



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

**RENAN GALVÃO OZÓRIO**

**AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO E PRECIPITAÇÃO DO ÁCIDO  
AMINOFOSFÔNICO NA AUSÊNCIA DE ROCHAS**

**FORTALEZA**

**2018**

RENAN GALVÃO OZÓRIO

AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO E PRECIPITAÇÃO DO ÁCIDO  
AMINOFOSFÔNICO NA AUSÊNCIA DE ROCHAS

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. Francisco Murilo Tavares de Luna

FORTALEZA

2018

RENAN GALVÃO OZÓRIO

AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO E PRECIPITAÇÃO DO ÁCIDO  
AMINOFOSFÔNICO NA AUSÊNCIA DE ROCHAS

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 \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Mestre Carolina Barbosa Veloso  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Engenheira Stephanie de Oliveira Souza  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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)

---

- G173a Galvão Ozório, Renan.  
Avaliação dos mecanismos de adsorção e precipitação do ácido aminofosfônico na ausência de rochas /  
Renan Galvão Ozório. – 2018.  
53 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,  
Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
1. Adsorção. 2. Precipitação. 3. Squeeze de inibidor. I. Título.

CDD 665.5092

---

A Deus,  
Aos meus pais, Plínio e Janaína,  
À minha irmã, Anna Beatriz.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, pela minha saúde, e por proporcionar essa caminhada ao lado de pessoas que são especiais na minha vida.

Aos meus pais, Plínio Ozório e Francisca Janaína, pelo apoio incondicional em todos os momentos, pelos sacrifícios realizados, pelas preocupações e por todo amor recebido. Vocês são a minha base e a felicidade de vocês é meu objetivo.

À minha irmã, pelo seu amor doce e por me mostrar o valor da paz e da inocência de uma criança todos os dias.

Ao meu primo, José Saturnino Segundo, pelo exemplo de maturidade, humildade e centralidade que transcende qualquer distância física ou temporal. Por todos os momentos de conselho e de consulta, por todas as experiências compartilhadas, da infância até o presente momento.

Aos meu avós, Walfredo Galvão e Francisca Fernandes, pelo exemplo de perseverança, luta, e amor com a família.

Aos meus tios e tias, primos e primas, e todo o restante da família, que realizaram o papel fundamental de uma família: união e apoio.

Ao meu amor, Luciana Raquel, pelo exemplo de namorada. Pelo amor, apoio e imensa compreensão em todos os momentos. Pelo companheirismo, pela cumplicidade e pela felicidade proporcionada a cada ligação. Sem isso eu não teria conseguido.

Ao meu amigo especial, Lucas Abreu, pelo exemplo de amizade. Pelo suporte e amparo proporcionado, pelos incontáveis conselhos, gargalhadas compartilhadas e momentos vividos. A graduação me presenteou com um amigo que eu sei que é para a vida toda.

Aos meus colegas da universidade, em especial aos meus amigos Yuri Vasconcelos, Matheus Jucá, Mateus de Alencar, Ricardo Montesuma, Bruno Xavier, Matheus Chaves, Karolina Machado, Daniel Mota, Bernardo Gomes, George Fernandes, Iuri Abreu, Laryssa Fernandes, Lara Campana, Lara Timbó, Lígia Tornisiello e Grazielly Lima.

Aos meus colegas de intercâmbio, em especial aos meus amigos Vinícius Matzenbacher, Állef Buriti e Luiz Gustavo. Esse tempo fora foi mais fácil ao lado de vocês.

A todos os membros do capítulo estudantil da SPE na Universidade Federal do Ceará que tive o prazer de dividir as responsabilidades de cada gestão.

À SPE Internacional por acreditar e valorizar o engenheiro de petróleo.

À Carolina Veloso, pela atenção, orientação e acolhimento no laboratório.

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

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

Ao meu orientador, Murilo Luna, pela confiança e atenção durante o momento de elaboração deste trabalho.

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

A todos os servidores da Universidade Federal do Ceará, que cooperaram de alguma forma para a minha formação profissional e acadêmica durante esse período de graduação.

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

“Excelência não é um ato. É um hábito.”

(Paulo Muzy)



## RESUMO

Na vida produtiva de um poço de petróleo, é comum haver a depleção da pressão natural do reservatório antes mesmo que este não tenha mais hidrocarbonetos a serem extraídos. De forma a amenizar essa tendência decrescente de produção, faz-se o uso de métodos secundários de recuperação, como é o caso da injeção de água dentro do reservatório. Em zonas offshore, principalmente, é corriqueiro o uso da própria água do mar como fluido de injeção. Entretanto, o método apresenta pontos positivos, como a economia em logística, bem como pontos negativos, como a precipitação indesejada de sais, denominada de incrustação, ocasionada pelo encontro da água do mar com a água de formação. Tais incrustações podem danificar a zona de produção próxima ao poço, chegando até a obstruir linhas de produção. Para combater esse fenômeno, utiliza-se a técnica de *squeeze* de inibidor, onde há a injeção de um anti-incrustante dentro do reservatório com o intuito de frear o fenômeno de incrustação, seja agindo por mecanismos de precipitação ou de adsorção. O presente trabalho almeja a obtenção visual clara dos dois mecanismos atuantes utilizando como base de comparação curvas de retenção obtidas em estudos realizados por outros autores. Ainda, de forma a verificar a viabilidade da técnica de espectrofotometria UV-Visível na aferição indireta da concentração de inibidor após o tempo de equilíbrio, realizou-se ensaios em batelada com o anti-incrustante sem a presença de qualquer tipo de rocha. Os ensaios foram realizados variando-se a concentração do inibidor, ácido nitrilotrismetilfosfônico (NTMP), em uma solução salina de NaCl 1M, sob duas temperaturas distintas, 25 e 70 °C, e sob dois pH's, 4 e 7. Adotou-se tempo de equilíbrio de 48 horas. Finalmente, tentou-se também a obtenção da mesma isoterma de precipitação, porém via revisão bibliográfica. Contudo, esta mostrou-se insuficiente para trazer com mais detalhes uma representação gráfica clara dos dois mecanismos separados e a obtenção de uma isoterma pura de precipitação, visto que sob a maior parte das condições normais de campo há a presença simultânea dos dois mecanismos, sendo estes ainda dependentes de outras variáveis não consideradas neste trabalho, como a composição da rocha a qual o inibidor irá reagir. Percebeu-se também que a técnica de espectrofotometria UV-Visível não apresenta sensibilidade suficiente para identificar o NTMP nas condições estudadas. O resultado negativo dos dois métodos propostos de análise inviabilizou a comparação dos resultados obtidos pelos mesmos.

**Palavras-chave:** Tratamento *squeeze*. Inibidor. Ácido nitrilotrismetilfosfônico. Espectrofotometria.

## ABSTRACT

In the production life of a petroleum well, depletion of the reservoir's natural pressure is something common to happen even before the point of having no hydrocarbons left to extract has been reached. As a way to reduce this decreasing production tendency, secondary recovery methods are used, such as waterflooding, one of the most applied techniques. In offshore zones, mainly, it is nothing uncommon to see seawater been used as injection fluid. However, as there are advantages in this technique, such as the reduction of logistic costs, there are disadvantages, such as salt precipitations, commonly known as incrustations, caused when the seawater gets in contact with formation water. These incrustations may cause damage to the formation near the wellbore or even block production lines. To combat this phenomenon, the inhibitor squeeze technique is requested. In this procedure, inhibitor is injected in the reservoir hoping to stop the occurrence of incrustations, acting either by precipitation or adsorption mechanism. This work aims to obtain clear visualization of both mechanisms separately, using as base of comparison previous retentions curves obtained by other authors. Additionally, in order to verify the ability of the UV-Visible Spectrophotometer technique in indirect tracking of inhibitor concentration after equilibrium period, batch tests using the inhibitor were conducted without the presence of any kind of rock. The experiments were performed varying the inhibitor, aminotris(methylenephosphonic acid) (NTMP), concentration in a 1M solution of NaCl, under two different temperatures, 25 and 70 °C, and two pHs, 4 and 7. It was assumed 48 hours as the equilibrium time. Finally, the achievement of the same precipitation isotherm was tried through literature review. However, the review showed to be insufficient to bring with more detail a clear visualization of the separated mechanisms and thus the precipitation isotherm, since under the most field operation conditions there is the presence of both phenomenon, being them also dependent of other variables not considered in this work, such as rock formation composition in which the anti-scale is put to act on. It was also noticed that the UV-Visible Spectrophotometer technique presents not enough sensitivity to detect the presence of NTMP in the studied conditions. The negative results of both analytical methods proposed led to an incapacity of comparison between them.

**Keywords:** Squeeze job. Inhibitor. Aminotris(methylenephosphonic acid). Spectrophotometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Formação de sulfato de bário nas proximidades do poço após o deslocamento da água de formação promovido pela água de injeção.....	19
Figura 2	– Formação de incrustação no interior de uma linha não especificada.....	20
Figura 3	– Zona de mistura formada no encontro do água de injeção e a água de formação.....	21
Figura 4	– Severa incrustação no <i>gravel packing</i> .....	23
Figura 5	– Esquema de um <i>squeeze job</i> .....	26
Figura 6	– Ácido nitrilotrismetilfosfônico.....	27
Figura 7	– Outros inibidores de incrustação.....	28
Figura 8	– Tipos de isotermas de adsorção.....	30
Figura 9	– Molécula da fase ativa do inibidor NTMP.....	33
Figura 10	– Espectrofotômetro UV-Visível.....	36
Figura 11	– Lista de parâmetros experimentais dos oito grupos de estudo.....	43
Figura 12	– Lista dos resultados experimentais obtidos dos oito grupos de estudo.....	43
Figura 13	– Concentração de NTMP na fase fluida versus concentração de NTMP na fase sólida.....	44
Figura 14	– Gráfico da isoterma de adsorção para fosfonatos em calcita com concentração final de NTMP = 0-0,008 mmol/L.....	45
Figura 15	– Dados do logarítmo negativo do produto iônico do inibidor versus sua concentração na fase sólida para os experimentos II-VIII (0-5 Na/NTMP)...	45
Figura 16	– Resumo de observações a respeito das reações do inibidor NTMP em rochas carbonáticas.....	46
Figura 17	– Tabela comparativa do platô observado nas isotermas de adsorção em diferentes sistemas.....	47
Figura 18	– Curva de retenção do NTMP no Feldspato em pH 4 a (■) 25°C e (●) 70°C...	48
Figura 19	– Curva de retenção do NTMP no Feldspato em pH 7 a (■) 25°C e (●) 70°C...	48
Figura 20	– Curva de retenção do NTMP na Mica Biotita em pH 4 a (■) 25°C e (●) 70°C.....	49
Figura 21	– Curva de retenção do NTMP na Mica Biotita em pH 7 a (■) 25°C e (●) 70°C.....	49

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Varredura Altas Concentrações (600 a 750 nm).....	38
Gráfico 2 – Varredura Altas Concentrações (750 a 900 nm).....	39
Gráfico 3 – Varredura Médias Concentrações (600 a 750 nm).....	40
Gráfico 4 – Varredura Médias Concentrações (750 a 900 nm).....	40
Gráfico 5 – Varredura Baixas Concentrações (600 a 750 nm).....	41
Gráfico 6 – Varredura Baixas Concentrações (750 a 900 nm).....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de uma amostra típica de água de formação e água do mar.....	18
Tabela 2 – Tipos de incrustações mais comuns em campos petrolíferos.....	19
Tabela 3 – Solubilidade dos sais inorgânicos de principal ocorrência na indústria do petróleo.....	22
Tabela 4 – Inibidores de incrustação e suas características gerais.....	28
Tabela 5 – Tabela de preparo das soluções de inibidor puro.....	35
Tabela 6 – Classificação e equivalência das concentrações analisadas.....	37

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

NTMP	Ácido nitrilotrismetilfosfônico
UV-Vis	Ultravioleta visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Incrustações.....</b>	<b>18</b>
<i>2.1.1</i>	<i>Incrustações por Sulfato de Bário.....</i>	<i>21</i>
<i>2.1.2</i>	<i>Incrustações por Carbonato de Cálcio.....</i>	<i>22</i>
<b>2.2</b>	<b>Métodos Anti-Incrustações.....</b>	<b>24</b>
<i>2.2.1</i>	<i>Métodos de Erradicação.....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.2</i>	<i>Métodos de Controle e Prevenção.....</i>	<i>25</i>
<b>2.3</b>	<b>Inibidores de Incrustação.....</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Fundamentos da Adsorção.....</b>	<b>29</b>
<i>2.4.1</i>	<i>Isoterma de Langmuir.....</i>	<i>30</i>
<i>2.4.2</i>	<i>Isoterma de Toth.....</i>	<i>31</i>
<i>2.4.3</i>	<i>Isoterma de Freundlich.....</i>	<i>32</i>
<b>2.5</b>	<b>Método do Banho Finito.....</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>33</b>
<i>3.1.1</i>	<i>Inibidor de Incrustação.....</i>	<i>33</i>
<i>3.1.2</i>	<i>Soluções Salinas e Insumos em Geral.....</i>	<i>33</i>
<b>3.2</b>	<b>Metodologia.....</b>	<b>34</b>
<i>3.2.1</i>	<i>Ensaio Estático para Obtenção da Curva de Precipitação Pura do NTMP.....</i>	<i>34</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Espectrofotômetro UV-Visível.....</i>	<i>36</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Teste de Aplicabilidade do Método de Espectrofotometria UV-Visível na Detectação do NTMP.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Obtenção das Curvas de Precipitação Pura do Inibidor NTMP Segundo Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo é bastante comum a presença do termo “Fator de Recuperação”. Segundo Thomas (2001), este termo faz jus à fração que relaciona o volume recuperável de óleo de um reservatório com o volume total inicialmente presente na formação. Apesar de possuir uma simples explicação, o cálculo deste fator leva em consideração vários aspectos complexos e previsões futuras de comportamento, que são concluídas através de dados técnicos obtidos de porosidade e permeabilidade da formação, saturações iniciais dos diversos fluidos presentes, viscosidade e densidade do óleo.

Por consequência, a estimativa final deste número está diretamente atrelada à viabilidade econômica da produção, sendo este o critério que, de forma resumida, o define. Entretanto, ao longo dos anos, no decorrer da produção do poço e com as constantes variações das condições de mercado, o que uma vez pudera ter sido inviável economicamente deixa de ser, e abre espaço para investimentos em métodos de recuperação secundária. Em tais métodos, busca-se incrementar o fator de recuperação da jazida até atingir o novo limiar de viabilidade econômica.

Os métodos mais comuns de recuperação secundária fazem uso da injeção de fluidos (gases ou água) na formação, buscando deslocar o óleo remanescente até o poço produtor, além de manter elevada a pressão do reservatório. No caso da injeção de água, e principalmente em poços *offshore*, é comum o uso da própria água do mar. Segundo Bader (2007) as principais razões para tal escolha baseiam-se na abundância oportuna do fluido, o baixo custo de operação, e a sua compatibilidade tolerável, na maioria das vezes, com a água já presente no reservatório, chamada de água de formação.

A compatibilidade entre os fluidos em questão leva em conta os sais dissolvidos nos mesmos. De acordo com Reis *et al.* (2011), a água de formação apresenta maiores concentrações de metais alcalinos (bário, estrôncio e cálcio). Este perfil é consequência da exposição prolongada aos minerais componentes da rocha reservatório. Já a água de injeção, no caso do uso da própria água do mar, leva consigo sais característicos do mar da região. Com a mistura dos dois fluidos durante a recuperação secundária, pode haver a ocorrência de uma supersaturação dos sais dissolvidos, criando um cenário propício à nucleação e ao crescimento de partículas indesejáveis que podem vir a se aglomerar em pontos críticos que comprometeriam o desempenho dos equipamentos, podendo então vir a causar uma diminuição da produção e até danos à formação (BELLARBY, 2009).



A formação de incrustações é um fenômeno a ser combatido constatemente durante a vida produtiva do poço. Para isso, utilizam-se técnicas preventivas, como é o caso do *squeeze* de inibidor de incrustação. Nesta manobra, e com o intuito de reduzir a nucleação e o crescimento de partículas indesejáveis, o inibidor é injetado no reservatório, deslocando-se até a formação, agindo então na superfície rochosa através dos fenômenos de precipitação e adsorção (SORBIE *et al.*, 2009). Entretanto, ainda que seja nítida a existência de uma relação direta entre a eficiência do inibidor e sua interação com a rocha da formação, o completo entendimento do fenômeno dominante (precipitação ou adsorção) da ação do inibidor ainda carece de conclusões mais precisas, sendo muitas vezes utilizadas para dimensionamento de projetos apenas curvas de retenção: curvas simplificadoras que representam apenas a quantidade decrescente de inibidor variando com o tempo, não sendo possível a distinção de cada etapa.

Assim, o presente estudo tem como intuito esclarecer a atuação de cada fenômeno, separando graficamente a parcela representativa da adsorção e da precipitação. Para isso serão utilizados dados de curvas de retenção obtidas de trabalhos anteriores. A visualização separada dos mecanismos atuantes será obtida através de uma compensação realizada das curvas de retenção já existentes e uma curva de precipitação pura a ser gerada.

Pretende-se obter a curva de precipitação pura de duas formas: através de referências na literatura de estudos feitos com inibidores semelhantes, sendo este o objetivo principal do trabalho, e através de um teste de viabilidade da técnica de espectrofotometria UV-Visível em quantificar indiretamente o inibidor em questão rastreando o fósforo presente como parâmetro de sinalização, sendo este último em forma de objetivo secundário.

A curva resultante desta compensação deverá se assemelhar, de forma satisfatória, a uma isoterma de adsorção.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Incrustações

Durante a vida produtiva de um campo petrolífero não é difícil se deparar com situações onde a pressão do reservatório atingiu níveis baixos o suficiente para que não haja energia que eleve o fluido até a superfície, antes mesmo de se produzir todo o hidrocarboneto economicamente viável. Nesses casos, faz-se uso das técnicas de recuperação secundária, onde o termo “secundária” faz jus a uma segunda “tentativa” de se extrair mais produto da subsuperfície (THOMAS *et al.*, 2001).

A recuperação secundária abrange os métodos de manutenção de pressão referentes a injeção de água ou gás na subsuperfície. Em poços *offshore*, devido à economia em logística e à compatibilidade tolerável dos fluidos, é comum o uso da própria água do mar como fluido de injeção (BADER, 2007). Ainda assim, durante o contato entre os dois fluidos, água do mar e água de formação, é comum a ocorrência de incrustações. Tal fenômeno acontece quando ambos os fluidos possuem íons dissolvidos que, em contato uns com os outros, podem vir a formar sais inorgânicos de baixa solubilidade. A formação de algumas incrustações é função ainda de outros fatores, como variações de pressão, pH e temperatura (BARAKA-LOKMANE; SORBIE, 2010).

Ambos os fluidos em questão possuem composições diferentes com relação aos íons dissolvidos. A água de formação carrega consigo íons característicos da rocha a qual ela esteve em contato durante os anos. Reis *et al.* (2011) mostram na tabela 1 que há uma predominância de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e íons de estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) na água de formação, e uma predominância de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{4-}$ ) na água de injeção.

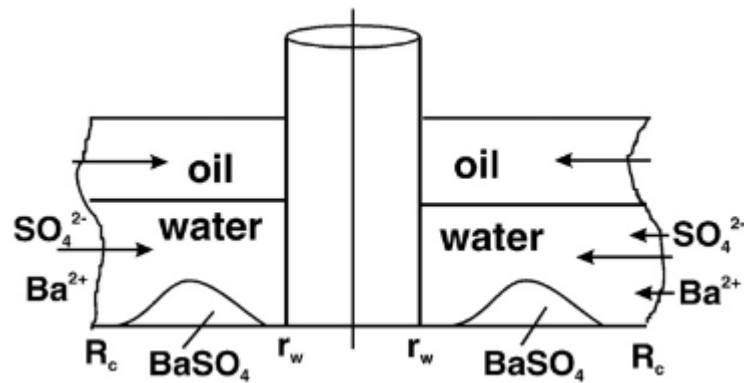
Tabela 1 – Composição química de uma amostra típica de água de formação e água do mar.

ÍONS	ÁGUA DE FORMAÇÃO (mg/L)	ÁGUA DO MAR (mg/L)
SÓDIO	31	11
POTÁSSIO	654	460
MAGNÉSIO	379	1368
BÁRIO	269	-
ESTRÔNCIO	771	-
SULFATO	-	2960
CLORETO	60	20
CÁLCIO	5038	428

Fonte: Adaptado de Reis *et al.* (2011).

De acordo com o exposto na tabela 1, é de se esperar então a precipitação de sais como o sulfato de cálcio ou anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), sulfato de bário ou barita ( $\text{BaSO}_4$ ) e sulfato de estrôncio ou celestita ( $\text{SrSO}_4$ ). A figura 1 ilustra o mecanismo de formação do sulfato de bário, por exemplo.

Figura 1 – Formação de sulfato de bário nas proximidades do poço após o deslocamento da água de formação promovido pela água de injeção.



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

Outro sal comumente formando é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Entretanto, além dos fatores citados já anteriormente, a formação desse tipo de incrustação depende também da concentração de dióxido de carbono dissolvido na água (DYER; GRAHAM, 2003).

Moghadasi *et al.* (2004) reuniram em seus trabalhos informações que explicam de forma mais profunda os fenômenos envolvidos na formação de cada incrustação. A tabela 2, de sua autoria, sumariza os tipos de incrustações comumente encontrados na indústria do petróleo, além de atribuir os fatores mais expressivos na ocorrência de cada uma.

Tabela 2 – Tipos de incrustações mais comuns em campos petrolíferos.

NOME	FÓRMULA QUÍMICA	FATORES
CARBONATO DE CÁLCIO (CALCITA)	$\text{CaCO}_3$	Pressão parcial de $\text{CO}_2$ , temperatura, sais totais dissolvidos
SULFATO DE CÁLCIO (GIPSITA)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Temperatura, pressão, sais totais dissolvidos
SULFATO DE BÁRIO (BARITA)	$\text{BaSO}_4$	Temperatura, pressão, sais totais dissolvidos
SULFATO DE ESTRÔNCIO (CELESTITA)	$\text{SrSO}_4$	Temperatura, pressão, sais totais dissolvidos

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

A ocorrência dessas incrustações, seja por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou por sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), podem trazer danos à formação próxima ao poço, reduzindo valores de permeabilidade e porosidade, não mencionando sua ocorrência dentro das linhas de produção, o que causa obstrução parcial das tubulações e conseqüente redução da capacidade de fluxo, como é ilustrado na figura 2.(BARAKA-LOKMANE; SORBIE, 2010).

Figura 2 – Formação de incrustação no interior de uma linha não especificada.



Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

No que diz respeito ao mecanismo de formação de incrustações, Oliveira (1997) *apud* Arai e Duarte (2010) realizou estudos no qual concluiu a necessidade da ocorrência simultânea de três fatores para que se dê início à formação de cristais de incrustação. São os fatores: supersaturação, nucleação e tempo de contato.

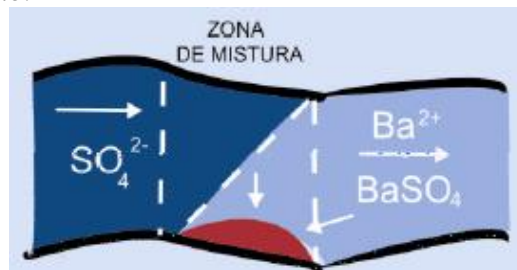
A supersaturação, com índice de saturação maior que zero, é a causa primária da formação de incrustação sendo fatores como pressão, temperatura, pH, etc., consideradas causas secundárias, pois são parâmetros que influenciam na solubilidade do composto. Já a nucleação é definida como a etapa inicial de um processo de precipitação. Sendo assim, existem dois tipos de nucleação quando avaliados seus diferentes comportamentos durante a formação: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A diferença entre os dois tipos de nucleação baseia-se na presença ou não de corpos estranhos (partículas em suspensão, microorganismos, etc.) que possam facilitar a precipitação, uma vez que estes diminuem a energia necessária para a formação da superfície inicial para o crescimento da incrustação. Uma vez iniciada a nucleação, deve existir um tempo mínimo de contato entre os núcleos formados e a solução para que o fenômeno dê continuidade e os cristais já nucleados venham a crescer e desencadear uma incrustação.

Adiante, serão abordados dois tipos de incrustação acerca dos mecanismos e reações químicas que governam suas ocorrências.

### 2.1.1 Incrustação por Sulfato de Bário

Como já dito anteriormente, a formação de incrustações por sulfato está mais atrelada à incompatibilidade entre a água de formação e a água de injeção, as quais são ricas em íons  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ , tendo assim maior frequência de surgimento na chamada zona de mistura dos dois fluidos. A figura 3 esquematiza a precipitação do sulfato de bário em um canal de fluxo.

Figura 3 – Zona de mistura formada no encontro do água de injeção e a água de formação.



Fonte: Boim (2003).

A solução contendo esses íons, quando sob condições termodinâmicas favoráveis, está propensa à formação de sais de bário, cálcio e estrôncio, como é mostrado nas equações 1, 2 e 3.



Segundo Boim (2003), dentre as incrustações por sulfato citadas acima, a incrustação por sulfato de bário é considerada a mais problemática, devido a maior probabilidade de formação de cristais ser deste tipo, uma vez que é o sal de menor solubilidade

dentre os outros apresentados, como é mostrado na tabela 3, adaptada de um estudo realizado por Reis *et al.* (2011).

Tabela 3 – Solubilidade dos sais inorgânicos de principal ocorrência na indústria do petróleo.

PRECIPITADO	SOLUBILIDADE (mg/l) EM H <sub>2</sub> O A 25° C
BaSO <sub>4</sub>	2
CaCO <sub>3</sub>	53
SrSO <sub>4</sub>	114
CaSO <sub>4</sub>	2000

Fonte: Adaptado de Reis *et al.* (2011).

Dyer e Graham (2003) ainda detectaram em seus estudos o efeito da temperatura e da pressão sobre a ocorrência desse tipo de incrustação. Notaram que há um decréscimo na tendência de formação de sulfatos de bário à medida que se tem um aumento gradativo da temperatura e da pressão, uma vez que a solubilidade desse sal em solução também aumenta. Binmerdhah, Yassin e Muherei (2010) concluíram também que há dano à formação, ocasionado por um declínio de 5% a 19% do valor da permeabilidade inicial, valor esse que varia de acordo com alguns fatores como: temperatura inicial, próprio valor inicial de permeabilidade, variação de pressão e tempo de injeção do fluido.

### 2.1.2 Incrustação por Carbonato de Cálcio

Assim como as incrustações por sulfato de bário, a incrustação por carbonato de cálcio é uma preocupação constante na indústria do petróleo. Este tipo de incrustação se forma quando, em ambiente aquoso favorável, o cátion bivalente de cálcio (Ca<sup>2+</sup>) liga-se iônica com o ânion carbonato (CO<sup>3-</sup>). A ocorrência deste tipo de incrustação é ainda mais facilitada por ambos os fluidos, de formação e de injeção, possuírem dióxido de carbono dissolvido (CO<sub>2</sub>), o qual participa na formação do ânion em questão (REIS *et al.*, 2011).

Este cenário é intensificado ainda mais ao longo da vida produtiva do reservatório, uma vez que durante a produção há um decréscimo da pressão que, ao atingir o valor do ponto de bolha específico do CO<sub>2</sub>, dará início ao aumento da concentração desse gás em solução. O aumento dessa concentração deslocará, seguindo o princípio de *Le Chatelier*, o equilíbrio das reações 4, 5 e 6, de forma que favoreça a formação do carbonato de cálcio, ou seja, da incrustação (BOIM, 2003). A equação 6 demonstra ainda a influência do pH na ocorrência deste fenômeno, evidenciando que um meio básico favorecerá a formação do carbonato de cálcio.



Faz-se necessário chamar a atenção para o aparecimento deste tipo de incrustação não somente nas regiões próximas do poço, como também dentro das linhas de produção e equipamentos de superfície, visto que o mecanismo governador do fenômeno é a queda de pressão e esta diminui à medida que o fluido é produzido. Ademais, além dos fatores pressão e pH, Dyer e Graham (2002) concluíram em seus estudos que a temperatura também tem papel importante na formação desse tipo de incrustação, de forma que seu aumento contribui para a precipitação do indesejado  $\text{CaCO}_3$ .

Em resumo, considerando os dois tipos de incrustações citados acima, tem-se como alguns dos locais mais propícios à ocorrência desse fenômeno:

- Formação rochosa do reservatório;
- Canhoneados;
- Coluna de produção;
- *Gravel packing*;
- Alguns equipamentos de superfície;

A figura 4 mostra um equipamento de superfície que sofreu acúmulo de incrustação.

Figura 4 – Severa incrustação no *gravel packing*.



Fonte: Arai e Duarte (2010).

## 2.2 Métodos Anti-Incrustações

Os métodos discutidos nesta seção visam prevenir, controlar, ou erradicar a formação de incrustações.

### 2.2.1 Métodos de Erradicação

No que diz respeito à erradicação de uma incrustação já existente, pode-se classificar o método corretivo em químico ou mecânico. O método de remoção química, por ser geralmente o de menor custo (ARAI; DUARTE, 2010), compõe a linha de frente de métodos a serem utilizados, especialmente quando métodos mecânicos são ineficazes ou custosos demais para serem postos em prática. Um exemplo no qual a remoção química é vantajosa acontece na remoção de incrustações carbonáticas através de uso de ácido clorídrico em solução, o qual dissolve facilmente a incrustação por esta ter alta solubilidade no ácido citado, como mostra a equação 7.



Um fator levado bastante em consideração no que tange tratamentos químicos é a razão área de superfície por volume da incrustação, ou razão de área por massa. A importância desse parâmetro de desincrustação reside no conhecido fato de que uma reação química é favorecida quando há uma maior área de contato entre os reagentes. Sendo assim, incrustações em linhas de produção tendem a ser um problema para tratamentos químicos, visto que têm-se um grande volume de incrustação, dependendo do comprimento formado na linha, em relação a uma pequena área de superfície formada pelo diâmetro interno da incrustação, que é necessariamente menor que o da linha.

À respeito da remoção mecânica, esta, no entanto, é utilizada quando o volume de incrustação é grande demais e se tornaria demasiadamente demorado o tratamento por agentes químicos. Porém, assim como toda tomada de decisão, a escolha do método mecânico deve ser analisada caso por caso, observando a eficiência que o método obteria em detrimento de algum dano que pudesse vir a ser causado na coluna de produção e no trabalho de cimentação do poço, levando em questão as situações em que a incrustação ocorre no poço. Um método de remoção mecânica bastante utilizado é o *string shot*, que baseia-se na detonação de explosivos em linha,



uma vez que nessa configuração a energia da explosão é direcionada, evitando danos indesejáveis à outras áreas. Em outros casos, quando há uma camada espessa de incrustação, podem ser utilizadas técnicas de perfuração de rochas, brocas de impacto e até martelos de percussão, onde este último gera intensas ondas de choque capazes de remover o material depositado.

### 2.2.2 Métodos de Controle e Prevenção

Dentre os métodos de controle e prevenção de incrustação pode-se citar a injeção contínua de inibidor, a dessulfatação da água do mar, o *squeeze* de inibidor, a reinjeção de água produzida, e até a injeção da água do próprio aquífero, no caso deste se fazer presente. A escolha de qual método acima a ser utilizado leva sempre em conta a relação custo *versus* benefício, independente de ser uma técnica preventiva ou corretiva.

Das técnicas mencionadas acima, a manobra de dessulfatação da água de injeção vem ganhando espaço consideravelmente a cada dia. Tal manobra utiliza plantas de superfície equipadas com nanofiltros capazes de retirar os íons sulfatos da água do mar, diminuindo fortemente as chances de se haver as incrustações por sulfato mencionadas na seção anterior deste trabalho ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ) (VASCONCELOS e LIGÓRIO, 2009). Contudo, o procedimento apresenta como desvantagem a necessidade de espaço direcionado a equipamentos dessulfadores.

Entretanto, o método mais utilizado ainda é o de *squeeze* de inibidor, sendo as incrustações por sulfato de bário e sulfato de estrôncio os principais alvos (JORDAN *et al.*, 1994). Segundo Baraka-Lokmane e Sorbie (2010), o método pode ser dividido em cinco principais etapas: *preflush*, injeção de inibidor, *overflush*, *shut-in time* e retomada de produção.

A etapa de *preflush* é caracterizada pela injeção no poço de uma solução de inibidor e compostos surfactantes diluída geralmente na própria água do mar. O intuito desta etapa é basicamente preparar a superfície da formação para as quantidades maiores de inibidor que virão nas etapas seguintes.

A segunda etapa consiste na injeção de quantidades consideráveis de inibidor no sistema. A injeção é feita em uma região próxima ao poço, alcançando até três metros do raio do poço perfurado.

A terceira etapa é chamada de *overflush*. Nesse passo, mais fluido de injeção é direcionado com o intuito de empurrar o inibidor da fase anterior até os limites planejados. A

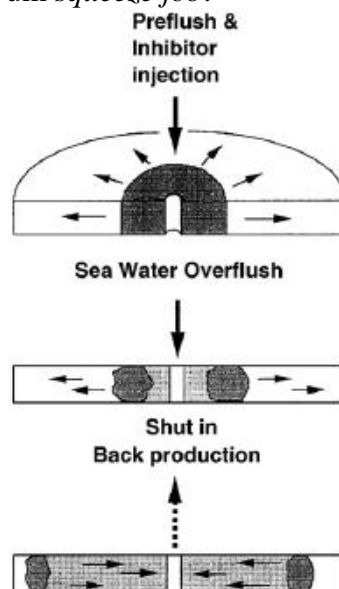
ação do inibidor através da precipitação e da adsorção é contínua durante todo o processo de deslocamento citado anteriormente.

A quarta etapa recebe o nome de *shut-in time* por fazer referência ao tempo em que o sistema poço-reservatório é deixado em repouso, ou seja, suspendem-se as atividades de produção e injeção. Com esse tempo, que pode variar de horas a dias, dependendo da complexidade do projeto, almeja-se que o inibidor tenha condições suficientes para reagir completamente com a formação, garantindo assim uma maior eficiência da atividade.

A quinta e última etapa é marcada pela retomada da produção. Esta etapa marca também o início do monitoramento do *squeeze job* realizado. Tal monitoramento baseia-se na medição da concentração de inibidor presente nos fluidos que sobem pela linha de produção. A tendência é que esta concentração diminua ao longo do tempo. Entretanto, é necessário estar alerta para garantir que a concentração não caia abaixo da CMI (concentração mínima inibitória). Outra forma de monitoramento do tratamento se dá através da detecção dos íons formadores de incrustação presentes nos fluidos produzidos.

A figura 5 resume as etapas da técnica de *squeeze* de inibidor citada nos parágrafos acima.

Figura 5 – Esquema de um *squeeze job*.



Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie (2010).

### 2.3 Inibidores de incrustação

Inibidores de incrustação são compostos químicos sintetizados e utilizados com o intuito de erradicar ou controlar a formação de depósitos indesejáveis que possam atrapalhar a produção do petróleo (NEVILLE; MORIZOT, 2000). Tais aditivos químicos podem agir tanto impedindo a nucleação de novos cristais de incrustação quanto freando o crescimento dos cristais já existentes (ROSA, 2007).

À respeito da nucleação, o mecanismo atuante é baseado na adsorção do inibidor nos núcleos embrionários ativos do cristal em crescimento (COWAN; WEINTRITT, 1976, *apud* FREITAS, 2016). Tal deslocamento torna gradativamente positiva a energia livre de nucleação ( $\Delta G$ ), o que desfavorece o alcance do raio crítico (raio mínimo para estabilizar a formação do cristal). Após ser impedido de se formar, o núcleo é então dissociado e o inibidor retorna para a solução, criando um cenário de reaproveitamento da mesma molécula. Consequência dessa dinâmica traduz-se na possibilidade de se usar concentrações sub-estequiométricas de inibidor (GRAHAM; JORDAM, 1995).

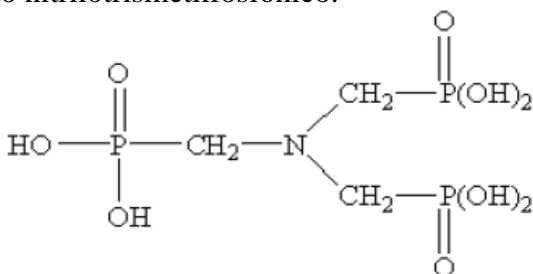
A outra linha de ação do inibidor já mencionada consiste em frear o crescimento dos cristais já formados. Tal mecanismo baseia-se na adsorção do inibidor sobre a superfície do cristal, especificamente nos sítios ativos, precipitando e deformando a geometria do arranjo cristalino (ROSA, 2007).

Segundo Arai e Duarte (2010), inibidores de massa molecular mais baixa são mais eficientes no impedimento da nucleação dos cristais, devido sua maior facilidade de adsorver na estrutura dos núcleos. Já inibidores de maior massa molecular tornam-se mais eficientes na interrupção do crescimento de cristais já existentes, uma vez que este tipo de inibidor consegue recobrir uma área maior de sítios de crescimento na superfície do cristal.

De acordo com Ketrane *et al.* (2009), os inibidores mais utilizados são oriundos de quatro diferentes grupos: polifosfatos inorgânicos, fosfatos de ésteres orgânicos, fosfonatos orgânicos e polímeros orgânicos.

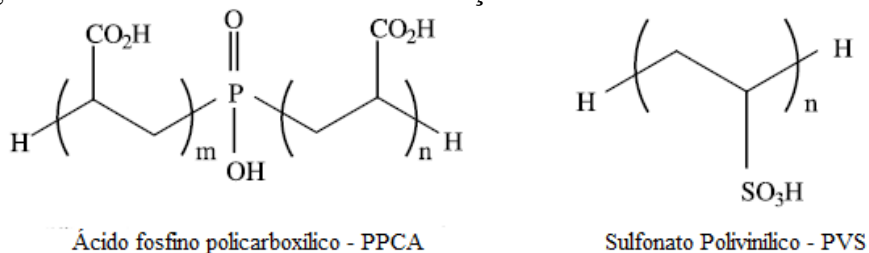
As figuras 6 e 7 mostram exemplos de diferentes tipos de inibidores de incrustação utilizados na indústria do petróleo.

Figura 6 – Ácido nitrilotrismetilfosfônico.



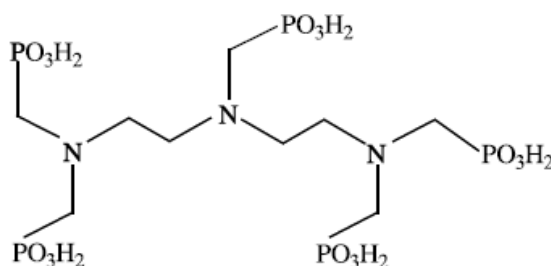
Fonte: Adaptado de Watanabe (2014).

Figura 7 – Outros inibidores de incrustação.



Ácido fosfino policarboxílico - PPCA

Sulfonato Polivinílico - PVS



Ácido Metilfosfônico - DETPMP

Fonte: Adaptado de Dyer e Graham (2003).

A eficiência desses compostos químicos sintetizados está diretamente atrelada às variações termodinâmicas do meio de atuação, tais como pressão, temperatura e composição química da água de formação (TOMSON *et al.*, 1995). Não somente os fatores acima citados, mas também a composição mineralógica influencia no desempenho do inibidor utilizado (BELLARBY, 2009).

A tabela 4, retirada de um trabalho realizado por Arai e Duarte (2010), evidencia de forma resumida a variação do desempenho de cada inibidor de acordo com as condições impostas.

Tabela 4 – Inibidores de incrustação e suas características gerais.

TIPO	ESTABILIDADE HIDROLÍTICA	ESTABILIDADE TÉRMICA	DETECÇÃO
POLIFOSFONATOS INORGÂNICOS	Baixa	Baixa	Boa
ÉSTERES DE FOSFATOS ORGÂNICOS	Boa	Média	Boa
FOSFONATOS ORGÂNICOS	Excelente	Boa	Muito Boa
POLÍMEROS ORGÂNICOS	Excelente	Excelente	Difícil

Fonte: Arai e Duarte (2010).

## 2.4 Fundamentos da Adsorção

O processo espontâneo no qual a superfície de um sólido (adsorvente) é revestida por moléculas de um fluido (adsorbato) é chamado de adsorção. O *driving force* desse fenômeno é o resultado do não balanceamento de forças de interação entre as moléculas de superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato. Quando a força resultante é atrativa, as moléculas do fluido irão recobrir a superfície sólida por um determinado tempo, também chamado de tempo de residência. Tal tempo é diretamente proporcional à energia envolvida na atração, ou energia de adsorção, a qual compara a força com que uma molécula é adsorvida em relação à outras moléculas quando estas estão presentes no mesmo campo de força (CAVALCANTE JR., 1998). Um estudo feito por Ruthven (1984) constatou a dependência desse fenômeno de fatores como temperatura, pH, meio e estrutura molecular ou natureza do material que é adsorvido.

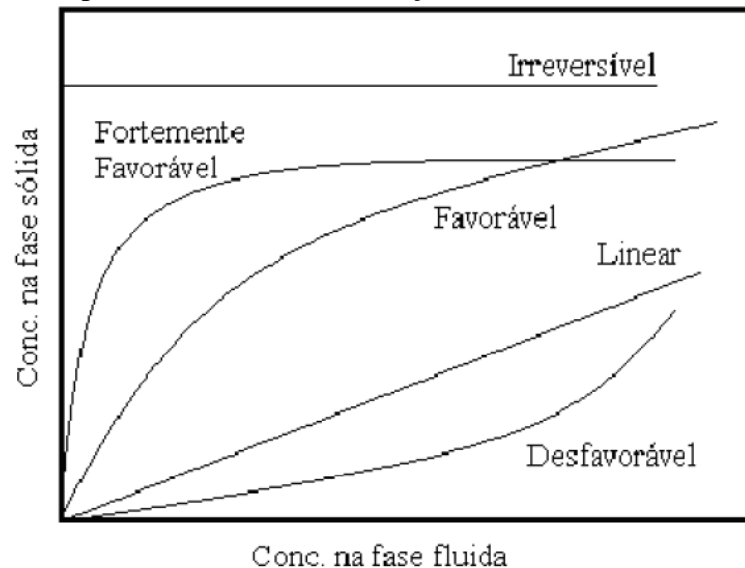
As forças entre adsorbato e adsorvente podem ser de várias naturezas. Quando se tem uma adsorção onde predominantemente encontram-se forças fracas de interação, como as de van der Waals, o processo recebe a subdenominação de fisissorção, ou adsorção física. Nesse tipo de adsorção, não há reação química, possibilitando a reversibilidade do fenômeno através de uma dessorção (RUTHVEN, 1984).

Entretanto, quando há algum tipo de interação através de ligações químicas ou transferência de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente o processo recebe o nome de quimissorção, ou adsorção química. Nesse tipo de adsorção, em que as forças de interação são muito maiores, a presença de reação química denuncia a irreversibilidade do processo (RUTHVEN, 1984).

O método mais disseminado no que diz respeito à representação do desempenho de uma adsorção é o método por análise de isotermas (DO, 1998). As linhas de isotermas são linhas obtidas quando se avalia ponto à ponto a quantidade de adsorbato na fase fluida e sua quantidade retida no adsorvente, de forma que o perfil da linha pode sinalizar uma boa adsorção ou não.

A figura 8 ilustra as diferentes configurações de um processo de adsorção em linhas isotermas.

Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Luna (2007).

Como se pode observar, um aspecto convexo da linha sinaliza um bom desempenho do processo, uma vez que corresponde à situações onde é possível obter grandes quantidades adsorvidas no sólido mesmo com baixas concentrações na fase fluida. De forma oposta, uma curva de aspecto côncavo sinaliza uma má situação, em que se torna necessário grandes concentrações na fase fluida para se elevar pouco a quantidade no adsorvente (LUNA, 2007). Contudo, existem processos nos quais é possível a obtenção de elevadas quantidades adsorvidas independentemente da concentração do soluto na fase fluida (KNAEBEL, 1999).

Muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos para correlacionar as concentrações no equilíbrio e encontram-se atualmente disponíveis na literatura para base. Pode-se citar, como uma das mais utilizadas, o modelo de Langmuir, capaz de representar com boa confiabilidade o comportamento da adsorção de monocomponentes (DO, 1998).

#### ***2.4.1 Isoterma de Langmuir***

As isotermas de Langmuir foram desenvolvidas inicialmente para representar a quimissorção de gases e vapores em sólidos. Entretanto, apesar das várias simplificações adotadas para se finalizar o modelo, este ainda é bastante difundido no que diz respeito à adsorção de líquidos em sólidos, sendo também muito utilizado para a predição do comportamento de uma fisissorção em sólidos microporosos, apesar desta última aplicação

estar sujeita à discrepância de resultados principalmente ocasionada pela heterogeneidade da superfície sólida (TALU; MYERS, 1988, *apud* LUNA, 2007).

As simplificações assumidas no modelo de Langmuir são as seguintes:

- Todos os sítios possuem o mesmo nível energético, ou mesmo grau de atividade;
- O número de sítios disponíveis do adsorvente é conhecido;
- A adsorção em um sítio não interfere na atuação dos sítios vizinhos;
- A adsorção é limitada à uma monocamada, visto que considera-se que o sítio só

poderá ser ocupado por uma molécula do adsorbato.

A equação 8 é utilizada para a predição de comportamento quando se trabalha com adsorção em fase líquida.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (8)$$

Em que  $q$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_m$  a capacidade máxima de adsorção,  $C_{eq}$  a concentração na fase líquida não adsorvida e em equilíbrio, e  $b$  a constante da isoterma.

Ambos os parâmetros  $q_m$  e  $b$  são constantes e apresentam significado físico. A constante  $q_m$  tem relação com o número total de sítios disponíveis no adsorvente, enquanto  $b$  representa a relação entre sorção e dessorção, indicando afinidade ou não do adsorbato com o adsorvente. Nota-se que quanto maiores forem estas duas constantes, mais favorável será o processo de adsorção.

#### **2.4.2 Isoterma de Toth**

Outra isoterma bastante utilizada é a isoterma de Toth. Esta correlação possui a vantagem de apresentar bons resultados para baixas e altas pressões, diferentemente do modelo proposto por Freundlich (TERZYK *et al.*, 2003).

Abaixo está representada a equação de Toth.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC_{eq}}{[1+(bC_{eq})^n]^{1/n}} \quad (9)$$

Em que  $q$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_m$  a capacidade máxima de adsorção e  $C_{eq}$  a concentração na fase líquida não adsorvida e em equilíbrio,  $b$  e  $n$  são constantes da equação. A constante  $n$  caracteriza a heterogeneidade do sistema, ou o seu “grau de afastamento” da idealidade. Pode-se notar que quando  $n$  assume o valor de um, tem-se o modelo de Langmuir.

### **2.4.3 Isoterma de Freundlich**

A equação de Freundlich, diferentemente da de Langmuir, considera uma distribuição logarítmica dos sítios ativos do adsorvente, além de admitir a formação de multicamadas (SHEINDORF; REBHUN, 1980).

$$q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (10)$$

### **2.5 Método do Banho Finito**

O método do banho finito consiste em um experimento em batelada realizado com o intuito de se quantificar a adsorção em um sistema. O ensaio se dá quando o componente a ser adsorvido é posto em contato com uma massa conhecida de adsorvente, sempre em um ambiente fechado com controle de temperatura e agitação. Analisa-se então a variação da concentração do adsorbato na fase fluida. Uma queda nesta concentração indicará, após cálculos simples, a quantidade que está sendo adsorvida no sólido. Contudo, Cavalcante Jr. (1998) alerta para a aplicabilidade do experimento ser válida apenas em concentrações baixas de adsorbato na fase líquida.



### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA

O presente estudo faz uso de resultados já obtidos previamente em outros trabalhos. Souza (2017) e Freitas (2016) avaliaram os mecanismos de adsorção e precipitação do inibidor NTMP em incrustações de rochas areníticas através de ensaios estáticos. Serão usados como base nesse trabalho curvas de retenção obtidas em ensaios estáticos para o Feldspato, Quartzo, Caulim e Mica Biotita na presença do NTMP em solução salina de NaCl.

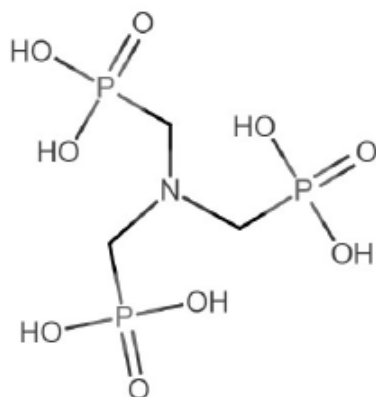
O estudo pretende então gerar perfis de precipitação do inibidor NTMP puro em solução e estudar a participação do perfil gerado na composição das curvas de retenção acima mencionadas, tendo como intuito isolar graficamente o mecanismo de adsorção nas curvas de retenção do trabalho anterior e analisar sua proximidade comportamental com modelos de adsorção presentes na literatura.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Inibidor de Incrustação

O inibidor de incrustação utilizado nos ensaios para obtenção das curvas de precipitação foi o ácido nitrilotrismetilfosfônico (NTMP), produzido pela Sigma-Aldrich (EUA). O inibidor em questão apresenta massa molar igual a 299,05 g/mol e pureza maior que 97%. A figura 9 ilustra a estrutura molecular do NTMP.

Figura 9 – Molécula da fase ativa do inibidor NTMP.



Fonte: Adaptado de *Chemical Book*.

##### 3.1.2 Soluções Salinas e Insumos em Geral

Foi utilizado cloreto de sódio (pureza > 99%), fornecido pela Vetec, para a formulação das soluções salinas que compõem os experimentos. A formulação está descrita na tabela abaixo. Para ajuste de pH foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl).

## **3.2 Metodologia**

### ***3.2.1 Ensaios Estáticos para Obtenção da Curva de Precipitação Pura do NTMP***

Os ensaios em batelada foram realizados em um banho termostatizado com agitação. As soluções foram preparadas nas concentrações de 0,01; 0,05; 0,1; 1,0; 2,0; 3,0; 7,0; 10,0 mmol/L do inibidor NTMP em solução salina de NaCl 1M. Os valores de pH das soluções trabalhados foram 4 e 7, e esses foram ajustados com soluções de NaOH e HCl.

Kan, Fu e Tomson (2005) utilizaram a proporção de 0,02g de rocha/1mL de líquido (0,24g de rocha para 12 mL de solução de inibidor) em testes em batelada utilizando um inibidor NTMP em matriz carbonática objetivando distinguir a etapa de precipitação e a etapa de adsorção de um inibidor de incrustação em uma rocha testemunho. Entretanto, para este trabalho, não há necessidade da adição de material rochoso, sendo esta relação não incorporada no desenvolver dos experimentos.

Como foram analisadas soluções com oito concentrações diferentes de inibidor, sob dois pH's e duas temperaturas também distintas (25° e 70°C), tornou-se necessário o preparo de 32 soluções.

Para facilitar o processo de preparo das amostras, estas, antes de terem suas temperaturas e pH's modificados, foram obtidas a partir de 143,5 mL de uma solução inicial de 10 mmol/L de inibidor. Destes 143,5 mL, 50 mL foram separados com o intuito de se utilizar 48 mL (12 mL para cada combinação de temperatura e pH). Dos 93,5 mL restantes da concentração de 10 mmol/L, diluiu-se com solução de NaCl 1M até a concentração de 7mmol/L de NTMP.

Esse processo foi repetido inúmeras vezes até a obtenção da ultima solução com concentração de 0,01 mmol/L. A tabela 5 ilustra o cálculo que foi utilizado repetidamente para a obtenção de todas as soluções.

Tabela 5 – Tabela de preparo das soluções de inibidor puro.

ETAPAS DA DILUIÇÃO	VALORES
1ª CONCENTRAÇÃO DE NTMP (mmol/L)	10
VOLUME ANTES DA COLETA (mL)	143,5
VOLUME DA COLETA (mL)	50
VOLUME POSTERIOR À COLETA (mL)	93,5
2ª CONCENTRAÇÃO DE NTMP (mmol/L)	7
VOLUME DE SOLUÇÃO 1M DE NaCl A SER ADICIONADO PARA A DILUIÇÃO (mL)	40,07
VOLUME FINAL DA SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO DE 7 mmol/L (mL)	133,57

Fonte: Próprio autor (2018).

Após o preparo das oito soluções com 48 mL de volume, cada solução foi dividida em quatro soluções iguais de mesma concentração mas com 12 mL de volume.

As soluções foram mantidas sob agitação no banho termostático por 48h e, após o período de equilíbrio, estas tiveram suas concentrações de inibidor analisadas pela técnica de espectrometria no ultravioleta visível.

Para cada concentração, objetiva-se determinar a quantidade de inibidor que precipitou passado o período de equilíbrio. Essa quantidade precipitada  $q'$  (mg/g) pode ser obtida através da Equação 11, na qual  $C$  (mmol/L) é a concentração de inibidor, sendo  $C_0$  a concentração inicial e  $C_{eq}$  a concentração final em equilíbrio,  $V_{sol}$  (L) o volume da solução utilizada no ensaio e  $m_R$  (g) a massa de uma rocha suposta que atuaria como adsorvente do inibidor em um cenário fictício onde haveria a garantia da não existência do fenômeno de precipitação, somente adsorção.

Os valores de  $C_{eq}$  podem ser obtidos através de curvas de calibração realizadas durante a etapa do método analítico.

$$q' = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V_{sol}}{m_R} \quad (11)$$

Com a obtenção da quantidade de NTMP precipitada e sua concentração na fase fluida em equilíbrio, espera-se gerar as curvas de precipitação do inibidor em solução salina de NaCl 1M.

### 3.2.2 Espectrofotômetro UV-Visível

O anti-incrustante utilizado neste trabalho apresenta o elemento fósforo em sua estrutura química. Uma técnica que pode ser utilizada para determinação de fosforados é a Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis).

A técnica em questão consegue quantificar a presença de alguns grupos químicos através da absorbância da amostra, calculada como sendo uma função da variação da intensidade de luz ocasionada quando o feixe, sob uma faixa programada de comprimento de onda, atravessa a solução que está sendo analisada.

O comprimento de onda  $\lambda$  na qual ocorre máxima absorbância é chamado de  $\lambda_{max}$ . Este valor é fixado e, após as calibrações devidas, um gráfico de absorbância por concentração de elemento químico na solução pode ser gerado.

Os perfis coletados devem ser então comparados com padrões pré definidos a fim de se testar a eficiência analítica do equipamento em detectar o fósforo presente no inibidor.

A figura 10 ilustra o equipamento utilizado para as análises das amostras.

Figura 10 – Espectrofotômetro UV-Visível.



Fonte: Próprio autor (2018).

Inicialmente, fez-se necessário o preparo de uma curva de calibração que pudesse correlacionar a absorbância das amostras com a concentração de inibidor presente inicialmente.

Apesar de outros autores (PRADHAN; POKHREL, 2013) sugerirem o uso de 840 nm como comprimento de onda para análise, todas as amostras, por terem concentrações muito superiores às recomendadas (0,1 a 10ppm) foram submetidas a varreduras cobrindo uma faixa

que vai do 600 nm ao 900 nm com o intuito de se definir o melhor comprimento de onda para estas novas concentrações.

A fim de se facilitar a visualização, os resultados foram deixados à mostra em seis gráficos separados. Os gráficos 1 e 2 abordam o comportamento das cinco maiores concentrações analisadas, faixa deliberadamente denominada de “alta concentração”. Os gráficos 3 e 4 abordam as faixas de “média concentração”. Os dois últimos gráficos, 5 e 6, ilustram o comportamento das “baixas concentrações” (0 a 15ppm).

Para facilitar a identificação das amostras de concentrações equivalentes, é apresentada também a tabela abaixo.

Tabela 6 – Classificação e equivalência das concentrações analisadas.

<b>CONCENTRAÇÃO</b>		
<b>Faixa</b>	<b>mmol/L</b>	<b>ppm</b>
ALTAS CONCENTRAÇÕES	10	2818
	7	1978
	5	1413
	3	848
	2	565
MÉDIAS CONCENTRAÇÕES	1	283
	0,5	141
	0,1	28
BAIXAS CONCENTRAÇÕES	0,05	14
	0,01	3

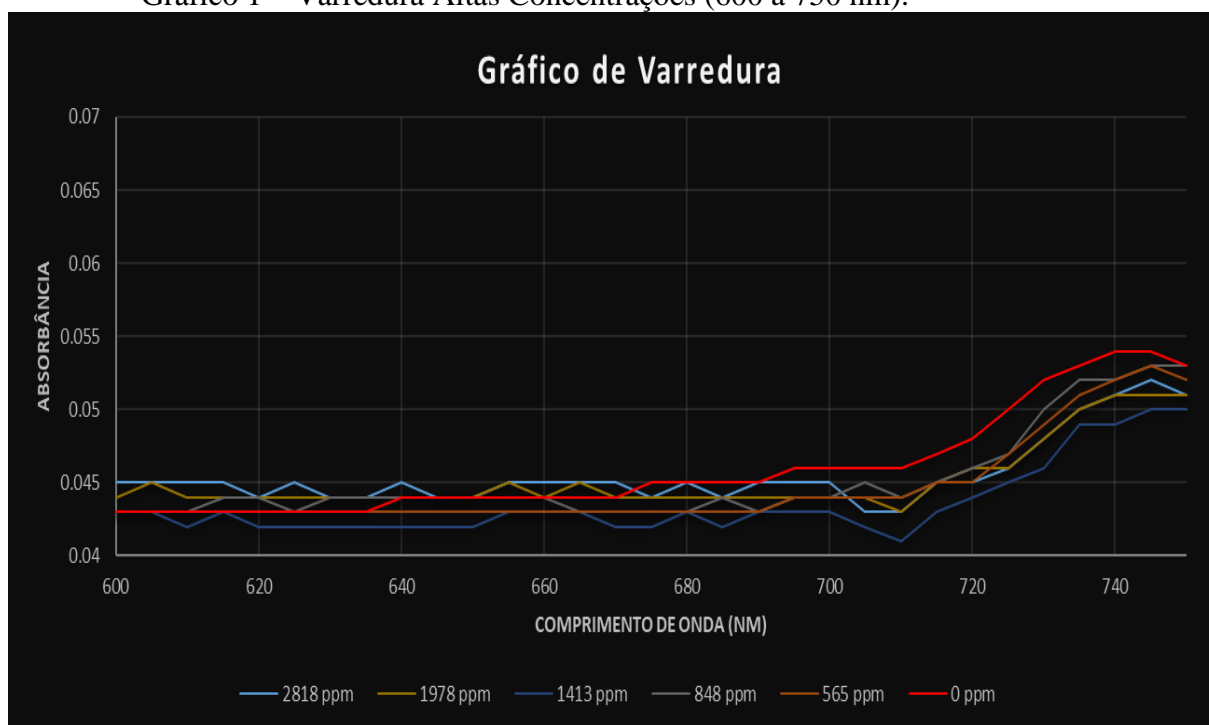
Fonte: Próprio autor (2018).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Teste de Aplicabilidade do Método de Espectrofotometria na Detecção do NTMP

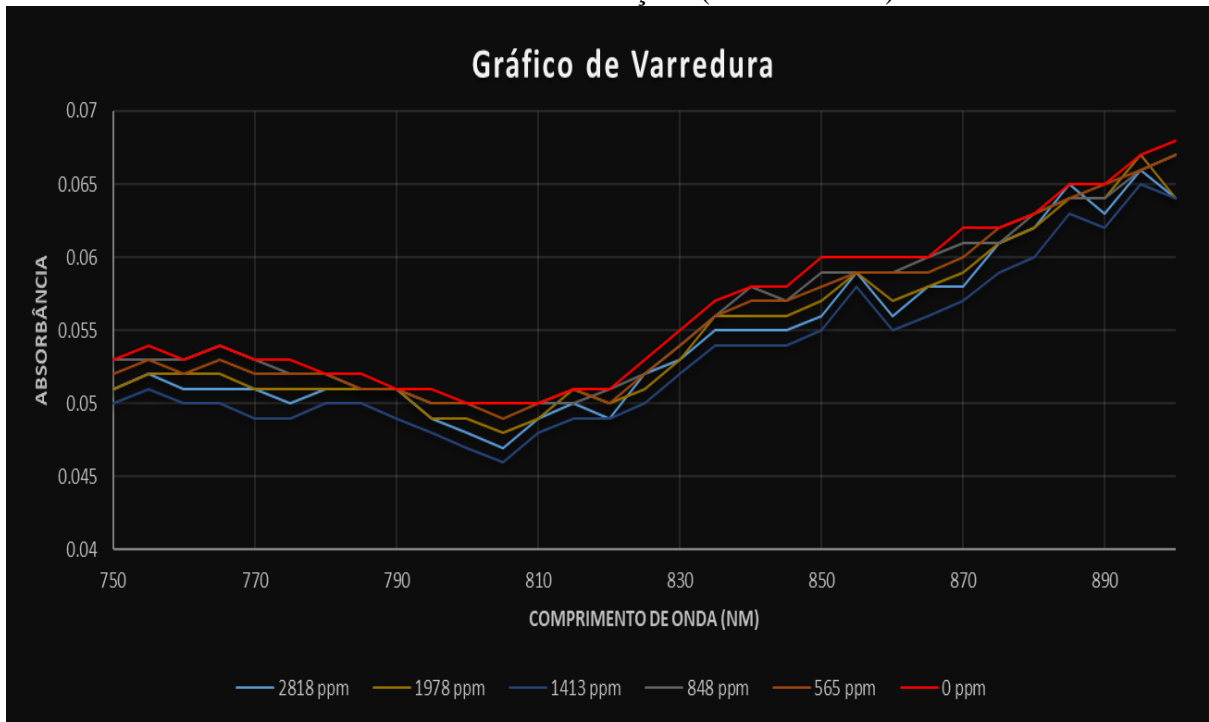
Os gráficos 1, 2 e 3 ilustram os valores de absorbância obtidos quando feita a varredura dos padrões que seriam utilizados para o preparo da curva de calibração.

Gráfico 1 – Varredura Altas Concentrações (600 a 750 nm).



Fonte: Próprio autor (2018).

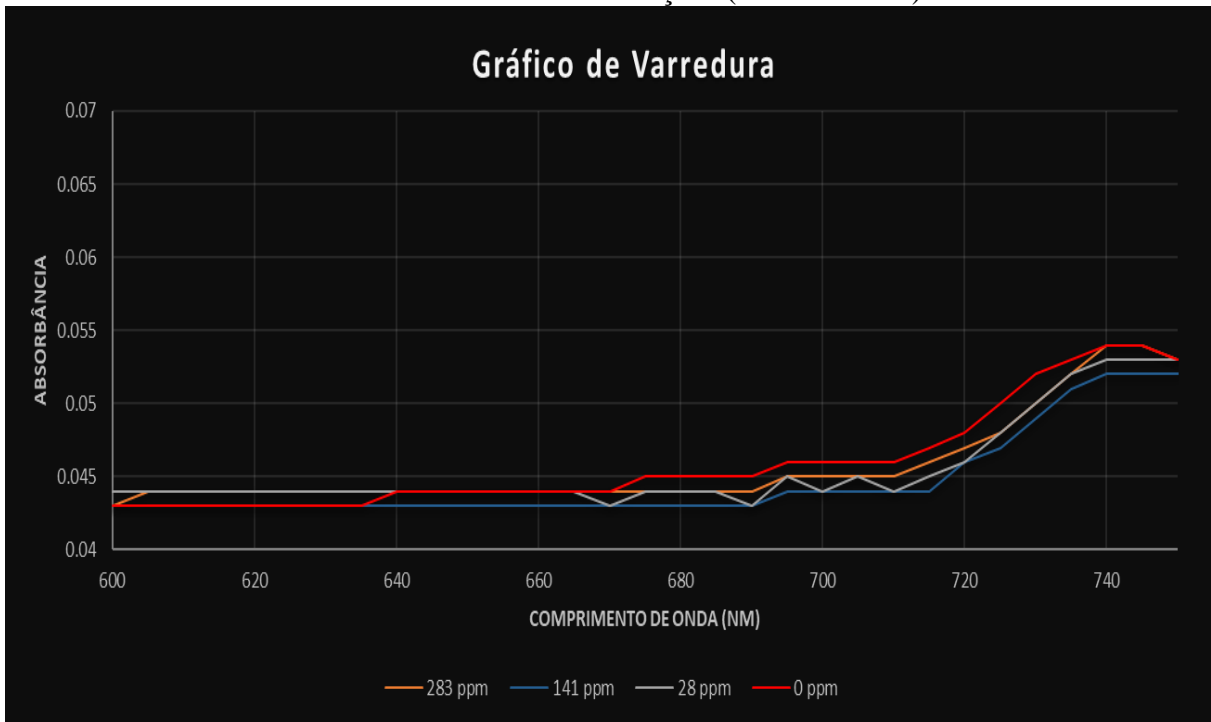
Gráfico 2 – Varredura Altas Concentrações (750 a 900 nm).



Fonte: Próprio autor (2018).

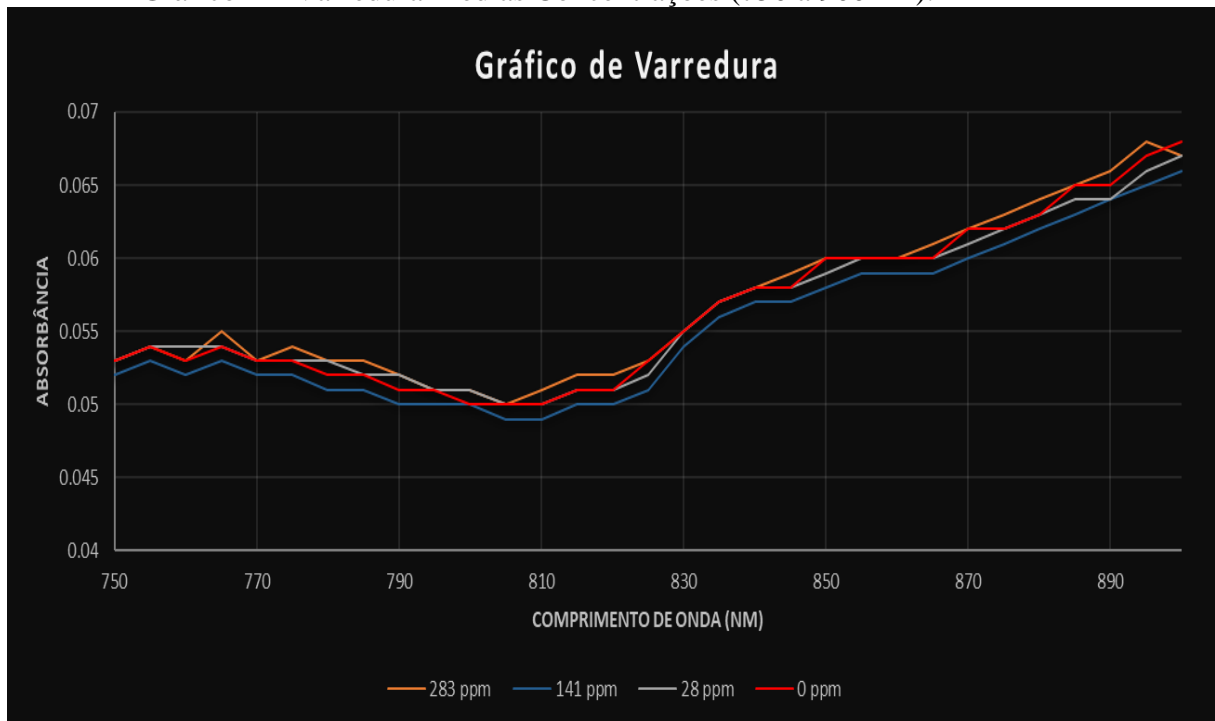
Percebe-se que para a maioria dos comprimentos de onda avaliados, a curva de 0 ppm encontra-se acima das outras curvas, sinalizando uma provável não confiabilidade do método para concentrações altas (maiores que 500 ppm).

Gráfico 3 – Varredura Médias Concentrações (600 a 750 nm).



Fonte: Próprio autor (2018).

Gráfico 4 – Varredura Médias Concentrações (750 a 900 nm).

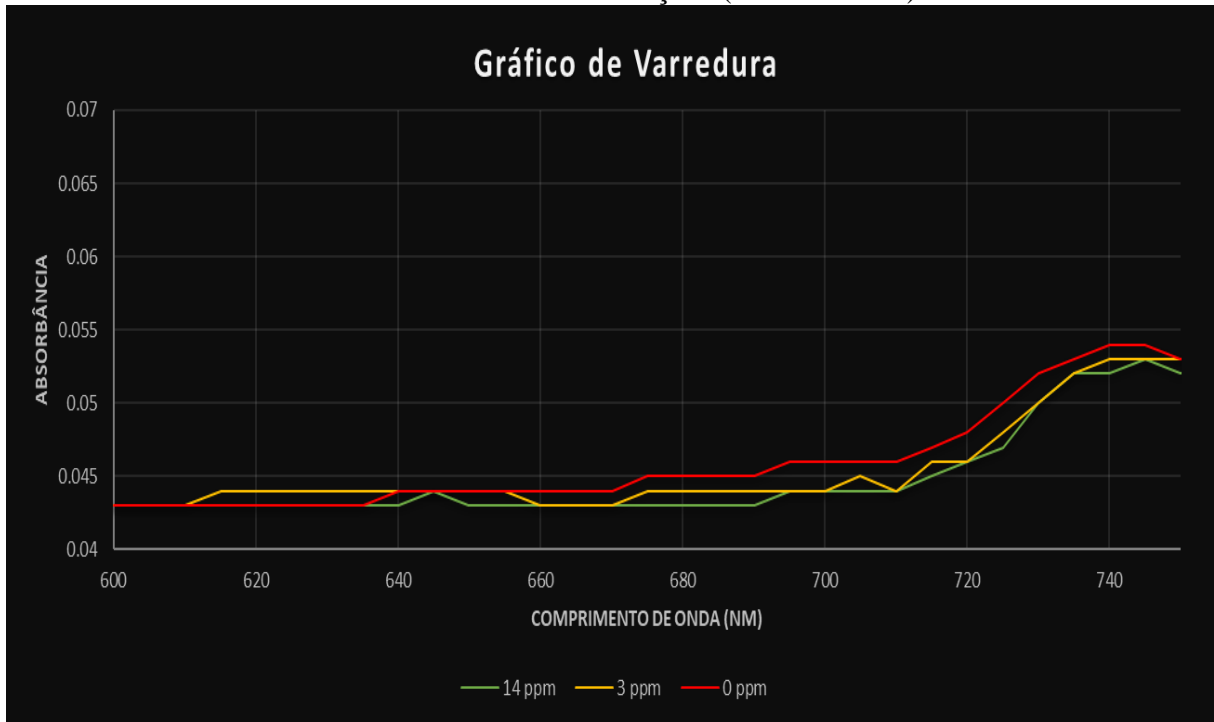


Fonte: Próprio autor (2018).

Observa-se nos gráficos 3 e 4 (médias concentrações) comportamento semelhante aos gráficos de altas concentrações: a curva de 0 ppm sobrepõe-se às outras na maior parte dos comprimentos de onda estudados

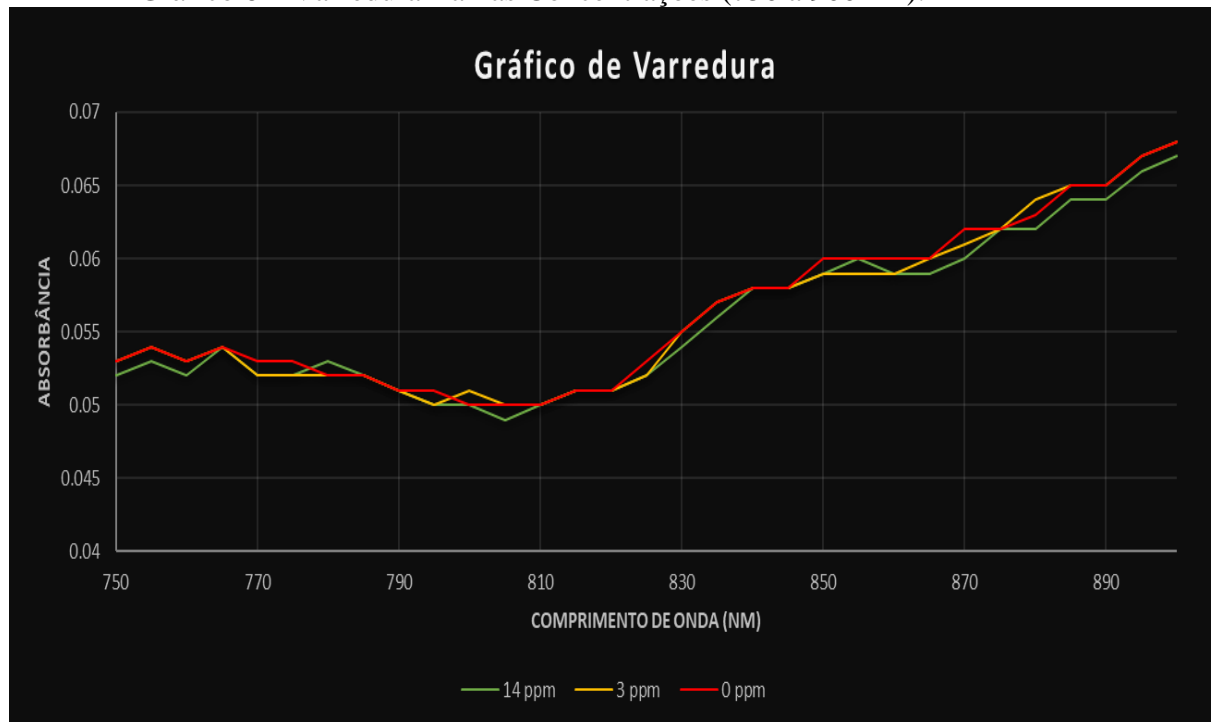


Gráfico 5 – Varredura Baixas Concentrações (600 a 750 nm).



Fonte: Próprio autor (2018).

Gráfico 6 – Varredura Baixas Concentrações (750 a 900 nm).



Fonte: Próprio autor (2018).

Mesmo com o trabalho de Pradhan e Pokhrel (2013) tendo sugerido aplicabilidade do método para o comprimento de onda de 840 nm em baixas concentrações, os gráficos 5 e 6

mostram o contrário quando busca-se rastrear o fósforo do NTMP: a curva de 0 ppm continua a exercer soberania sobre as outras na maior parte da faixa analisada, incluindo-se o valor sugerido de 840 nm.

Pradhan e Pokhrel (2013) obtiveram êxito com o método pois analisaram soluções em que o fósforo estava presente na forma de íon e podia, portanto, reagir com o sal molibdato de amônio em ambiente ácido, formando um composto posteriormente reduzido à fosfomolibdênio. Este último, um complexo de cor azulada, é capaz de absorver luz em certos comprimentos de onda, o que possibilita seu rastreamento e quantificação indireta da concentração de fósforo na solução.

Outro fator contribuinte deste resultado negativo baseia-se no fato de estarem sendo analisadas altas concentrações. Isto é confirmado através da lei de Beer-Lambert (equação 12), a qual só apresenta linearidade mediante baixas concentrações (até 10 ppm).

$$A = \epsilon \times c \times L \quad (12)$$

Em que  $A$  representa a absorvância,  $\epsilon$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) uma constante conhecida como absorbitividade molar (a qual varia de elemento para elemento),  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) a concentração da substância, e  $L$  (m) a largura da cubeta utilizada que, para estas análises, era feita de vidro.

Em altas concentrações há o que se chama de desvio da lei de Beer-Lambert. Neste caso, o elevado grau de soluto promove variação do índice de refração da solução, que por vez varia o parâmetro de absorbitividade molar ( $\epsilon$ ), o que deixa de atribuir caráter linear à lei supracitada.

Portanto, pode-se dizer que o resultado da inviabilidade de se obter uma curva de calibração deste método na quantificação do NTMP em uma solução salina reside no fato de o fósforo deste inibidor não estar na forma ionizada na solução, bem como terem sido analisadas concentrações de inibidor não suficientemente diluídas, tornando a técnica de espectrofotometria UV-Visível não adequada para quantificação do NTMP precipitado nesses casos.

## **4.2 Obtenção das Curvas de Precipitação Pura do Inibidor NTMP Segundo Revisão Bibliográfica**

Kan, Fu e Tomson (2005) observaram o comportamento do inibidor NTMP na presença de rochas carbonáticas. O estudo foi realizado variando-se a concentração do inibidor de 0,001 a 0,1M em solução salina de NaCl 1M. Foram adicionados também de 0 a 5 de NaOH por mol equivalente de fosfonato.

Nas figuras 11 e 12 estão ilustradas, respectivamente, as condições iniciais estipuladas e finais obtidas para cada grupo de estudo (I ao VIII).

Figura 11 – Lista de parâmetros experimentais dos oito grupos de estudos.

Exp. group No.	Number of experiments	Calcite	TNTMP <sub>init</sub> (mM)	NaOH (mM)
I	8	<sup>14</sup> C labeled	0	0
II	8	<sup>14</sup> C labeled	0.013–12.5	0.0
III	7	<sup>14</sup> C labeled	0.013–12.7	0.013–12.8
IV	8	<sup>14</sup> C labeled	0.013–25.3	0.025–49.2
V	9	<sup>14</sup> C labeled	0.013–25.3	0.038–75.7
VI	9	<sup>14</sup> C labeled	0.012–25.3	0.049–100.9
VII	9	<sup>14</sup> C labeled	0.013–25.1	0.065–125.3
VIII	32	<sup>12</sup> C (reagent gr.)	$8.54 \times 10^{-4}$ –1019	$2.25 \times 10^{-3}$ –4101

Fonte: Adaptado de Kan, Fu e Tomson (2005).

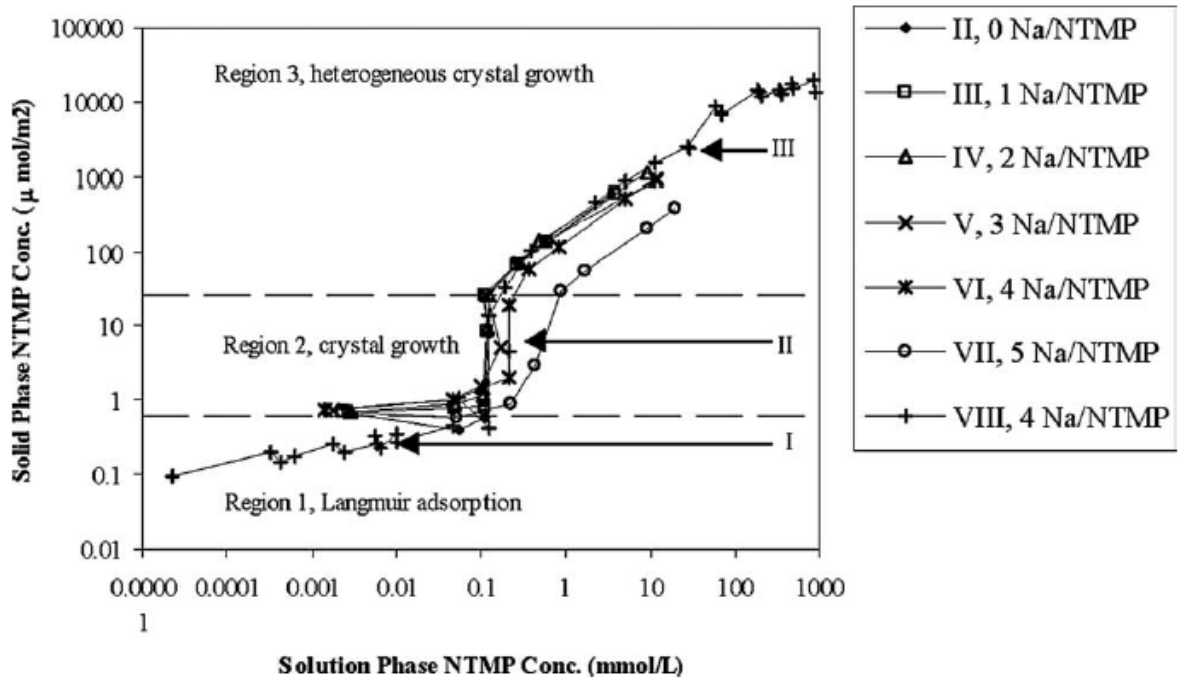
Figura 12 – Lista dos resultados experimentais obtidos dos oito grupos de estudo.

Exp. group No.	Total carbonate concentration (TCO <sub>3</sub> ) (mM)	Total calcium concentration (TCa) (mM)	Total NTMP concentration (TNTMP <sub>final</sub> ) (mM)
I	0.55–5.69	0.48–0.55	0.0
II	0.50–23.1	0.47–7.21	0.054–3.45
III	0.53–22.9	0.47–5.23	0.0024–3.94
IV	0.53–23.1	0.52–4.59	0.0030–9.27
V	0.52–19.7	0.54–4.07	0.0018–12.1
VI	0.51–29.5	0.32–0.73	0.0014–11.7
VII	0.55–5.69	0.50–1.89	0.0027–19.4
VIII	–	0.60–68.3	$2.21 \times 10^{-5}$ –901

Fonte: Adaptado de Kan, Fu e Tomson (2005).

A figura 13 demonstra o comportamento das amostras observado após o tempo de equilíbrio de 48 horas, onde a concentração de inibidor na fase sólida é calculada como sendo a variação da concentração final e inicial de cada grupo.

Figura 13 – Concentração de NTMP na fase fluida versus concentração de NTMP na fase sólida.



Fonte: Kan, Fu e Tomson (2005).

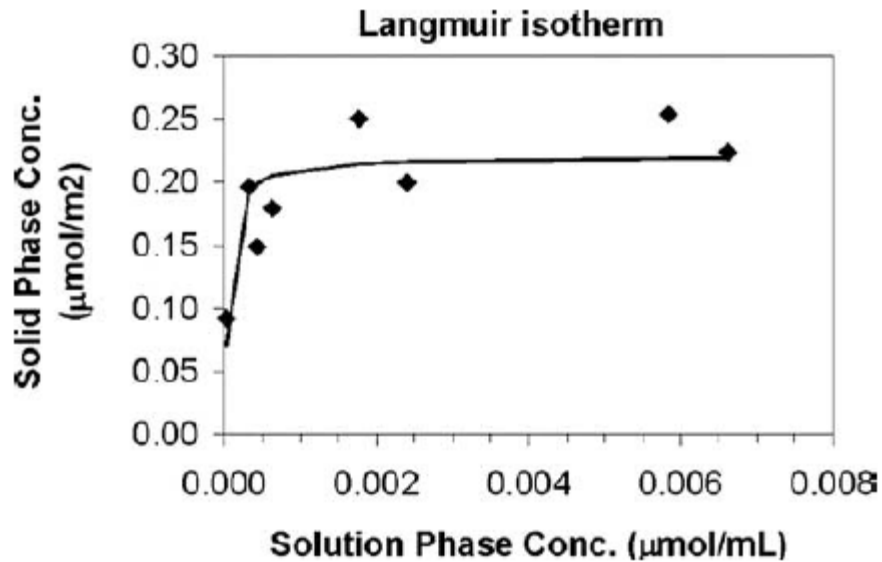
Na figura 13, nota-se que o autor dividiu o gráfico obtido em três regiões, dentre as quais, especialmente na região I, observou-se um comportamento típico de adsorção pura, o qual pôde ser representado por uma isoterma de Langmuir. Tal consideração pode ser assumida devido ao fato de a concentração de NTMP na fase sólida ter aumentado menos que uma ordem de grandeza, enquanto que sua concentração na fase fluida aumentou mais que três ordens.

Já na região II, a concentração de NTMP na fase sólida variou entre 0,6 e 26  $\mu\text{mol/m}^2$  enquanto sua concentração na fase fluida permaneceu praticamente constante (0,1 a 0,2  $\text{mmol/L}$ ), indicando que há uma predominância do mecanismo de precipitação nestas condições.

Por fim, na região III, percebe-se um comportamento mais linear, visto que o aumento da concentração de NTMP na fase fluida é seguido de um aumento proporcional da sua concentração na fase sólida, indicando uma reação do inibidor com a superfície da rocha.

Observa-se também, entretanto, que para os experimentos II-VII os resultados aparentam terem atingido um platô, sendo possível apenas a análise da curva de adsorção em baixas concentrações de NTMP (experimento VIII). A figura 14 ilustra os dados obtidos para o experimento VIII com maior clareza, tornando evidente a possibilidade do uso de uma isoterma de Langmuir neste caso.

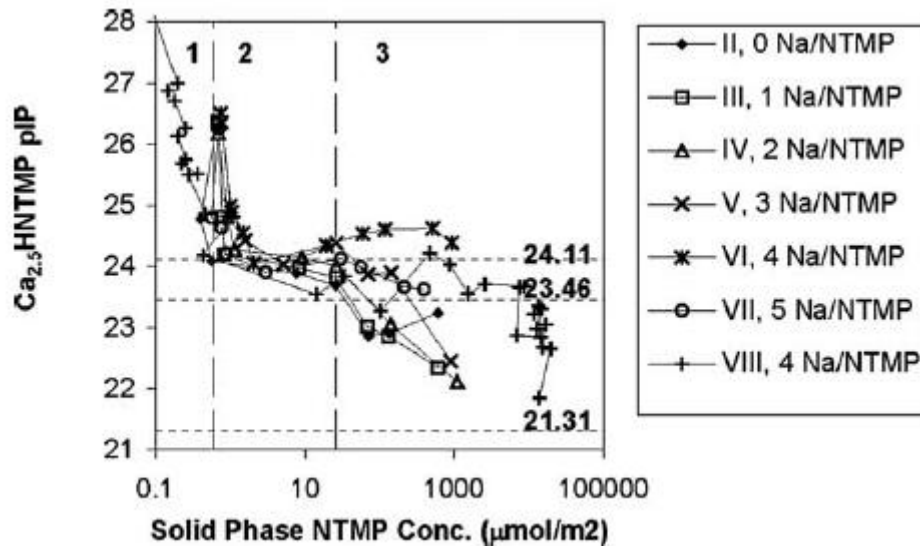
Figura 14 – Gráfico da isoterma de adsorção para fosfonatos em calcita com concentração final de NTMP = 0-0,008 mmol/L.



Fonte: Adaptado de Kan, Fu e Tomson (2005).

Kan, Fu e Tomson (2005) calculam ainda o produto iônico de cada grupo estudo, valor esse diretamente ligado à constante de solubilidade do inibidor (quanto maior o produto iônico maior a solubilidade do soluto em solução). A figura 15 ilustra o comportamento observado quando plota-se o logaritmo negativo do produto iônico (pIP) do NTMP, na base dez, pela concentração do inibidor na fase sólida, também em escala logarítmica.

Figura 15 – Dados do logaritmo negativo do produto iônico do inibidor versus sua concentração na fase sólida para os experimentos II-VIII (0-5 Na/NTMP).



Fonte: Kan, Fu e Tomson (2005).

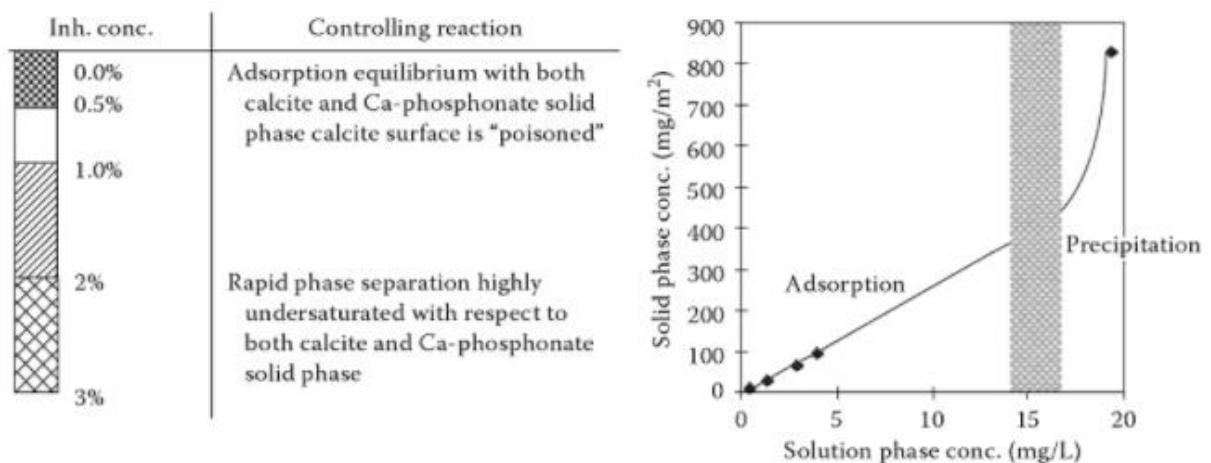
Através da figura 15, observa-se um decréscimo gradativo do produto iônico a medida que aumenta-se a concentração de inibidor na fase sólida, etapa representada no gráfico pela região 1.

Na região 2, atinge-se um limite de solubilidade para o inibidor ( $pIP \approx 24,11$ ), região corresponde ao crescimento de cristais observado previamente também na figura 13.

Por último, na região 3, observa-se que para os experimentos mais básicos (4-5 Na/NTMP), há uma continuidade no fenômeno de precipitação até concentrações em torno de  $1000 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , enquanto que para as soluções mais ácidas (0-3 Na/NTMP) o produto iônico decresce gradativamente.

Através do estudo realizado por Kan, Fu e Tomson (2005) é plausível a afirmação de que em baixas concentrações o mecanismo que governa a ação do inibidor é a adsorção, assim como em concentrações mais elevadas o mecanismo de precipitação torna-se mais expressivo gradativamente. Comportamento semelhante é observado no gráfico exposto na figura 16.

Figura 16 – Resumo de observações a respeito das reações do inibidor NTMP em rochas carbonáticas.



Fonte: Amjad (2016).

O gráfico exposto por Amjad (2016) está em concordância com o que é proposto por Kan, Fu e Tomson (2005): há uma predominância do fenômeno adsorptivo em baixas concentrações (abaixo de  $0,1 \text{ mmol}/\text{L}$ , aproximadamente) e um predominância da precipitação em a medida que se aumenta a concentração.

Em uma tentativa de se estimar a quantidade presente, em mg de inibidor por g de rocha, utilizou-se a figura 17.

Figura 17 – Tabela comparativa do platô observado nas isotermas de adsorção em diferentes sistemas.

Adsorbent (SSA)	Adsorbate	Ca concentration (mM)	pH	Range of solution phase <sup>a</sup> concentration at plateau ( $\mu\text{mol P/L}$ )	Solid phase <sup>a</sup> concentration at plateau ( $\mu\text{mol P/m}^2$ )	Ref
Calcite (0.5 m <sup>2</sup> /g)	Orthophosphate	1	7.4	1.59–25	0.5	[19]
Calcite (0.37 m <sup>2</sup> /g)	Orthophosphate	0.6	9.0	6–10	1.24	[38]
Calcite (22 m <sup>2</sup> /g)	Orthophosphate	0.7	7.39	16.7	0.15	[21]
Calcite (0.14 m <sup>2</sup> /g)	Ethylenediamine- <i>N,N,N',N'</i> -tetrakis (methylenephosphonic acid)	1 and 5	9.0	4–400	0.45	[36]
Calcite (0.45 m <sup>2</sup> /g)	NTMP	0.6	9.0	3–20.4	0.66	This study
Goethite (47.6 m <sup>2</sup> /g)	NTMP	1	7.2	15–36	3.33	[13]

Fonte: Adaptado de Kan, Fu e Tomson (2005).

Observando-se a sexta coluna (concentração da fase sólida no platô), tem-se o valor de 0,66  $\mu\text{mol P/m}^2$ . Sabendo-se que há três mols de fósforo para cada mol de inibidor NTMP e que 1 g de calcita possui 0,45 m<sup>2</sup> é possível chegar, após os devidos cálculos de conversão de unidade, à relação de que para cada grama de rocha há aproximadamente 0,03 mg de NTMP no platô da adsorção.

É possível também o cálculo do intervalo de inibidor em solução no qual é observada a adsorção máxima, valores estes representados na coluna cinco e correspondentes a 0,001-0,02 mmol NTMP/L.

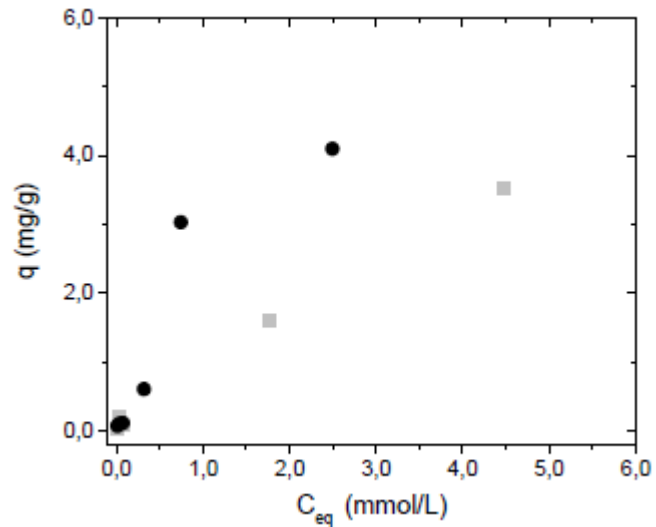
Pode-se concluir então que acima de 0,03 mg de NTMP/g rocha, e em um intervalo entre 0,001 e 0,02 mmol NTMP/L, o mecanismo de precipitação começa a atuar no sistema. A não exatidão do ponto de transição entre os fenômenos é decorrente da dependência do sistema das condições estipuladas de trabalho (pH, temperatura de equilíbrio, etc.).

Entretanto, não se pode deixar de notar os baixos valores destes parâmetros, indicando que, em situações de campo, é pouco expressiva a etapa em que se tem a ação de um inibidor puramente por adsorção, não sendo possível a distinção destas etapas utilizando dados de campo, onde as concentrações trabalhadas são muito superiores às calculadas no parágrafo acima.

Exemplo disso são os gráficos de retenção do NTMP obtidos por Souza (2017) e Freitas (2016) ao testarem a ação do inibidor em solução salina de NaCl 1M, variando sua

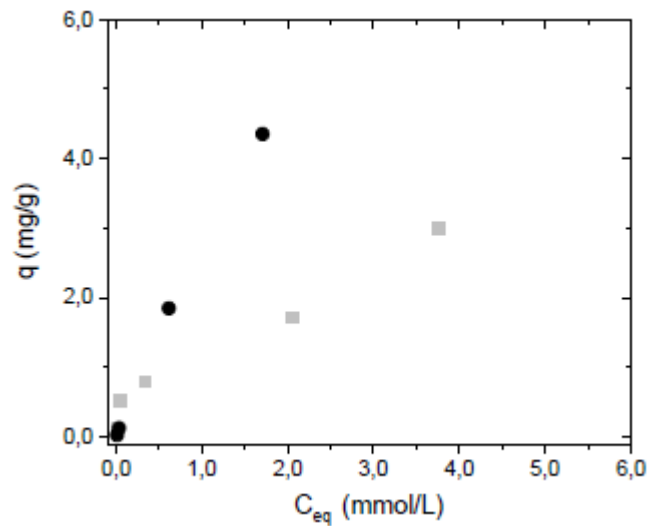
concentração, pH, temperatura de equilíbrio, e material rochoso presente (mica biotita e feldspato).

Figura 18 – Curva de retenção do NTMP no Feldspato em pH 4 a (■) 25°C e (●) 70°C.



Fonte: Adaptado de Souza (2017).

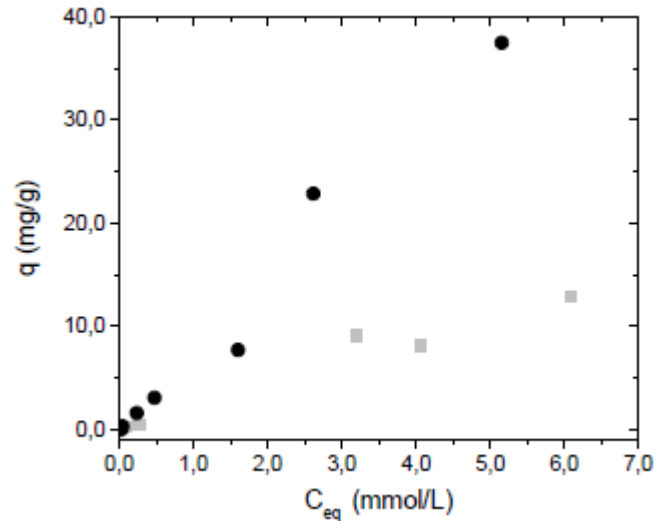
Figura 19 – Curva de retenção do NTMP no Feldspato em pH 7 a (■) 25°C e (●) 70°C.



Fonte: Adaptado de Souza (2017).

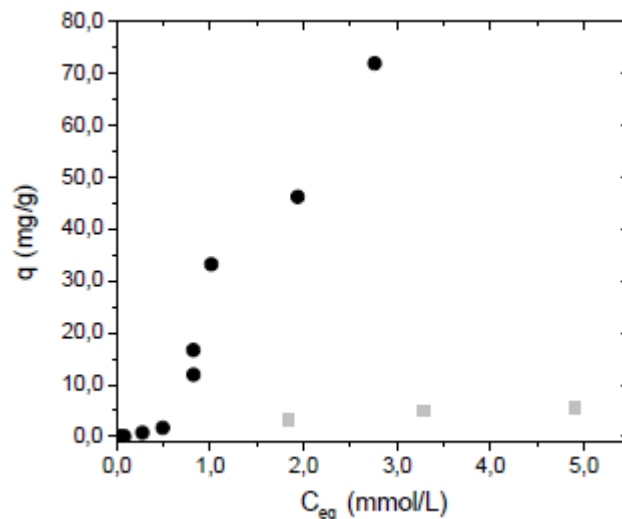


Figura 20 – Curva de retenção do NTMP na Mica Biotita em pH 4 a (■) 25°C e (●) 70°C.



Fonte: Adaptado de Freitas (2016).

Figura 21 – Curva de retenção do NTMP na Mica Biotita em pH 7 a (■) 25°C e (●) 70°C.



Fonte: Adaptado de Freitas (2016).

Percebe-se que o parâmetro “q” varia entre próximo de zero até valores acima de 70 mg de NTMP/g rocha, dependendo da rocha. Assim como a concentração de inibidor em solução no equilíbrio atinge valores próximos de 7 mmol NTMP/L em alguns casos.

Desta forma, em decorrência dos baixos valores encontrados (0,03 mg de NTMP/g rocha e 0,001-0,02 mmol NTMP/L) percebe-se a incapacidade nestes casos em se separar de forma visualmente significativa as etapas de precipitação e adsorção.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como intuito simular uma etapa componente da técnica de squeeze de inibidor de incrustação chamada de shut-in time, no qual o poço é mantido fechado após a injeção do inibidor de forma que o anti-incrustante possa agir adequadamente na formação rochosa. A etapa citada foi simulada através de ensaios em batelada buscando-se visualizar, através da técnica de Espectrofotometria UV-Visível, a ação individual das etapas de adsorção e precipitação do inibidor ácido nitrilotrismetilfosfônico (NTMP). Objetivou-se também esta visualização através de uma revisão bibliográfica feita em estudos semelhantes realizados com o mesmo inibidor.

Constatou-se que a técnica de Espectrofotometria UV-Visível não tem sensibilidade suficiente para tornar possível a identificação do inibidor em meio salino nas condições estudadas, uma vez que o fósforo do anti-incrustante não se encontra ionizado, além do agravante de estarem sendo analisadas concentrações muito superiores às recomendadas para a técnica.

Conclui-se também, através da revisão bibliográfica, que em condições reais de campo, os parâmetros “q” e “Ce<sub>q</sub>” apresentam valores muito superiores aos encontrados na literatura, tornando inexpressiva a mudança visual que seria causada nos gráficos de retenção obtidos por Souza (2017) e Freitas (2016), evidenciando também que durante a maior parte das condições de operação há uma presença de ambos os fenômenos, existindo uma fase pura de adsorção somente em concentrações de NTMP muito baixas.

Por fim, de forma resumida, devido ao resultado negativo em ambos os métodos com proposta inicial de evidenciar com clareza os fenômenos governantes da ação do inibidor, não foi possível a obtenção das curvas puras de precipitação e adsorção.

## REFERÊNCIAS

AMJAD, Zahid. **The science and technology of industrial water treatment**. CRC Press, 2016. 147 p.

ARAI, A.; DUARTE, L. R. **Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas**. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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.

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.

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**. Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza, 1998.

CHEMICAL BOOK. Disponível em: <  
[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB3451342.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3451342.htm)> Acesso em:  
15 outubro 2017.

CHURCHER, P.L. *et al.* Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone. **Society of Petroleum Engineers**, 21044.

COWAN J. C. and WEINTRIT D. J. **Water Formed Scale Deposits**. Gulf Publishing Co., Houston, Texas. 1976.

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**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza, 2016.

GRAHAM, G. M.; JORDAN, M. M. In *Oilfield Scale: Formation, Inhibition and the Design of Improved Squeeze Treatments – Experimental Procedure Manual, Versão 2.0*, 1995.

JORDAN, M.M. *et al.* Mineralogical Controls on Inhibitor Adsorption/Desorption in Brent Group Sandstone and Their Importance in Predicting and Extending Field Squeeze Lifetimes, **Society of Petroleum Engineers**, 27607.

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. *et al.* Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination**, v. 249, p.1397 – 1404, 2009.

KNAEBEL, KS. *Adsorbent Selection*. Adsorption Research, Dublin, Ohio, 1999.

LUNA, F. M. T. **Estudos de Adsorção de Poliaromáticos em Materiais Nanoporosos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza, 2007.

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.

NEVILLE, A.; MORIZOT, A. P. A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO<sub>3</sub>. **Chemical Engineering Science**, v.55, p. 4737-4743, 2000.

OLIVEIRA, M.C.K. **Barium Sulphate Precipitation Study for Reinjection of Produced Water in Petroleum Wells**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

PRADHAN, S.; POKHREL, M. R. Spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juice, fertilizer, detergent and water samples by molybdenum blue method. **Scientific World**, v. 11, No. 11, 2013.

REIS, M.I.P. *et al* - Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo, **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 1, p. 2-13, 2011.

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.

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

SHEINDORF, CH.; REBHUN, M.; SHEINTUCH, M. A Freundlich-Type Multicomponent Isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 79, Issue 1, Pages 136-142, 1981.

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.

SOUZA, S. O. **Avaliação de mecanismos de interação do ácido aminofosfônico com mineral constituinte da rocha arenítica berea: feldspato**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza, 2017.

TALU, O.; MYERS, A.L.; **Activity Coefficients of Adsorbed Mixtures**. *Adsorption*, 1, 103-112, 1988.

TERZYK, A. P. *et al.* Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 66, p. 161-164, 2009.

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**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza, 2012.

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