



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

IURY SILVA DE FREITAS

**MECANISMOS DE RETENÇÃO DO ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO EM
MICROCONSTITUINTES DE UMA ROCHA ARENÍTICA**

FORTALEZA

2016

IURY SILVA DE FREITAS

**MECANISMOS DE RETENÇÃO DO ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO EM
MICROCONSTITUINTES DE UMA ROCHA ARENÍTICA**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião
Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

F936m Freitas, Iury Silva de.
 Mecanismos de retenção do ácido aminofosfônico em microconstituintes de uma rocha arenítica / Iury Silva de Freitas. – 2016.
 41 f. : il. color.

 Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.
 Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

 1. Petróleo - Exploração. 2. Engenharia de petróleo. I. Título.

CDD 665.5092


IURY SILVA DE FREITAS


MECANISMOS DE RETENÇÃO DO ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO EM
MICROCONSTITUINTES DE UMA ROCHA ARENÍTICA


Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 03/02/2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Msc. Carolina Barbosa Veloso
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Aos meus familiares,
Osmundo Freitas, Áurea Moreira,
José Tauilo e Aurineide Carlos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pela minha vida, pelas oportunidades, pela saúde e pela coragem nos dias de dificuldade.

Aos meus avós, Áurea Moreira e Osmundo Freitas, por todo o cuidado e amor que sempre dirigiram a mim.

Aos meus tios e padrinhos, Aurineide Moreira e José Tauilo (*in memoriam*), pelo exemplo de retidão, por investirem e acreditarem no meu potencial e por todo o apoio, dedicação e amor essenciais para o meu desenvolvimento.

Aos meus pais e todas as pessoas da minha família, pela atenção e amor manifestados a mim.

Ao meu amor, Rayanne Maria, pela paciência, apoio, estímulo e amor demonstrados em todas as circunstâncias.

A todos os amigos da Comunidade Luz de Deus, pelas orações e pelo carinho, especialmente ao Pe. Clóvis Nogueira e ao meu irmão Edenilson Silva.

Ao meu orientador, Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pela paciência, atenção e bom humor.

Ao professor Célio Loureiro Cavalcante Júnior, pela confiança e oportunidade de ingressar no GPSA.

À doutoranda Carolina Veloso, pela amizade, paciência, carinho, bom humor e inúmeros conhecimentos passados ao longo desse trabalho.

À pesquisadora Ariane Rocha, pela amizade, companheirismo, carinho e constante apoio concedido a mim.

Aos professores do curso de Engenharia de Petróleo, por todo o conhecimento passado.

Ao meu primo, Mateus Moreira, pelo companheirismo e amizade.

Aos meus amigos Igor de Freitas e Hedilberto Barros, pela amizade e acolhida.

Aos meus amigos e colegas, Luisa Helena, Jéssica Castro, Évila Nobre, João Victor, Tiago Mendes, Thiago Taketaro, Jonathan Pessoa, João Filipe, Nilson Rodrigues, Dionathan Pacheco, Jecimar Barros e Rodrigo Feitosa.

A todos que integram o Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), pelo apoio e companheirismo.

À Prefeitura Municipal de Aquiraz, pelo investimento e apoio aos universitários.

À Universidade Federal do Ceará.

Ao CNPq, pela bolsa a mim concedida.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Enquanto houver vontade de lutar, haverá
esperança de vencer.”*

(Santo Agostinho)

RESUMO

Com o objetivo de aumentar a recuperação dos fluidos presentes nos reservatórios de petróleo, a indústria petrolífera aplica várias técnicas, dentre elas a injeção de água do mar em campos de exploração marítima, que objetiva o controle da queda de pressão no reservatório durante a produção. Essa técnica proporciona uma mistura da água injetada (água do mar) e da água presente inicialmente no reservatório, água conata. A mistura das águas pode acarretar na formação de compostos insolúveis, gerando incrustações que danificam os reservatórios, tubulações e equipamentos, proporcionando grandes prejuízos para as empresas petrolíferas. Para prevenir a formação de depósitos insolúveis, emprega-se, dentre outras, a técnica *squeeze* de inibidor de incrustação, na qual o anti-incrustante fica retido na formação rochosa e previne a formação de precipitados. Dessa forma, com o objetivo de estudar a interação entre o inibidor e a rocha, realizou-se experimentos em batelada empregando dois minerais presentes na rocha reservatório arenítica Berea, a Mica Biotita e o Quartzo, e como inibidor, o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP). Os ensaios de retenção de inibidor estudaram a influência da temperatura, do pH e da concentração do inibidor. Os experimentos também avaliaram a possibilidade da obtenção da curva de retenção de uma mistura de dois minerais a partir das suas curvas individuais. A técnica de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi utilizada para a determinação da concentração de inibidor nas soluções analisadas. Os resultados mostraram que a retenção do ATMP na rocha Mica Biotita a 25 °C é controlada pela adsorção e a 70 °C pela precipitação. Na temperatura de 25 °C, os maiores valores de retenção foram obtidos no pH 4. A 70 °C a maior retenção foi alcançada no pH 7. Constatou-se que predição de curvas de retenção multicomponentes através de curvas monocomponentes apresenta limitações quando ocorre retenção pelo fenômeno da precipitação.

Palavras-chave: tratamento *squeeze*, ácido nitrilotrismetilfosfônico, batelada, Mica Biotita, Quartzo.

ABSTRACT

In order to increase the recovery of fluids present in oil reservoirs, the oil industry applies several techniques, including the seawater injection in offshore exploration fields, to control the pressure drop in the reservoir during production. This technique provides a mixture of injected water (seawater) and water initially present in the reservoir, connate water. The mixture of water may result in formation of insoluble compounds, causing damage to the reservoir, pipes and equipment, bringing losses to oil companies. To prevent the formation of insoluble deposits, the most technic used is the squeeze, which the scale inhibitor is retained in the rock formation and prevents the formation of precipitates. Thus, in order to study the interaction between the inhibitor and the rock bath experiments were carried out using two minerals present in sandstone reservoir rock Berea, biotite and quartz, and nitrilotrismetylenephosphonic acid (NTMP) as inhibitor. Inhibitor retention tests studied the influence of temperature, pH and inhibitor concentration. The experiments also evaluated the possibility of obtaining a retention curve of a mixture of two minerals from their individual curves. The technique Optical Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) was used to determine the concentration of inhibitor in analyzed solutions. The results showed that the retention of NTMP in the rock biotite at 25 °C is controlled by adsorption and at 70 ° C by precipitation. At 25 °C, high retention values were obtained at pH 4. At 70 ° C the better retention was achieved at pH 7. It was found that prediction of multicomponent retention curves using monocomponent curves presents limitations when retention occurs by precipitation phenomenon.

Keywords: squeeze treatment, nitrilotrismetylenephosphonic acid, bath, biotite, quartz.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema da precipitação de sais na área de mistura. Fonte: Veloso (2012).	4
Figura 2 – Poços injetores e produtores. Fonte: Rosa (2016).	4
Figura 3 – Obstrução parcial causada pela deposição de precipitados em uma tubulação de produção de petróleo. Fonte: Teixeira (2007).	5
Figura 4 – Principais locais de aglomeração de precipitados. Fonte: Villela (2004).	6
Figura 5 – Tubulação com carbonato de cálcio depositado. Fonte: Gentil (2003) <i>apud</i> Lima (2010).	6
Figura 6 – Coluna de produção parcialmente obstruída por sulfato de bário. Fonte: Moreira (2006).	8
Figura 7 – Planta de nanofiltração para dessulfatação da água do mar. Fonte: Daher (2003).	8
Figura 8 – Esquema ilustrativo do tratamento <i>squeeze</i> . Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).	10
Figura 9 – Ácido nitrilotrismetilfosfônico. Fonte: Adaptado de Watanabe (2014).	12
Figura 10 – Inibidores de incrustação. Fonte: Adaptado de Dyer e Graham (2003).	12
Figura 11 – Rocha Mica Biotita não desagregada.	14
Figura 12 – Rocha Mica Biotita desagregada.	14
Figura 13 – Estrutura química do ácido nitrilotrismetilfosfônico.	15
Figura 14 – Esquema ilustrativo de um banho termostático. Fonte: Veloso (2012).	16
Figura 15 – ICP-OES da Thermo Scientific iCAP 6000. Fonte: Veloso (2012).	18
Figura 16 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita no pH 7 a (■) 25 °C e (◆) 70 °C.	19
Figura 17 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita no pH 4 a (■) 25 °C e (◆) 70 °C.	20
Figura 18 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita no pH 2 a (■) 25 °C e (◆) 70 °C.	20
Figura 19 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita a 25 °C e (■) pH 7, (◆) pH 4 e (▲) pH 2.	22
Figura 20 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita a 70 °C e (■) pH 7, (◆) pH 4 e (▲) pH 2.	22
Figura 21 – Ensaio em batelada do ATMP no Quartzo pH 7 a 25 °C e (◆) e na Mica Biotita pH 7 a 25 °C (■).	24

Figura 22 – Ensaio em batelada do ATMP no Quartzo pH 7 a 70 °C e (◆) e na Mica Biotita pH 7 a 70 °C (■).	24
Figura 23 – Ensaio em batelada do ATMP na mistura (Quartzo e Mica Biotita) pH 7 a 25 °C (◆) e 70 °C (■).	25

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Incrustações	3
2.1.1	<i>Incrustação carbonática (carbonato de cálcio)</i>	6
2.1.2	<i>Incrustação por sulfatos</i>	7
2.2	Tratamentos de prevenção de incrustações	8
2.3	Inibidores de incrustação	11
2.4	Fundamentos de Adsorção	12
3	MATERIAIS E METODOLOGIAS	14
3.1	Materiais	14
3.2	Metodologia	15
3.2.1	<i>Ensaio em batelada</i>	15
3.2.2	<i>Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado</i>	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
4.1	Mica Biotita	19
4.1.1	<i>Influência da temperatura</i>	19
4.1.2	<i>Influência do pH</i>	22
4.2	<i>Predição da curva de retenção multicomponente</i>	23
5	CONCLUSÕES	26
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1 INTRODUÇÃO

Os reservatórios de petróleo apresentam uma determinada quantidade de energia, denominada de energia primária. A quantidade de energia primária depende diretamente da natureza e do volume dos fluidos encontrados no reservatório, além da pressão e da temperatura atuante na acumulação de hidrocarbonetos. No decorrer da vida produtiva do reservatório, a energia natural vai sendo dissipada pela descompressão dos fluidos e pelas resistências encontradas pelos petróleo no fluxo até o poço de produção. A diminuição da energia primária reflete principalmente na queda de pressão do reservatório, e consequentemente na queda de produtividade dos fluidos desejados (ROSA *et al.*, 2006).

Para atenuar a queda de produtividade, vários métodos de recuperação tem sido utilizados com o objetivo de proporcionar um maior volume de produção economicamente viável nos poços de exploração de petróleo. Dentre os métodos de recuperação, a injeção de água é bastante utilizada em todo o mundo, sendo que a própria água do mar é quase sempre utilizada em aplicações marítimas (ROSA *et al.*, 2006).

Apesar de muito utilizada, a injeção de água do mar pode causar a formação de compostos insolúveis devido a incompatibilidade dos íons presentes na água do mar e na água do reservatório (água conata) a partir do momento em que essas águas se misturam. O acúmulo desses precipitados gera as incrustações que podem causar obstruções nas tubulações, depósitos nos equipamentos e a diminuição da permeabilidade do reservatório, proporcionando perda de produção e gastos com intervenções no poço produtor de petróleo (BOIM, 2003; SORBIE e MACKAY, 2000).

Uma saída para a prevenção da formação de incrustações é a injeção de inibidores de incrustação através dos poços produtores. Essa aplicação costuma ser feita através do método *squeeze* de inibidor de incrustação (BELLARBY, 2009).

Diversas pesquisas tem sido realizadas para estudar as variáveis que interferem na eficiência do tratamento citado anteriormente. O presente trabalho teve como principal objetivo analisar o comportamento da interação entre o inibidor de incrustação e a argila

mineral Mica Biotita em um sistema em batelada, variando a concentração de anti-incrustante, a temperatura e o pH de operação.

Um outro objetivo, não menos importante, foi analisar a possibilidade de predição de uma curva de retenção de inibidor em um sistema com a mistura de dois constituintes da rocha reservatório arenítica Berea, a Mica Biotita e o Quartzo, através das curvas individuais de cada um desses minerais. Esse método de predição de curvas multicomponentes foi estudado por Gdanski e Funkhouser (2005) com o objetivo de tentar prever a eficiência do tratamento *squeeze* a partir da composição mineralógica da rocha reservatório do campo petrolífero, tendo em vista que essas rochas são sedimentares e variam suas composições de acordo com o seu processo de formação.

Para o desenvolvimento dessa pesquisa foram propostas as seguintes etapas:

- 1) Obtenção das curvas de retenção para a Mica Biotita quando exposta ao ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) em um banho termostático com controle de agitação a 25 e 70 °C, durante 48 h, para os valores de pH de 7, 4 e 2;
- 2) Obtenção das curvas de retenção para a mistura em proporções iguais de Mica Biotita e Quartzo exposta durante 48 h ao ATMP no mesmo sistema de banho finito a 25 e 70 °C para o pH 7.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Incrustações

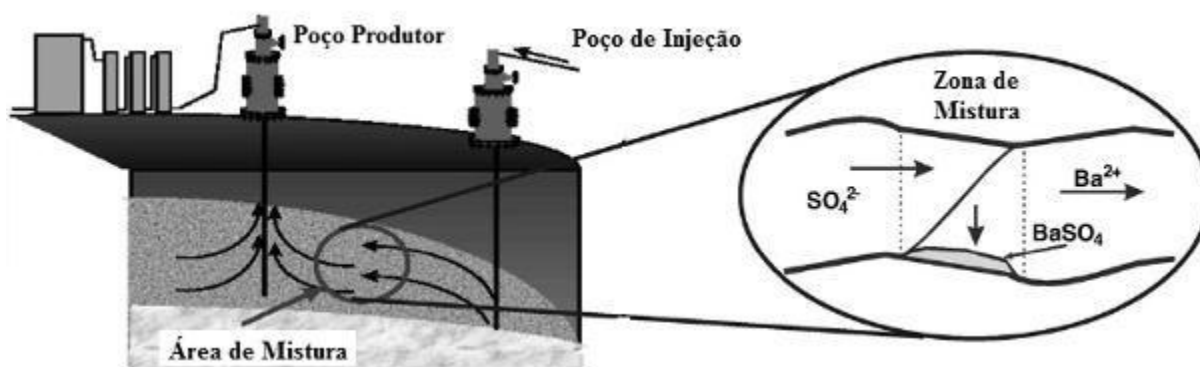
Reservatórios de petróleo ao longo de suas vidas produtivas podem requerer um conjunto de processos que possibilitem um aumento no percentual de hidrocarbonetos produzidos do total presente na reserva. Esses processos, denominados métodos de recuperação, atuam na modificação de características que contribuem para a retenção de hidrocarbonetos (THOMAS, 2001).

Há dois grupos gerais de técnicas utilizadas para aumentar a quantidade de óleo produzida de um reservatório. O primeiro grupo, conhecido como métodos convencionais de recuperação secundária, baseia-se na injeção de fluidos no reservatório, água ou gás imiscível, de forma a suplementar a energia natural do reservatório (energia primária). E o segundo grupo, os métodos especiais de recuperação secundária, concentra as técnicas que atuam na redução das resistências viscosas e/ou capilares. A injeção de gás miscível, injeção de vapor, injeção de polímeros e a combustão *in situ* são exemplos desse último grupo (ROSA *et al.*, 2006).

Dentre os métodos convencionais de recuperação secundária, a injeção de água é uma das mais usadas na indústria do petróleo. Na exploração marítima, a água do próprio oceano é quase sempre utilizada para injeção, desta forma ocorre uma mistura entre a água injetada e a água natural do reservatório (água conata). Dependendo das condições termodinâmicas atuantes no momento da mistura da água conata (geralmente rica em Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) e da água do mar (rica em SO_4^{2-}) pode ocorrer a deposição de compostos insolúveis como o sulfato de cálcio (CaSO_4), o sulfato de bário (BaSO_4) e o sulfato de estrôncio (SrSO_4) (BOIM, 2003).

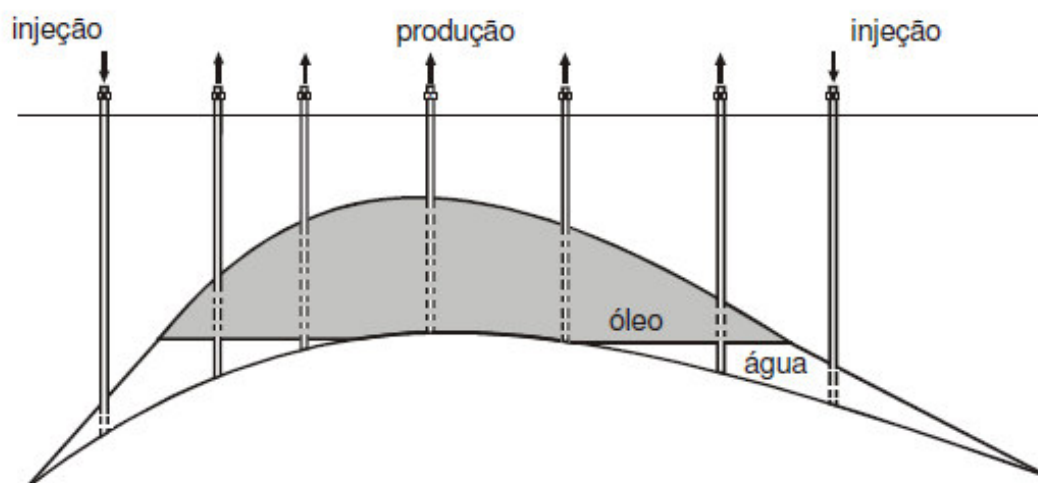
A área de mistura das águas e o fenômeno de deposição de compostos que tende a ocorrer são ilustrados na Figura 1. Um esquema de injeção de fluido para aumentar a recuperação de hidrocarbonetos de um reservatório é mostrado na Figura 2.

Figura 1 – Esquema da precipitação de sais na área de mistura.



Fonte: Veloso (2012).

Figura 2 – Poços injetores e produtores.



Fonte: Rosa (2006).

A formação de precipitados não se dá apenas pela mistura da água conata e da água de injeção, a própria variação de pressão, pH e temperatura ao longo da produção do petróleo pode ocasionar a deposição de carbonato de cálcio (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010; ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

A aglomeração dos depósitos formados gera um problema recorrente na exploração das reservas de petróleo, a formação de incrustações. Elas podem ocorrer nos vazios da matriz rochosa próximos ao poço, diminuindo a porosidade e a permeabilidade da formação, e nas linhas de produção, causando obstruções totais ou formando uma camada de

precipitados ao longo das tubulações, como pode ser visualizado na Figura 3 (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010; ANDREI e GAGLIARDI, 2004).

Figura 3 – Obstrução parcial causada pela deposição de precipitados em uma tubulação de produção de petróleo.

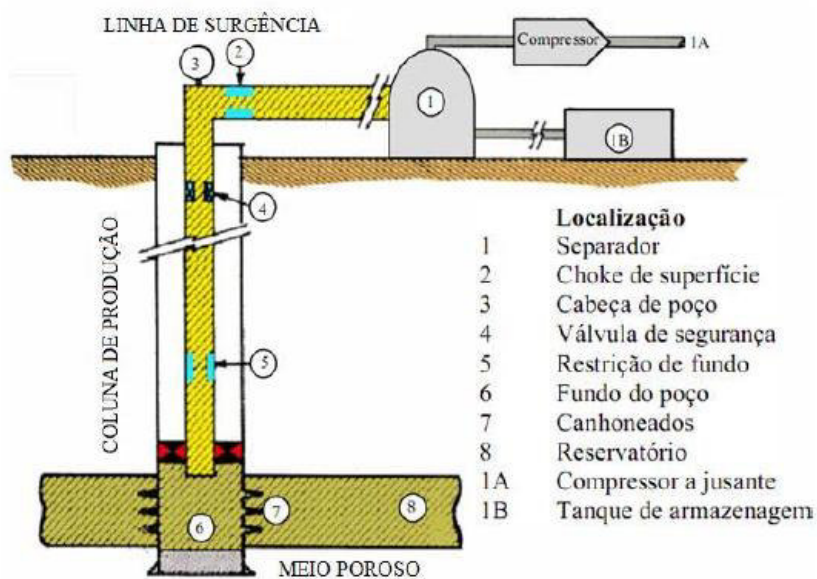


Fonte: Teixeira (2007).

Segundo Bader (2006), as incrustações são aglomerados duros que se aderem facilmente a superfícies, são praticamente insolúveis em ácidos minerais e outros solventes e são dificilmente removidas por via mecânica.

Essas aglomerações de precipitados podem causar grandes perdas financeiras para as empresas de petróleo por proporcionarem grandes impactos na produtividade dos poços. O esquema mostrado na Figura 4 ilustra os principais pontos onde incrustações podem ser encontradas.

Figura 4 – Principais locais de aglomeração de precipitados.

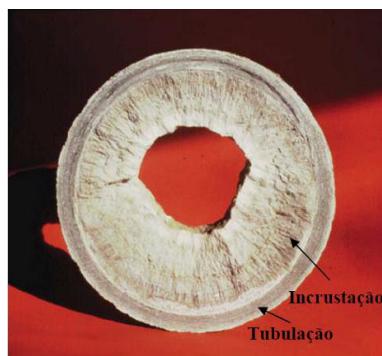


Fonte: Villela (2004).

2.1.1 Incrustação carbonática (carbonato de cálcio)

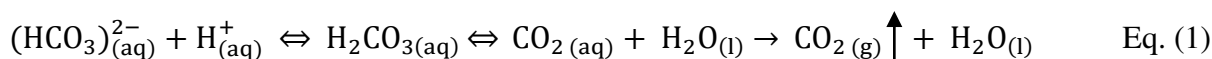
Carbonato de cálcio, CaCO_3 , é uma das incrustações mais comuns de serem encontradas em poços de produção de petróleo e equipamentos de superfície. Elas podem dificultar ou impedir a produção dos fluidos através do bloqueio de tubulações e linhas de fluxo e da incrustação de equipamentos (ZHANG *et al.*, 2001). A figura a seguir mostra uma tubulação incrustada com CaCO_3 .

Figura 5 – Tubulação com carbonato de cálcio depositado.

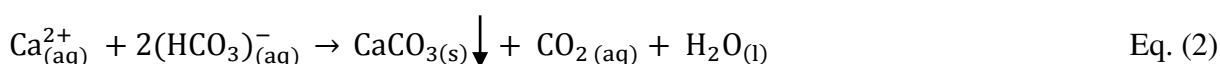


Fonte: Gentil (2003) *apud* Lima (2010).

De acordo com Almeida Neto (2012), o surgimento de incrustações carbonáticas tende a ocorrer quando a água de formação ou a água proveniente de um aquífero encontra-se submetida a uma pressão abaixo da pressão de ponto de bolha, proporcionando a liberação do dióxido de carbono dissolvido. A liberação de CO₂ é regida pela reação a seguir:



A saída do CO₂ da fase líquida proporciona um aumento da basicidade da salmoura, esse aumento do pH diminui a solubilidade dos íons de cálcio, induzindo a precipitação do carbonato de cálcio. Esse efeito do pH é visto na equação 2.



2.1.2 Incrustação por sulfatos

As incrustações por sulfato ocorrem devido à mistura da água conata, geralmente rica em íons cálcio, bário e estrôncio, com a água injetada. A água presente no reservatório inicialmente, água conata, encontra-se em equilíbrio com a formação rochosa e os hidrocarbonetos. Com a injeção de água do mar (rica em íons SO₄²⁻) ocorre um desequilíbrio do sistema e a tendência da formação de precipitados (SORBIE E MACKAY, 2000). As equações 3, 4 e 5 mostram as reações químicas que formam as incrustações desse grupo e a Figura 6 mostra um acúmulo de precipitados de sulfato de bário em uma coluna de produção de um poço de exploração de petróleo.



Figura 6 – Coluna de produção parcialmente obstruída por sulfato de bário.



Fonte: Moreira (2006).

2.2 Tratamentos de prevenção de incrustações

A avaliação e prevenção de futuros problemas causados por incrustações costumam ser feitas ainda na fase inicial de desenvolvimento de um campo petrolífero.

Apesar de não ser a técnica utilizada na maioria dos campos de exploração de petróleo, pelo alto custo de investimento e operação, a dessulfatação da água do mar é uma técnica que minimiza a formação de precipitados (BOIM, 2003). O processo utilizado nessas plantas, que diminuem a concentração de íons sulfato da água marinha, utiliza membranas com nanofiltros que retiram os íons sulfato (VASCONCELOS e LIGÓRIO, 2009). A Figura 7 mostra uma planta de nanofiltração.

Figura 7 – Planta de nanofiltração para dessulfatação da água do mar.

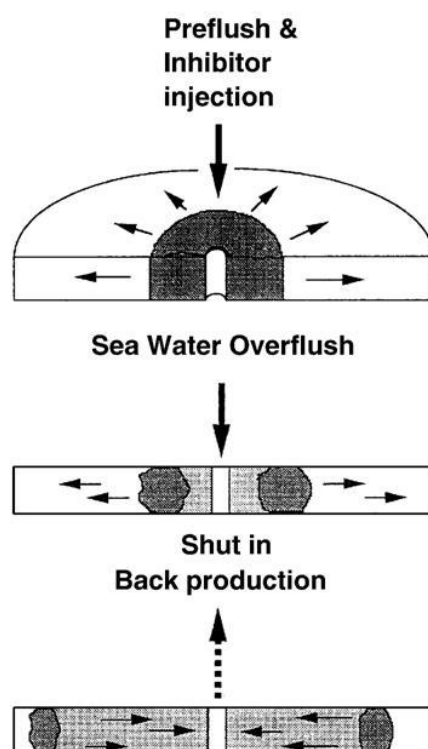


Fonte: Daher (2003).

Além do alto custo econômico, a dessulfatação da água injetada (água do mar) apresenta outra desvantagem, ela não previne a formação de incrustações carbonáticas, pois essas incrustações são geradas pela diminuição gradual da pressão do reservatório e não pela incompatibilidade entre as águas de injeção e água conata (DYER e GRAHAM, 2002). Diante do exposto, a técnica de *squeeze* é uma das mais comuns e mais eficientes técnicas para prevenir a formação de precipitados inorgânicos (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010).

A técnica de *squeeze* baseia-se na injeção de um inibidor de incrustação, geralmente até 3 m do raio do poço perfurado. A fase de injeção do inibidor costuma ser precedida por uma etapa conhecida como *preflush* na qual a formação recebe a injeção de uma solução diluída de inibidor com o objetivo de melhorar o processo de retenção desse produto químico na rocha reservatório. Após a etapa de injeção do inibidor, bombeia-se água ou outros fluidos a base de óleo, nitrogênio ou gás para que esses fluidos desloquem o inibidor para distâncias mais afastadas do raio do poço. Durante a injeção e deslocamento do inibidor, ele vai adsorvendo e precipitando sobre a rocha reservatório. Após esse procedimento, costuma-se deixar o poço fechado (sem produção) para que haja um maior tempo de interação entre a formação rochosa e o agente químico injetado. Esse intervalo, chamado de *shut-in*, pode durar desde poucas horas, até alguns dias, dependendo do projeto de *squeeze*. Com a retomada de produção, após o fim do *shut-in*, a concentração de inibidor nos fluidos produzidos é monitorada para que seja possível a determinação do momento adequado para a repetição do tratamento (BELLARBY, 2009).

A duração do real efeito proporcionado pelo tratamento *squeeze* pode variar de alguns dias até mais de um ano. Essa vida útil é influenciada pelos equipamentos instalados para controlar a produção dos fluidos petrolíferos (projeto de completação do poço) e das características da rocha reservatório (BELLARBY, 2009). A Figura 8 apresenta um esquema do tratamento *squeeze*.

Figura 8 – Esquema ilustrativo do tratamento *squeeze*.

Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

Vários autores tem estudado as variáveis que interferem no processo de retenção do anti-incrustante em diversas rochas comuns em reservatórios de petróleo. Por exemplo, Baraka-Lokmane e Sorbie (2010) analisaram o efeito do pH e da concentração de inibidor na retenção desse agente em uma rocha carbonática e Ochi e Vernoux (1998) estudaram os efeitos do fluxo de injeção de inibidor e da salinidade dos fluidos na eficiência do tratamento *squeeze* em uma rocha arenítica. Já na pesquisa desenvolvida por Gdanski e Funkhouser (2005) avaliou-se o efeito da constituição mineralógica da formação rochosa no processo de retenção, estudando os minerais constituintes em separado e tentando prever, através das retenções individuais dos microconstituintes, a retenção da rocha composta.

O foco do presente trabalho é contribuir para o melhor entendimento no que diz respeito a interação existente entre o inibidor e a rocha, analisando a retenção de um dos microconstituintes da rocha reservatório arenítica Berea, a Mica Biotita. Outra contribuição proposta é a verificação da possibilidade de prever uma curva de retenção da mistura em proporções iguais de Mica Biotita e Quartzo através das curvas individuais desses minerais.

2.3 Inibidores de incrustação

Os inibidores de incrustação são substâncias químicas que atuam com o objetivo de inibir a deposição de compostos insolúveis (NEVILLE e MORIZOT, 2000). Segundo Ketrane *et al.* (2009), geralmente os inibidores mais utilizados na indústria são oriundos de três grupos químicos: polifosfatos, polifosfonatos e ácidos policarboxílicos.

A eficiência dos anti-incrustantes está relacionada com as condições de pressão, temperatura e composição química da água conata (TOMSON *et al.*, 2003, *apud* BELLARBY, 2009). Pritchard *et al.* (1990) *apud* Bellarby (2009), afirma que a eficiência em questão também é influenciada pela natureza da formação rochosa na qual o inibidor é aplicado.

Os fosfatos foram os antecessores dos inibidores usados atualmente, eles mostravam uma eficiência mesmo em concentrações abaixo de 20 ppm em vários projetos de inibição de incrustação (BELLARBY, 2009).

O ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) e os demais inibidores que fazem parte do grupo dos fosfonatos são anti-incrustantes que preservam a ação de inibição mesmo em concentrações de poucos ppm (TOMSON *et al.*, 1995).

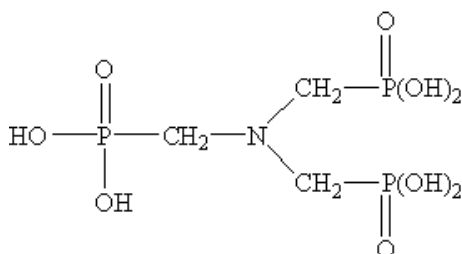
A ação do inibidor varia de acordo com o estágio de formação da incrustação, podendo atuar tanto no impedindo do crescimento dos cristais, quanto evitando a formação dos primeiros núcleos (ROSA, 2007).

O processo de inibição durante a fase de nucleação ocorre com uma adsorção do anti-incrustante que provoca a dissolução dos núcleos embrionários que se desenvolveriam em precipitados (COWAN e WEINTRITT, 1976, *apud* ROSA, 2007).

A outra ação do inibidor citada anteriormente, o impedimento do crescimento dos cristais, consiste na adsorção do inibidor sobre a superfície ativa do cristal de precipitado, acarretando na deformação do mesmo. A aproximação entre o inibidor e a superfície do cristal ocorre devido a interação eletrostática dos grupos funcionais aniônicos do anti-incrustante com o cristal. (COWAN e WEINTRITT, 1976, *apud* ROSA, 2007).

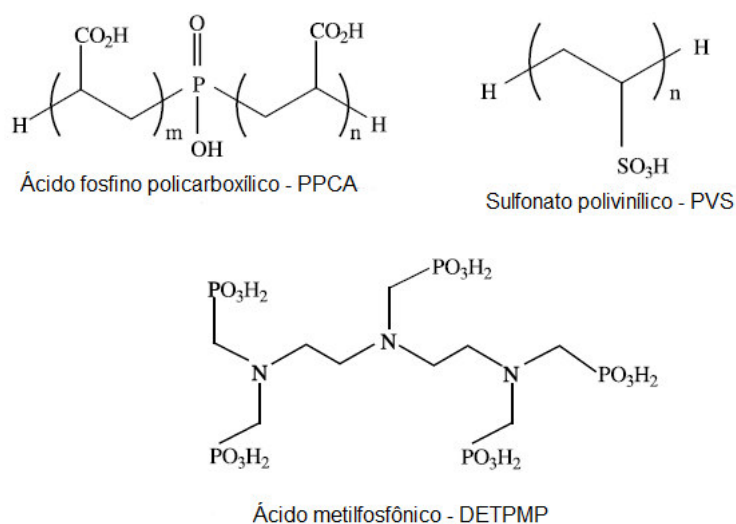
As figuras 9 e 10 mostram exemplos de inibidores de incrustação usados na indústria do petróleo.

Figura 9 – Ácido nitrilotrismetilfosfônico.



Fonte: Adaptado de Watanabe (2014).

Figura 10 – Inibidores de incrustação.



Fonte: Adaptado de Dyer e Graham (2003).

2.4 Fundamentos de Adsorção

A adsorção é o fenômeno no qual as moléculas de um fluido concentram-se de forma espontânea numa superfície sólida. O material que é adsorvido é denominado de adsorbato e o sólido no qual o material adsorve é chamado de adsorvente. A transferência de massa espontânea da fase fluida para a superfície do material sólido ocorre devido à existência de forças de atração na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é influenciada pela temperatura, pH do meio e estrutura molecular ou natureza do material que será adsorvido. Outro fator que influi no processo de adsorção é o tamanho molecular do adsorbato, pois moléculas menores tendem a ter a difusão interna no adsorvente facilitada (RUTHVEN, 1984).

O fenômeno em discussão pode ser classificado de acordo com a natureza da interação existente entre o adsorbato e o adsorvente. Quando a interação é decorrente de forças fracas, como as forças de van der Waals, a adsorção é classificada como fisissorção (adsorção física). Nesse tipo de adsorção as moléculas adsorvidas não sofrem alterações químicas e podem ser recuperadas por dessorção, caracterizando o processo como reversível (RUTHVEN, 1984).

Quando as moléculas do adsorbato interagem com a superfície do adsorvente através de ligações químicas, o processo é chamado de quimissorção ou adsorção química. A interação adsorbato e adsorvente é muito mais forte nesse tipo de adsorção e o processo é irreversível (RUTHVEN, 1984).

Uma maneira bastante utilizada para apresentar os dados de equilíbrio de adsorção é expressando a quantidade de adsorbato retido como função da concentração da fase fluida do sistema. O gráfico resultante dessa relação é conhecido como isoterma de adsorção (DO, 1998).

3 MATERIAIS E METODOLOGIAS

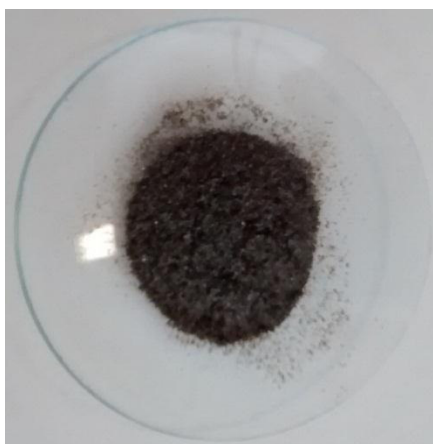
3.1 Materiais

As rochas utilizadas nos ensaios de retenção de inibidor, Mica Biotita e Quartzo, foram obtidas da coleção didática da Washington School Collection – EUA. Inicialmente as rochas foram desagregadas com um pistilo e almofariz. Em seguida, foi realizado um peneiramento para que fosse obtido o diâmetro médio utilizado para os ensaios. Utilizou-se peneiras com abertura de 150 e 300 μm para a obtenção das partículas com diâmetro médio de 225 μm . A Figura 11 mostra a Mica Biotita utilizada antes da fragmentação e a Figura 12 apresenta a rocha após o processo de maceração.

Figura 11 – Rocha Mica Biotita não desagregada.

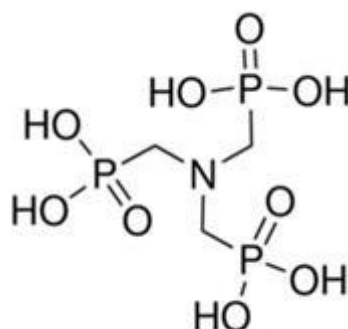


Figura 12 – Mica Biotita desagregada.



O inibidor de incrustação utilizado no estudo realizado foi o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) adquirido da Sigma-Aldrich (EUA). A estrutura química do inibidor é apresentada na Figura 13. O cloreto de sódio empregado no preparo das soluções foi adquirido da Vetec Química Fina Ltda. (Brasil). A água utilizada para a preparação das soluções era ultrapura Mili-Q (Millipore, EUA).

Figura 13 – Estrutura química do ácido nitrilotrismetilfosfônico.



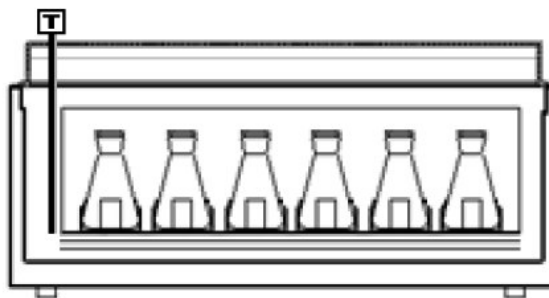
Para a análise das amostras no Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), utilizou-se gás Argônio da White Martins Praxair Inc. (Brasil), uma solução padrão de fósforo em meio aquoso de 1000 mg/L e uma solução padrão multielementar de cálcio, magnésio e sódio em meio aquoso de 1000 mg/L, ambas da SpecSol (Brasil).

3.2 Metodologia

3.2.1 Ensaios em Batelada

Os ensaios de adsorção/precipitação foram realizados em um banho termostático que permite o controle da agitação linear horizontal (QUIMIS, modelo Q226M2). A Figura 14 apresenta um desenho esquemático do equipamento citado anteriormente.

Figura 14 – Esquema ilustrativo de um banho termostático.



Fonte: Veloso (2012).

Após o processo de fragmentação da rocha e da separação por diferença granulométrica, a rocha já está preparada para ser utilizada nos experimentos. Os diversos pontos experimentais levantados foram obtidos com a colocação de 12 mL de solução de inibidor, com concentração definida, em contato com 0,24 g do material fragmentado em um erlenmeyer de 125 mL. Para os ensaios realizados com a mistura de Mica Biotita e Quartzo, 0,12 g de cada mineral foi misturado e posto em contato com 12 mL das soluções de ATMP. As soluções do ácido nitrilotrismetilfosfônico foram preparadas em solução de NaCl 1M em diferentes concentrações, variando na faixa de 0,01 a 10 mmol/L. Em todos os ensaios o tempo de contato foi de 48 h.

As soluções de ATMP em meio salino (NaCl 1M) sempre tinham seus valores de pH ajustados para o valor de análise do experimento. Alíquotas de cada solução de inibidor eram retiradas e diluídas em água deionizada para análise da concentração de fósforo e magnésio no ICP-OES.

Após o tempo de contato, 48 h, alíquotas do material sobrenadante do sistema rocha/inibidor foram coletadas e centrifugadas em uma microcentrífuga refrigerada (CIENTEC, modelo CT-15000R) por 20 min a 10000 rpm, com o objetivo de separar qualquer fragmento de rocha da solução de inibidor. Em seguida, a parte líquida do material centrifugado é diluída em água deionizada para a análise posterior da concentração de fósforo e magnésio.

A quantidade de inibidor retido foi encontrado utilizando um balanço de massa simples. A Equação 6 apresenta a fórmula oriunda do balanço, sendo q a quantidade de

inibidor retido por grama de rocha fragmentada (mg/g), V_{sol} o volume de solução de anti-incrustante, em litros, colocada em contato, C_0 a concentração inicial de inibidor na solução antes do contato (ppm), C_{eq} a concentração de inibidor na solução sobrenadante do sistema rocha/inibidor após o tempo de contato (ppm) e m_{ret} a massa de rocha fragmentada, em gramas, colocada em contato com a solução de anti-incrustante.

$$q = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m_{ret}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Depois da obtenção da quantidade de ATMP retido após o contato, obtêm-se as curvas de retenção ($C_{eq} \times q$).

3.2.2 Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

Além da capacidade do Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) determinar a concentração de vários elementos químicos, esse tipo de espectrômetro apresenta uma boa sensibilidade também para baixas concentrações (NOLTE, 2003, *apud* PENTRY, 2005).

Segundo Vinadé e Vinadé (2005), a técnica analítica em discussão baseia-se na excitação dos átomos de soluções líquidas utilizando uma fonte de plasma. Os átomos ionizados liberam uma radiação eletromagnética, e pelo comprimento de onda dessa radiação é possível a detecção da concentração do elemento pelo equipamento.

As concentrações de fósforo nas soluções iniciais de ATMP e nas soluções após o tempo de contato foram encontradas através da utilização de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES. As concentrações de magnésio após o tempo de contato de 48 h também foram determinadas pela utilização do ICP-OES.

Sempre antes de iniciar a análise propriamente dita fez-se necessário, para a garantia de uma análise precisa, a obtenção de uma curva de calibração de fósforo de 0 a 50 ppm, em análises de concentração de fósforo, e uma de magnésio de 0 a 20 ppm, para as análises de determinação das concentrações de magnésio. A Figura 15 ilustra esse equipamento de análise.

Figura 15 – ICP-OES da Thermo Scientific iCAP 6000.



Fonte: Veloso (2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Mica Biotita

As curvas de retenção de inibidor para a Mica Biotita foram obtidas por meio de ensaios em batelada com tempo de contato de 48h. Utilizou-se três valores de pH distintos, 2, 4 e 7, nas temperaturas de 25 e 70 °C.

4.1.1 Influência da temperatura

Nos três valores de pH analisados, a elevação da temperatura proporcionou um aumento na quantidade de inibidor de incrustação retido na rocha Mica Biotita. As Figuras 16, 17 e 18 mostram as curvas de retenção obtidas.

Figura 16 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita no pH 7 a (■) 25 °C e (◆) 70 °C.

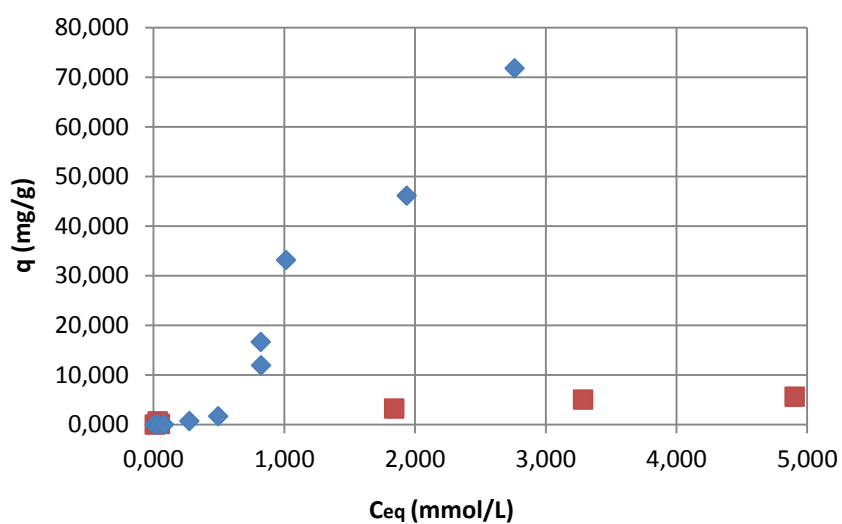


Figura 17 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita no pH 4 a (■) 25 °C e (◆) 70 °C.

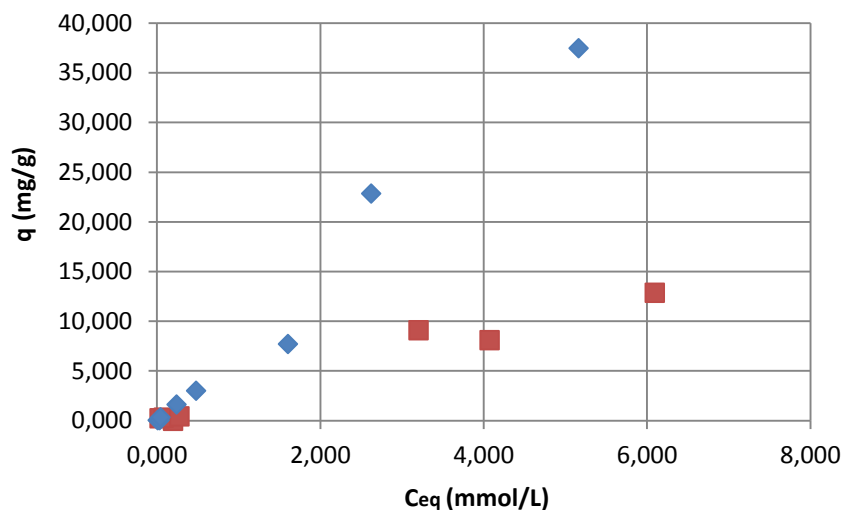
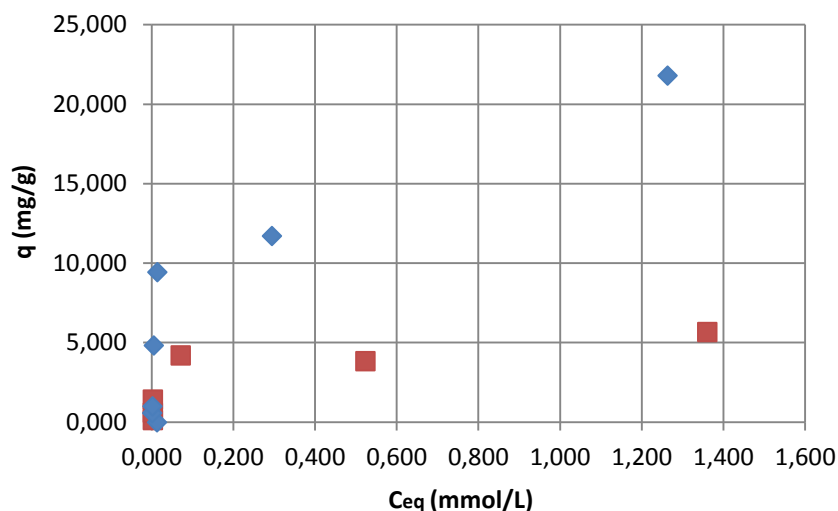


Figura 18 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita no pH 2 a (■) 25 °C e (◆) 70 °C.



Supõe-se que quando a rocha Mica Biotita é colocada em contato com a solução de inibidor a 25 °C, o fenômeno de retenção predominante é a adsorção, devido aos baixos valores de retenção encontrados. Os resultados obtidos se aproximaram dos estudos realizados por Gdanski e Funkhouser (2005), que trabalharam com clorita, argila mineral com estrutura semelhante a da Mica Biotita.

Elevadas concentração de ATMP na solução, mesmo em baixas temperaturas, promovem a ocorrência de um processo de lixiviação da região central da estrutura da Mica

Biotita, proporcionando a transferência dos cátions Mg^{2+} e Fe^{2+} para a solução. Um processo de lixiviação semelhante foi observado por Kan *et al.* (2005) para estudos com calcita.

Em temperaturas mais elevadas, essa liberação de cátions é mais acentuada como foi observado pela análise da concentração de magnésio nas amostras após o tempo de contato dos ensaios conduzidos a pH 7, em ambas as temperaturas (Tabela 1).

Tabela 1 – Comparativo das concentrações de Magnésio.

Conc. de ATMP (mmol/L)	Concentração de magnésio (ppm)	
	Ensaio Mica Biotita pH 7 e 25 °C	Ensaio Mica Biotita pH 7 e 70 °C
0,05	2,70	4,39
0,47	3,14	5,51
0,95	3,90	6,02
2,95	4,52	6,33
4,85	5,03	8,19
7,40	4,88	8,13
9,84	5,10	7,46

Os cátions podem reagir com o inibidor de incrustação e formar complexos. Em temperaturas mais elevadas a solubilidade dos complexos de Ferro e Magnésio com o inibidor diminui, aumentando a tendência a precipitação desses. Isso explica o fato de que a 70 °C a retenção de anti-incrustante aumenta, quando comparado ao resultado a 25 °C. Assim, pode-se concluir que a contribuição do mecanismo precipitação é predominante quando a temperatura aumenta.

Além disso, observa-se, com os resultados apresentados na Tabela 1, que mesmo com a ocorrência da precipitação de complexos a 70 °C, as concentrações de magnésio permanecem maiores que as concentrações equivalentes no ensaio com a menor temperatura, comprovando a influência da temperatura no processo de liberação de cátions.

4.1.2 Influência do pH

Para uma melhor visualização da influência do pH na retenção de inibidor, os dados obtidos nos ensaios foram separados por temperatura trabalhada, como ilustrados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita a 25 °C e (■) pH 7, (◆) pH 4 e (▲) pH 2.

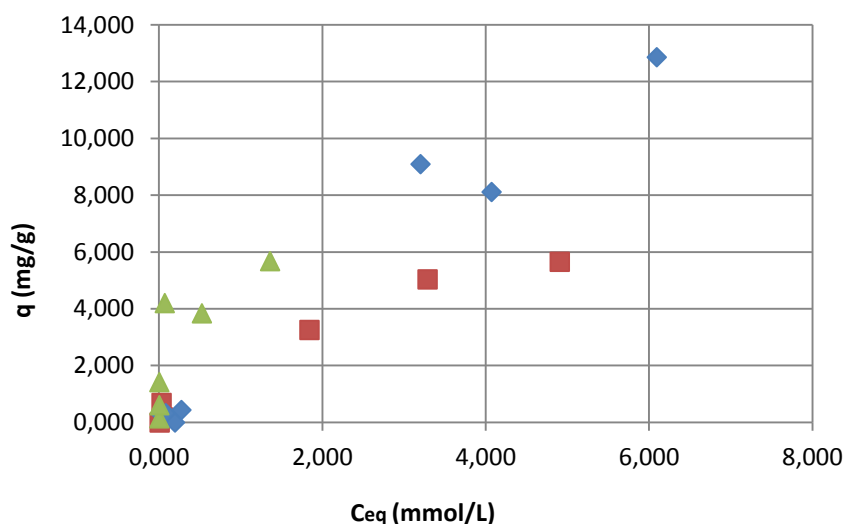
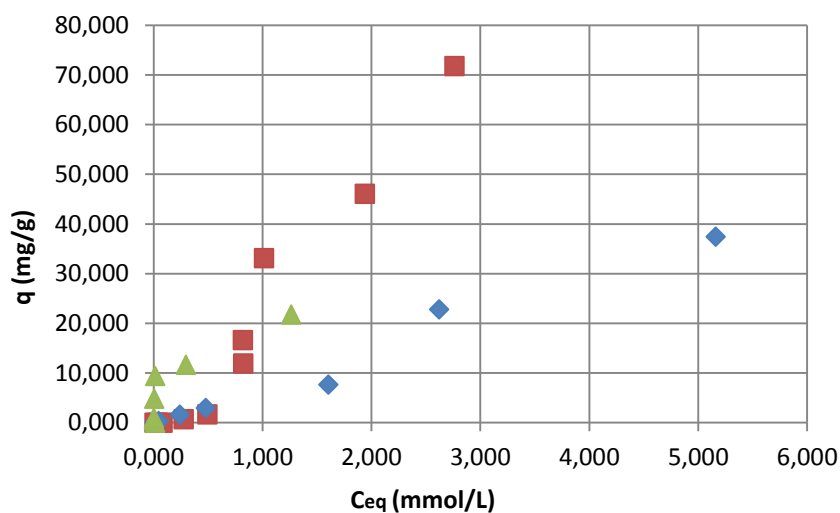


Figura 20 – Ensaio em batelada do ATMP na Mica Biotita a 70 °C e (■) pH 7, (◆) pH 4 e (▲) pH 2.



Observa-se que os maiores valores de retenção foram no pH 4 a 25 °C quando comparados com os ensaios a pH 2 e pH 7. Para os experimentos realizados a 70 °C percebe-se uma diminuição da retenção com o aumento da acidez.

A 25 °C, como discutido anteriormente, o fenômeno de retenção dominante é a adsorção. À medida que o valor do pH diminui, a superfície da rocha fica mais carregada positivamente. No meio mais ácido, as moléculas do inibidor ficam menos protonadas, apresentando menos sítios negativos para interagir com a rocha. Aparentemente, existe um equilíbrio entre essas duas variáveis no pH 4, resultando em valores máximos de retenção de ATMP.

Para a temperatura mais elevada, 70 °C, a precipitação domina o processo de retenção de inibidor. Como a solubilidade dos complexos supracitados aumentam com a diminuição do pH, ocorre um decréscimo da retenção. Isso explica a obtenção dos maiores valores de retenção no pH 7.

4.2 Predição da curva de retenção multicomponente

Para a análise da possibilidade de predição de uma curva de retenção de inibidor multicomponente através de curvas de retenção monocomponentes, realizou-se ensaios com pH 7, a 25 e 70 °C, com a mistura de Mica Biotita e Quartzo em proporções iguais (50%).

As curvas monocomponentes de Quartzo mostradas nas Figuras 21 e 22 foram obtidas por Bezerra (2015). Nesse estudo, a autora percebeu que o fenômeno de retenção predominante no Quartzo, para 25 e 70 °C, é a adsorção. Ela sugere que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na adsorção do inibidor na rocha, indicando que a temperatura ajuda no mecanismo de difusão do inibidor pela solução aquosa até chegar a superfície do Quartzo. A elevação da temperatura possivelmente auxilia, também, no deslocamento da molécula do ATMP na superfície da rocha, possibilitando que ela alcance o sítio de adsorção mais favorável.

Figura 21 – Ensaio em batelada do ATMP no Quartzo pH 7 a 25 °C (◆), na Mica Biotita pH 7 a 25 °C (■) e curva multicomponente esperada para a mistura Quartzo-Mica Biotita pH 7 a 25 °C (▲).

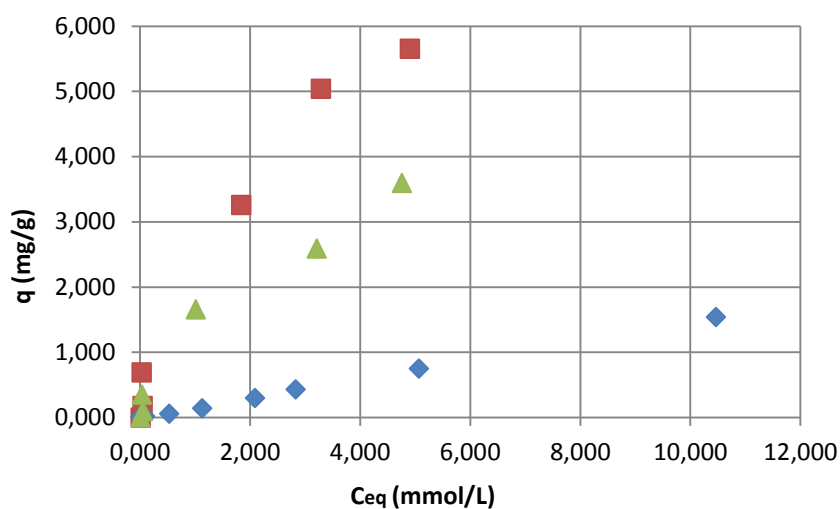
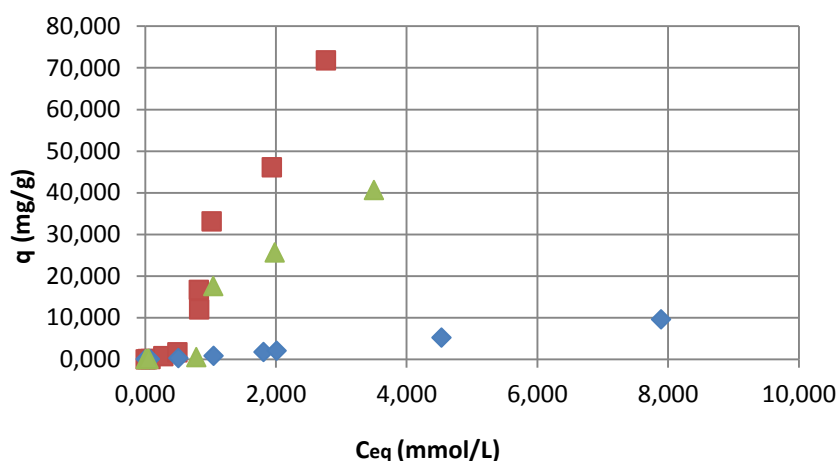


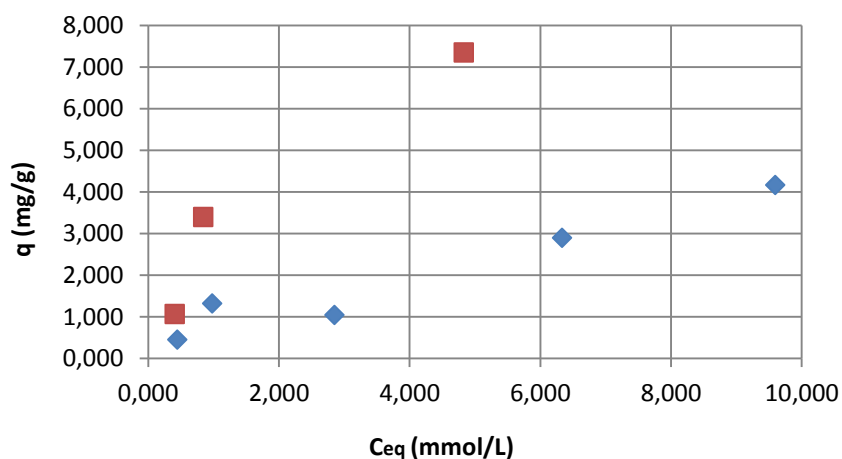
Figura 22 – Ensaio em batelada do ATMP no Quartzo pH 7 a 70 °C (◆), na Mica Biotita pH 7 a 70 °C (■) e curva multicomponente esperada para a mistura Quartzo-Mica Biotita pH 7 a 70 °C (▲).



Percebe-se que os patamares de retenção de ATMP alcançados para a Mica Biotita são maiores em ambas as temperaturas. A diferença é maior na temperatura de 70 °C, indicando que o mecanismo de retenção dominante para a temperatura mais alta é diferente para as rochas trabalhadas.

Ao realizar os ensaios em batelada com a mistura Mica Biotita – Quartzo, obteve-se os dados ilustrados na Figura 23.

Figura 23 – Ensaio em batelada do ATMP na mistura (Quartzo e Mica Biotita) pH 7 a 25 °C (♦) e 70 °C (■).



Nota-se que quando o fenômeno de retenção dominante é a adsorção é possível encontrar uma predição da curva de retenção multicomponente a partir das curvas de retenção monocomponentes, pois os valores obtidos no ensaio com a mistura estão entre as curvas individuais. No entanto, percebe-se que quando ocorre precipitação, não é possível fazer a predição da curva, a não ser que tenha-se um conhecimento detalhado das espécies de complexos que estão presentes e suas respectivas solubilidades. Portanto, o método de predição de curvas de retenção multicomponentes através de curvas de retenção monocomponentes desenvolvido pelos autores Gdanski e Funkhouser (2005) possui aplicação limitada.

5 CONCLUSÕES

Foi estudada a retenção do ácido nitrilotrismetilfosfônico em um mineral constituinte da rocha arenítica Berea, a Mica Biotita. Avaliou-se a influência da temperatura, pH e concentração de ATMP através de ensaios em batelada.

Observou-se que a 25 °C o mecanismo de retenção dominante do ATMP na Mica Biotita é a adsorção. Já a 70 °C, os resultados mostraram que a precipitação governa a retenção do inibidor utilizado.

Através da análise da influência do pH na retenção do anti-incrustante, observou-se que os maiores valores de retenção foram obtidos no pH 4 a 25 °C. Para os experimentos realizados a 70 °C percebeu-se uma diminuição da retenção com o aumento da acidez.

Avaliou-se também o método de predição de curvas de retenção multicomponentes através de curvas de retenção monocomponentes desenvolvido pelos autores Gdanski e Funkhouser (2005). Constatou-se, através dos resultados obtidos com a mistura Mica Biotita-Quartzo, que o método em discussão pode ser aplicado quando o mecanismo de retenção predominante for a adsorção. Quando a retenção do inibidor for governada pela precipitação, a aplicação da metodologia requer um conhecimento detalhado das espécies de complexos que podem ser formados e suas respectivas solubilidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA NETO, J. B. **Estudo da formação de depósitos inorgânicos em campos petrolíferos**. São Cristóvão: UFS, 2012.
- 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.
- 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.
- BELLARBY, J. **Well completion design**. Developments in Petroleum Science, 2009.
- BEZERRA, B. T. C. **Adsorção e precipitação de ácido aminofosfônico em rocha testemunho e minerais característicos**. Fortaleza: UFC, 2015.
- BOIM, J. M. **Modelagem semi-analítica para incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos**. Macaé: UENF, 2003.
- DAHER, J. S. **Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica**. Macaé: UENF, 2003.
- 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. **The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 35, p. 95 – 107, 2002.
- GDANSKI, R.; FUNKHOUSER, G.P. **Mineralogy Driven Scale Inhibitor Squeeze Designs**. Society of Petroleum Engineers, 94510.
- 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.
- 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.
- LIMA, D. A. **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo Método Rietveld**. Natal: UFRN, 2010.

- MOREIRA, Alinne dos Santos. **Sistemas Laboratoriais para Estudos de Incrustação de Sulfato de Bário em Reservatórios de Petróleo (Um Estado da Arte)**. Macaé: UENF, 2006.
- NEVILLE, A.; MORIZOT, A. P. **A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃**. Chemical Engineering Science, v.55, p. 4737-4743, 2000.
- 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.
- PETRY, C. F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP-OES**. Porto Alegre: UFRGS, 2005.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J.A.D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**, Interciência, 2006.
- ROSA, K. R. S. A. **Estudo de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação**. Niterói: UFF, 2007.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 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.
- TEIXEIRA, H. M. F. **Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo**. Rio de Janeiro: PUC, 2007.
- THOMAS, J. E. (Org.). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Interciência, 2001.
- TOMSON, M.; KAN, A. T.; ODDO, J. E.; GERBINO, A. J., in: AMJAD, Z. (Ed.). **Solution and Precipitation Chemistry of Phosphonate Scale Inhibitors**. New York, p. 307 – 322, 1995.
- VASCONCELOS, M. A.; LIGÓRIO, W. (Org.). **Contribuição da unidade de remoção de sulfato na redução de perdas por incrustação: um estudo comparado aplicado ao caso de uma plataforma de produção “offshore”**. Revista da Engenharia de Instalações no Mar da FSMA, v. 3, p. 1 – 10, 2009.
- VELOSO, C.B. **Estudo de adsorção de inibidor de incrustação em rocha testemunho do tipo arenito**. Fortaleza: UFC, 2012.
- VILLELA, M. J. R. **Análise do comportamento da temperatura em sistemas de produção de petróleo: comparação entre completação seca e molhada**. Rio de Janeiro: PUC, 2004.

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

WATANABE, T. T. G. **Efeitos do pH na adsorção de inibidor de incrustação em rochas areníticas**. Fortaleza: UFC, 2014.

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