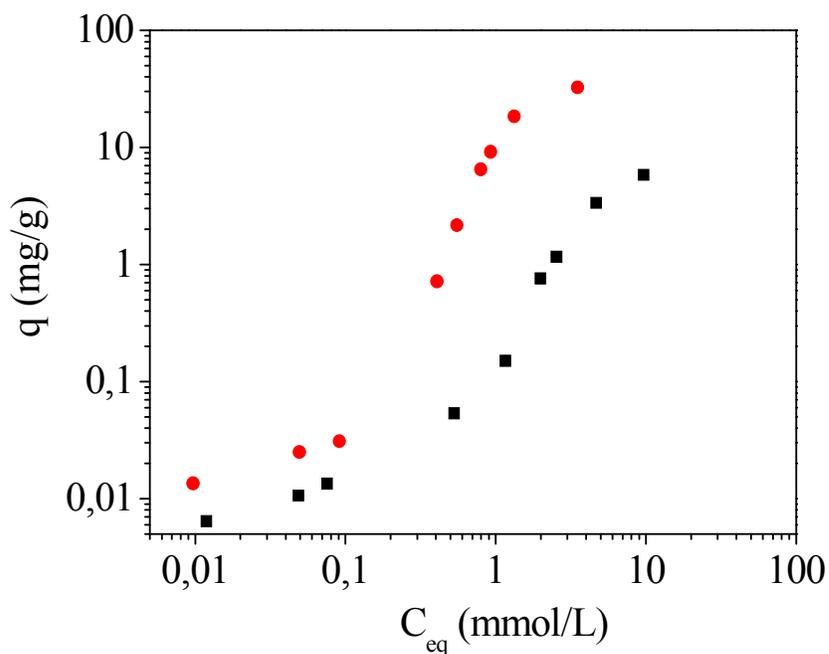


Figura 17 – Curvas de retenção obtidas para a rocha testemunho IL em contato com a solução de ATMP/NaCl ao ser submetida a diferentes temperaturas de processo (■ 25 °C; ● 70 °C).

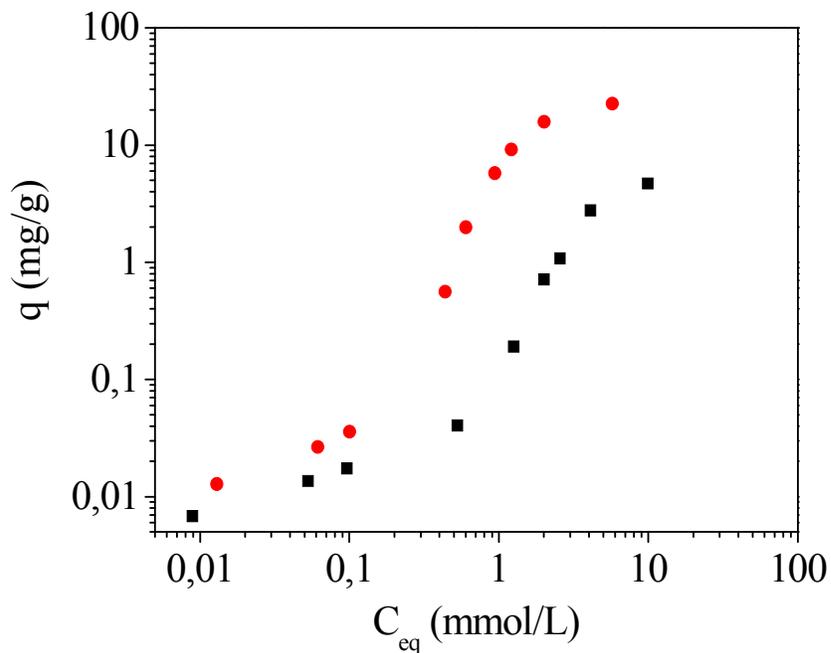
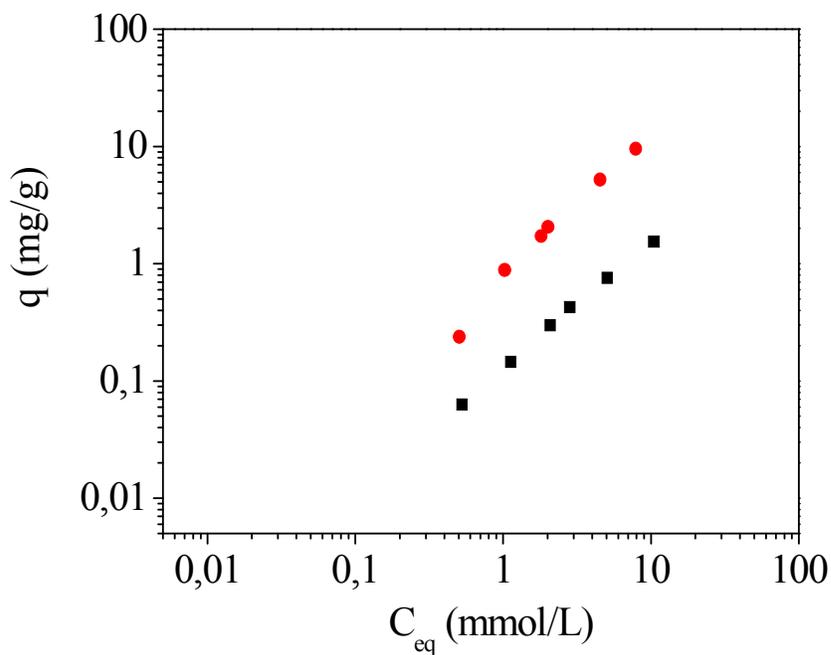


Figura 18 – Curvas de retenção obtidas para o quartzo em contato com a solução de ATMP/NaCl ao ser submetida a diferentes temperaturas de processo (■ 25 °C; ● 70 °C).



A análise das Figuras 16, 17 e 18 demonstra que a elevação da temperatura ocasiona um proporcional aumento na quantidade de inibidor retido na superfície dos materiais.

A calcita e rocha testemunho IL na presença de elevadas concentrações de ácido metilfosfônico liberam cátions  $\text{Ca}^{2+}$  em solução. De acordo com Frostman, Kan e Tomson (1998), o aumento da temperatura acarreta uma diminuição da solubilidade do complexo Ca-ATMP e portanto, um aumento da taxa de precipitação.

Apesar das curvas características do quartzo serem marcadas apenas pela presença da zona de adsorção, que trata-se de um processo exotérmico, o aumento de temperatura acarretou uma elevação da quantidade de inibidor adsorvido. Segundo Kosmulski (1999), o acréscimo de temperatura leva a uma modificação do ponto de carga zero da sílica, intensificando as interações eletrostáticas entre as moléculas do ATMP e o mineral no pH estudado. Para fins de comparação, Waseem *et al.* (2011) também constataram esse fenômeno na adsorção de Cd (II) em  $\text{SiO}_2$ . Verificou-se um aumento na quantidade de metal adsorvido quando a temperatura variava de 15 para 45 °C em experimentos em banho finito.

#### 4.2.2 Influência da Presença de um Tensoativo

A adição de 50 ppm do tensoativo Igepal CO-720 à solução de ATMP/NaCl foi feita com o intuito de verificar a eficácia de procedimentos multifuncionais (*squeeze* + agentes desemusificante). Os ensaios foram realizados simulando as condições reais do poço (70 °C e pH 6,0) e o sistema permaneceu sob agitação durante 48 h. As Figuras 19, 20 e 21 expõem as curvas obtidas para a rocha calcítica e os minerais estudados.

Figura 19 – Curvas de retenção obtidas para a calcita (225  $\mu\text{m}$ ) em contato com a solução de ATMP/NaCl pH 6,0 e 70  $^{\circ}\text{C}$  (■ adição de 50 ppm de tensoativo; ● sem tensoativo).

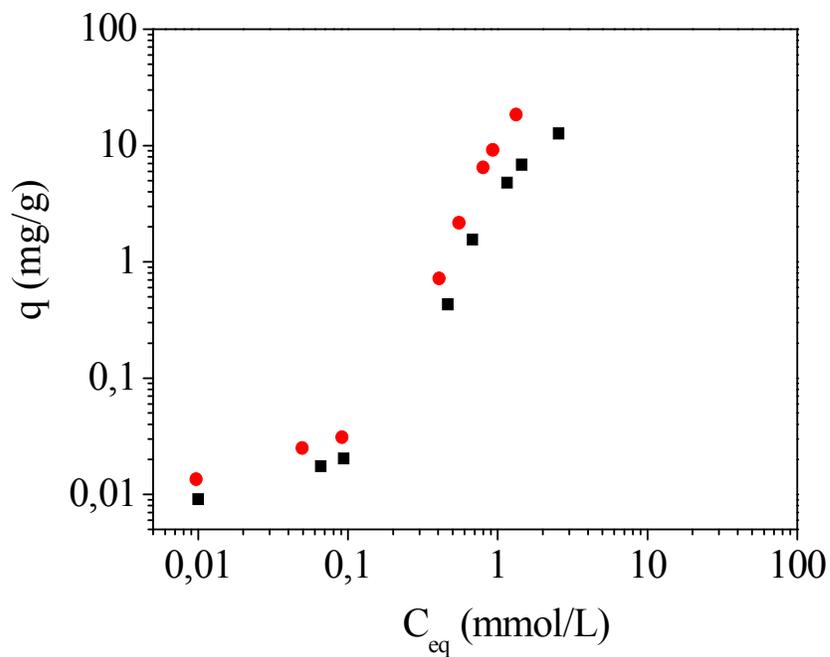


Figura 20 – Curvas de retenção obtidas para a rocha IL (225  $\mu\text{m}$ ) em contato com a solução de ATMP/NaCl pH 6,0 e 70  $^{\circ}\text{C}$  (■ adição de 50 ppm de tensoativo; ● sem tensoativo).

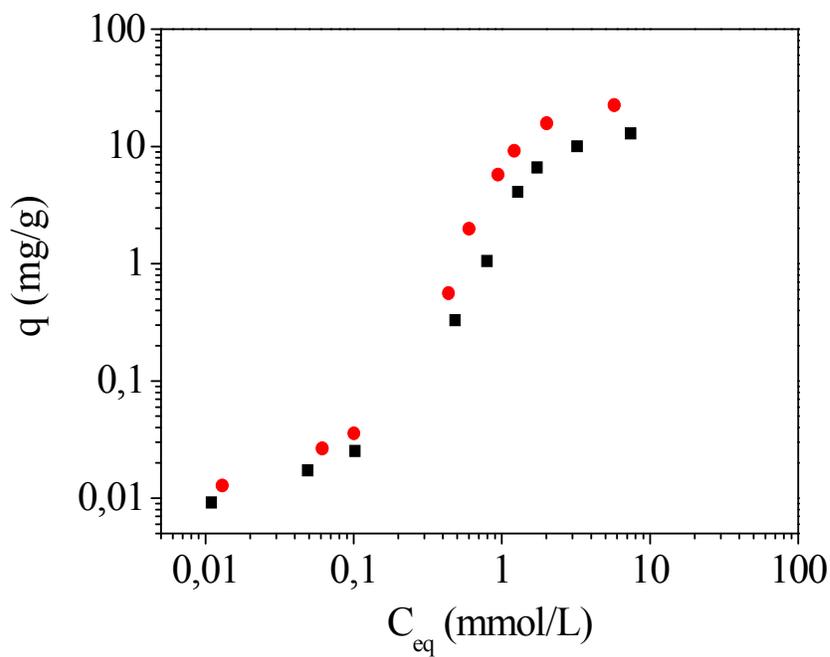
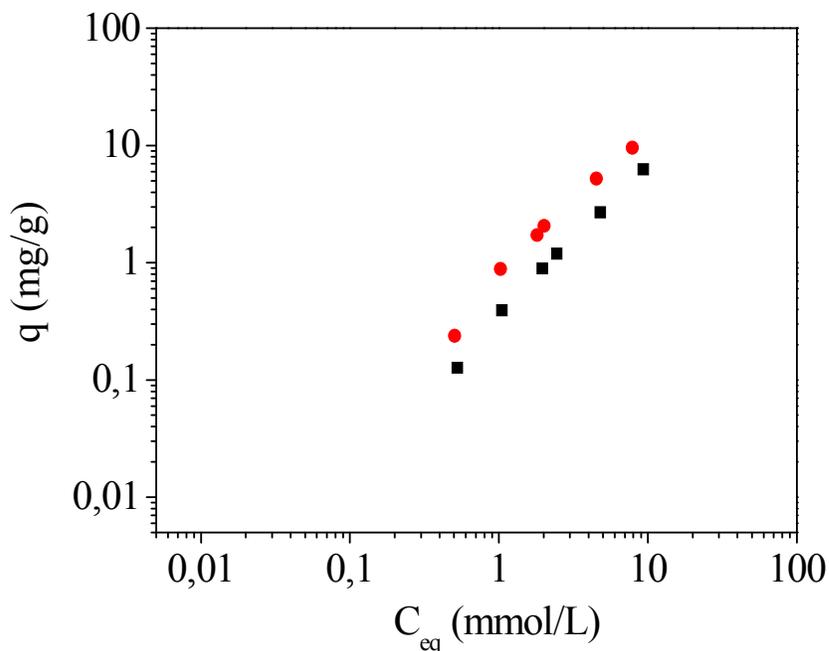


Figura 21 – Curvas de retenção obtidas para o quartzo (225  $\mu\text{m}$ ) em contato com a solução de ATMP/NaCl pH 6,0 e 70  $^{\circ}\text{C}$  (■ adição de 50 ppm de tensoativo; ● sem tensoativo).



Conforme podemos notar a adição de Igepal à solução de inibidor não impactou de forma significativa na capacidade de retenção dos materiais avaliados. Diante dessa observação, pode-se inferir que procedimentos multifuncionais podem ser eficientes, pois a presença do tensoativo no meio não interferiu de forma significativa no processo de retenção do inibidor.

#### 4.2.3 Influência da Granulometria, Presença dos Cátions $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ e Tempo de Contato

A análise do impacto dessas variáveis sob o processo avaliado foi realizada a partir de ensaios em batelada com a calcita a 70  $^{\circ}\text{C}$  e pH 6,0.

Apesar de todos os ensaios anteriores terem sido feitos com os materiais na granulometria padrão de 225  $\mu\text{m}$ , o estudo do impacto do tamanho de partícula do material sob a retenção do inibidor de incrustação foi feito empregando o mineral com 225 e 665  $\mu\text{m}$  e uma calcita grau reagente (35  $\mu\text{m}$ ). A adição dos sais  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  à solução salina do inibidor tornaram possível a avaliação do comportamento do sistema quando submetido a presença dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , tornando o sistema mais próximo da situação real.

Figura 22 – Influência da granulometria da calcita a 70 °C e pH 6,0  
(■ 665  $\mu\text{m}$ ; ● 225  $\mu\text{m}$ ; ▲ 35  $\mu\text{m}$ ).

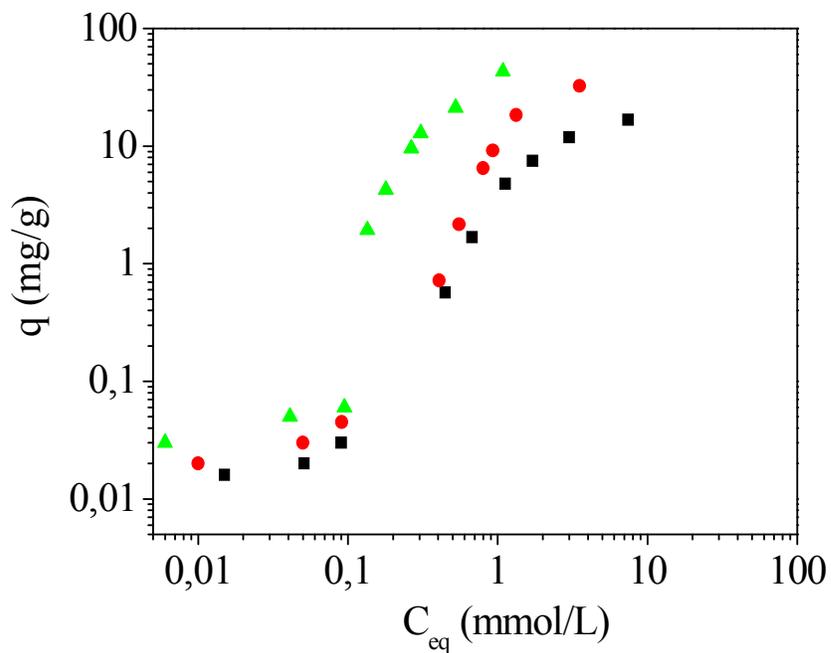
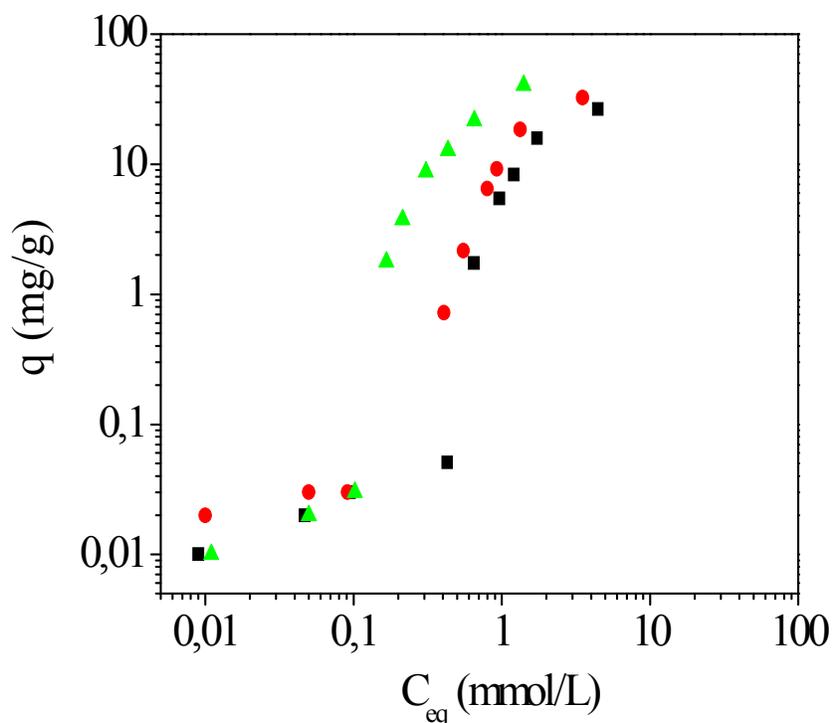


Figura 23 – Adição de cátions ao sistema calcita/ATMP a 70 °C e pH 6,0  
(■ adição de cátions  $\text{Mg}^{2+}$ ; ● sistema sob condições normais; ▲ adição de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ).



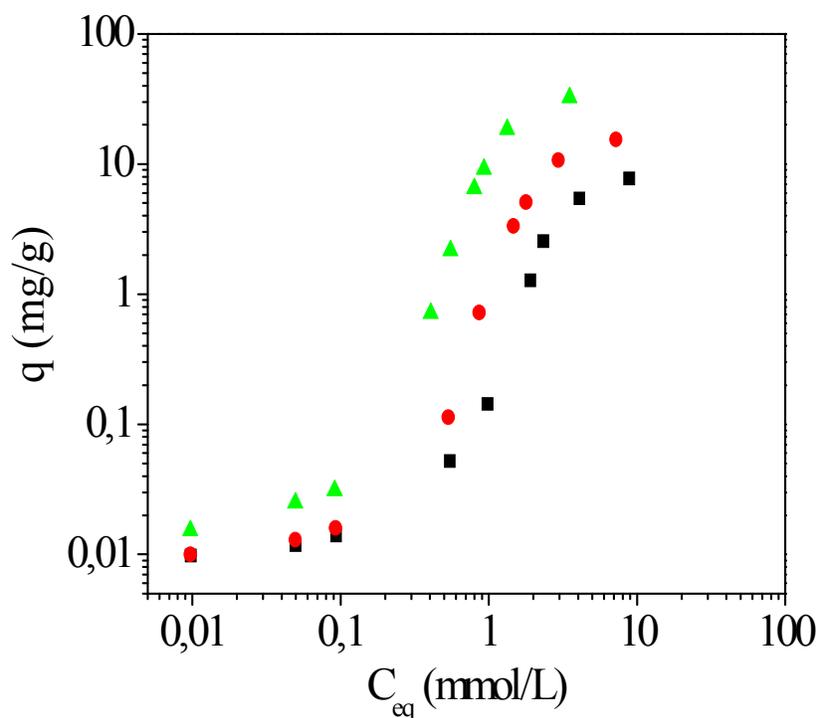
Como esperávamos, quanto menor o tamanho da partícula do material empregado, maior é sua capacidade de retenção, pois se tem um aumento da sua área de contato.

Conforme pode ser visto na Figura 23, a adição de  $\text{Ca}^{2+}$  ao sistema favoreceu o processo de precipitação, entretanto a presença dos cátions de  $\text{Mg}^{2+}$  acabou desfavorecendo. Nowack (2003) afirmou que a solubilidade dos precipitados de ATMP com metais bivalentes aumenta em ordem  $\text{Ca} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Mg}$ . Portanto, o conjunto Ca-ATMP precipita em maior quantidade quando comparado ao Mg-ATMP.

Lin e Singer (2009) expuseram que íons magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) presentes no meio prejudicam a precipitação de sais de cálcio. Esse processo pode ser justificado pelo fato do íon magnésio ter sido incorporado à molécula, modificando a morfologia do cristal e consequentemente o crescimento do mesmo.

De forma a verificar a influência do tempo de contato na retenção do ácido nitrilotrismetilfosfônico, realizou-se um novo conjunto de ensaios variando o tempo de experimento (12, 24 e 48 h). A Figura 24 exprime os resultados alcançados.

Figura 24 – Curvas de retenção obtidas para calcita ( $225 \mu\text{m}$ ) ao ser submetida a diferentes tempos de contato com a solução de ATMP/NaCl a  $70^\circ\text{C}$  (■ 12 h; ● 24 h; ▲ 48 h).



Como pode ser constatado na Figura 24, essa variável exerce uma influência significativa e o tempo correspondente ao método *squeeze* (48 horas) representa o tempo de melhor desempenho do processo dentro das condições avaliadas nesse estudo.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho surgiu com o intuito de que por meio de um método mais simples que o usual, o sistema *coreflood*, e empregando materiais padronizados pudéssemos explicar o mecanismo de retenção de um inibidor de incrustação em rocha testemunho do pré-sal e os resultados pudessem ser aplicados no processo *squeeze*.

Para tal, estudou-se a retenção do ácido nitrilotrismetilfosfônico em uma rocha testemunho calcítica IL e nos principais minerais presentes nas formações (calcita e quartzo). Foi avaliada a influência de diversos parâmetros, como temperatura, tempo de contato e adição de cátions ao sistema, através de ensaios em batelada.

A partir da caracterização textural dos materiais empregados para retenção, obtida por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K, constatou-se que a IL e os minerais estudados apresentavam uma área superficial insignificante, o que pode ter contribuído para os baixos valores encontrados para as quantidades retidas do inibidor em tais superfícies.

Através da técnica de DRX, pode-se confirmar que a rocha testemunho IL era constituída por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).

Os resultados mostraram que a precipitação governa a retenção do ATMP nos materiais; o possível tempo de equilíbrio do sistema (48 horas) corresponde ao de parada no poço durante o método *squeeze* e adição de um tensoativo ao sistema não apresenta influência significativa.

Vale ressaltar que a temperatura se mostrou uma importante variável a ser analisada no processo, uma vez que se verificou um aumento da capacidade de retenção proporcional à elevação da parâmetro. Portanto, a temperatura elevada pode ter ocasionado uma modificação das cargas presentes na superfície dos materiais, intensificando as interações eletrostáticas responsáveis pela ligação entre o inibidor e a rocha calcítica. Assim, a temperatura característica do poço (70 °C) se mostrou favorável ao melhor desempenho do processo.

A metodologia proposta para avaliar a retenção de inibidor de incrustação apresentou excelente reprodutibilidade e foi capaz de discriminar os diferentes mecanismos de

retenção do inibidor na rocha testemunho apresentando ótima resolução para variáveis avaliadas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ANDRADE, J. M. **Remoção, por flotação, de óleos em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo.** Natal: UFRN, 2009.

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.

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.

- BELLARDY, J. **Well completion design**. Developments in Petroleum Science, 2009.
- 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.
- BROWNING, F. H.; FOGLER, H. S. **Effect of precipitating conditions on the formation of calcium-HEDP precipitates**. *Langmuir*, v. 8, p. 5212 – 5231, 1996.
- 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.
- CLARK, J. S.; PEECH, M. **Solubility criteria for the existence of calcium and aluminium phosphates in soils**. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 19, p. 171 – 174, 1955.
- COLE, C. V.; OLSEN, S. R.; SCOTT, C. O. **The nature of phosphate sorption by calcium carbonate**. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 17, p. 352 – 356, 1953.
- DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2011.
- DO, D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering**. Volume 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.

DYKE, K. V. **A primer of oilwell service, workover, and completion.** Petroleum Extension Service, Texas, 1997.

FREEMAN, J. S.; ROWELL, D. L. **The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite.** *Journal Soil Science*, v. 32, p. 75 – 84, 1981.

FROSTMAN, L. M.; KAN, A. K.; TOMSON, M. B., in: AMJAD, Z. (Ed.). **Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems.** Kluwer Academic, Boston, MA, p. 493 – 506, 1998.

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

KAN, A. M.; FU, G.; TOMSON, M. B. **Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p. 275 – 284, 2005.

KAN, A. T.; ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. **Formation of two calcium diethylenetriaminepentakis (methylene phosphonic acid) precipitates and their physical chemical properties.** *Langmuir*, v. 5, p. 1410 – 1450, 1994.

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.

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

KOSMULSKI, M. **Adsorption of trivalent cations on silica – Temperatura effect.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 211, p. 410 – 412, 1999.

KUMAR, T.; VISHWANATHAM, S.; KUNDU, S. S. **A laboratory study on pteroyl-Lglutamic 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.

LEE, R. F. **Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions.** *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 5, p. 117 – 126, 1999.

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. **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.

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.

NOWACK, B. **Environmental chemistry of phosphonates.** *Water Research*, v. 37, p. 2533 – 2546, 2003.

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.

ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. **The solubility and stoichiometry of calcium-diethylenetriaminepenta(methylene phosphonate) at 70 °C in brine solutions at 4.7 and 5.0 pH.** *Appl Geochem*, v. 5, p. 527 – 532, 1990.

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

SAMAKAEV, R. K.; DYATLOVA, N. M.; DITYUK, L. T. **The solubility in water of the nitrilotrimethylenephosphonates of the group II elements.** *Russ J Inorg Chem*, v. 29, p. 1819 –1820, 1984.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, fundamentals and applications in the petroleum industry.** *Advances in Chemistry Series*, v. 231, 1992.

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.

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.

STUMM, W.; LECKIE, J. O. **Phosphate exchange with sediments; its role on the productivity of surface water.** *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Pollution Research Conference*, v. 26, p. 1 – 9, 1970.

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

TOMSON, M. B.; FU, G.; WATSON, M. A.; KAN, A. T. **Mechanisms of Mineral Scale Inhibition.** *Society of Petroleum Engineers*, v. 18, p. 03 – 11, 2003.

TOMSON, M.; KAN, A. T.; ODDO, J. E.; GERBINO, A. J., in: AMJAD, Z. (Ed.). **Solution and Precipitation Chemistry of Phosphate Scale Inhibitors.** New York, p. 307 – 322, 1995.

VETTER, O. J. **Evaluation of scale inhibitors.** *Journal Petroleum Technology*, v. 24, p. 997 – 1006, 1972.

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.

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.