



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

STEPHANIE DE OLIVEIRA SOUZA

AVALIAÇÃO DE MECANISMOS DE INTERAÇÃO DO ÁCIDO
AMINOFOSFÔNICO COM MINERAL CONSTITUINTE DA ROCHA ARENÍTICA
BEREA: FELDSPATO

FORTALEZA

2017

STEPHANIE DE OLIVEIRA SOUZA

AVALIAÇÃO DE MECANISMOS DE INTERAÇÃO DO ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO
COM MINERAL CONSTITUINTE DA ROCHA ARENÍTICA BERA: FELDSPATO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S235a Souza, Stephanie de Oliveira.

Avaliação de mecanismos de interação do ácido aminofosfônico com mineral constituinte da rocha arenítica Berea : Feldspato / Stephanie de Oliveira Souza. – 2017.
40 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Tratamento squeeze. 2. Ácido nitrilotrismetilfosfônico. 3. Batelada. 4. Feldspato. 5. Quartzo. I. Título.
CDD 665.5092

STEPHANIE DE OLIVEIRA SOUZA

AVALIAÇÃO DE MECANISMOS DE INTERAÇÃO DO ÁCIDO AMINOFOSFÔNICO
COM MINERAL CONSTITUINTE DA ROCHA ARENÍTICA BEREÁ: FELDSPATO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovado em: 04/01/2017

BANCA EXAMINADORA

[Redacted]

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

[Redacted]

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

[Redacted]

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

A Deus.

Aos meus pais, Antônio e Cláudia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas graças alcançadas durante todo o meu caminho.

Aos meus pais, Antônio Cardoso Souza e Antônia Cláudia de Oliveira Souza, por todo o apoio, dedicação e amor a mim concedidos.

Aos meus familiares, que sempre apoiaram e torceram por esse momento.

Aos professores, pelo conhecimento amplamente transmitido ao longo desses cinco anos de graduação.

A todos os meus colegas de graduação, em especial aos meus grandes amigos: Ana Rhennara, Lucas Timbó, Milena Buendia, Natália Macêdo, Rafael Gomes e Vanessa Salomão, pelo companheirismo e amizade verdadeira.

Ao Igor Belizário Rocha, por todo o apoio e companheirismo durante minha graduação.

À Universidade Federal do Ceará, que me permitiu adquirir amplos conhecimentos através da sua infraestrutura como um todo.

Ao Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), pela oportunidade de ingressar no referido grupo.

Ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica a mim concedida.

À doutoranda Carolina Veloso, pela atenção, carinho, paciência e conhecimentos a mim concedidos, sem o qual esse momento não seria possível.

Ao meu orientador, Murilo Luna, pela confiança, oportunidade e orientação durante a elaboração desse trabalho.

Ao professor Sebastião Mardônio, pela atenção, gentileza e orientação.

A todos os servidores da UFC, que cooperaram de alguma forma para a minha formação profissional durante esse período de graduação.

A todos, que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse nesse momento tão especial.

RESUMO

Incrustações causam grandes problemas operacionais na indústria do petróleo e ocorrem em algum momento na vida produtiva dos poços, devido principalmente ao uso frequente do mecanismo de injeção de água do mar para manutenção da pressão do reservatório e recuperação do óleo. A formação e deposição de sólidos inorgânicos insolúveis são ocasionadas pela incompatibilidade salina entre a água de formação e a água de injeção (água do mar) ou por alterações nas condições do sistema de fluxo do reservatório e de produção. Para prevenir a formação desses depósitos de incrustação, utiliza-se a técnica *squeeze* de inibidor de incrustação, que consiste na retenção de um inibidor na formação rochosa, por mecanismos de adsorção ou precipitação, evitando a formação de precipitados. Com o objetivo de estudar o comportamento da interação entre o inibidor de incrustação e a formação rochosa, realizou-se ensaios em batelada com o Feldspato e o Quartzo, minerais constituintes da rocha arenítica Berea, e como inibidor o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP). Os ensaios em batelada foram realizados em soluções de ATMP em NaCl 1M e em salmoura sintética nas temperaturas de 25 e 70°C, pH 4 e 7, com tempo de contato de 48 horas. Nestes ensaios, foram verificadas a influência da temperatura, pH e concentração do inibidor. No ensaio com a mistura de dois minerais se avaliou a possibilidade da obtenção da curva de retenção para a mistura a partir das curvas individuais dos minerais. As amostras foram centrifugadas e a concentração final do ATMP foi analisada pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados mostraram que a maior retenção de inibidor ATMP ocorreu em solução salina de salmoura sintética a pH 4 e 70 °C, controlado pelo mecanismo de precipitação. Observou-se a formação de precipitados em pH 7 antes do tempo de contato com a rocha devido a formação dos complexos cátion-ATMP. Em solução salina de NaCl 1M, a precipitação é o mecanismo de retenção predominante em pH 4, já com a elevação do pH a retenção diminui devido uma maior repulsão eletrostática. Em todos os casos, a elevação de temperatura de 25 °C para 70 °C promoveu uma maior retenção de inibidor. Constatou-se que o método de predição da curva de retenção para uma mistura de adsorventes a partir das curvas individuais não foi válido para a mistura de minerais Feldspato e Quartzo.

Palavras-chave: Tratamento *squeeze*. Ácido nitrilotrismetilfosfônico. Batelada. Feldspato. Quartzo.

ABSTRACT

Incrustations cause many operational problems in petroleum industry that occur in some moment of wells productive life, most frequently because of seawater injection for pressure maintenance and oil recovery. The formation and deposition of insoluble inorganic solids occur because of the difference of salinity between formation water and injection water (seawater) or because of changes in flow system conditions of reservoir and production. The squeeze technic is used to prevent scale formation, which consists in inhibitor retention by the formation rock through adsorption and precipitation, which avoid precipitate formation. Studying the interaction between the incrustation inhibitor and the rock formation, it has been performed batch tests with Feldspar and Quartz, that occur on sandstone Berea, and nitrilotrismethylenephosphonic acid (NTPM) as inhibitor. The batch tests have been performed in NTPM solutions with NaCl 1M and in artificial brine on temperatures of 25 and 70°C, pH 4 e 7, with contact time of 48 hours. In these tests, the influence of temperature, pH and inhibitor concentration were verified. Testing the mixture between two minerals, it was concluded that was possible to obtain the retention curve of mixture from the minerals individual curves. The samples were centrifuged and the NTPM final concentration was analyzed by the technique of optical emission spectroscopy inductively coupled plasma (ICP-OES). The results have shown that the biggest NTPM inhibitor occurs in saline solution of artificial brine at pH 4 and 70°C, controlled by precipitation method. It was observed the precipitate formation on pH 7 before the contact time with the rock, because of the formation of the complex cation-NTPM. In saline solution of NaCl 1M, the precipitation is the dominant method in pH 4, the adsorption of inhibitor decreases as pH increases due to increased level of electrostatic repulsion. In all the cases, the temperature increment of 25°C for 70°C promoted bigger inhibitor retention. It was verified that the method of prediction of the retention curve for a mixture of adsorbents from the individual curves was not valid for the mixture of minerals Feldspar and Quartz.

Keywords: Squeeze treatment. Nitrilotrismethylenephosphonic acid. Batch. Feldspar. Quartz.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Precipitação do sulfato de bário na zona de mistura entre águas de injeção e formação	10
Figura 2- Obstrução parcial em uma tubulação de produção de petróleo causada pela deposição de precipitados	11
Figura 3- Tratamento <i>squeeze</i>	15
Figura 4- Estruturas químicas de inibidores de incrustação	16
Figura 5- Feldspato antes e depois da desagregação	18
Figura 6- Estrutura molecular do ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP)	19
Figura 7- Analisador de Tamanho de Partícula a Laser	20
Figura 8- Esquema de um ensaio em batelada em banho termostático	22
Figura 9- Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	24
Figura 10- Distribuição do tamanho de partícula para a amostra de Feldspato	25
Figura 11- Tamanhos d(0,1), d(0,5) e d(0,9) para a amostra de Feldspato	26
Figura 12- Curva de retenção obtida em ensaio em batelada com ATMP e Feldspato em pH 4 a 25 °C (◆) e 70 °C (■) em solução salina de NaCl 1M	28
Figura 13- Curva de retenção obtida em ensaio em batelada com ATMP e Feldspato em pH 7 a 25 °C (◆) e 70 °C (■) em solução salina de NaCl 1M	28
Figura 14- Curva de adsorção obtida por Gdanski e Funkhouser (2005) a 29 °C e pH 7,5 em solução salina de NaCl (●) em comparação a curva obtida com Feldspato a 25 °C e pH 7 em solução salina de NaCl (◆)	30
Figura 15- Curva de retenção obtida em ensaio em batelada com ATMP e Feldspato em pH 4 a 25 °C (◆) e 70 °C (■) em solução salina de salmoura sintética	31
Figura 16- Incompatibilidade entre a salmoura sintética e o inibidor em algumas concentrações de ATMP em solução no pH 7	32
Figura 17- Curvas de retenção de ATMP em pH 4 a 70 °C em solução salina de NaCl 1M para o Feldspato (■) e Quartzo (◆). Curva de retenção de ATMP obtida para a mistura de Feldspato e Quartzo (▲) em ensaio em batelada	34
Figura 18- Curva de retenção de ATMP obtida para a mistura de Feldspato e Quartzo (▲) em ensaio em batelada. Curva de retenção prevista para a mistura (---)	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Incrustações	10
<i>2.1.1 Incrustação por carbonato de cálcio</i>	<i>12</i>
<i>2.1.2 Incrustações por sulfato de bário</i>	<i>12</i>
2.2 Técnicas de prevenção de incrustação	13
2.3 Inibidores de incrustação	15
2.4 Fundamentos de adsorção	16
<i>2.4.1 Método do Banho Finito</i>	<i>17</i>
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Materiais	18
3.2 Métodos	20
<i>3.2.1 Analisador de Tamanho de Partícula por Difração a Laser</i>	<i>20</i>
<i>3.2.2 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio a 77K</i>	<i>21</i>
<i>3.2.3 Fluorescência de Raios X</i>	<i>21</i>
<i>3.2.4 Ensaio em Batelada</i>	<i>22</i>
<i>3.2.5 Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i> .	<i>23</i>
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Diâmetro médio de partículas	25
4.2 Área superficial específica do Feldspato	26
4.3 Fluorescência de Raios X	26
4.4 Ensaio em batelada	27
<i>4.4.1 Solução salina de NaCl 1M</i>	<i>27</i>
<i>4.4.2 Solução salina de salmoura sintética</i>	<i>30</i>
4.5 Predição da curva de retenção de inibidor para uma mistura de adsorventes	33
5 CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Muitos reservatórios não possuem energia suficiente para deslocar os fluidos presentes - óleo, água e gás - em taxas desejáveis até a superfície. A injeção de água do mar é utilizada para manter a pressão nos reservatórios de campos petrolíferos (ALEMI *et al.*, 2011; BADER, 2007; BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010). É o método convencional de recuperação secundária mais presente no mundo (ROSA *et al.*, 2006).

Em campos *offshore*, é comum a injeção da própria água do mar. Isto é devido a sua grande abundância e certa compatibilidade com a água de formação (BADER, 2006, 2007). A injeção de água potável possui um elevado custo e poderia danificar o reservatório por incompatibilidade salina, tanto em campos *onshore* e *offshore*. Outra opção seria a reutilização da água produzida, porém devido ao seu teor de óleo, teor de partículas e temperatura poderia reduzir a injetividade (BADER, 2006). A escolha da água que será injetada deve se basear no mínimo de dano ao reservatório e aos equipamento de injeção e produção (BOIM, 2003).

A água da formação (água conata ou de aquífero) e a água de injeção (água do mar) possuem composições iônicas diferentes, que podem resultar na precipitação e posterior deposição de sólidos inorgânicos, ocasionando danos à formação e entupimento dos equipamentos de produção (BELLARBY, 2009; SORBIE e MACKAY, 2000).

Devido à sua dureza e baixa solubilidade, as técnicas disponíveis para a remoção e prevenção das incrustações são limitadas (MOGHADASI *et al.*, 2004). Uma forma de prevenir a formação de incrustações nos poços de petróleo é através do método *squeeze* de inibidor de incrustação, no qual o inibidor de incrustação é injetado através dos poços produtores (BELLARBY, 2009).

O método *squeeze* de inibidor de incrustação é um dos métodos mais comuns e eficazes para prevenir a formação de incrustações por sulfato e carbonato em poços produtores de petróleo. Porém, os mecanismos que controlam a retenção de inibidor na formação ainda não são totalmente compreendidos (SORBIE *et al.*, 1993). A interação entre o inibidor e a formação rochosa pode determinar a eficácia do tratamento anti-incrustante. Dessa forma, a natureza do material rochoso tem grande importância no mecanismo de retenção do inibidor.

A rocha arenítica Berea é amplamente utilizada na indústria de petróleo como material de teste padrão, e tem como composição mineralógica típica: quartzo, feldspato, mica, caulim, dolomita e clorita (SHAW, CHURCHER e HAWKINS, 1991). Trabalhos envolvendo a análise individual dos minerais mica e quartzo já foram realizados por Freitas (2016) e Veloso *et al.* (2016), respectivamente.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar o comportamento da interação entre o inibidor de incrustação (ATMP) e o mineral Feldspato, constituinte da rocha arenítica Berea, em um sistema em batelada, variando parâmetros como concentração de inibidor, pH e temperatura de operação. Em um segundo momento, foi analisada a viabilidade da predição de uma curva de retenção de inibidor em um sistema com a mistura de dois minerais constituintes da rocha arenítica Berea, Feldspato e Quartzo, através das suas curvas individuais.

Para atingir os objetivos do presente trabalho, foram propostas as seguintes etapas:

- a) obtenção de curvas de retenção para o Feldspato quando exposto a soluções de ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) em NaCl 1M e em salmoura sintética, em um banho termostático com controle de agitação, variando temperatura e pH;
- b) obtenção das curvas de retenção para a mistura em proporções iguais em massa de Feldspato e Quartzo quando expostos a soluções de ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) em NaCl 1M, em um banho termostático com controle de agitação, temperatura e pH.

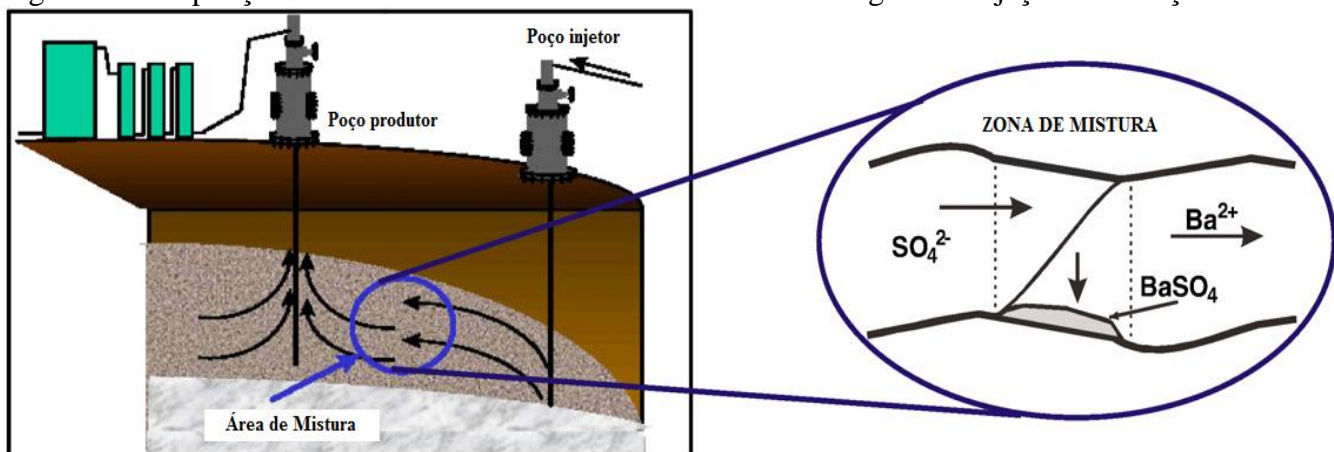
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Incrustações

Incrustação é um conjunto de depósitos cristalinos inorgânicos que desenvolvem como resultado da precipitação de sólidos a partir da mistura da água de formação e da água de injeção ou de alterações nas condições presentes no sistema de fluxo do reservatório e de produção, tais como composição iônica, pressão, pH e temperatura (ANDREI e GAGLIARDI, 2004; BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010). Portanto, há dois tipos de incrustações, que se diferenciam quanto ao seu mecanismo de formação (BOIM, 2003).

A água do mar possui uma alta concentração de íons sulfato (SO_4^{2-}), enquanto a água de formação é rica em íons de cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}). A mistura dessas águas quimicamente incompatíveis podem originar a precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfato de bário (BaSO_4) e sulfato de estrôncio (SrSO_4) (BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010; SORBIE E MACKAY, 2000). Na Figura 1 é ilustrado o mecanismo de precipitação do sulfato de bário (BaSO_4), a partir da zona de mistura entre a água de injeção e a água de formação.

Figura 1- Precipitação do sulfato de bário na zona de mistura entre águas de injeção e formação



Fonte: Adaptado de Bedrikovetsky *et al.* (2009).

A formação do carbonato de cálcio (CaCO_3) difere completamente do mecanismo citado anteriormente, pois está associada a variações de pressão, temperatura, pH, composição da água e dióxido de carbono (BELLARBY, 2009; BOIM, 2003; DYER e GRAHAM, 2003).

Na Tabela 1 são listadas as incrustações mais recorrentes em campos petrolíferos e as principais variáveis que afetam a sua solubilidade.

Tabela 1– Tipos de incrustações mais comuns em campos petrolíferos

Nome	Fórmula química	Variáveis primárias
Carbonato de cálcio	CaCO_3	Pressão parcial de CO_2 , temperatura, total de sais dissolvidos e pH
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Temperatura, total de sais dissolvidos e pressão
Anidrita	CaSO_4	Temperatura, pressão
Sulfato de bário	BaSO_4	Temperatura, total de sais dissolvidos e pressão
Sulfato de estrôncio	SrSO_4	Corrosão, gases dissolvidos e pH
Carbonato de ferro	FeCO_3	pH
Sulfeto de ferro	FeS	
Hidróxido de ferro	Fe(OH)_2	

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

Os depósitos de incrustações provocam danos à formação perto do poço, quando se desenvolvem nos poros, reduzindo a porosidade e permeabilidade da formação. É um problema recorrente nos campos petrolíferos, pois costumam causar obstruções nos poços, nas linhas e equipamentos de produção, como pode ser visto na Figura 2. As incrustações mais comuns são o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o sulfato de bário (BaSO_4) (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010; MOGHADASI *et al.*, 2004).

Figura 2- Obstrução parcial em uma tubulação de produção de petróleo causada pela deposição de precipitados

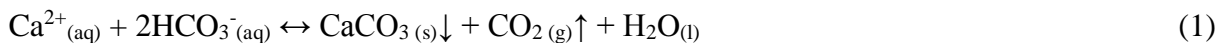


Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

As incrustações são esperadas em algum momento na vida produtiva dos poços de petróleo, devido ao uso frequente do mecanismo de injeção de água do mar para a recuperação do óleo e manutenção da pressão do reservatório (BOIM, 2003; MOGHADASI *et al.*, 2004).

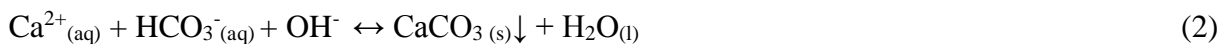
2.1.1 Incrustação por carbonato de cálcio

Incrustação por carbonato de cálcio é bastante comum em poços de produção de petróleo e equipamentos de superfície. A sua formação pode impedir a produção dos fluidos, através de bloqueios em linhas de fluxo e tubulações, e ocultar a presença de corrosões (ZHANG *et al.*, 2001). A precipitação de carbonato de cálcio decorre do desequilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono (CO₂) e o bicarbonato (HCO₃⁻), conforme a reação abaixo:



Com a depleção natural durante a produção de óleo, a pressão cai abaixo do ponto de bolha, ocasionando a liberação de dióxido de carbono (CO₂) da solução. Seguindo o princípio de *Le Chatelier*, o equilíbrio da reação acima será deslocado para a direita, favorecendo a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO₃) (BOIM, 2003). Porém, a formação do precipitado é desfavorecida quando há um elevado teor de sais no meio, gerando um aumento da solubilidade do carbonato de cálcio (BELLARBY, 2009).

Observa-se que com o aumento de temperatura há liberação de dióxido de carbono (CO₂) da solução, favorecendo o aumento do pH e a redução da solubilidade do carbonato de cálcio em solução (BOIM, 2003). A reação abaixo mostra a dependência do pH para a precipitação do carbonato de cálcio:



2.1.2 Incrustações por sulfato de bário

Incrustações por carbonato estão associadas com variações de pressão e pH no fluido produzido, enquanto incrustações por sulfato ocorrem devido à mistura de águas incompatíveis, água de formação e água do mar (água de injeção) (MOGHADASI *et al.*, 2004).

A água de formação (rica em cátions Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) e a água de injeção (rica em íons SO_4^{2-}) quando submetidas a condições termodinâmicas adequadas, faz com que sejam depositados compostos insolúveis, como o sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de cálcio (CaSO_4) e sulfato de estrôncio (SrSO_4) (BOIM, 2003). As reações abaixo mostram esse mecanismo de precipitação:



A solubilidade do sulfato de bário (BaSO_4) aumenta quando há aumento de temperatura, aumento de pressão do sistema e elevado teor de sais no meio, reduzindo a tendência à formação de precipitados. Porém, o aumento da concentração dos íons Ba^{2+} e SO_4^{2-} tornam o sulfato de bário menos solúvel no meio (BINMERDHAH, YASSIN e MUHEREI, 2010; XIAOYAN *et al.*, 2009).

2.2 Técnicas de prevenção de incrustação

Incrustações por sulfato são aglomerados duros que se aderem facilmente a superfícies, são de difícil remoção mecânica e praticamente insolúveis em ácidos minerais e outros solventes (BADER, 2006, 2007). A dessulfatação da água de injeção (água do mar) antes de ser injetada no poço consiste na remoção dos íons sulfato, evitando a formação de incrustações (DYER e GRAHAM, 2002, 2003). Porém, devido ao seu alto custo de investimento e operação esse tipo de tratamento não faz parte da maioria dos sistemas de injeção (BOIM, 2003).

A dessulfatação da água injetada (água do mar) não previne a formação de incrustações carbonáticas, uma vez que esta não é decorrente da incompatibilidade entre as águas de formação e injeção (DYER e GRAHAM, 2002). A solução mais eficiente para tratar a formação de precipitados inorgânicos é a técnica de *squeeze* (BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010).

A técnica de *squeeze* consiste na injeção de um inibidor de incrustação na formação rochosa, que pode ser adsorvido ou precipitado na superfície como um complexo. Quando a

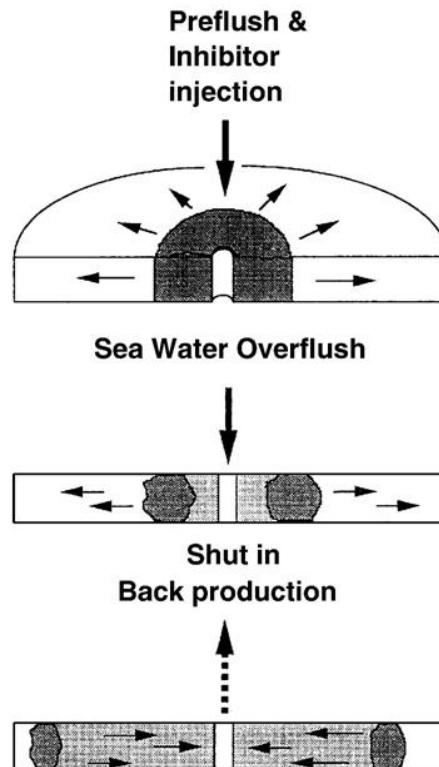
produção é retomada, o inibidor retorna a unidade de produção de petróleo juntamente com a água de formação/injeção, prevenindo a formação de incrustação. O *squeeze* de precipitação e o *squeeze* de adsorção se diferenciam pelo mecanismo de retenção do inibidor na formação rochosa, mas ambos tem como objetivo a máxima retenção do inibidor (ANDREI e GAGLIARDI, 2004; BARAKA-LOKMANE e SORBIE, 2010).

No *squeeze* de adsorção, o inibidor é adsorvido no substrato da rocha por processos físico-químicos e liberado por dessorção. Já no *squeeze* de precipitação, o inibidor precipita geralmente na forma de um complexo de cálcio, e é liberado para o meio por dissolução (ANDREI e GAGLIARDI, 2004). O *squeeze* de precipitação é utilizado com menor frequência devido a precipitação de inibidor, que bloqueia e danifica a formação na região próxima ao poço. Porém, esse *squeeze* é mais eficaz que o *squeeze* de adsorção no controle da formação de incrustações (TANTAYAKOM, FOGLER e CHAVADEJ, 2005).

Segundo Baraka-Lokmane e Sorbie (2010), normalmente são empregadas cinco etapas para a aplicação da técnica de *squeeze* em campos de produção. A primeira etapa é a pré-injeção (*preflush*), na qual a superfície da formação é preparada para receber o tratamento *squeeze*. Uma solução diluída de inibidor com algum surfactante em água de injeção é injetada no poço, evitando a adsorção do inibidor no poço e esfriando a formação.

A segunda etapa é a injeção de inibidor (*inhibitor injection*), em que o inibidor dissolvido em água de injeção é injetado em uma região próxima ao poço, geralmente até 3 metros do raio do poço perfurado. A terceira etapa é o *overflush*, onde mais água de injeção é utilizada para deslocar o inibidor até a distância desejada para realizar o tratamento.

A quarta etapa é o *shut-in*, no qual o poço é fechado por um período de tempo (6 a 24 horas), a fim de que o inibidor possa interagir com a formação rochosa. Nessa etapa não há produção de petróleo. A última etapa é a retomada de produção (*back production*), em que o poço volta a produzir e o inibidor é esperado na superfície em uma concentração acima da concentração mínima de inibidor, de forma a evitar a formação de incrustação durante um período de tempo. As etapas citadas são ilustradas na Figura 3.

Figura 3-Tratamento *squeeze*

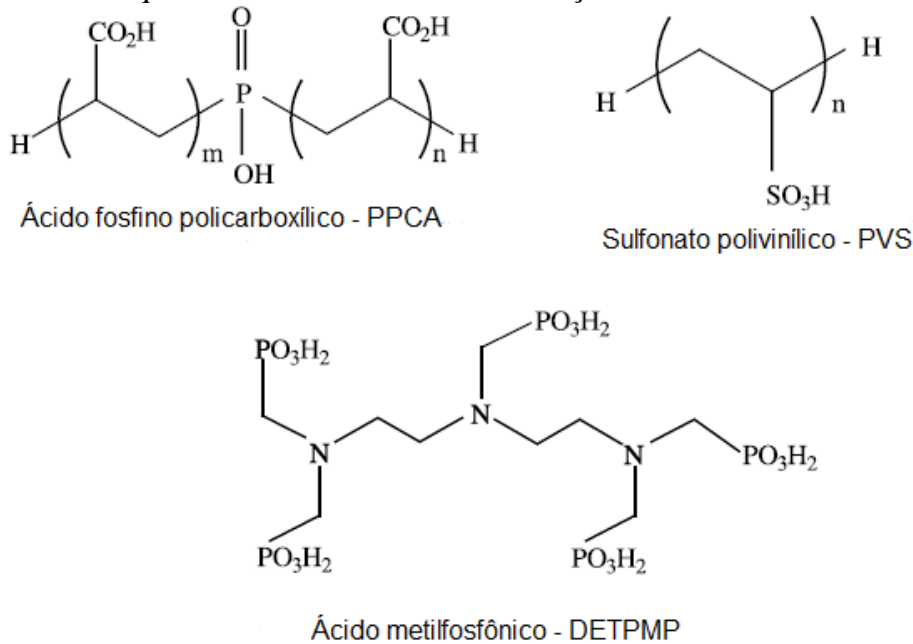
Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

2.3 Inibidores de incrustação

Inibidores de incrustação são aditivos químicos que controlam o crescimento dos cristais de incrustação e enfraquecem sua adesão a superfície da formação. O mecanismo de inibição envolve processos físicos como adsorção, nucleação e crescimento de cristais. Geralmente, a adsorção de inibidor na superfície do cristal de precipitado bloqueia os sítios ativos de crescimento do mesmo. Após a adsorção, o inibidor pode retardar a germinação ou a taxa de crescimento do cristal, deformando-o, resultando em uma estrutura frágil que não adere bem a superfície. Os inibidores mais utilizados são derivados três grupos químicos: polifosfatos, polifosfonatos e ácidos policarboxílicos (KETRANE *et al.*, 2009).

A eficácia dos inibidores é dependente da pressão, temperatura, composição da água de formação e da natureza da formação rochosa (BELLARBY, 2009). Os inibidores do grupo dos fosfonatos, como o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP), preservam a ação de inibição mesmo em concentrações de poucos ppm (TOMSON *et al.*, 1995). Na Figura 4 é ilustrado alguns tipos de inibidores de incrustação.

Figura 4- Estruturas químicas de inibidores de incrustação



Fonte: Adaptado de Dyer e Graham (2003).

2.4 Fundamentos de adsorção

A adsorção é um fenômeno espontâneo, no qual as moléculas de um fluido (adsorbato) se concentram sobre uma superfície sólida (adsorvente), sem a ocorrência de reação química. Esse processo é resultado de forças não balanceadas na superfície do adsorvente, que atraem as moléculas do fluido e as mantém em contato com o sólido por um determinado tempo. Esse tempo de residência é função direta da energia de adsorção, que determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças (CAVALCANTE JR., 1998).

As forças de adsorção entre o adsorbato e o adsorvente podem ser de natureza dispersiva-repulsiva (van der Waals), eletrostáticas ou de interação sorbato-sorbato. As forças tipo van der Waals estão sempre presentes, enquanto as outras dependerão do sistema adsorvente/adsorbato (CAVALCANTE JR., 1998).

Quando a interação entre o sólido e a molécula adsorvida é decorrente de forças fracas, predominantemente as forças de van der Waals, a adsorção é classificada como adsorção física (fisissorção). Nesse tipo de adsorção, não há reação química, normalmente há deposição

de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente e as moléculas adsorvidas podem ser recuperadas por dessorção, caracterizando a reversibilidade do sistema (RUTHVEN,1984).

A quimissorção é um processo irreversível, onde há reação química com transferência de elétrons entre o adsorvente e a molécula adsorvida, formando uma ligação química. Além do exposto, a fase adsorvida é distribuída em monocamada sobre a superfície do adsorvente. A maioria dos processos de separação por adsorção são do tipo fisissorção (RUTHVEN,1984).

A adsorção é influenciada pela temperatura, pH do meio e estrutura molecular ou natureza do material que será adsorvido. O diâmetro molecular do adsorbato afeta a adsorção, pois moleculares menores têm uma difusão interna no adsorvente facilitada (RUTHVEN,1984).

A partir de isotermas é possível representar os dados de equilíbrio de adsorção, relacionando a quantidade de adsorbato retida no sólido com sua concentração na fase fluida do sistema (DO,1998), caracterizando o perfil do processo de adsorção. Alguns métodos experimentais são utilizados para obtenção de isotermas de equilíbrio de adsorção, neste trabalho será dado ênfase ao método do banho finito, utilizado para a realização dos ensaios.

2.4.1 Método do Banho Finito

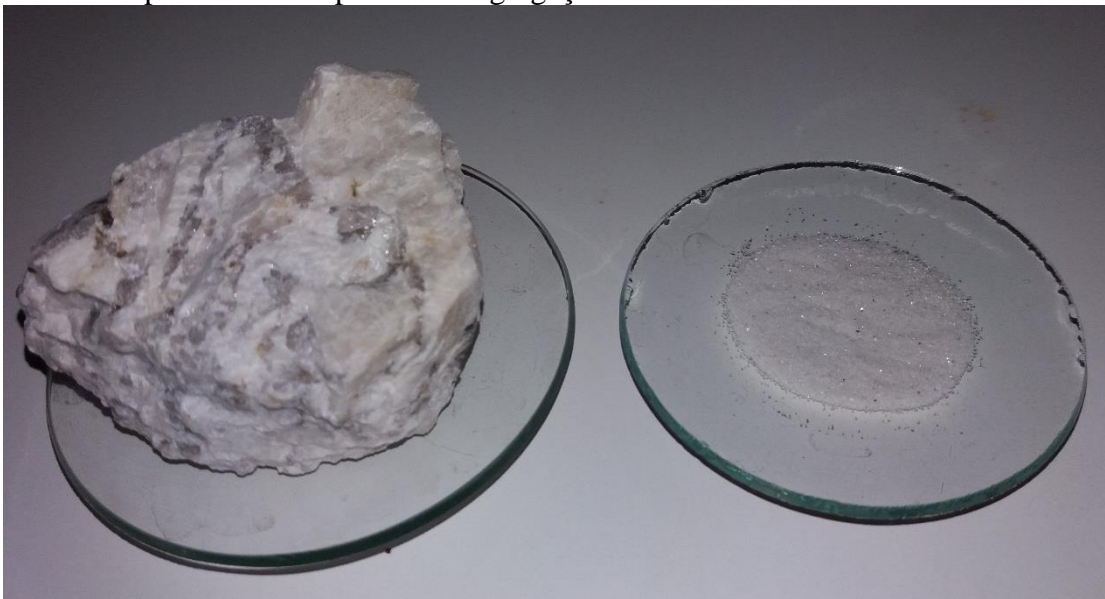
Uma solução líquida com massa e composição conhecidas, contendo o componente a ser adsorvido, é posta em contato com uma massa conhecida de sólido (adsorvente). O ensaio ocorre em recipiente fechado, com controle de temperatura e sob agitação. A queda na concentração de adsorbato na fase fluida, ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido. A partir de um balanço de massa simples entre a condição inicial e a final é possível determinar a quantidade adsorvida pelo material adsorvente. Este método é limitado a sistemas com baixas concentrações de adsorbato na fase líquida (CAVALCANTE JR., 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a realização dos ensaios de retenção de inibidor em formação rochosa foram utilizadas duas rochas, Feldspato e Quartzo, ambas obtidas da coleção didática da Washington School Collection – EUA. As rochas foram desagregadas em partículas com diâmetro compreendido entre os *mesh* de 100 e de 50 de peneiras padronizadas, seguindo a classificação Tyler. Para confirmar o tamanho das partículas desagregadas foi realizado um ensaio no Analisador de Tamanho de Partícula por Difração a *Laser*. A Figura 5 mostra o Feldspato antes e depois da desagregação.

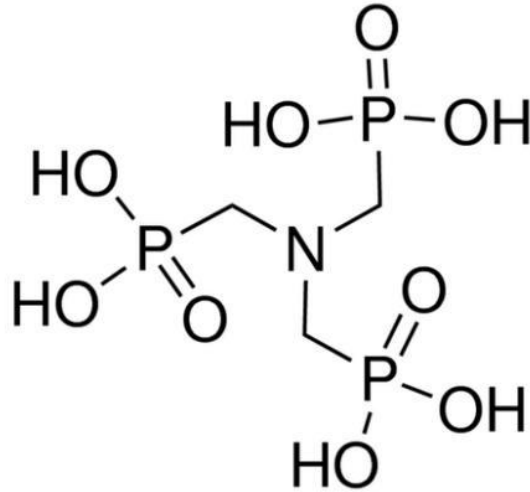
Figura 5- Feldspato antes e depois da desagregação



Fonte: Próprio autor.

O inibidor de incrustação utilizado nos ensaios foi o ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) da Sigma-Aldrich (EUA). Na Figura 6 é ilustrada a estrutura molecular do ATMP. A água utilizada para o preparo das soluções foi a ultrapura Mili-Q (Millipore, EUA). Para o preparo da solução de inibidor em NaCl 1 M foi utilizado cloreto de sódio (NaCl) da Vetec Química fina Ltda. (Brasil). A composição química da salmoura sintética utilizada como solução de inibidor é descrita na Tabela 2.

Figura 6- Estrutura molecular do ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP)



Fonte: Freitas (2016).

Tabela 2– Composição química utilizada para o preparo de 5 L de solução de salmoura sintética

Íons	Sal utilizado	Concentração de sal (g/L)
Na ⁺	NaCl	80,06
Cl ⁻		
Mg ²⁺	MgCl ₂ .6H ₂ O	6,18
Cl ⁻		
K ⁺	KCl	1,25
Cl ⁻		
Ba ²⁺	BaCl ₂ .2H ₂ O	0,40
Cl ⁻		
Sr ²⁺	SrCl ₂ .6H ₂ O	1,39
Cl ⁻		
Ca ²⁺	CaCl ₂ .2H ₂ O	7,33
Cl ⁻		

Fonte: Próprio autor.

Para a análise das amostras no Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi utilizado gás argônio 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 Analisador de Tamanho de Partícula por Difração a Laser

A técnica de difração a *laser* é uma técnica bastante utilizada para caracterização de distribuição de partículas, devido a sua facilidade de operação e amplitude de leitura. A difração a *laser* mede as distribuições de tamanho das partículas através da medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que se emite um feixe de raios *laser* em direção as partículas dispersas da amostra. O ângulo de difração de um feixe luminoso é inversamente proporcional ao tamanho da partícula (COUTO *et al.*, 2009, *apud* PRADO, 2011). O equipamento utilizado para a análise foi o Analisador de Tamanho de Partícula a *Laser* Mastersizer 2000MU da Malvern, ilustrado na Figura 7.

Figura 7- Analisador de Tamanho de Partícula a Laser



Fonte: Próprio autor.

A amostra de Feldspato após ser desagregada e peneirada foi adicionada à unidade de dispersão a úmido – Hydro 2000MU, em um béquer com água destilada até atingir os valores de obscurecimento de *laser* especificados pelo equipamento. Foi utilizada uma velocidade de rotação de 1700 rpm e tempo de ultrassom de 2 minutos. A partir das curvas de distribuição de tamanho de partícula foram obtidos os parâmetros $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$, que representam os diâmetros abaixo do qual estão respectivamente 10%, 50% e 90% do volume acumulado das

partículas da amostra. O parâmetro $d(0,5)$ é considerado o diâmetro médio das partículas da amostra (μm).

3.2.2 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio a 77K

Um método bastante utilizado para a determinação da área específica de um sólido, baseia-se na determinação da quantidade necessária de um gás para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. O método consiste na exposição do sólido a um gás em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa adsorver o gás, ocorrendo assim uma queda da pressão do gás e um aumento na massa do sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, portanto dependente da natureza das espécies envolvidas. Com a equação de BET é possível relacionar os valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica do sólido (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A adsorção do gás nitrogênio (N_2) a 77K foi utilizada para determinar a área específica do Feldspato, a partir da determinação do volume de gás nitrogênio adsorvido para formar uma monocamada na superfície do sólido.

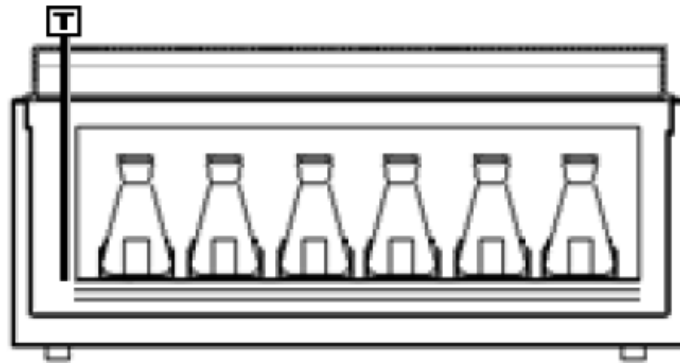
3.2.3 Fluorescência de Raios X

A análise por fluorescência de raios X permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra e sua concentração, através da medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos presentes na amostra. Essa análise consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X. Os raios X são emitidos por uma fonte de radiação de elevada energia que excitam os elementos químicos componentes da amostra, estes por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999). Com essa análise foi possível identificar a composição química do Feldspato utilizado nos experimentos.

3.2.4 Ensaio em Batelada

Os ensaios para avaliação do mecanismo de retenção do inibidor na rocha foram realizados em um banho termostático com controle de agitação (QUIMIS, modelo Q226M2). Na Figura 8 é mostrado o esquema do sistema, no qual é feito o contato entre o adsorvente e o adsorbato.

Figura 8- Esquema de um ensaio em batelada em banho termostático



Fonte: Veloso (2012).

As rochas foram desagregadas e peneiradas, a fim de separar as partículas por tamanho granulométrico. Foram preparadas soluções de NaCl 1M ou de salmoura sintética. As soluções com o inibidor foram feitas em diferentes concentrações de ácido nitrilotrismetilfosfônico (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 mmol/L), tanto em solução de NaCl 1M como em solução de salmoura sintética. Após o preparo das soluções com as variadas concentrações de inibidor em meio salino, foi realizado o ajuste de pH destas para o valor do referido ensaio (pH 4 ou 7).

Para as diferentes condições de operação, colocou-se em contato 12 mL de solução de inibidor, com concentração definida, com 0,24 g de rocha desagregada em um erlenmeyer de 125 mL. Essa relação de sólido/líquido foi baseada em Kan *et al.* (2005), que utilizou 0,02 g de sólido para 1,0 mL de líquido em ensaios em batelada com calcita e ATMP. Nos ensaios realizados com a mistura de Feldspato e Quartzo, utilizou-se 0,12 g de cada mineral em contato com 12 mL das soluções de ATMP. Os ensaios foram realizados em banho termostático com controle de agitação a 25 e 70 °C com o tempo de contato de 48 horas.

Antes das soluções de inibidor entrarem em contato com a rocha, alíquotas de cada solução foram retiradas e diluídas em água deionizada para posterior análise da concentração de fósforo no ICP-OES. Após as 48 horas de ensaio, foram coletadas alíquotas do material sobrenadante das amostras e encaminhadas para centrifugação em uma microcentrífuga refrigerada (CIENITEC, modelo CT-15000R) por 10 minutos a 15000 rpm. Em seguida, a parte líquida do material centrifugado foi diluído em água deionizada e armazenado para posterior análise da concentração de fósforo.

Através de um balanço de massa é possível determinar a quantidade de inibidor retido, conforme a equação 6:

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

Em que q é a quantidade de inibidor retido por grama de rocha desagregada (mg/g), V_{sol} o volume de solução de inibidor colocada em contato com o adsorvente (L), C_0 a concentração inicial de inibidor na solução antes do contato com a rocha (ppm), C_{eq} concentração de inibidor na solução sobrenadante após o tempo de contato da rocha com a solução de inibidor (ppm) e m_{ret} massa de rocha desagregada em contato com a solução de inibidor (g).

Com a obtenção da quantidade de inibidor retido no adsorvente e da sua concentração na fase fluida após o tempo de contato, obtêm-se as curvas de retenção do inibidor (ATMP) no Feldspato (C_{eq} versus q).

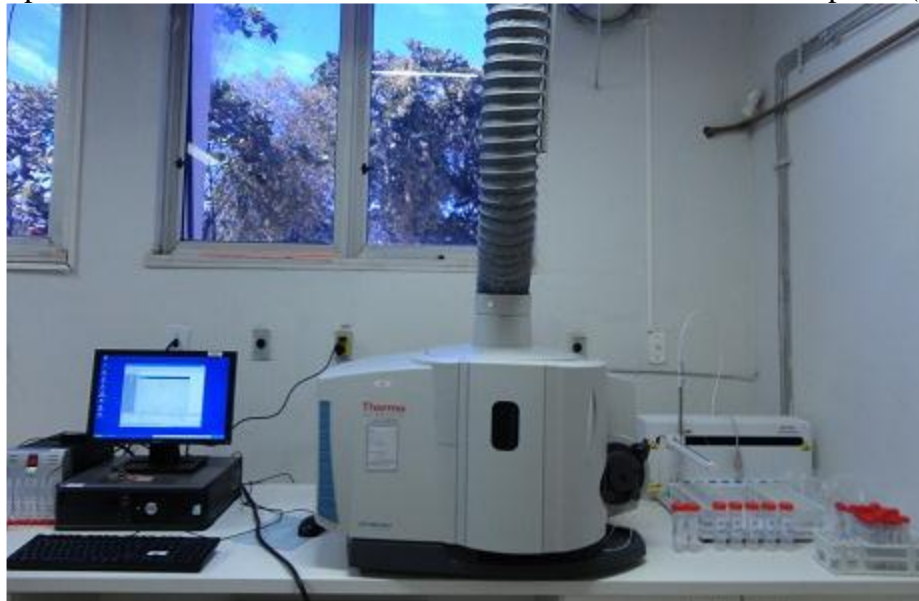
3.2.5 Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

O inibidor de incrustação, ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP), tem fósforo em sua composição, que permite determinar sua concentração nos ensaios em batelada. Uma técnica bastante utilizada para determinação de fósforo é a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), embora também seja extensivamente empregada para determinação de metais (SAKPOTA *et al.*, 2005, *apud* SANTOS, 2008).

Essa técnica consiste na quantificação de elementos a partir da excitação de seus átomos ou íons utilizando uma fonte de energia, plasma induzido de argônio. A intensidade da emissão de radiação eletromagnética pelo elemento de interesse, gerada a partir da excitação de átomos ou íons, é medida como uma característica do comprimento de onda específico, e o resultado é comparado com a intensidade de emissão de uma série de padrões. Essa técnica também permite a determinação sequencial ou simultânea de diversos elementos com baixos limites de detecção (SANTOS, 2008).

Um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES, conforme ilustrado na Figura 9, foi utilizado para a determinação das concentrações de fósforo nas soluções de inibidor ATMP antes do tempo de contato e após.

Figura 9- Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)



Fonte: Veloso (2012).

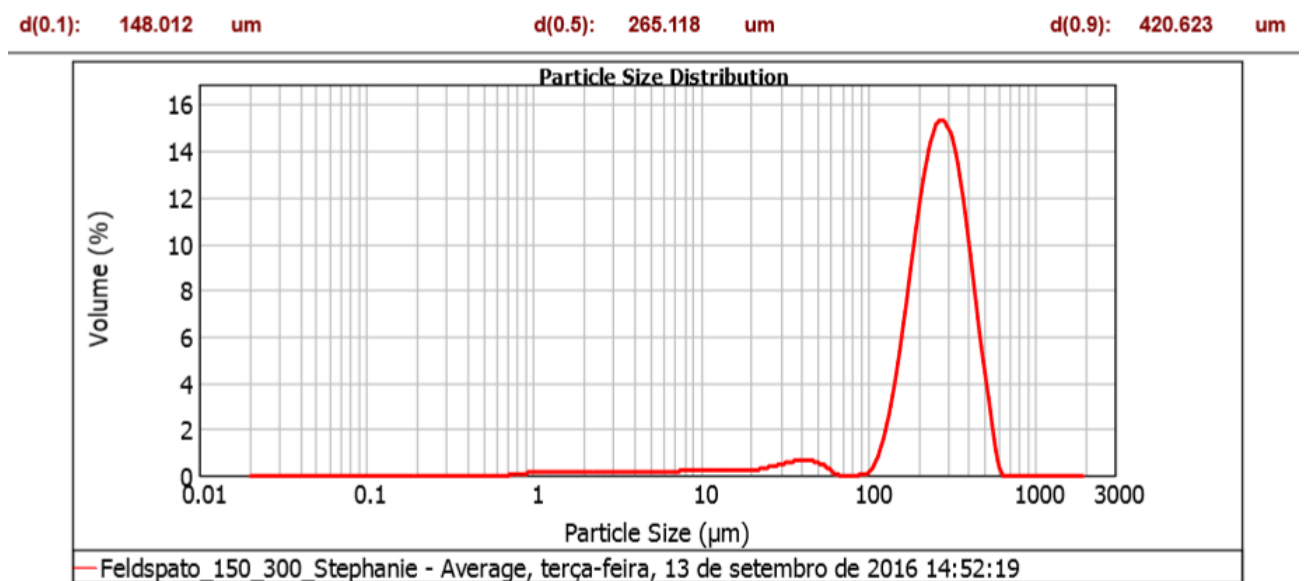
Antes de ser iniciada as análises no equipamento ICP-OES é necessário obter uma curva de calibração de fósforo, para que seja possível fazer a leitura da concentração desse elemento nas amostras. Para isso são utilizadas soluções padrões de fósforo em meio aquoso nas concentrações de 0 a 50 ppm. Esse procedimento deve ser repetido antes de cada análise e todas as amostras devem ser diluídas antes da análise, para que não excedam o valor máximo da curva de calibração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Diâmetro médio de partículas

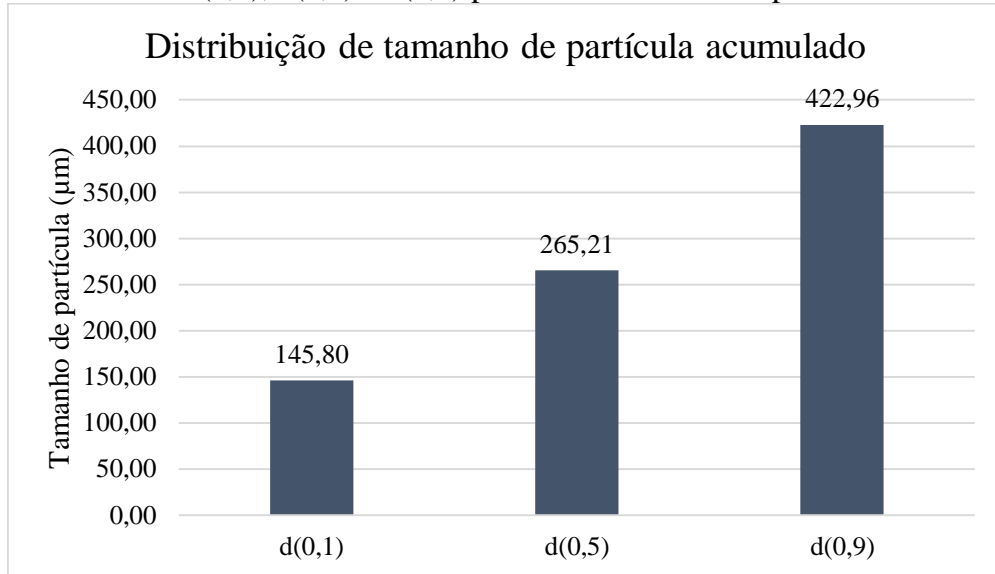
A partir da técnica de difração a *laser* foi possível determinar o diâmetro médio das partículas de Feldspato pelo Analisador de Tamanho de Partícula por Difração a *Laser*. Os parâmetros $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ foram obtidos das curvas de distribuição de tamanho de partículas, conforme ilustrado na Figura 10. A partir de uma média aritmética de valores do parâmetro $d(0,5)$ extraído de várias curvas de distribuição de tamanho de partículas, obteve-se o diâmetro médio de 265,21 μm para as partículas de Feldspato, em que 50% do volume acumulado das partículas da amostra possuem diâmetro abaixo desse valor. Os diâmetros obtidos através de média aritmética para os parâmetros $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ são ilustrados na Figura 11.

Figura 10- Distribuição do tamanho de partícula para a amostra de Feldspato



Fonte: Próprio autor.

Figura 11- Tamanhos d(0,1), d(0,5) e d(0,9) para a amostra de Feldspato



Fonte: Próprio autor.

4.2 Área superficial específica do Feldspato

A área superficial específica do Feldspato foi estimado pela equação de BET, através de isotermas de adsorção do gás nitrogênio (N_2) a 77K. O resultado obtido para área superficial específica do Feldspato foi de $0,23 \text{ m}^2/\text{g}$, considerado um baixo valor de área superficial, o qual irá causar baixos valores de retenção de inibidor no Feldspato.

4.3 Fluorescência de Raios X

A composição química do Feldspato foi obtida pela análise por Fluorescência de Raios X (FRX). Na Tabela 3 é descrita a composição do Feldspato utilizado nos ensaios em batelada. Observou-se a partir dos dados obtidos que há maiores proporções em massa dos elementos químicos: silício e alumínio.

Tabela 3– Composição do Feldspato

Composto	% em massa	Elemento	% em massa
SiO ₂	71,37	Si	33,37
Al ₂ O ₃	16,61	Al	8,79
K ₂ O	7,05	K	5,85
Na ₂ O	2,4	Na	1,78
CaO	1,33	Ca	0,953
MgO	0,3	Mg	0,181
Outros	0,94	O	48,21
		Outros	0,866

Fonte: Próprio autor.

4.4 Ensaios em batelada

Foram realizados ensaios em batelada a fim de se obter curvas de retenção do inibidor ATMP no mineral Feldspato com tempo de contato de 48 horas. Os ensaios ocorreram no pH 4 e 7, nas temperaturas de 25 e 70 °C, e em soluções salinas distintas de NaCl 1M e salmoura sintética.

4.4.1 Solução salina de NaCl 1M

Em solução salina de NaCl 1M no pH 4 e 7, observa-se que há uma maior retenção de inibidor ATMP na superfície da rocha Feldspato com a elevação de temperatura. As curvas de retenção obtidas são mostradas nas Figuras 12 e 13.

Figura 12- Curva de retenção obtida em ensaio em batelada com ATMP e Feldspato em pH 4 a 25 °C (♦) e 70 °C (■) em solução salina de NaCl 1M

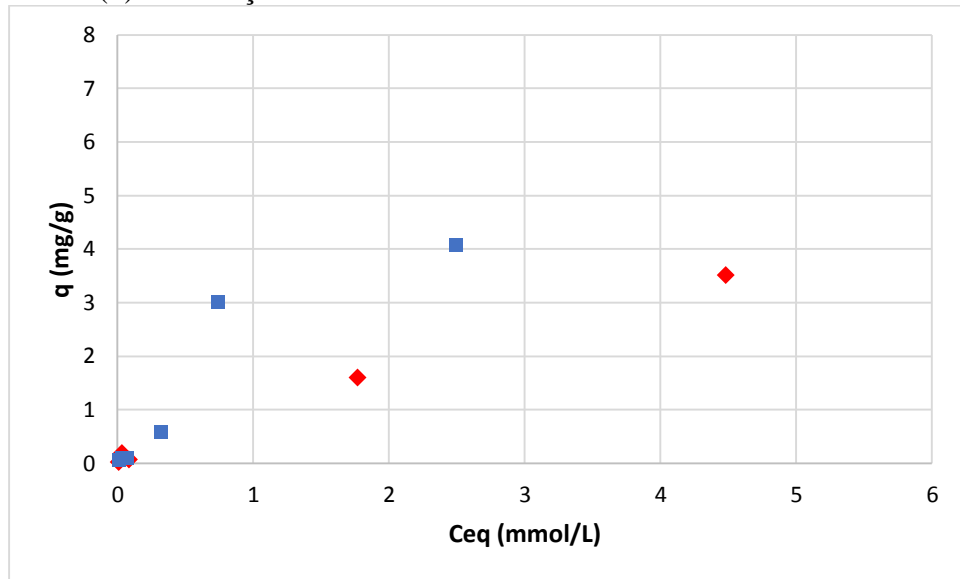
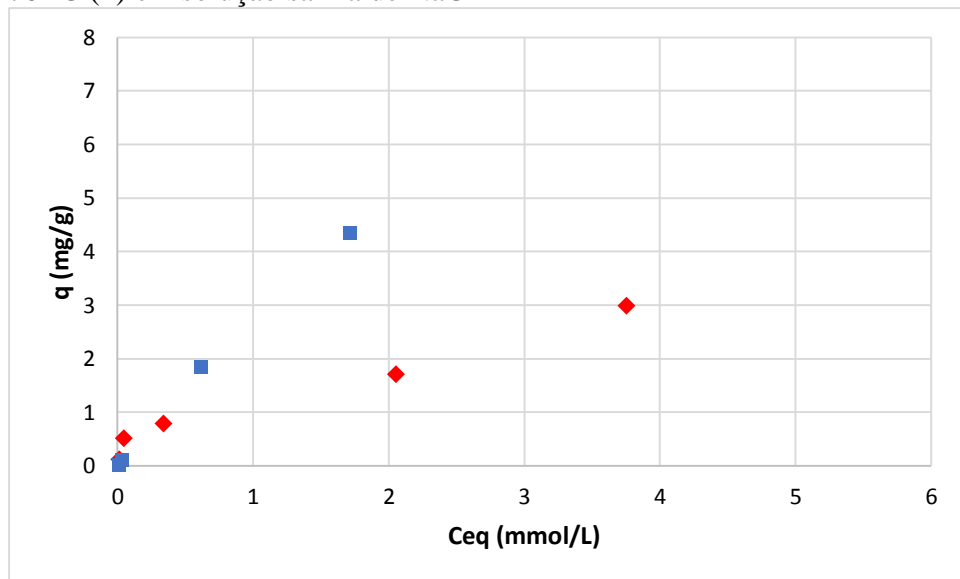


Figura 13- Curva de retenção obtida em ensaio em batelada com ATMP e Feldspato em pH 7 a 25 °C (♦) e 70 °C (■) em solução salina de NaCl 1M



Em pH mais baixo há uma maior adsorção devido ao aumento das interações através de ligações de hidrogênio. Segundo Gdanski e Funkhouser (2005), em valores de baixo pH ocorre a lixiviação de parte do alumínio da estrutura da albita (mineral pertencente à família do feldspato). O alumínio possui uma alta afinidade com os compostos de fósforo, formando um complexo de fosfonato de alumínio, que precipita na superfície da albita, reduzindo a concentração do inibidor de incrustação em solução. Mecanismo semelhante ao descrito

provavelmente ocorreu com o Feldspato em pH 4 e 70 °C, e na Tabela 4 são mostrados indícios de alumínio nas amostras analisadas.

Tabela 4-Concentração de alumínio obtida em solução salina de NaCl 1M em pH 4 e 70 °C

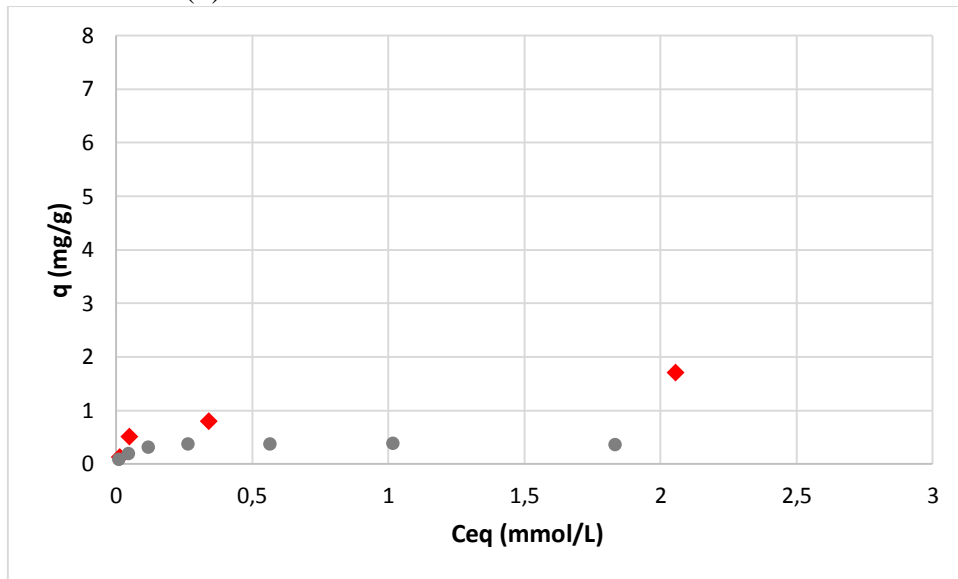
Concentração de ATMP (mmol/L)	Concentração de alumínio no C_{eq} (ppm)
0	0,05
0,5	0,39
1,0	0,56
3,0	0,80
7,0	0,82
10,0	0,82

Foi realizada a análise da concentração de alumínio presente na solução sobrenadante após o tempo de contato de 48 horas do Feldspato com a solução de inibidor ATMP em pH 4 e 70 °C (C_{eq}). O equipamento ICP-OES detectou concentrações de alumínio inferiores a 1 ppm após o período de contato, mostrando que ocorreu a lixiviação de alumínio do Feldspato para a solução nas amostras analisadas. A quantidade de alumínio lixiviada pode ter sido maior que a mostrada na Tabela 4, pois provavelmente parte dos cátions Al^{3+} lixiviados já se encontravam precipitados na forma de complexos com o ATMP, aumentando assim a quantidade retida de inibidor por precipitação a 70 °C.

Dessa forma, pode-se dizer que a retenção de inibidor obtida no pH 4 a 70 °C ocorre devido a formação e precipitação do complexo Al-ATMP, conforme descrito por Gdanski e Funkhouser (2005). Observa-se através dos resultados que uma fração do alumínio lixiviado ficou na solução sobrenadante após o tempo de contato.

Na temperatura de 25 °C em pH 7, a adsorção é o mecanismo predominante em baixas concentrações de inibidor, devido aos baixos valores de retenção nessa condição. Gdanski e Funkhouser (2005) obtiveram resultados semelhante com a albita, mineral pertencente à família do feldspato, em solução salina de NaCl a 29 °C e pH 7,5, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14-Curva de adsorção obtida por Gdanski e Funkhouser (2005) a 29 °C e pH 7,5 em solução salina de NaCl (●) em comparação a curva obtida com Feldspato a 25 °C e pH 7 em solução salina de NaCl (◆)



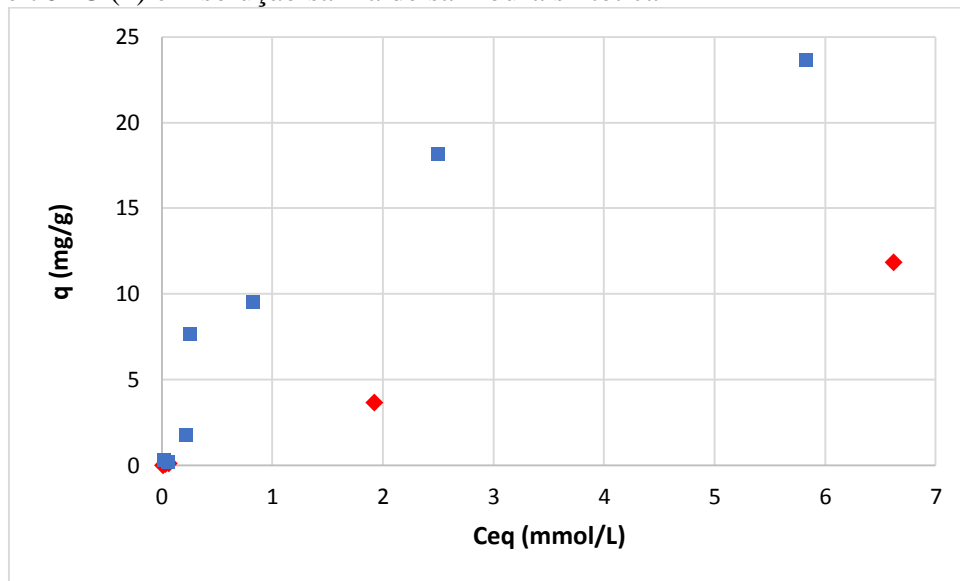
Observa-se que com a elevação do pH há uma redução da adsorção de inibidor, isso ocorre devido a um aumento no número de cargas negativas na superfície da rocha e nas moléculas de inibidor, resultando em uma maior repulsão eletrostática, diminuindo a adsorção.

A quantidade retida de inibidor ATMP aumenta com a elevação da temperatura nas duas faixas de pH avaliadas, devido a lixiviação do cátion Al^{3+} para a solução. Além disso, a solubilidade do complexo Al-ATMP formado diminui com o aumento da temperatura tendendo a precipitar na superfície da rocha, aumentando a quantidade retida de inibidor.

4.4.2 Solução salina de salmoura sintética

Em solução salina de salmoura sintética no pH 4, observa-se que há um aumento significativo de retenção de inibidor ATMP na superfície da rocha Feldspato com a elevação de temperatura. A curva de retenção obtida é mostrada na Figura 15.

Figura 15-Curva de retenção obtida em ensaio em batelada com ATMP e Feldspato em pH 4 a 25 °C (♦) e 70 °C (■) em solução salina de salmoura sintética



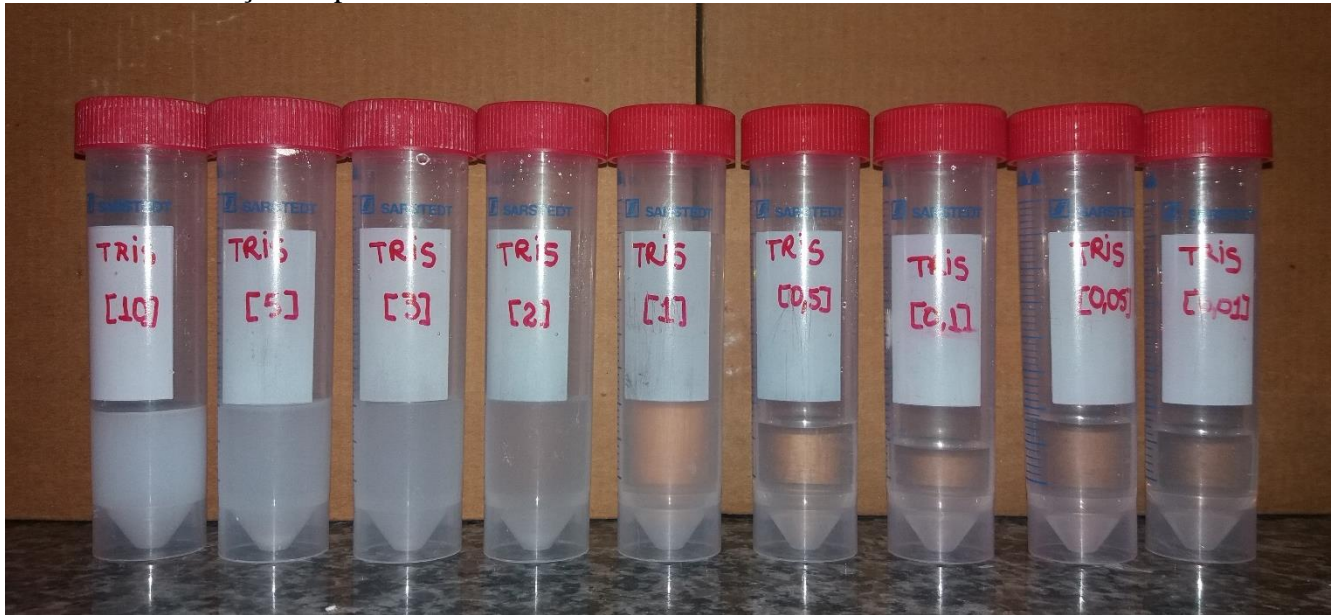
Devido à adição de sais ao preparo da solução salina de salmoura sintética pode ocorrer a formação e precipitação de complexos entre o inibidor de incrustação e os cátions presentes em solução, adicionando outro fenômeno ao mecanismo de adsorção. Há um aumento significativo na retenção de inibidor que pode ser resultado da combinação dos seguintes fatores:

- a) presença em solução de Al^{3+} , lixiviado da superfície do feldspato;
- b) presença em solução de Ca^{2+} , proveniente da salmoura sintética;
- c) elevação de temperatura.

Com a elevação de temperatura há uma redução da solubilidade dos complexos de alumínio e cálcio com o inibidor ATMP, aumentando a precipitação desses.

Não foram realizados ensaios em solução salina de salmoura sintética para as concentrações 2,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol/L de inibidor ATMP no pH 7, pois ao realizar o ajuste de pH dessas soluções, observou-se a precipitação do inibidor na solução salina de salmoura sintética antes do tempo de contato com a rocha, caracterizando uma incompatibilidade entre a salmoura sintética e o inibidor nessas concentrações. A precipitação ocorreu devido à formação de complexos entre os cátions presentes na salmoura (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , K^+ e Ba^{2+}) e o inibidor, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16-Incompatibilidade entre a salmoura sintética e o inibidor em algumas concentrações de ATMP em solução no pH 7



Fonte: Próprio autor.

De acordo com Jordan *et al.* (1994), em concentrações de inibidor e pH mais elevados há a formação de um complexo de cálcio e inibidor fosfonato de baixa solubilidade (Ca-ATMP). Esse mecanismo explica a formação de precipitado em solução salina de salmoura sintética nas concentrações 2,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol/L de inibidor ATMP no pH 7 antes do tempo de contato com a rocha desagregada e também a maior quantidade retida de inibidor em salmoura sintética quando comparado com os valores obtidos em solução salina de NaCl 1M. Na Tabela 5 é realizada uma comparação entre a quantidade de inibidor retida em pH 4 e 7, nas temperaturas de 25 °C e 70 °C para a concentração teórica inicial de 0,1 mmol/L de ATMP em solução.

Tabela 5- Quantidade retida de inibidor na concentração teórica de 0,1 mmol/L de ATMP em solução salina de salmoura sintética

Temperatura (°C)	pH	C _{eq} (mmol/L)	q (mg/g)
25	4	0,06	0,13
	7	0,07	0,57
70	4	0,06	0,22
	7	0,07	0,59

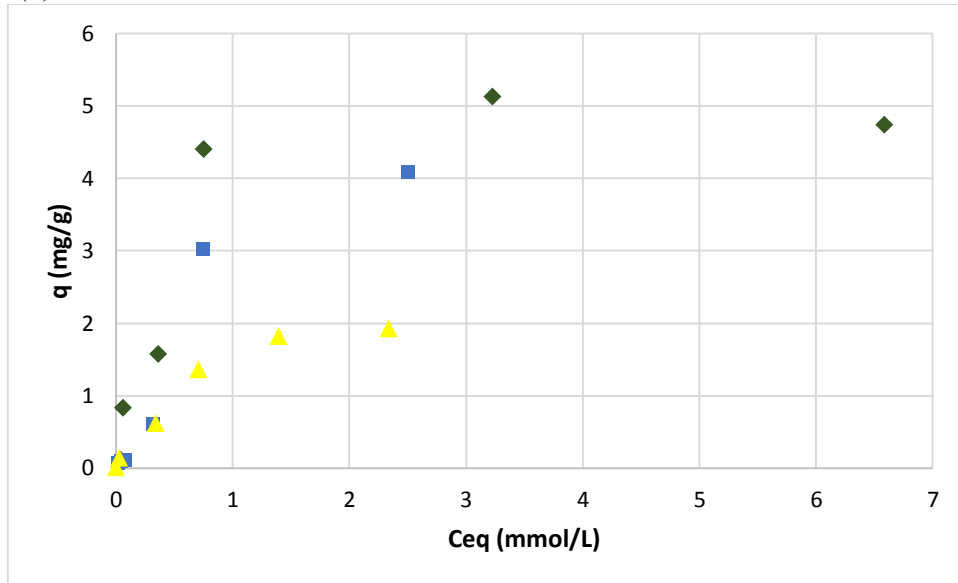
Em baixa concentração de inibidor em solução (0,1 mmol/L), o mecanismo predominante de retenção é a adsorção, pois não há um aumento significativo na quantidade adsorvida de inibidor com a elevação de temperatura como ocorre em concentrações maiores. O aumento da quantidade retida de inibidor com a elevação do pH nesta concentração, ocorre devido a redução da solubilidade dos complexos cátions-ATMP em solução.

4.5 Predição da curva de retenção de inibidor para uma mistura de adsorventes

As formações areníticas possuem uma composição mineralógica variada, como a rocha arenítica Berea, que tem em sua matriz os minerais: quartzo, feldspato, mica, caulim, dolomita e clorita. No intuito de melhorar as condições de aplicação de inibidores de incrustação no tratamento *squeeze*, Gdanski e Funkhouser (2005) afirmam que é possível prever uma curva de retenção de inibidor para uma mistura de adsorventes com base nas curvas de retenção individuais dos constituintes mineralógicos da formação a partir de um simulador.

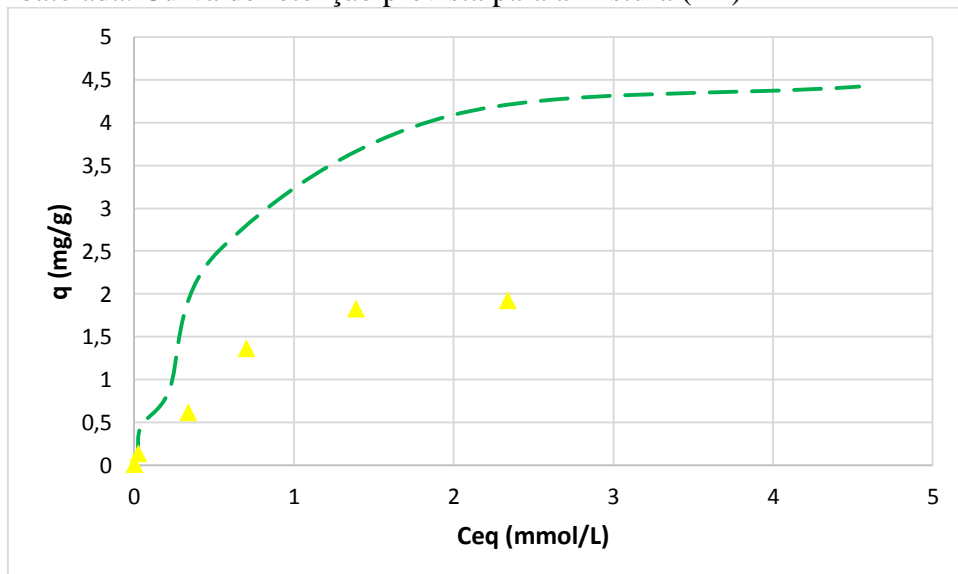
Realizou-se um ensaio em batelada a fim de se obter a curva de retenção de inibidor para a mistura em proporções iguais em massa de Feldspato e Quartzo, quando expostos a soluções de ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) em NaCl 1M. O ensaio ocorreu em pH 4 a 70 °C com tempo de contato de 48 horas. A curva de retenção de ATMP obtida para a mistura é comparada com as curvas de retenção individuais de Feldspato e Quartzo, conforme ilustrado na Figura 17. A curva de retenção de ATMP no mineral Quartzo foi obtida de Veloso *et al.* (2016), observa-se que nas mesmas condições o Quartzo possui uma maior capacidade de retenção de inibidor ATMP quando comparado ao Feldspato e a mistura dos dois minerais.

Figura 17-Curvas de retenção de ATMP em pH 4 a 70 °C em solução salina de NaCl 1M para o Feldspato (■) e Quartzo (◆). Curva de retenção de ATMP obtida para a mistura de Feldspato e Quartzo (▲) em ensaio em batelada



Ao comparar a curva de retenção de inibidor obtida a partir da mistura de adsorventes com as curvas individuais dos minerais, observa-se que a quantidade retida de inibidor com mistura é inferior ao obtido com as curvas individuais. A predição da curva de retenção para a mistura de adsorventes a partir das curvas individuais foi realizada a partir de uma média aritmética entre os valores correspondentes de Feldspato e Quartzo, como pode ser visto na Figura 18.

Figura 18-Curva de retenção de ATMP obtida para a mistura de Feldspato e Quartzo (▲) em ensaio em batelada. Curva de retenção prevista para a mistura (-----)



Comparando a curva de retenção prevista para a mistura de adsorventes com a obtida a partir de ensaio em batelada, constata-se que a predição de curvas de retenção de inibidor para mistura de adsorventes a partir das curvas individuais provavelmente não é aplicada para a mistura de Feldspato e Quartzo no pH 4 a 70 °C em solução salina de NaCl 1M. Isso provavelmente ocorre porque as curvas de retenção de inibidor ATMP englobam mecanismos de retenção distintos, como adsorção e precipitação do complexo Al-ATMP. Além disso, não foi possível realizar a repetição do ensaio em batelada para a obtenção da curva de retenção para a mistura de adsorventes por questão de tempo e falta de insumos, o qual seria necessário para confirmar o resultado obtido.

5 CONCLUSÕES

Esse trabalho foi realizado no intuito de simular uma etapa da técnica *squeeze* de inibidor de incrustação (*shut-in*), na qual o poço é fechado por um período de tempo para que o inibidor possa interagir com a formação rochosa. A partir de ensaios em batelada se avaliou os mecanismos de retenção de ácido nitrilotrismetilfosfônico (ATMP) em mineral constituinte da rocha arenítica Berea, o Feldspato, variando parâmetros como temperatura, pH e concentração de inibidor.

Através da técnica de isotermas de adsorção do gás nitrogênio (N_2) a 77K, obteve-se uma baixa área superficial específica para o Feldspato, que contribuiu significativamente para os baixos valores de retenção de inibidor apresentados. Pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX), observou-se a composição química do Feldspato utilizado nos ensaios em batelada, o qual apresenta em maiores proporções os elementos silício (Si) e alumínio (Al), em massa.

A partir de ensaios em batelada, observou-se que na solução salina de salmoura sintética há uma maior retenção de inibidor ATMP quando comparada com a de NaCl 1M, devido a existência de outros cátions em solução que formam complexos com o inibidor e precipitam. Percebeu-se uma maior retenção de inibidor ao elevar a temperatura de 25 °C para 70 °C em ambos os tipos de solução salina, evidenciando a influência da temperatura na precipitação.

A precipitação é o mecanismo de retenção predominante em solução de NaCl 1M no pH 4, devido a formação e precipitação do complexo Al-ATMP na superfície do Feldspato. Ocorre uma maior repulsão eletrostática entre as moléculas de inibidor e a superfície da rocha com a elevação do pH reduzindo a retenção de inibidor.

Em concentrações mais elevadas de inibidor ATMP em solução salina de salmoura sintética no pH 7, ocorre a precipitação dos complexos formados entre os cátions presentes na solução e o inibidor (cátion-ATMP) antes do contato com a rocha desagregada, que poderia causar danos a formação pelo bloqueio de seus poros (redução da permeabilidade). Nas baixas concentrações de inibidor em solução há o predomínio do mecanismo de adsorção.

O método de predição da curva de retenção para uma mistura de adsorventes a partir das curvas de retenção individuais, proposto por Gdanski e Funkhouser (2005), provavelmente não é aplicável para a mistura de minerais Feldspato e Quartzo, pois os valores de retenção de inibidor obtidos para a mistura através de ensaio em batelada foram inferiores ao previsto com as curvas individuais.

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, constatou-se que o melhor cenário de retenção de inibidor ATMP ocorreu em solução salina de salmoura sintética no pH 4 e 70 °C, devido ao predomínio do mecanismo de precipitação, que foi decorrente da formação e deposição dos complexos cátions-ATMP, podendo ser um importante mecanismo para a retenção de inibidor no meio poroso.

REFERÊNCIAS

- ALEMI, M.; JALALIFAR, H.; KAMALI, G. R.; KALBASI, M.; PEDEC RESEARCH & DEVELOPMENT. A mathematical estimation for artificial lift systems selection based on ELECTRE model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, p.193 – 200, 2011.
- ANDREI, M.; GAGLIARDI, F. Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.43, p. 35 – 55, 2004.
- 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.; SILVA, R. M. P.; DAHER, J. S.; GOMES, J. A. T.; AMORIM, V. C. Well-data-based prediction of productivity decline due to sulfate scaling. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 68, p. 60 – 70, 2009.
- BELLARBY, 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.
- BOIM, J. M. **Modelagem semi-analítica para incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos**. Rio de Janeiro: UENF, 2003.
- CAVALCANTE JR., C.L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. Fortaleza: UFC, 1998.
- DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**, Series on Chemical Engineering. Vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.
- DYER, S. J.; GRAHAM, G. M. The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 35, p. 95 – 107, 2002.
- 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.
- FREITAS, I. S. **Mecanismos de retenção do ácido aminofosfônico em microconstituintes de uma rocha arenítica**. Fortaleza: UFC, 2016.

JORDAN, M. M. *et al.* Phosphonate scale inhibitor adsorption/desorption and the potential for formation damage in reconditioned field core. **Society of Petroleum Engineers**, 27389.

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.

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.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: CENA/USP, 1999.

PRADO, C.M.O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. São Cristóvão: UFS, 2011.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J.A.D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**, Interciência, 2006.

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

SANTOS, F.F. **Determinação de fósforo por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado em matrizes contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos**. Fortaleza: UFC, 2008.

SHAW, J. C.; CHURCHER, P. L.; HAWKINS, B.F. The effect of firing on berea sandstone. **Society of Petroleum Engineers**, 18463.

SORBIE, K. S. *et al.* The Effect of pH, calcium, and temperature on the adsorption of phosphonate inhibitor onto consolidated and crushed sandstone. **Society of Petroleum Engineers**, 26605.

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.

TANTAYAKOM, V.; FOGLER, H. S.; CHAVADEJ, S. Study of scale inhibitor reactions in precipitation squeeze treatments. **Society of Petroleum Engineers**, 92771.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 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.

VELOSO, C.B. **Estudo de adsorção de inibidor de incrustação em rocha testemunho do tipo arenito**. Fortaleza: UFC, 2012.

VELOSO, C. B. *et al.* Uso combinado de ensaios em leito fixo e batelada para determinação do mecanismo de retenção de inibidor de incrustação em rocha arenítica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21. , 2016, Fortaleza. Anais do XXI COBEQ, 2016.

XIAOYAN, L; *et al.* The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 29, p. 85 – 95, 2009.

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.