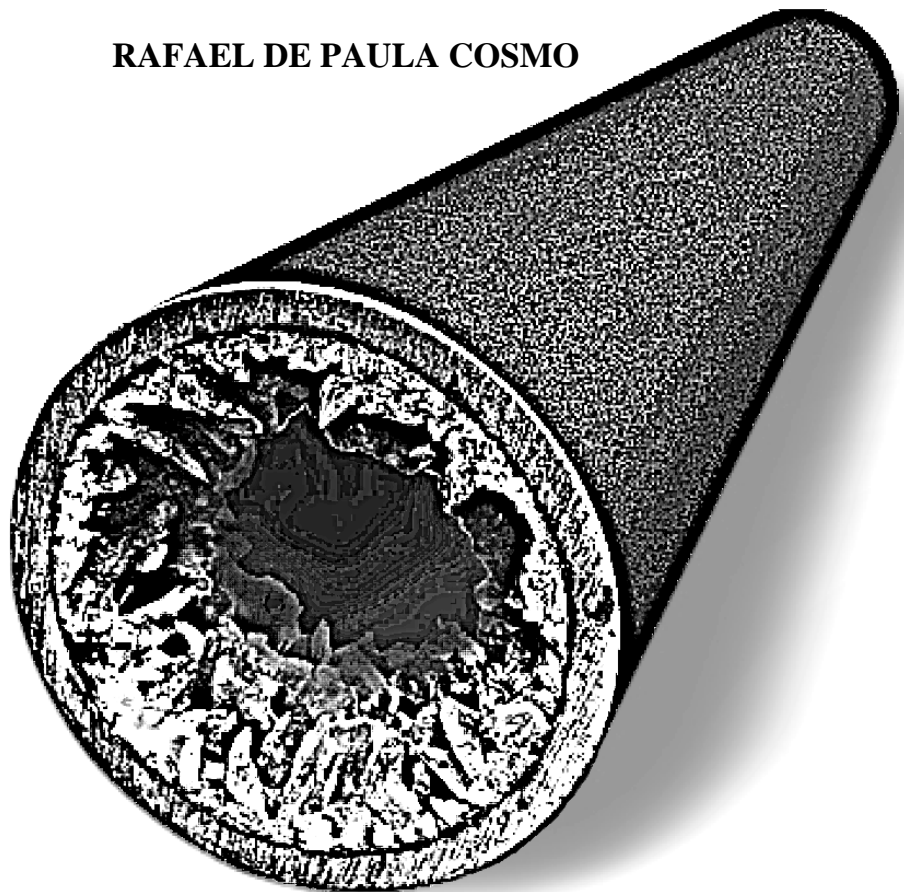


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

RAFAEL DE PAULA COSMO



**MODELAGEM E SIMULAÇÃO
TERMODINÂMICA DA
PRECIPITAÇÃO DE CALCITA
EM CONDIÇÕES DE POÇO**

**SÃO MATEUS – ES
SETEMBRO/2013**

RAFAEL DE PAULA COSMO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO
TERMODINÂMICA DA
PRECIPITAÇÃO DE CALCITA
EM CONDIÇÕES DE POÇO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientador: Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira

**SÃO MATEUS - ES
SETEMBRO/2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

C834m Cosmo, Rafael de Paula, 1978-
Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço / Rafael de Paula Cosmo. – 2013. 217 f. : il.

Orientador: Fabio de Assis Ressel Pereira.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Precipitação (Química). 2. Carbonato de cálcio. 3. Calcita. 4. Termodinâmica. I. Pereira, Fabio de Assis Ressel. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. III. Título.

CDU: 620.9

Imagem da capa: Imagem alterada. Original extraída de CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. Fighting scale-removal and prevention. Oilfield Review, p. 30-45, Autumn, 1999.
Imagem original: Figura 1.3, página, 28.


RAFAEL DE PAULA COSMO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO
TERMODINÂMICA DA
PRECIPITAÇÃO DE CALCITA
EM CONDIÇÕES DE POÇO**

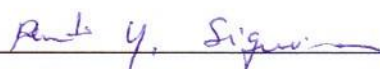
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovado em 18 de setembro de 2013.

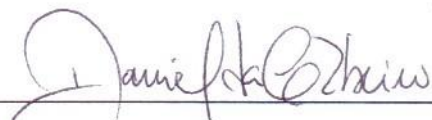
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira
Universidade Federal do Espírito Santo
DETEC/CEUNES/UFES
Orientador



Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Inst. Fed. de Educação, Ciência e Tec. do ES
IFES
Membro externo



Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
DETEC/CEUNES/UFES



Prof. Dr. Oldrich Joel Romero
Universidade Federal do Espírito Santo
DETEC/CEUNES/UFES

A Dayana

Agradeço ao professor, orientador e amigo, Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira, pela oportunidade, confiança, e ensinamentos, para vencermos juntos este desafio.

Deixo minha gratidão a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo incentivo por meio de bolsas de estudos; ao Consultor Sênior, André Leibsohn Martins, em nome do CENPES (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS), por ter confiado a nós e por ter financiado este projeto; ao Gerente e Engenheiro de Petróleo, Carlos Pedroso Júnior, ao Consultor e Engenheiro de Petróleo, José Olegário Rodrigues da Silva, ao Químico de Petróleo, Valtair Marcos Cristante, à Consultora e Geóloga, Eveline Ellen Zambonato, e ao Supervisor do Laboratório de Petrofísica e Técnico de Exploração de Petróleo, Roberto Brasileiro Filho, em nome da UO-ES (Unidade de Operações de Exploração e Produção do Espírito Santo), pelas significativas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Fico muito grato aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro e Prof. Dr. Oldrich Joel Romero, pelas contribuições para o aprimoramento deste trabalho, e em especial ao Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira, por ter aceitado o convite de participar como membro externo da banca examinadora, e também ao IFES (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo) por tê-lo liberado.

Agradeço também ao Engenheiro de Petróleo, Wagner Queiroz Barros, quem iniciou a abordagem do assunto Incrustação Carbonática no CEUNES, e muito contribuiu para o desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

O petróleo ainda continuará sendo a matriz energética de maior demanda no Brasil e no mundo pelas próximas décadas. Jazidas de fácil acesso estão cada vez mais escassas, e com isso, reservas cada vez mais desafiadoras irão requerer soluções e tecnologias cada vez mais inovadoras. Dentre os desafios que se impõe estão os relacionados à garantia de escoamento, sobretudo a incrustação salina de origem carbonática, notadamente a calcita. Diversos fenômenos ocorrem para a efetivação da incrustação, como a nucleação, crescimento cristal, aglomeração de partículas, transporte e adesão à superfície, dentre outros. A previsão da incrustação somente representará a realidade se todos os fenômenos forem fielmente descritos. Neste sentido buscou-se modelar termodinamicamente, para as condições de poço, a etapa inicial da incrustação, que é a nucleação dos cristais a partir da solução. Um dos resultados foi a obtenção de uma equação explícita, em função da pressão e da temperatura, para a constante de equilíbrio da reação que se espera ocorrer nas condições investigadas: $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(aq)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HCO}_3^{-}_{(aq)}$. A fim de quantificar o conteúdo de calcita passível de precipitação da solução, foi desenvolvida uma metodologia capaz não somente de mensurar a massa precipitada, mas também de distinguir a origem do fator causador da precipitação. Como resultado verificou-se que as mudanças das condições termodinâmicas afetam pouco a precipitação de calcita, mas afetam muito a solubilidade do dióxido de carbono, e esta sim influencia de forma preponderante a cristalização dos sais carbonáticos, pois contribui com 60% a 90% do conteúdo total precipitado.

Palavras chave: Precipitação, Carbonato de cálcio, Calcita, Termodinâmica.

ABSTRACT

Oil will still be the matrix of higher energy demand in Brazil and around the world for decades. Easily accessible oil deposits are increasingly scarce, and therefore, more challenging reserves will require innovative solutions and technologies. Among the challenges imposed to the process, are those related to flow assurance, especially saline fouling of carbonate origin, noticeably calcite. Several phenomena occur for effectivation of the fouling, such as nucleation, crystal growth, particle agglomeration, transport and surface adhesion, among others. The forecast of fouling only will represent the reality if all phenomena are accurately described. In this sense we pursued to model thermodynamically, for well conditions, the initial stage of fouling, which is the nucleation of crystals from solution. One of the results obtained was an explicit equation, as a function of pressure and temperature, of the equilibrium constant for the reaction which is expected to occur under the conditions investigated: $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(aq)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HCO}_3^{-}_{(aq)}$. In order to quantify the content of calcite likely to precipitate from the solution, a methodology was developed not only to measure the mass precipitated, but also to distinguish the origin factor of precipitation. As a result it was verified that the changes in the thermodynamic conditions little affect the calcite precipitation, but greatly affect the solubility of the carbon dioxide, and this really influences in a preponderant manner the crystallization of the carbonate salts, because it contributes to 60% to 90% of the total content precipitated.

Keywords: *Scaling, Calcium carbonate, Calcite, Thermodynamic.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura conceitual da arquitetura da energia.	25
Figura 1.2. Demanda global de energia primária até 2035 na visão da IEA.	26
Figura 1.3. Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção.	28
Figura 1.4. Esquemático de produção de H ₂ S pela ação de BRS durante a injeção de água.	32
Figura 1.5. Fotomicrografia de uma emulsão água-óleo – gotículas de água dispersas no óleo.	34
Figura 1.6. Fotomicrografia de uma emulsão (esquerda), e a ampliação (direita) destacando o surfactante, que é composto por gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado, CaSO ₄ .2H ₂ O) e outros finos.	35
Figura 1.7. Microscopia eletrônica. Calcita: (a) pura; (b) com impureza, Mg ²⁺ ; (c) com impureza, SO ⁴⁻ ; (d) com impureza, Mg ²⁺ e SO ⁴⁻ ; (e) com impureza, Mg ²⁺ e SO ⁴⁻ em menor teor.	39
Figura 1.8. Esquemático da fronteira exploratória atual do Brasil.	40
Figura 1.9. Principais fenômenos envolvidos na incrustação de calcita num duto.	41
Figura 2.1. Exemplos de depósitos de parafinas em dutos.	46
Figura 2.2. Exemplos de incrustações de asfaltenos em dutos.	47
Figura 2.3. Exemplos de incrustações de hidratos em dutos.	48
Figura 2.4. Exemplos de incrustações de naftenato de cálcio: em um hidrociclone (esquerda), e provavelmente de um separador (direita).	48
Figura 2.5. Exemplos de incrustações inorgânicas: sulfato de bário (BaSO ₄) (esquerda), e gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O) (direita).	50
Figura 2.6. Exemplos de incrustações inorgânicas compostas: sulfato de bário e estrôncio (BaSO ₄ e SrSO ₄) (esquerda), e carbonato e sulfato de cálcio (CaCO ₃ e CaSO ₄) (direita).	50
Figura 2.7. Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.	51
Figura 2.8. Teor de BaSO ₄ dissolvido (solubilizado) em função da pressão.	52
Figura 2.9. Solubilidade do SrSO ₄ em função de sólidos dissolvidos (representada pela concentração de NaCl puro), com a indicação da concentração média da água do mar.	53
Figura 2.10. Percentual de sílica (SiO ₂) solúvel na água a 25°C em função do pH.	54
Figura 2.11. Exemplos de formações carbonáticas.	55
Figura 2.12. Exemplos de formações areníticas com grãos (cor branca/cinza) cimentados por calcita (cor rosada/avermelhada).	56
Figura 2.13. Solubilidade das diferentes fases do CaCO ₃ em função da temperatura (referências equivalentes às apresentadas na Tabela 2.3).	58
Figura 2.14. Carbonato de cálcio amorfo originando cristais romboédricos de calcita.	59
Figura 2.15. Carbonato de cálcio monohidratado: a) exemplo de cristal; b) originando cristais romboédricos de calcita (as setas indicam a monohidrocalcita).	60
Figura 2.16. Carbonato de cálcio hexahidratado: a) exemplo de cristais de ikaita; b) em fase final de transformação em cristais romboédricos de calcita.	61

Figura 2.17. Vaterita (V): a) transformada a partir de CaCO ₃ amorfo (ACC); b) convertendo-se em cristais romboédricos de calcita (C).	61
Figura 2.18. Cristais esferoidais de vaterita formados a partir de partículas de formas irregulares.	62
Figura 2.19. XRD indicando a variação da relação de calcita, aragonita e vaterita quando da aplicação de um campo magnético.	63
Figura 2.20. Cristais de aragonita precipitados na forma de agulhas.	64
Figura 2.21. Cristais de calcita apresentando sua forma característica aproximadamente cúbica.	65
Figura 2.22. Forma do sistema cristal da calcita (trigonal-hexagonal escalenoédrico).	65
Figura 2.23. Esquema de um cristal da calcita identificando uma célula unitária formada por seis moléculas de CaCO ₃	66
Figura 2.24. Cristais de calcita de dimensões de apenas dezenas de nanômetros.	67
Figura 2.25. Cristais de calcita coexistindo com cristais de aragonita e vaterita.	68
Figura 2.26. Constantes de equilíbrio da calcita obtidas com equações disponíveis na literatura.	77
Figura 2.27. Valores de <i>k</i> para a determinação do índice de incrustação de Stiff e Davies (1952).	82
Figura 2.28. Solubilidade da calcita a 50 e a 100 °C em função do CO ₂ total na solução.	91
Figura 2.29. Solubilidade da calcita a 100 °C em função da pressão parcial de CO ₂	92
Figura 2.30. Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 25 °C e 1 bar em função do pH da solução.	94
Figura 2.31. Relação entre as concentrações de diferentes espécies de carbono inorgânico em função do pH (<i>CT</i> = Carbonato Total).	96
Figura 2.32. Relação entre a pressão parcial de CO ₂ e o pH da solução a 25 e a 40 °C.	96
Figura 2.33. Relação entre a solubilidade do CaCO ₃ e a salinidade da solução na forma de NaCl. ..	98
Figura 2.34. Relação entre a solubilidade do CaCO ₃ e a temperatura.	100
Figura 2.35. Relação entre a concentração de CO ₂ dissolvido na água e a temperatura.	101
Figura 2.36. Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 100 °C em função da pressão do sistema.	101
Figura 2.37. Dano à formação causada por <i>autoscaling</i> de carbonato de cálcio.	103
Figura 2.38. Incrustação num duto causada por <i>autoscaling</i> de carbonato de cálcio.	103
Figura 2.39. Efeito simultâneo da pressão e da temperatura na solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio – em mol/L).	104
Figura 2.40. Técnica de medição do tempo de indução através do pH da solução.	106
Figura 2.41. Esquemáticos para os modelos de nucleação homogênea e heterogênea.	108
Figura 2.42. Diagrama $\ln t_{\text{ind}} \times (\ln SR)^{-2}$ permitindo a distinção do tipo de nucleação.	109
Figura 2.43. Relação entre energia de ativação, raio crítico e razão de saturação (<i>SR</i>).	111
Figura 2.44. Taxa de crescimento cristal da calcita a 34 °C em função do índice de incrustação (<i>SI</i>) e da pressão parcial de CO ₂	112
Figura 2.45. Mecanismos de crescimento cristal.	113
Figura 2.46. Exemplo de formação de degraus a partir do crescimento de ilhas de calcita.	114
Figura 2.47. Exemplo de formação de degraus a partir do crescimento espiral de um cristal de calcita.	114

Figura 3.1. Fluxograma para a simulação da massa de calcita precipitada.	115
Figura 3.2. Fluxograma para a simulação da massa de calcita precipitada.	122
Figura 4.1. Comparação das curvas de $\log K_{eq}$ da calcita com diversos resultados experimentais.	130
Figura 4.2. Plotagem tridimensional da Equação 4.3 expressando o logaritmo da constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 em função da pressão (atm) e da temperatura (°C).	135
Figura 4.3. Comparação entre os valores da constante de equilíbrio calculados com a metodologia desenvolvida (Equação 4.3) e os valores reportados pelos softwares Multiscale [®] e SUPCRT92.	139
Figura 4.4. Comparação da curva de $\log K_c$ proposta com diversos resultados experimentais.	148
Figura 4.5. Relação entre a solubilidade da calcita (representada pela concentração de cálcio) e a temperatura (à pressão de 100 atm).	152
Figura 4.6. Molalidades do $CO_{2(aq)}$ em função da pressão.	159
Figura 5.1. Imagem de AFM e correspondente perfil da rugosidade de uma superfície de cobre.	167
Figura 5.2. Ilustração da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula de iodeto de prata.	170
Figura 5.3. Esquema de um aparato para tratamento de água com magnetos internos.	172
Figura 5.4. Esquema de um aparato para tratamento de água com magnetos externos.	172
Figura 5.5. Esquema de um aparato para tratamento de água com uma bobina de indução.	172
Figura 5.6. Distribuição de depósitos na superfície de um trocador de calor (esquerda: experimental – direita: simulação em CFD com resultados em $g/m^2/dia$).	176
Figura 5.7. Experimento (esquerda) e simulação (centro) em um meio poroso formado por micropartículas. À direita a comparação do experimental com o simulado.	177
Figura 5.8. Fotomicrografia de uma lâmina petrográfica de formação carbonática (esquerda), geometria gerada para o meio rochoso (centro), e malha gerada para o meio poroso (direita).	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Espécies de sulfeto de ferro comuns na indústria do petróleo.	33
Tabela 1.2. Águas de formação do campo iraniano Sirri-C e do mar do Golfo Pérsico para injeção. .	37
Tabela 2.1. Caracterizações de águas de formação (produzida) e águas de injeção (rio/mar) [mg/L].	45
Tabela 2.2. Principais variáveis que afetam a solubilidade dos depósitos inorgânicos mais comuns encontrados nos campos petrolíferos.	54
Tabela 2.3. Constantes de solubilidade (K_{sp}) dos polimorfos do CaCO_3	58
Tabela 2.4. Propriedades químicas e cristalográficas da calcita.	67
Tabela 2.5. Solubilidade da calcita (g/kg) a várias temperaturas ($^{\circ}\text{F}$) e pressões parciais de CO_2 (atm).	78
Tabela 2.6. Solubilidade da calcita (g/L) a várias temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e pressões parciais de CO_2 (bar).	78
Tabela 2.7. Classificação do índice de incrustação (S) proposto por Langelier (1936).	80
Tabela 2.8. Solubilidade do CO_2 (mol/kg) em função do conteúdo de NaCl (ppm) na solução a 100 $^{\circ}\text{C}$ e 100 atm, e o erro (%) associado ao considerar um sistema ternário como um sistema binário. .	93
Tabela 2.9. Caracterizações de águas produzidas do mesmo campo em épocas diferentes (em ppm).	99
Tabela 2.10. Medição do índice de incrustação (S) em diferentes pontos de uma planta de produção.	102
Tabela 3.1. Condições termodinâmicas escolhidas para as simulações.	122
Tabela 4.1. Alguns valores de $-\log K_{eq}$, ΔG°_r , ΔH°_r , e ΔCp°_r para a calcita a 1 atm, calculados com as equações de Plummer e Busenberg (1982), e com destaque para a extrapolação a 100 $^{\circ}\text{C}$	128
Tabela 4.2. Alguns valores de $-\log K_{eq}$ para a calcita a 1 atm, calculados com as equações de Plummer e Busenberg (1982) e de van 't Hoff estendida.	129
Tabela 4.3. Propriedades termodinâmicas para o CaCO_3 , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, H_2O , Ca^{2+} e HCO_3^-	131
Tabela 4.4. Alguns valores de $-\log K_{eq}$ a 1 atm calculados com a metodologia proposta.	132
Tabela 4.5. Volumes molares das espécies e ΔV°_r calculado para cada temperatura.	133
Tabela 4.6. Valores do $\log K_{eq}$ calculados com a metodologia proposta.	134
Tabela 4.7. Comparativo entre os valores do $\log K_{eq}$ calculados (colunas à esquerda) e os reportados pelos softwares Multiscale [®] (v.: 7.1) e SUPCRT92.	138
Tabela 4.8. Valores de $V^{\circ}_{\text{CaCO}_3}$ da literatura e calculados com as equações propostas (a 1 atm).	142
Tabela 4.9. $V^{\circ}_{\text{CO}_{2(\text{aq})}}$ da literatura e calculados com a proposta de Akinfiyev e Diamond (2003).	144
Tabela 4.10. Valores de $K_{eq,(P)}/K_{eq,\text{ref}}$ obtidos da literatura, de softwares, e calculados com a equação proposta para a temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ e com a referência a 1 atm.	146
Tabela 4.11. Valores de K_{eq} ($\times 10^{-9}$) obtidos da literatura, de softwares, e os calculados com a metodologia proposta a diversas pressões e temperaturas.	147

Tabela 4.12. Solubilidades do CO ₂ na água pura extraídas do software CO2SOL, comparadas com solubilidades calculadas com as equações propostas, e os desvios associados.	150
Tabela 4.13. Variáveis calculadas para as condições iniciais do escoamento.	151
Tabela 4.14. Variáveis obtidas do processo iterativo para as condições iniciais do escoamento.	152
Tabela 4.15. Variáveis calculadas para as condições finais do escoamento.	153
Tabela 4.16. Variáveis obtidas do processo iterativo para as condições finais do escoamento.	154
Tabela 4.17. Conteúdos de CO ₂ aquoso e gasoso após o <i>flash</i>	155
Tabela 4.18. Variáveis obtidas do processo iterativo para as condições após o <i>flash</i> de CO ₂	156
Tabela 4.19. Precipitação de calcita da solução (em mmol/L) com a discriminação da origem.	157
Tabela 4.20. Precipitação de calcita da solução (em kg/dia) com a discriminação da origem.	158
Tabela 4.21. Diferença entre as molalidades do CO ₂ dissolvido a 100 atm e à pressão indicada.	159
Tabela 4.22. Concentrações iniciais para a configuração do Multiscale®.	160
Tabela 4.23. [Ca ²⁺] _{ini} , [HCO ₃ ⁻] _{ini} e [CO _{2(aq)}] _{ini} levadas de 100 atm para as pressões finais.	161
Tabela 4.24. Comparativo da precipitação de calcita da solução (em kg/dia) com a metodologia desenvolvida em relação ao software Multiscale® (versão 7.1) e à técnica do CCPP.	162
Tabela 5.1. Rugosidade absoluta da superfície de alguns metais.	167

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

SIGLAS:

A – Aragonita	IAP – <i>Ion Activity Product</i> (Produto da Atividade dos Íons)
ACC – <i>Amorphous Calcium Carbonate</i> (Carbonato de Cálcio Amorfo)	ICP – <i>Inductively Coupled Plasma</i>
AFM – <i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)	IEA – <i>International Energy Agency</i> (Agência de Energia Internacional)
AI – <i>Aggressiveness Index</i> (Índice de Agressividade)	ME – <i>Momentary Excess</i> (Excesso Momentâneo)
BRS – Bactéria Redutora de Sulfato	MEG – Mono-Etileno Glicol
BSW – <i>Basic Sediment and Water</i> (percentual de sedimentos e água no óleo)	PVT – Pressão–Volume–Temperatura
C – Calcita	RAO – Razão Água/Óleo
CCPP – <i>Calcium Carbonate Precipitation Potential</i> (Potencial de Precipitação de Carbonato de Cálcio)	RC – Raio Crítico
CFD – <i>Computational Fluid Dynamics</i> (Dinâmica dos Fluidos Computacional)	RGO – Razão Gás/Óleo
DFI – <i>Driving Force Index</i> (Índice de Força Motriz)	SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas, e Asfaltenos
DH – Debye-Hückel	SIT – <i>Specific Ion Interaction Theory</i> (Teoria de Interação Específica de Íons)
DLVO – Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek	TDS – <i>Total Dissolved Solids</i> (Total de Sólidos Dissolvidos)
EA – Energia de Ativação	TIAC – Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais
GNA – Gás Não-Associado	TJ – Truesdell-Jones
HP/HT – <i>High Pressure/High Temperature</i> (Alta Pressão/Alta Temperatura)	UV – ultravioleta

SUBESCRITOS:

(aq) – aquoso	FL – <i>flash</i> de CO ₂
(g) – gasoso	fsh – <i>flash</i> de CO ₂
(l) – líquido	g – gás
(s) – sólido	<i>i</i> – índice para indicar qualquer espécie
a – atm	ind – indução
A – Avogrado (pertence ao símbolo N _A)	ini – inicial
b – bar	K – K (escala kelvin de temperatura)
B – Boltzmann (pertence ao símbolo k _B)	M – MPa
c – calcita	o – óleo
C – °C	p – psi
calc – calculado	r – reação
e – espécie numa solução	ref – referência
e* – espécie numa solução exceto a água	sal – salmoura
eq – equilíbrio	sol – solução
est – estática (pressão estática)	sp – <i>solubility product</i> (produto de solubilidade)
f – formação	T _M – termodinâmica
F – °F	TT – total
fin – final	w – água

LETRAS GREGAS:

α – coeficiente de expansão térmica	κ° – compressibilidade molar da na água pura
β – fator de forma	$\kappa^{\#}$ – compressibilidade molar na solução salina
δ – energia de superfície cristal	κ^T – compressibilidade isotérmica
Δ – variação	θ – metade do ângulo de dispersão (análise XRD)
ε – constante dielétrica da solução	ρ – massa específica
φ – fugacidade	σ – salinidade
ϕ – fator de barreira de energia	Σ – símbolo de somação ou somatório
γ_i – coeficiente de atividade da espécie <i>i</i>	ν – volume molecular da fase cristalina

SÍMBOLOS:

- ϑ – parâmetro da equação para a determinação da pressão de saturação da água
- ∂ – símbolo de derivada parcial
- ∇ – símbolo de gradiente
- [] – concentração da espécie química em questão
- $[C_i]$ – concentração da espécie iônica i
- { } – atividade da espécie química em questão
- $\{C_i\}$ – atividade da espécie iônica i
- a – dimensão da célula unitária do mineral
- A – parâmetro da equação para a determinação da pressão de saturação da água
- a^* – constante de Truesdell-Jones
- A^* – constante de Debye-Hückel
- A' – parâmetro da equação para determinar a massa específica da água
- Acy – Acidez
- Alk – alcalinidade
- B – parâmetro da equação para a determinação da pressão de saturação da água
- b^* – constante de Truesdell-Jones
- B^* – constante de Debye-Hückel
- B' – parâmetro da equação para determinar a massa específica da água
- \hat{B} – parâmetro que dá nome ao modelo b-ponto para determinar o coeficiente de atividade da água
- c – dimensão da célula unitária do mineral
- C – parâmetro da equação para a determinação da pressão de saturação da água
- Cp° – capacidade calorífica ou capacidade térmica no estado padrão
- CT – carbonato total
- d – símbolo de derivada
- D – coeficiente de difusão de partícula ou difusividade
- e – carga eletrônica absoluta
($4,80289 \times 10^{-10}$ esu)
- erg – do grego “*ergon*” (trabalho) ($1,00 \times 10^{-7}$ J)
- esu – *electrostatic unit of charge* (unidade de carga eletrostática) ($3,33546 \times 10^{-10}$ C)
- f – potencial de forças externas
- F – fator de frequência
- G° – energia livre de Gibbs no estado padrão
- H° – entalpia no estado padrão
- I – força iônica
- J – fluxo de massa
- k – constante dependente da força iônica e da temperatura (SI de Stiff e Davies)
- K – constante de equilíbrio, de solubilidade, de dissociação, ou de ionização
- k_B – constante de Boltzmann
($1,38054 \times 10^{-16}$ erg/K)
- k^T – compressibilidade isotérmica
- k_w – módulo volumétrico secante da água
- K_w – inverso da compressibilidade isotérmica da água ($1/k^T$)
- ℓ – constante para representar o fator de conversão atm \leftrightarrow bar (= 1,01325)
- $L_1 \sim L_7$ – parâmetros da fórmula de Cardano-Tartaglia para a solução da equação do 3º grau
- m – concentração molal (mol/kg)
- M – concentração molar (mol/L)
- MM – massa molar
- $Mtoe$ – milhões de toneladas de óleo equivalente
- n – quantidade de espécies iônicas diferentes dissolvidas numa solução
- N – concentração local de partículas
- N_A – número de Avogrado ($6,02252 \times 10^{23}$ mol⁻¹)
- P – pressão
- P^{sat} – pressão de saturação
- $P^{w,sat}$ – pressão de saturação da água
- P_{CO_2} – pressão parcial de CO₂
- $pAlk$ – potencial de alcalinidade, geralmente representado pelo potencial de bicarbonato ($-\log [Alk] \approx -\log [HCO_3^-]$)
- $Par_1 \sim Par_5$ – parâmetros simplificadores
- pCa – potencial de cálcio ($-\log [Ca^{2+}]$)
- pH – potencial hidrogeniônico ($-\log [H^+]$)
- q – parte química do potencial total de partícula
- Q – vazão
- R – constante dos gases
($82,055745$ atm cm³/mol K =
= $1,987165$ cal/mol K)
- S – solubilidade de um soluto num solvente
- SI – *Saturation Index* (Índice de Saturação), ou *Scaling Index* (Índice de Incrustação), ou *Stability Index* (Índice de Estabilidade)
- SR – *Saturation Ratio* (Razão de Saturação)
- t – tempo
- T – temperatura
- V° – volume molar da espécie na água pura
- $V^\#$ – volume molar da espécie na solução salina
- V^{cell} – volume da célula unitária de um mineral
- x – fração molar
- X – teor de calcita precipitada (mmol/L)
- Y – massa diária de calcita precipitada
- z ou z_i – valência do íon i

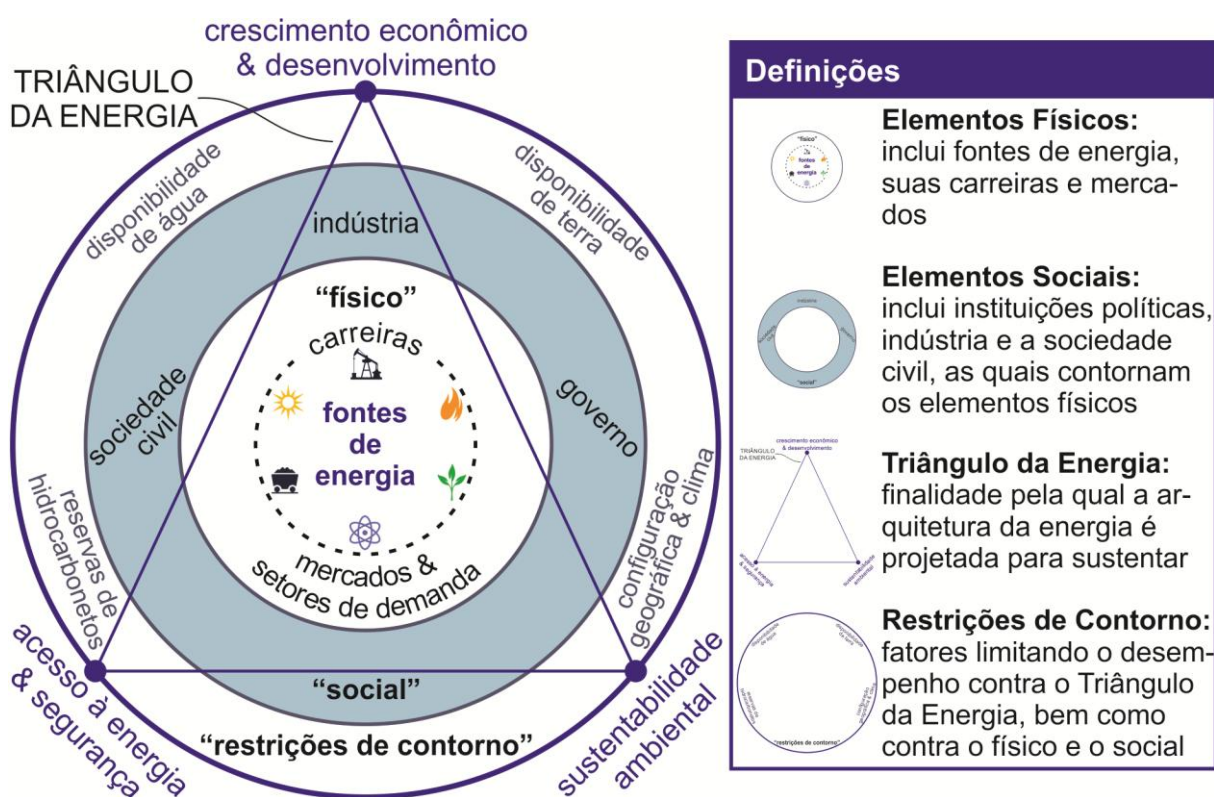
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 EFEITOS DA CORROSÃO, <i>SOURING</i> E EMULSÃO NA INCRUSTAÇÃO ...	28
1.2 INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO: UMA VISÃO GERAL.....	36
1.3 OBJETIVOS	40
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	42
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	43
2.1 A PROBLEMÁTICA DA INCRUSTAÇÃO	43
2.1.1 TIPOS DE INCRUSTAÇÃO	46
2.1.2 INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA	49
2.1.3 O CARBONATO DE CÁLCIO	55
2.2 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO CaCO_3	69
2.2.1 EQUILÍBRIO QUÍMICO SIMPLIFICADO PARA O CaCO_3	70
2.2.2 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A PRECIPITAÇÃO DO CaCO_3	90
2.2.3 A INCRUSTAÇÃO SOB A ÓTICA DO CRESCIMENTO CRISTAL.....	104
3 METODOLOGIA.....	115
3.1 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	115
3.2 ESTIMATIVA DO <i>FLASH</i> DE CO_2	121
3.3 SIMULAÇÃO DA MASSA DE CALCITA PRECIPITADA	121
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	127
4.1 EQUAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	127
4.1.1 VERIFICAÇÃO DOS DESVIOS DA EQUAÇÃO DE VAN 'T HOFF	128
4.1.2 VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA	131
4.1.3 VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A PRESSÃO.....	132
4.1.4 COMPARAÇÃO COM VALORES DA LITERATURA E DE SOFTWARES.....	135
4.1.5 CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DA CALCITA	140
4.1.6 CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DA ÁGUA	143
4.1.7 CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DO DIÓXIDO DE CARBONO AQUOSO...	143

4.1.8 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DA CALCITA	144
4.2 ESTIMATIVA DA SOLUBILIDADE DO CO ₂ NA ÁGUA.....	149
4.3 SIMULAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE CALCITA	151
4.3.1 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS NAS CONDIÇÕES INICIAIS.....	151
4.3.2 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS NAS CONDIÇÕES FINAIS ANTES DO <i>FLASH</i>	153
4.3.3 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS NAS CONDIÇÕES FINAIS APÓS O <i>FLASH</i>	155
4.3.4 ESTIMATIVA DA MASSA DE CALCITA PRECIPITADA	157
4.3.5 COMPARAÇÃO COM DADOS DE OUTRAS FONTES	159
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO.....	163
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	168
5.1.1 MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO NOS RESERVATÓRIOS	168
5.1.2 A PRECIPITAÇÃO E A INCRUSTAÇÃO SOB A ABORDAGEM COLOIDAL	168
5.1.3 INIBIÇÃO DA INCRUSTAÇÃO POR CAMPOS ELETROMAGNÉTICOS	171
5.1.4 APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE CFD NA INCRUSTAÇÃO.....	173
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179
APÊNDICE A: CÁLCULOS DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE	201
APÊNDICE B: EQUAÇÕES DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO K_1, K_2 E K_w..	208
ANEXO A: DEPÓSITOS ENCONTRADOS EM SISTEMAS AQUOSOS	213
ANEXO B: CONSTANTES DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE	216

1 INTRODUÇÃO

A energia é a razão pela qual tudo acontece: é causa e efeito, é ação e reação, é motivação e atuação. Qualquer que seja a forma de energia ela estará no centro das atividades da vida humana. O “Fórum Econômico Mundial” definiu recentemente a arquitetura da energia (Figura 1.1) como o sistema integrado de fontes de energia, carreiras, e setores de demanda, os quais são modelados pelos governos, indústrias e sociedade civil (WORLD ECONOMIC FORUM, 2012).



(WORLD ECONOMIC FORUM, 2012) [adaptada]

Figura 1.1. Estrutura conceitual da arquitetura da energia.

Ainda que as mais diversas matrizes energéticas estejam cada vez mais integradas, a energia proveniente dos hidrocarbonetos (óleo e gás) continuará a ser responsável por uma parcela significativa da força motriz do desenvolvimento humano. O petróleo continuará a desempenhar papel de destaque nas atividades sociais, econômicas, e políticas das nações ainda por um longo tempo. A visão da Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency – IEA*) até 2035 é exatamente esta, a qual pode ser observada na Figura 1.2.

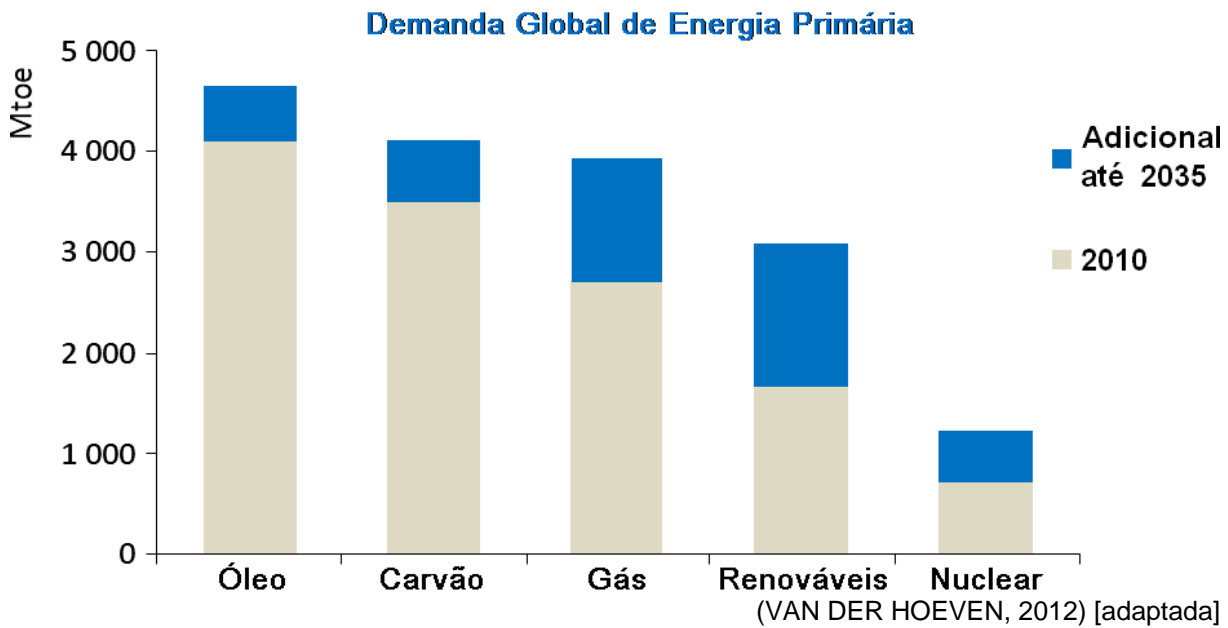


Figura 1.2. Demanda global de energia primária até 2035 na visão da IEA.

Embora gás e energias renováveis alcancem quase dois terços da demanda incremental de energia entre 2010 e 2035, o óleo continuará sendo a maior fonte com cerca de 28% da demanda (VAN DER HOEVEN, 2012). Neste contexto, a extração de petróleo (óleo e gás) juntamente com os problemas inerentes a esta atividade, continuarão a fazer parte da rotina de produção de grande parcela da energia consumida no Brasil e mundo.

Dentre os problemas intrínsecos à produção de óleo e gás destaca-se a formação de incrustação nas diversas etapas do processo, e a mitigação de problemas desta natureza significa redução de custos e melhor aproveitamento da *commodity* petróleo.

A incrustação é um problema operacional que afeta diversos processos nas mais distintas atividades industriais. Há vários anos estudiosos de cada segmento buscam entender, modelar, equacionar, quantificar e encontrar soluções para inibir ou tratar a deposição de compostos indesejáveis aos processos, como exemplo:

- 🔧 Langmuir (1971), Hoag Jr. (1975), e Stáhl e outros (1999), estudaram a incrustação em sistemas geotérmicos;
- 🔧 Siegel (2002), Guðmundsson (2008), Quan, Chen e Ma (2008), e Asadi e Khoshkhoo (2013) examinaram a incrustação em trocadores de calor;

- 🔧 Baker, Vliet e Lawler (1999) pesquisaram a deposição em sistemas de água aquecida por energia solar;
- 🔧 Al-Rawajfeh e Al-Shamaileh (2007) avaliaram o potencial de precipitação e corrosão da água da torneira;
- 🔧 Kutty, Nomani e Al-Sulami (1992), Lahav, Salomons e Ostfeld (2009), Oren e outros (2012), averiguaram a deposição em sistemas de dessalinização da água do mar;
- 🔧 Cluff (1995), e Wojtowicz (1996, 1998a,b, 2001), investigaram a precipitação para o aprimoramento do tratamento de piscinas;
- 🔧 Além de diversos outros pesquisadores que buscaram entendimento acerca da problemática relacionada aos processos envolvidos com a exploração petrolífera, como Stiff e Davis (1952), Oddo e Tomson (1989), Baldyga e Orciuch (2001), Zhu e outros (2010), Lo (2011), dentre tantos outros.

As perdas associadas à incrustação alcançam, em escala global, a ordem de 1,4 bilhões de dólares ao ano (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008) somente na indústria petrolífera. Essas perdas englobam a substituição de equipamentos, contratação de serviços, dentre outros, mas o principal impacto é devido a perdas na produção, a qual está relacionada basicamente a dois fatores:

1°. ao dano à formação, em que depósitos orgânicos e inorgânicos podem precipitar e obstruir as gargantas dos poros ou os canhoneados, impedindo que o óleo chegue ao poço;

2°. à garantia de escoamento, em que as incrustações nas tubulações reduzem o diâmetro disponível para escoamento, podendo tamponar por completo um poço ou linha de produção.

A incrustação é um problema operacional relacionado à garantia de escoamento, como exemplo, a deposição de carbonato de cálcio na coluna de produção apresentada na Figura 1.3, em que mais de 40% da área disponível para fluxo foi obstruída, o que representa, para um fluxo laminar monofásico, um acréscimo de quase 180% na perda de carga.



(CRABTREE et al., 1999)

Figura 1.3. Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção.

Os custos para remover uma incrustação podem chegar a 2,5 milhões de dólares (CRABTREE et al., 1999), portanto, esgotar as possibilidades de estudos para o conhecimento dos mecanismos de formação e para o aprimoramento das técnicas de prevenção e remoção pode impactar, em muito, o VPL (Valor Presente Líquido) do ativo.

1.1 EFEITOS DA CORROSÃO, *SOURING* E EMULSÃO NA INCRUSTAÇÃO

Outros problemas que trazem grandes transtornos para a produção são a corrosão, o *souring*, e a formação de emulsões. Apesar de todos estes serem problemas operacionais distintos, podem estar direta ou indiretamente relacionados à formação de incrustação, além de terem algumas características em comum, e em muitas situações, podem ocorrer simultaneamente ao longo do mesmo processo produtivo.

Diversos pesquisadores estudaram os efeitos da corrosão e da incrustação: Dayalan e outros (1998) deram ênfase à previsão de corrosão de dióxido de carbono (CO_2) em dutos sob condições de formação de carbonato de ferro (FeCO_3), em que se pode destacar que as espécies relacionadas à corrosão de CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^- , H^+) desempenham papel fundamental na cinética de reação para a formação de carbonato de cálcio (CaCO_3); Pots e Hendriken (2000) avaliaram a ação protetora da incrustação formada em *pipelines* de gás úmido contra a corrosão.

Ainda a respeito da relação entre corrosão e incrustação, Bota e outros (2010) analisaram a ação corrosiva do ácido naftênico presente no óleo bruto sobre as incrustações de sulfeto de ferro formadas nas superfícies de dutos metálicos; Lin e outros (2006) verificaram os efeitos da pressão e da temperatura na morfologia dos depósitos de CaCO_3 , FeCO_3 , e óxido de ferro III (Fe_2O_3) causados pela ação corrosiva do CO_2 .

Muito já foi desenvolvido no que diz respeito aos inibidores de incrustação e corrosão: Wylde, Allen e Collins (2002) avaliaram a influência dos inibidores de corrosão na formação de incrustação de sulfato de bário (BaSO_4) e estrôncio (SrSO_4); Wong e Park (2008) notaram que inibidores de corrosão aumentavam a precipitação de FeCO_3 , mas este acabava tendo uma ação protetora contra novas corrosões.

E ainda, Sanders e outros (2012) desenvolveram um novo método experimental para avaliar os fenômenos de corrosão e incrustação simultaneamente e a ação conjunta de seus respectivos inibidores, com destaque para a formação de carbonatos de cálcio e de ferro devido à ação corrosiva do CO_2 ; Feasey e outros (2006) buscaram desenvolver um inibidor único contra a incrustação e a corrosão, enquanto Carew, Tuck e Al-Hashem (2006) avaliaram experimentalmente estes inibidores de dupla ação; Gonzalez e outros (2012) estudaram a perda de eficiência de inibição quando produtos anti-corrosão e anti-incrustação são aplicados simultaneamente.

A corrosão pode favorecer a incrustação, ou seja, um duto corroído pode ser um sítio de nucleação heterogênea (Subseção 2.2.3.2). Além disso, o material liberado da corrosão do metal de tubos, válvulas, e demais equipamentos de poço também podem formar minerais incrustantes.

A alcalinidade (Subseção 2.2.2.4) é a capacidade que a água tem de neutralizar um ácido, o que geralmente é representada pelo teor de bicarbonato (HCO_3^-) presente na água produzida. O bicarbonato, por sua vez, é um dos componentes principais para a formação de incrustação de carbonato de cálcio. Langelier (1936) estudou o efeito combinado da corrosão e da incrustação de carbonato de cálcio para sistemas de abastecimento de água, e concluiu que se um sistema é corrosivo, não será incrustante, e vice-versa.

Cowan e Weintritt (1976) praticamente estabeleceram que se uma solução tem uma tendência positiva de incrustação ela não será corrosiva. Contudo isso pode não ser completamente verdade para sistemas contendo sulfetos, como o notório potencial corrosivo do sulfeto de hidrogênio (H_2S), e/ou para sistemas contendo CO_2 , o qual pode combinar com a água da formação para gerar ácido carbônico (H_2CO_3) (Equação 1.1), muito comum quando há alta razão gás/óleo (RGO) (AL-SAEED et al., 2012).



O H_2S reage com ferro e, além da corrosão, gera um material sólido denominado sulfeto de ferro (FeS) (Equação 1.2), que pode precipitar e formar incrustação. O H_2CO_3 também pode reagir com o ferro, gerando outro sólido denominado carbonato de ferro (FeCO_3) (Equação 1.3).



A presença do H_2S na formação, e conseqüentemente no sistema de completação e produção, pode ser oriundo do chamado *souring*, que é a denominação do processo que dá origem a esse gás ácido. Na literatura também é comum a expressão acidulação biogênica, usada para dar ênfase à origem do H_2S (PETROBRAS, 2005a) em oposição a outras teorias – geoquímicas, geológicas, ou não-microbiológicas – sem muita aceitação no meio científico e até mesmo dentro da própria indústria, principalmente por não terem seus mecanismos adequados às condições dos ambientes petrolíferos.

O ataque devido à presença de H₂S é referido como corrosão “ácida”, e a combinação com CO₂ torna-o ainda mais agressivo (EVANS, 2001). O H₂S somente se acumula na natureza sob condições anaeróbicas e, na presença de ar, será rápida e espontaneamente oxidado para enxofre elementar (EDEN; LAYCOCK; FIELDER, 1993). Eden, Laycock e Fielder (2003) ainda ponderam que a acidulação biogênica não seria esperada em reservatórios onde quaisquer dos elementos chave estivessem comprometidos.

O *souring* é o processo pelo qual bactérias transformam sulfato (SO₄⁼) em gás sulfídrico (H₂S), e por isso são chamadas bactérias redutoras de sulfato (BRS). As BRS constituem um grande grupo fisiológico heterogêneo de procariontes estritamente anaeróbicas, compartilhando a habilidade de respiração anaeróbica usando sulfato como um acceptor terminal de elétrons, e compostos orgânicos ou hidrogênio como doadores de elétrons (AH₂) de acordo com a seguinte reação (THAUER; BAGZIONG, 1980):



De uma forma mais simples pode-se dizer que as bactérias “respiram” o sulfato dissolvido na água e se alimentam de nutrientes que são fontes de carbono, principalmente os ácidos orgânicos de cadeia curta, chamados ácidos voláteis, e também o próprio óleo residual (PETROBRAS, 2005b). Evans (2001) sugere um mecanismo (Equação 1.5) semelhante ao anterior (Equação 1.4), em que um ácido volátil, representado pelo acetato (CH₃COO⁻), e o sulfato são utilizados no metabolismo da bactéria.

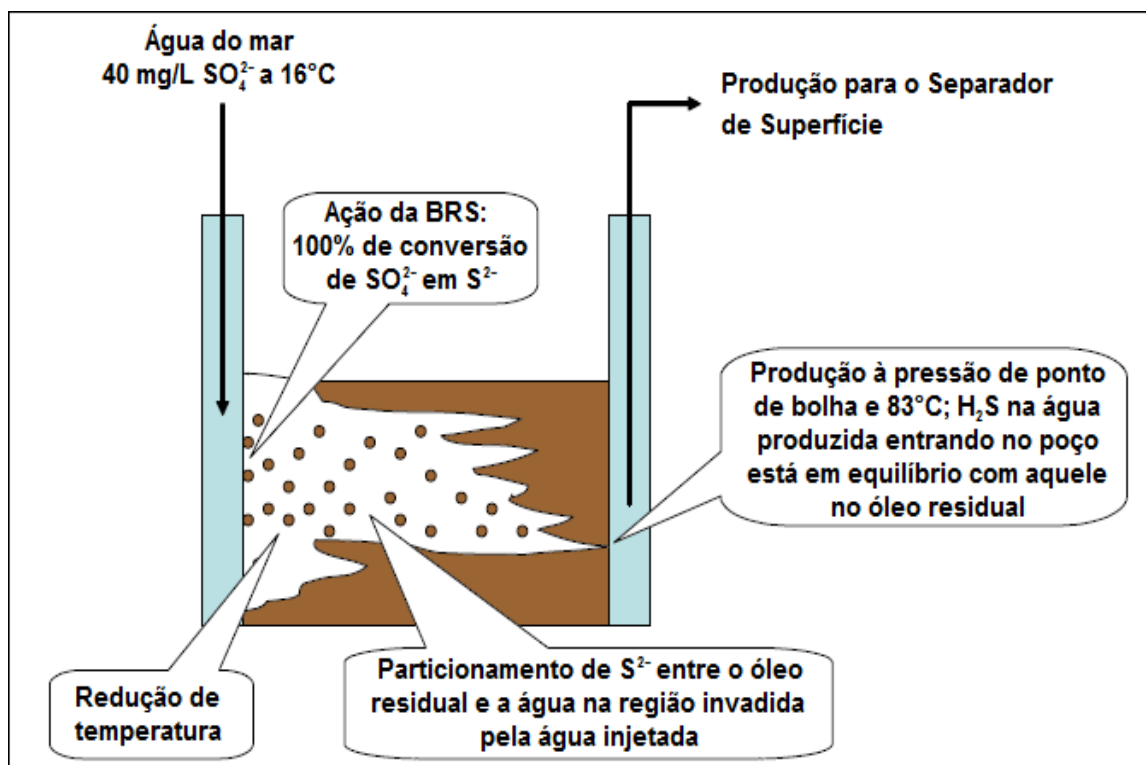


Farhadinia e outros (2009), e Walsh e outros (2008), também sugerem mecanismos semelhantes, com o primeiro indicando o ácido acético (CH₃COOH) como substrato, e o último indicando um ácido graxo qualquer (R-COOH). Ollivier e Magot (2005) afirmam que ácidos orgânicos mais complexos – como os ácidos naftênicos de cadeia longa – também podem representar uma fonte potencial de carbono e energia para as bactérias.

Uma das principais formas de induzir o *souring* é injetando-se água – principalmente a do mar, que é geralmente rica em sulfato – a fim de melhorar a recuperação do reservatório, mas a “contaminação” do reservatório pode ocorrer também através dos fluidos utilizados na perfuração e completação (PETROBRAS, 2004).

Al-Hashem, Carew e Al-Borno (2003) avaliaram os efeitos de inibidores de corrosão, incrustação, e biocidas (inibidores de bactérias) quanto ao potencial corrosivo da injeção de água do mar. Experimentos foram realizados com cada inibidor separadamente e com as várias combinações entre eles. Surpreendentemente o uso de inibidor de incrustação trouxe resultados expressivos para a inibição de corrosão.

São várias as relações entre incrustação e *souring*. A injeção de água para melhorar o varrido e pressurizar o reservatório é um problema notório para a incrustação, e como é comum injetar águas com a presença de sulfato, também será notória a formação de H_2S (Figura 1.4).



(WALSH et al., 2008) [adaptada]

Figura 1.4. Esquemático de produção de H_2S pela ação de BRS durante a injeção de água.

O efeito corrosivo do H_2S , além de gerar pontos de nucleação heterogênea, também pode gerar muitos produtos sólidos (Tabela 1.1) numa reação com o ferro corroído. O *souring* causa corrosão nas linhas de transmissão, na árvore de natal, nos dutos, ou seja, em parte dos equipamentos de produção que entram em contato com o óleo, a água, e o gás que estão sendo produzidos (PETROBRAS, 2005a). Mesmo que não haja corrosão, o H_2S pode provocar a precipitação de compostos contendo ferro se este componente estiver presente na formação, especialmente em reservatórios areníticos onde pode ser comum a sua formação (NASR-EL-DIN; AL-HUMAIDAN, 2001).

Tabela 1.1. Espécies de sulfeto de ferro comuns na indústria do petróleo.

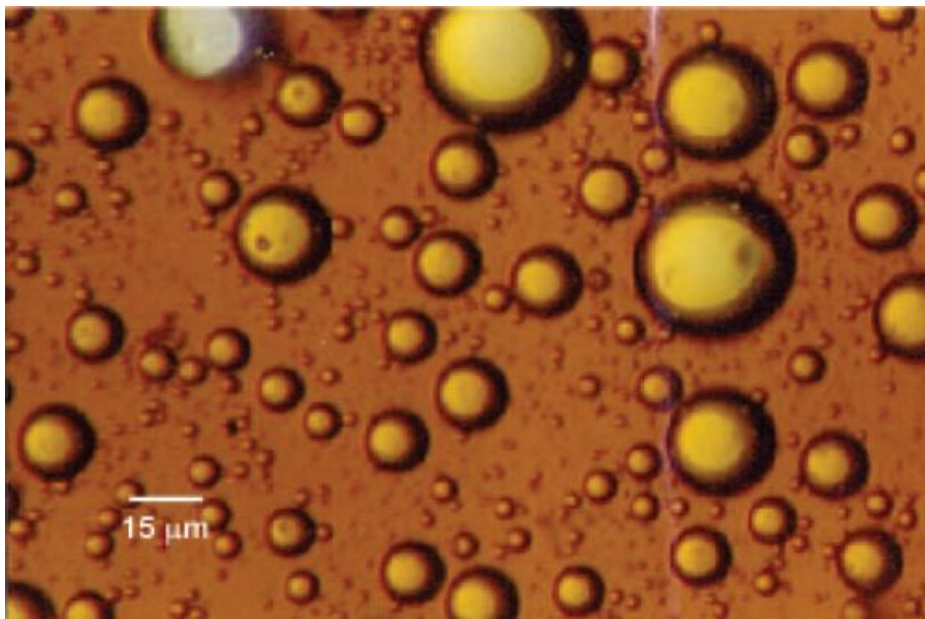
Parâmetro	Mackinawite	Marcasita	Pirita	Pirrotita	Troilita
Fórmula Química	Fe_9S_8	FeS_2	FeS_2	Fe_7S_8	FeS
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Ortorrômbica	Cúbica	Monoclínica	Hexagonal
Cor	Bronze	Branco-metálico	Amarelo Bronzeado Pálido	Amarelo Bronze	Castanho Claro Acinzentado
Dureza	Leve / Suave	6 - 6,5	6 - 6,5	3,5 - 4,5	3,5 - 4,5
Densidade (g/cm^3)	4,3	4,875	5,013	4,69	4,85
Solubilidade em Ácidos	Rápida	Lenta e Difícil	Lenta e Difícil	Moderada	Rápida e Fácil

(NASR-EL-DIN; AL-HUMAIDAN, 2001) [adaptada]

O ácido naftênico, um tipo de ácido graxo muito comum presente na fração resina do complexo SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) do petróleo bruto (SJÖBLOM; HEMMINGSEN; KALLEVIK, 2007), pode servir como substrato para as BRS gerarem H_2S e, além disso, é também um dos componentes responsáveis pela formação de algumas incrustações orgânicas, como os naftenatos de cálcio, magnésio, sódio, e ferro (KENNEDY; JESSEN, 1966; SMART; RANCE; PRITCHARD, 2002; JOHNSON; MCARTEER; ZUK, 2003; SJÖBLOM; HEMMINGSEN; KALLEVIK, 2007; WILLIAMS; DYER; GRAHAM, 2007).

Os compostos orgânicos formados a partir do ácido naftênico são denominados sabões, e podem se apresentar na forma de depósitos sólidos – os naftenatos de cálcio, de magnésio, de sódio e de ferro – ou de emulsões – os carboxilatos de sódio, de cálcio, e de potássio (TURNER; SMITH, 2005; RUNHAM; SMITH, 2009;). Essas emulsões são geralmente chamadas de *sludges*, pois são espessas e viscosas, contendo óleo, água, sedimentos e resíduos (SCHULUMBERGER, 2012).

Kokal (2006) relata que as emulsões podem criar grandes quedas de pressão em *flowlines*, levar a um aumento no uso de desemulsificantes, e às vezes causar desvios ou perturbações às instalações de manejo da produção. Emulsões convencionais do tipo água-óleo, óleo-água, água-óleo-água, e óleo-água-óleo também podem ocorrer nos sistemas produtivos, o que geralmente tende a piorar o escoamento no poço ou no reservatório. A emulsão mais comumente encontrada no petróleo bruto é a água-óleo (Figura 1.5), ou seja, gotas de água dispersas no óleo (KOKAL; WINGROVE, 2000; KOKAL, 2006).

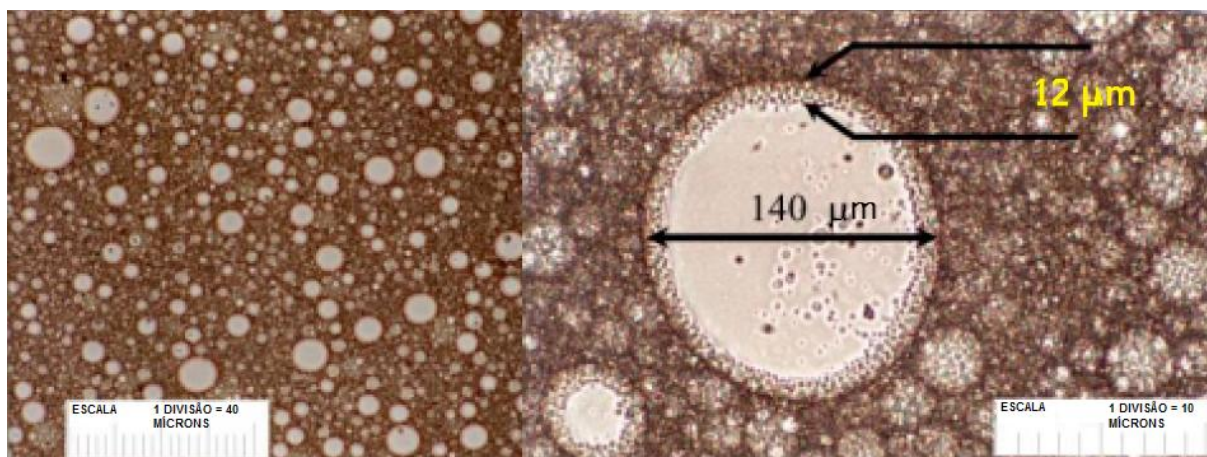


(KOKAL, 2006)

Figura 1.5. Fotomicrografia de uma emulsão água-óleo – gotículas de água dispersas no óleo.

Para que uma emulsão seja estabilizada é necessária a presença de um surfactante (do inglês *surfactant*, *surface-active agent*), também chamado de tensoativo. Exemplos de estabilizadores de emulsão são: inibidores de incrustação e corrosão injetados no reservatório, na coluna de produção, ou nas instalações de

superfície; material sólido (Figura 1.6), como o produto da corrosão, e deposições orgânicas (parafinas e asfaltenos) ou inorgânicas (CaCO_3 , CaSO_4 , etc.); dentre outros (KOKAL, 2006). De todo modo, os sais formadores de incrustação estão majoritariamente dissolvidos na fase aquosa, enquanto os ácidos causadores de corrosão podem estar particionados entre a fase aquosa e a oleosa, ou seja, estarão sempre fazendo parte do sistema emulsionado.



(LYNN; NASR-EL-DIN; HASHEM, 2002) [adaptada]

Figura 1.6. Fotomicrografia de uma emulsão (esquerda), e a ampliação (direita) destacando o surfactante, que é composto por gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e outros finos.

Alguns estudos já foram realizados para tratar do problema de formação de emulsões associadas a outros entraves operacionais. Park, Elkins e Finklea (1969) relataram a eficiência de um tratamento de *squeeze* no controle da corrosão, incrustação e formação de emulsão água-óleo; em 1996, Kotlar, Selle e Kristensen sugeriram que o dano à formação poderia ser oriundo da estabilização da emulsão água-óleo por finos precipitados no reservatório.

Mais recentemente, Kokal e outros (2003) realizaram experimentos que comprovaram a precipitação de asfaltenos precedendo a formação de emulsões, as quais bloqueavam as gargantas dos poros e causavam dano à formação, levando ao declínio da produtividade; Goldszal, Hurtevent e Rousseau (2002) apresentaram resultados de estudos acerca da estabilidade de emulsões e formação de depósitos de naftenatos, e averiguaram que alguns inibidores testados são eficientes tanto na quebra de emulsões quanto na inibição de deposição de naftenatos.

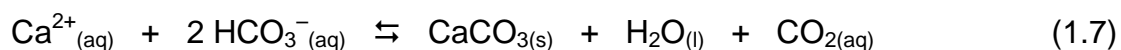
1.2 INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO: UMA VISÃO GERAL

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um sal inorgânico que se forma quando um ambiente aquoso está saturado com ânions carbonato (CO_3^-) e cátions cálcio (Ca^{2+}) (Equação 1.6). Inicialmente pequenas partículas sólidas são formadas, as quais tendem a se agrupar de modo ordenado, o que dá origem a um mineral. Dependendo da ordenação dessas partículas os minerais de carbonato de cálcio recebem diferentes nomes, como calcita, aragonita, vaterita, dentre outros (Subseção 2.1.3), sendo a calcita o mineral mais comumente encontrado (AL NASSER et al., 2008b) por ser mais estável (COWAN; WEINTRITT, 1976).



O processo de formação das primeiras partículas sólidas a partir dos íons é chamado nucleação (Subseção 2.2.3.2). O agrupamento de novos íons e/ou novas partículas consiste no processo de crescimento do sólido (Subseção 2.2.3.4). Dependendo do sistema envolvido, alguns termos são utilizados para referenciar este processo de crescimento cristal, como coagulação, floculação, aglomeração, e aglutinação (ELIMELECH et al., 1995). O termo agregação de partículas pode ser considerado um termo genérico para representar qualquer um desses processos.

São fatores preponderantes para a formação de partículas de carbonato de cálcio: a saturação com íons carbonato e íons cálcio; e a perda de CO_2 da solução aquosa. O efeito desses fatores na gênese do CaCO_3 pode ser verificado analisando-se a equação geral abaixo (NASR-EL-DIN et al., 2004), a qual resulta da sequência química de formação deste sólido (Seção 2.2), em que os íons carbonato (CO_3^-) são suprimidos e as espécies bicarbonato (HCO_3^-) são consideradas.



A perda de CO_2 da solução, pelo Princípio de LeChatelier, desloca o equilíbrio para a direita (Equação 1.7), o que favorece a formação de CaCO_3 . A depressurização do sistema é o principal responsável por forçar o CO_2 dissolvido ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) a passar à fase gasosa ($\text{CO}_{2(\text{g})}$). Para um ambiente de produção de

petróleo a queda de pressão estará sempre ocorrendo devido ao escoamento do fluido, desde os limites do reservatório até os vasos de separação e tratadores.

A saturação do sistema com íons Ca^{2+} e HCO_3^- , também pelo Princípio de LeChatelier, estará deslocando o equilíbrio para a direita (Equação 1.7), novamente favorecendo a formação do CaCO_3 . Essa saturação pode ser interpretada pelo conceito de solubilidade de um sal na água (Subseção 2.2.1.2), em que há uma concentração de equilíbrio, abaixo da qual o composto encontra-se dissolvido, e acima da qual o excedente desta concentração tende a precipitar como um sólido.

Não necessariamente deve ser elevada a concentração de íons cálcio e íons bicarbonato para que ocorra a precipitação do CaCO_3 ; basta que a solubilidade do sal na água seja reduzida. Diversos fatores influenciam a solubilidade de um sal: temperatura, pressão, presença de outros íons – o que é interpretado pela força iônica, pH, dentre outros.

A precipitação de CaCO_3 também pode ocorrer quando da mistura de águas incompatíveis (NASR-EL-DIN et al., 2006). A Tabela 1.2 exemplifica a caracterização da água de um reservatório e da água de injeção, em que análises indicaram o potencial de incrustação de carbonato de cálcio, e sulfatos de cálcio e estrôncio em caso de mistura dessas águas (TAHERI et al., 2008).

Tabela 1.2. Águas de formação do campo iraniano Sirri-C e do mar do Golfo Pérsico para injeção.

Íons	Água Formação (mg/L) - pH = 6,8	Água Injeção (mg/L) - pH = 7,7
Cl^-	73942	23000
Sr^{2+}	547	3,4
SO_4^{2-}	635	3350
Ca^{2+}	3032	267
HCO_3^-	579	166
Na^+	42215	11750
K^+	1986	0
Mg^{2+}	759	2996
Ba^{2+}	0	0,09
Fe^{2+}	17	0,42
TDS	131472	40270

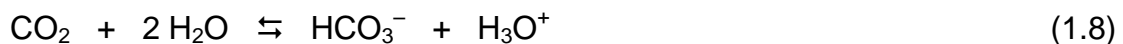
(TAHERI et al., 2008) [adaptada]

O imenso volume de água original da formação possui vários íons dissolvidos em equilíbrio. A água injetada para pressurizar ou para melhorar o varrido do reservatório, ou até mesmo o vapor d'água injetado para reduzir a viscosidade do fluido a ser produzido, pode variar de água potável a água com teor de sólidos dissolvidos de até 50% (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008). A diferença nas espécies e quantidades de íons é preponderante para a incrustação.

Comparando a água da formação com a do mar (Tabela 1.2), verifica-se a alta salinidade do corpo aquoso presente na rocha reservatório, por isso é comum o uso do termo salmoura ou água salobra (*brine* ou *brackish water*). É importante destacar que as espécies envolvidas na gênese do carbonato de cálcio (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 , dentre outras) estão majoritariamente dissolvidas nessa salmoura (fase aquosa).

A formação do sal carbonato de cálcio não é tão simples como indica a Equação 1.7. Conforme destacado por Thompson e Pownall (1989), espécies em solução, como H^+ , OH^- , CaOH^+ e CaHCO_3^+ , afetam a cinética de formação deste composto.

Outros estudos também afirmam que diferentes espécies participam direta ou indiretamente da geração dos cristais de CaCO_3 : o hidroxônio (H_3O^+), através da Equação 1.8, segundo Goldszal, Hurtevent e Rousseau (2002); o ácido carbônico (H_2CO_3), através da Equação 1.9, segundo Moghadasi e outros (2004) e Eseosa e Atubokiki (2011); o hidrogênio (H^+) e a hidroxila (OH^-), através da Equação 1.10, segundo Vetter e Kandarpa (1980) e Verdoes, Kashchiev e Van Rosmalen (1992).



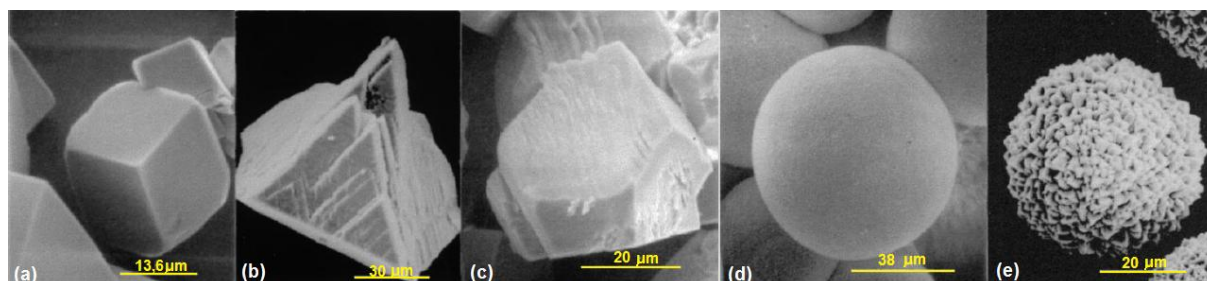
Muito do que é estudado a respeito da cinética e termodinâmica do carbonato de cálcio diz respeito a soluções aquosas ou salmouras. No entanto, para um sistema de produção de petróleo, a presença de uma fase oleosa e, possivelmente, de uma fase gasosa, proporcionam efeitos importantes para uma completa e correta modelagem deste sistema.

A principal influência da presença das fases oleosa e gasosa corresponde ao particionamento do CO_2 entre as três fases – água, óleo e gás. Oddo e Tomson (1989) abordam o particionamento do CO_2 entre a fase aquosa e a gasosa, enquanto que Tomson e Oddo (1991) assumem o particionamento do CO_2 entre a fase aquosa e a oleosa.

E ainda, Vetter e outros (1987a, 1987b), e Vetter e Farone (1987), discutiram intensamente o assunto acerca da importância de considerar o escape de CO_2 (*flash*) particionado entre as fases aquosa e oleosa, avaliando ainda o comportamento PVT (Pressão–Volume–Temperatura) do sistema trifásico água–óleo–gás. Eles pesquisaram a influência do ponto de bolha real do sistema trifásico, e também o comportamento do fluido em condições de pressão e temperatura próximas ou distantes deste ponto.

Além das espécies que participam da gênese do carbonato de cálcio, outros íons dissolvidos na fase aquosa influenciam a morfologia das partículas cristais, como Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , OH^- , dentre outros (COWAN; WEINTRITT, 1976; PIETRO et al., 1996; TRACY; FRANÇOIS; JENNINGS, 1998; TRACY; WILLIAMS; JENNINGS, 1998; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 1999; NEHRKE, 2007).

Experimentos foram realizados por Tracy, François e Jennings (1998) para verificar a influência da presença de alguns íons na formação de cristais de calcita (Figura 1.7). Dentre os íons que podem estar presentes destaca-se o magnésio (Mg^{2+}), que além de influenciar a forma do CaCO_3 , é ainda responsável pelo processo de dolomitização (Subseção 2.1.3).



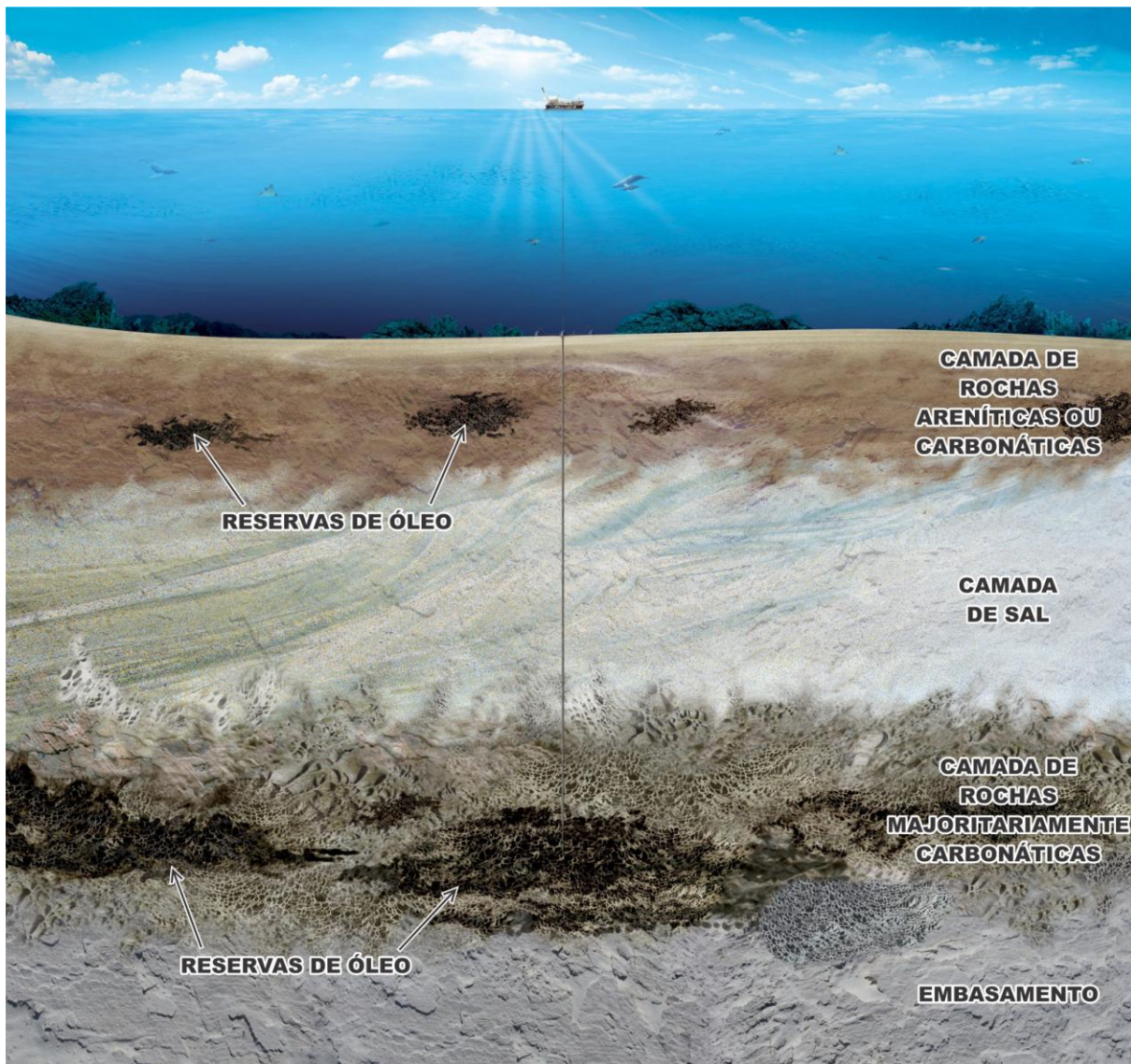
(TRACY; FRANÇOIS; JENNINGS, 1998) [adaptada]

Figura 1.7. Microscopia eletrônica. Calcita: (a) pura; (b) com impureza, Mg^{2+} ; (c) com impureza, SO_4^{2-} ; (d) com impureza, Mg^{2+} e SO_4^{2-} ; (e) com impureza, Mg^{2+} e SO_4^{2-} em menor teor.

1.3 OBJETIVOS

Considerando o cenário atual da produção petrolífera, em que as jazidas de fácil exploração estão se exaurindo e as reservas disponíveis são geralmente de mais difícil acesso, o desenvolvimento de novas tecnologias e a melhor apuração dos fenômenos envolvidos são ações importantes para superar os novos desafios que se impõem.

Questões de garantia de escoamento, como o problema da incrustação, são assuntos emergentes quando se tratam das fronteiras exploratórias do Brasil – a produção a partir de reservatórios profundos e ultraprofundos (Figura 1.8).



(PETROBRAS, 2008a) [adaptada]

Figura 1.8. Esquemático da fronteira exploratória atual do Brasil.

Segundo a Petrobras (2008a), e também Parshall (2010) e Beasley e outros (2010), os reservatórios em questão podem estar a 300 km da costa brasileira, sob lâminas d'água de até 2.400 m, sob camadas de sal de até 2.000 m, e exigirem poços de até 7.000 m de extensão total. Com isso, os fluidos *in situ* podem experimentar pressões de até 700 atm e temperaturas de até 200 °C, e quando em escoamento nos poços, estarão sujeitos a pressões e temperaturas um pouco menores.

Considerando que esses reservatórios são majoritariamente carbonáticos, espera-se que sejam favoráveis à deposição de sais desta natureza, sobretudo quando associados ao alto teor de cálcio geralmente observado neste tipo de formação, sendo com isto o carbonato de cálcio, sobretudo a calcita, o mineral potencialmente mais nocivo.

Neste sentido faz-se necessário compreender a termodinâmica envolvida na gênese deste sal, bem como os mecanismos de agregação, transporte e deposição de seus cristais e/ou aglomerados. A Figura 1.9 ilustra os principais fenômenos envolvidos na incrustação de calcita quando uma solução escoar por um duto.

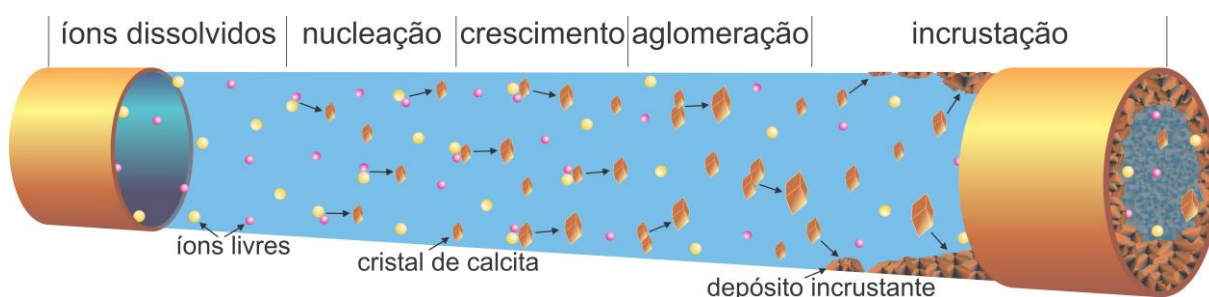


Figura 1.9. Principais fenômenos envolvidos na incrustação de calcita num duto.

Visando dar suporte ao aprimoramento das técnicas para mitigar o problema da incrustação por calcita, além de ampliar os estudos e o entendimento dos fenômenos envolvidos, buscou-se o seguinte:

- 🔎 Realizar uma abrangente revisão bibliográfica acerca da incrustação de calcita, contemplando, inclusive, a nucleação e o crescimento cristal;
- 🔎 Ampliar a revisão bibliográfica abordando as principais questões envolvidas com a termodinâmica do equilíbrio químico da calcita, sobretudo a sua relação com o CO₂ dissolvido em solução;

- 🔧 Desenvolver uma metodologia para modelar o equilíbrio termodinâmico da calcita em condições de poço;
- 🔧 Simular matematicamente a precipitação de calcita quando do escoamento em condições de poço, a fim de identificar, em termos de massa, o quantitativo de calcita que uma solução tem potencial de gerar.

Destaca-se que todo o estudo se absteve do efeito conjunto de outros fenômenos, como a corrosão, a acidulação biogênica e a formação de emulsões, discutidos na Seção 1.1. E ainda, toda a modelagem termodinâmica foi desacoplada dos efeitos intrínsecos à cinética.

Modelagens envolvendo o crescimento, a aglomeração, e a incrustação, somente poderão descrever o sistema real se a modelo de nucleação utilizado como base for fiel ao fenômeno. Atingir os objetivos apontados anteriormente, ou seja, modelar a precipitação de calcita, significa dar suporte ao desenvolvimento de modelos para a investigação da incrustação em poço produtores de petróleo.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O próximo capítulo será dedicado à Revisão Bibliográfica, contemplando, dentre outras coisas, a problemática da incrustação, com identificação dos tipos de depósitos comumente encontrados nos campos petrolíferos, e destacando as principais características da incrustação carbonática, sobretudo da calcita. Ainda serão discutidas a termodinâmica e a cinética da precipitação de calcita, com ênfase no equilíbrio químico do sistema carbonático, além das variáveis que influenciam a precipitação, e a incrustação sob a ótica do crescimento cristal.

O Capítulo 3 descreverá a metodologia empregada na modelagem termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço. Serão abordadas as técnicas utilizadas para obter uma equação da constante de equilíbrio do sistema carbonático em função da pressão e da temperatura, além de estimar o *flash* de CO₂ da solução, e prever ainda a massa de calcita passível de precipitação.

O Capítulo 4 apresentará os resultados obtidos da modelagem, discutindo-os e confrontando-os com o observado em outras fontes. O Capítulo 5 será destinado às conclusões acerca da problemática estudada e dos resultados obtidos, além de apresentar sugestões para trabalhos futuros em potencial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A PROBLEMÁTICA DA INCRUSTAÇÃO

Os problemas com a formação de incrustação podem acontecer desde o início da produção até o abandono de um poço, geralmente sendo agravados com o avanço da exploração. A incrustação pode afetar as linhas de exportação, instalações de superfície, *risers* e *flowlines*, equipamentos submarinos, o poço, ferramentas de subsuperfície, os canhoneados, a região próxima ao poço (*near well*) e a extensão do reservatório.

A incrustação é induzida porque, antes do início da perfuração e produção, as espécies dissolvidas nos fluidos estão em equilíbrio com o ambiente do reservatório. As reações de precipitação começam a ocorrer quando forças externas atuam sobre os fluidos, ou seja, quando há uma perturbação que favoreça o desequilíbrio atingido após milhares de anos de interação térmica, química e mecânica entre rocha e fluidos. Essas forças externas são devidas principalmente ao escoamento e suas consequências, e à mistura de fluidos – principalmente a mistura da água do reservatório com outras águas, como a de injeção – incompatíveis em termos de espécies químicas.

O escoamento dos fluidos (água, óleo e gás) implicará:

- (1) diretamente na taxa de cisalhamento, o que influencia a formação de algumas classes de sabões orgânicos (TURNER; SMITH, 2005; DYER et al., 2006);
- (2) no seu transporte para regiões a diferentes temperaturas, o que pode afetar a solubilidade de alguns sais inorgânicos (COWAN; WEINTRITT, 1976; FRENIER; ZIAUDDIN, 2008), alcançar a temperatura de início de aparecimento de cristais (TIAC) para a formação de parafinas (AKBARZADEH et al., 2010; FRENIER; ZIAUDDIN; VENKATESAN, 2010), e favorecer a formação de hidratos e asfaltenos (FRENIER; ZIAUDDIN; VENKATESAN, 2010);
- (3) em redução de pressão, o que também favorece a formação de sabões orgânicos (SHEPHERD, 2008), de hidratos e asfaltenos (FRENIER; ZIAUDDIN; VENKATESAN, 2010), e pode também afetar a solubilidade

de alguns sais inorgânicos (COWAN; WEINTRITT, 1976), além de favorecer a liberação de gases dissolvidos na água da formação, como o CO_2 (ROUSSEAU; ZHOU; HURTEVENT, 2001; SHEPHERD, 2008), importante componente da reação de equilíbrio do carbonato de cálcio (AURBARCH et al., 1983; MACKAY; JORDAN; TORABI, 2002), e do naftenato de cálcio (ROUSSEAU; ZHOU; HURTEVENT, 2001; SHEPHERD, 2008).

Quanto à mistura de fluidos, a problemática é mais pronunciada nas instalações de superfície e nos reservatórios. Nas instalações de superfície principalmente quando se misturam diferentes correntes de óleo bruto, favorecendo a formação de asfaltenos (ISLAM, 1994; ANDERSEN; SPEIGHT, 1999) e de naftenatos de cálcio (MELVIN et al., 2008).

Nos reservatórios a precipitação é devida principalmente à mistura de águas incompatíveis em termos de espécies químicas (NASR-EL-DIN et al., 2006; MERDHAH; YASSIN, 2007), o que pode favorecer a deposição de compostos inorgânicos, como sulfatos de cálcio (CaSO_4), bário (BaSO_4), e estrôncio (SrSO_4).

Esse é o caso típico em campanhas de injeção de água (*waterflooding*), principalmente quando se utiliza água do mar (TAHERI et al., 2008). Quando da deposição nos reservatórios o resultado pode ser ainda mais desastroso, principalmente devido à inacessibilidade para mitigação e resiliência do problema, podendo levar ao dano permanente à formação. A Tabela 2.1 é uma pequena compilação de diversas caracterizações de águas retiradas da literatura.

A incrustação se torna um problema quando leva à redução, total ou parcial, dos condutos de fluxo, propiciando perda de carga maior que a esperada, o que diminui a produtividade do sistema. Por isso alguns termos comumente encontrados na literatura se referem à incrustação fazendo alusão a outros sistemas passíveis de bloqueio. Oddo e Tomson (1989) apresentaram uma breve coletânea desses termos: *scale*, *fouling*, *sediment*, *sludge*, *gyp*, *incrustation*, *calculus*, e *stone*. Kokal e Sayegh (1995), por exemplo, intitulam os asfaltenos como o “colesterol” do petróleo.

Diversos são os fatores que influenciam a formação de incrustação: fase do ciclo de vida do reservatório; temperatura; pressão; métodos de estimulação; etc.; mas principalmente a mudança do fluido sendo produzido, ou seja, a mudança da razão gás/óleo (RGO) e/ou da razão água/óleo (RAO).

Tabela 2.1. Caracterizações de águas de formação (produzida) e águas de injeção (rio/mar) [mg/L].

Tipo	formação	formação	formação	formação	mar	rio	mar
Referência	[1]	[2]	[3]	[4]	[1]	[2]	[3]
Cl ⁻	73.942	179.000	50.000	44.000	23.000	160	21.300
Br ⁻	–	–	106	190	–	–	0
SO ₄ ⁼	635	600	112	< 5	3.350	90	2.834
HCO ₃ ⁻	579	60	1.012	115	166	160	150
CH ₃ COO ⁻	–	–	204	–	–	–	0
Sr ²⁺	547	–	259	140	3,4	–	9
Ca ²⁺	3.032	7.300	2.702	1.900	267	70	504
Ba ²⁺	0	–	53	–	0,09	–	< 1
Na ⁺	42.215	104.400	27.551	24.000	11.750	100	11.500
Mg ²⁺	759	1.700	810	940	2.996	20	1.390
K ⁺	1.986	–	303	510	0	–	226
Si ⁴⁺	–	–	–	10	–	–	–
Fe ²⁺	17	200	2,7	–	0,042	0	0
TDS	131.472	293.260	82.504	–	40.270	600	35.145
pH	6,8	5,5	7,6	7,2	7,7	7,5	8,0

[1] TAHERI et al., 2008; [2] MOGHADASI et al., 2003; [3] PETROBRAS, 2008b;
[4] ERNO; CHRIEST; MILLER, 1991

O aumento da RGO é comumente causado pela depressurização do sistema, o que geralmente implica em diminuição da solubilidade de alguns sais, além do *flash* de CO₂ que favorece a deposição de carbonato e naftenato de cálcio.

A variação da RAO também implica efeitos importantes, pois a água, geralmente abundante nos reservatórios, é a principal responsável por manter diversas espécies dissolvidas, como íons (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄⁼, OH⁻, dentre outros), gases (O₂, CO₂, H₂S, CH₄, C₂H₆, dentre outros) e compostos orgânicos (acetato, ácidos graxos, benzeno, tolueno, naftenatos, dentre outros), ou seja, os principais elementos formadores de incrustação.

Vetter e outros (1987b) pontuam que a RGO e a RAO têm efeitos bastante pronunciados, tanto no comportamento de *flash* de todo o sistema fluido, como na quantidade pertinente de CO₂ dissolvida na água a quaisquer combinações de pressão e temperatura. E concluem afirmando que quanto maior a RGO, maior a tendência de precipitação de CaCO₃, e quanto maior a RAO, menor a tendência de deposição de CaCO₃, correspondendo ao observado nos campos pelo mundo.

A água é um dos componentes mais determinantes no processo de deposição de minerais (sais inorgânicos), e por esta razão os sistemas passíveis de deposição

são idealmente modelados como puramente aquosos, sendo assim possível facilitar a análise sem distanciar muito do sistema real. O conhecimento da termodinâmica de solução aquosa (Seção 2.2) é fundamental para o entendimento de alguns dos importantes fatores que influenciam a formação dos cristais incrustantes.

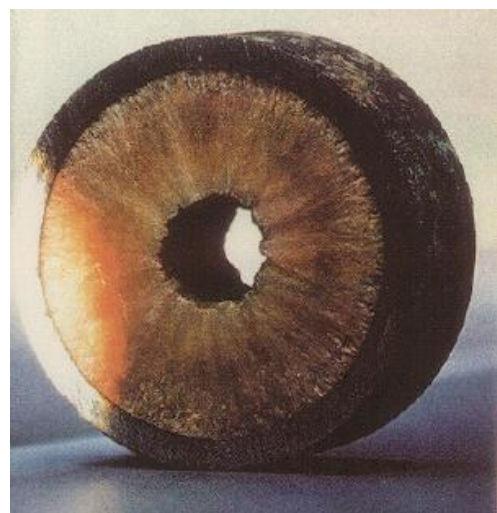
2.1.1 TIPOS DE INCRUSTAÇÃO

A incrustação pode ter duas origens, orgânica ou inorgânica. Dentre os depósitos orgânicos destacam-se as parafinas, os asfaltenos, os hidratos, e os naftenatos, principalmente os de cálcio. Na categoria dos inorgânicos encontram-se os carbonatos, sulfatos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e silicatos. Cabe destacar que as incrustações podem ocorrer na forma pura, mas também é bastante comum a deposição de dois ou mais tipos distintos, inclusive com a mistura de depósitos orgânicos e inorgânicos.

As parafinas são alcanos de cadeia linear que contêm mais de 15 átomos de carbono e pouca ramificação (WOO; GARBIS; GRAY, 1984). Podem chegar a mais de 100 átomos de carbono em certos casos. As maiores que $C_{20}H_{42}$ são depositadas geralmente na forma de sólidos cristalinos (BARKER; NEWBERRY; YIN, 2001). A Figura 2.1 apresenta alguns exemplos de depósitos de parafinas em dutos.



(LABES-CARRIER et al., 2002)



(NGUYEN; IWANIW; FOGLER, 2003)

Figura 2.1. Exemplos de depósitos de parafinas em dutos.

Os asfaltenos correspondem à fração mais pesada do petróleo bruto; são compostos polares, assim como as frações dos aromáticos e das resinas (THAWER;

NICOLL; DICK, 1990). São matérias orgânicas complexas e sua multiestrutura de hidrocarbonetos é formada por núcleos aromáticos, núcleos naftênicos (hidroaromáticos), e cadeias laterais e em ponte, que são os elementos base para a sua definição química, além disso, diferentes asfaltenos têm diferentes estruturas aromáticas que não são idênticas (BESTOUGEFF; BYRAMJEE, 1994; YEN; CHILINGARIAN, 1994), e ainda contêm átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre, níquel e vanádio (MUHAMMAD; MCFADDEN; CREEK, 2003).

Quando fatores estabilizantes são alterados, os asfaltenos coalescem sob certas condições de pressão, temperatura e composição, formando assim os depósitos incrustantes (ISLAM, 1994). A Figura 2.2 apresenta alguns exemplos de incrustações de asfaltenos em dutos.



(LCN, 2012)



(FRENIER; ZIAUDDIN, 2008)

Figura 2.2. Exemplos de incrustações de asfaltenos em dutos.

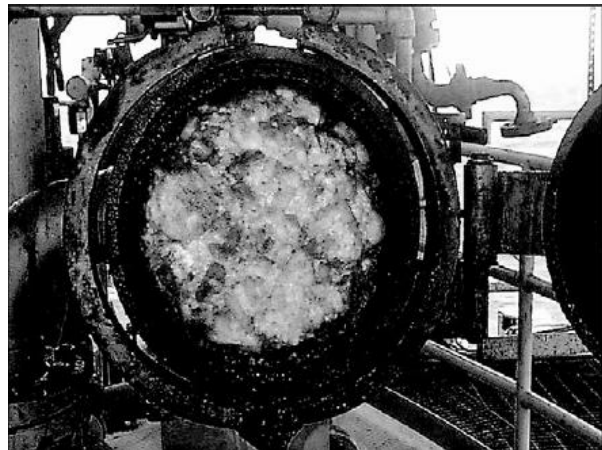
Qualquer composto em que moléculas hóspedes são trapeadas por uma “gaiola” formada por moléculas hospedeiras é chamado de clatrato (*clathrate*) (LYONS; PLISGA, 2005). Os hidratos são clatratos em que gás natural – normalmente metano e/ou etano – são aprisionados em uma estrutura formada por moléculas de água – geralmente seis moléculas – gerando, assim, um sólido cristalino com aspecto de gelo (CHANDRA, 2006; WANG; ECONOMIDES, 2009; SLOAN; KOH; SUM, 2011).

As condições mais favoráveis para a formação de hidratos são alta pressão (10 a 30 MPa) e baixa temperatura (15 a 20 °C), e com isso, um litro de hidrato de metano sólido pode conter até 168 litros de metano gasoso (SPEIGHT, 2007;

BALAKIN, 2010). A Figura 2.3 apresenta alguns exemplos de incrustações de hidratos em dutos.



(KOH et al., 2011)



(SLOAN; KOH; SUM, 2011)

Figura 2.3. Exemplos de incrustações de hidratos em dutos.

Sabões orgânicos são compostos formados a partir da associação de ácidos naftênicos ($R-COOH$) e íons metálicos. Podem ser emulsões de sódio, cálcio ou potássio – os carboxilatos – ou compostos sólidos de cálcio, magnésio, sódio e ferro – os naftenatos – sendo o naftenato de cálcio o mais comumente encontrado (TURNER; SMITH, 2005; RUNHAM; SMITH, 2009). A Figura 2.4 apresenta alguns exemplos de incrustações de naftenato de cálcio.



(DYER et al., 2006)



(ALI, 2005)

Figura 2.4. Exemplos de incrustações de naftenato de cálcio: em um hidrociclone (esquerda), e provavelmente de um separador (direita).

Os ácidos naftênicos pertencem à fração resina do petróleo bruto, portanto estão majoritariamente presentes na fase oleosa, enquanto os íons de cálcio estão

dissolvidos na fase aquosa. Devido a esses fatores e também à natureza anfífila do ácido naftênico – que o faz se concentrar na interface água-óleo – além da densidade intermediária do naftenato de cálcio formado, este composto tende a permanecer na interface entre as fases e se tornar um problema nos separadores e outros equipamentos de superfície (HAVRE, 2002; SARAC, 2007), mas também podem precipitar no reservatório, no poço, *risers* e *flowlines*.

2.1.2 INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

A incrustação inorgânica – também chamada de incrustação salina (PETROBRAS, 2006) – é um mineral que se forma devido à saturação do ambiente local com um sal inorgânico que adere a uma superfície. Em solução os sais estarão dissociados na forma de íons dissolvidos, no entanto, se a concentração do sal for superior à sua solubilidade naquele ambiente, irá precipitar como um sólido. Este sólido será formado pelos íons, antes dissolvidos, unidos por uma ligação iônica.

Em um ambiente petrolífero, a presença de água é sempre esperada, e é majoritariamente na fase aquosa onde se concentram os principais cátions e ânions formadores de incrustação. Dentre os cátions podem-se destacar: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ra^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , dentre outros. Os ânions mais comuns são: Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- , SiO_4^{4-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Br^- , F^- , dentre outros.

Muitos dos estudos acerca da incrustação inorgânica foram realizados considerando-se sistemas puramente aquosos, como os de distribuição de água nos municípios (LANGELIER, 1936), em trocadores de calor (QUAN; CHEN; MA, 2008), em membranas para osmose reversa da água do mar (WALY, 2011), em tratamentos de piscinas (WOJTOWICZ, 1996), em aquecimento solar residencial (BAKER; VLIET; LAWLER, 1999), em drenagem agrícola (NIA et al., 2010); em sistemas geotérmicos (RAYMOND; WILLIAMS-JONES; CLARK, 2005), dentre outros. Uma quantidade muito diversificada de compostos identificada nos diferentes tipos de depósitos provenientes de sistemas aquosos é listada no Anexo.

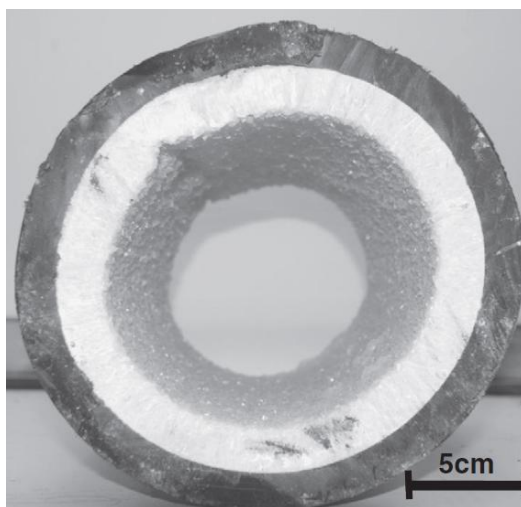
Para um sistema petrolífero, em que rocha, óleo, gases (CO_2 , H_2S , metano, etano, etc.), e diversos produtos injetados (água do mar, ácidos, inibidores, etc.) interagem com a água da formação, as principais categorias de incrustação inorgânica são (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008): carbonatos [$\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{II})$];

sulfatos [Ca(II), Ba(II), Sr(II) e Ra(II)]; óxidos e hidróxidos [Fe(II), Fe(III), Mg(II) e Cu(II)]; sulfetos [Fe(II), Cu(II) e Zn(II)]; silicatos [Ca(II), Mg(II), Al(III) e Na(I)].

As incrustações salinas ocorrem em diversas frentes de produção, como na lavra de óleo, de gás associado e condensado (PETROBRAS, 2006), e até mesmo de gás não-associado (GNA) (PETROBRAS, 2012). Podem ocorrer como depósitos praticamente puros, como os da Figura 2.5, ou como uma aglomeração de diferentes compostos, como os da Figura 2.6.



(BELLARBY, 2009)

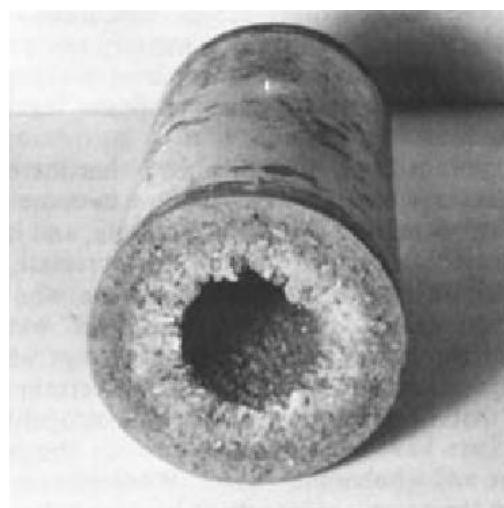


(ROSENBERG et al., 2012)

Figura 2.5. Exemplos de incrustações inorgânicas: sulfato de bário (BaSO_4) (esquerda), e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (direita).



(PETROBRAS, 2006)



(COWAN; WEINTRITT, 1976)

Figura 2.6. Exemplos de incrustações inorgânicas compostas: sulfato de bário e estrôncio (BaSO_4 e SrSO_4) (esquerda), e carbonato e sulfato de cálcio (CaCO_3 e CaSO_4) (direita).

Geralmente quanto maior a temperatura mais íons estarão dissolvidos, ou seja, para a maioria dos sais a solubilidade diminui com a diminuição da temperatura. Considerando que nos reservatórios a salmoura assume 50 a 150 °C – em alguns casos ultrapassa os 200 °C – e que na superfície é comumente 25 °C, variações expressivas da temperatura podem ser esperadas quando da produção dos fluidos do reservatório.

Dentro da formação não é comum a ocorrência de grandes variações de temperatura, nem mesmo dentro do poço, mas em *flowlines* e *risers*, e principalmente nas instalações de superfície, variações de temperatura significativas podem ser experimentadas pelos fluidos sendo produzidos. A Figura 2.7 apresenta a solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.

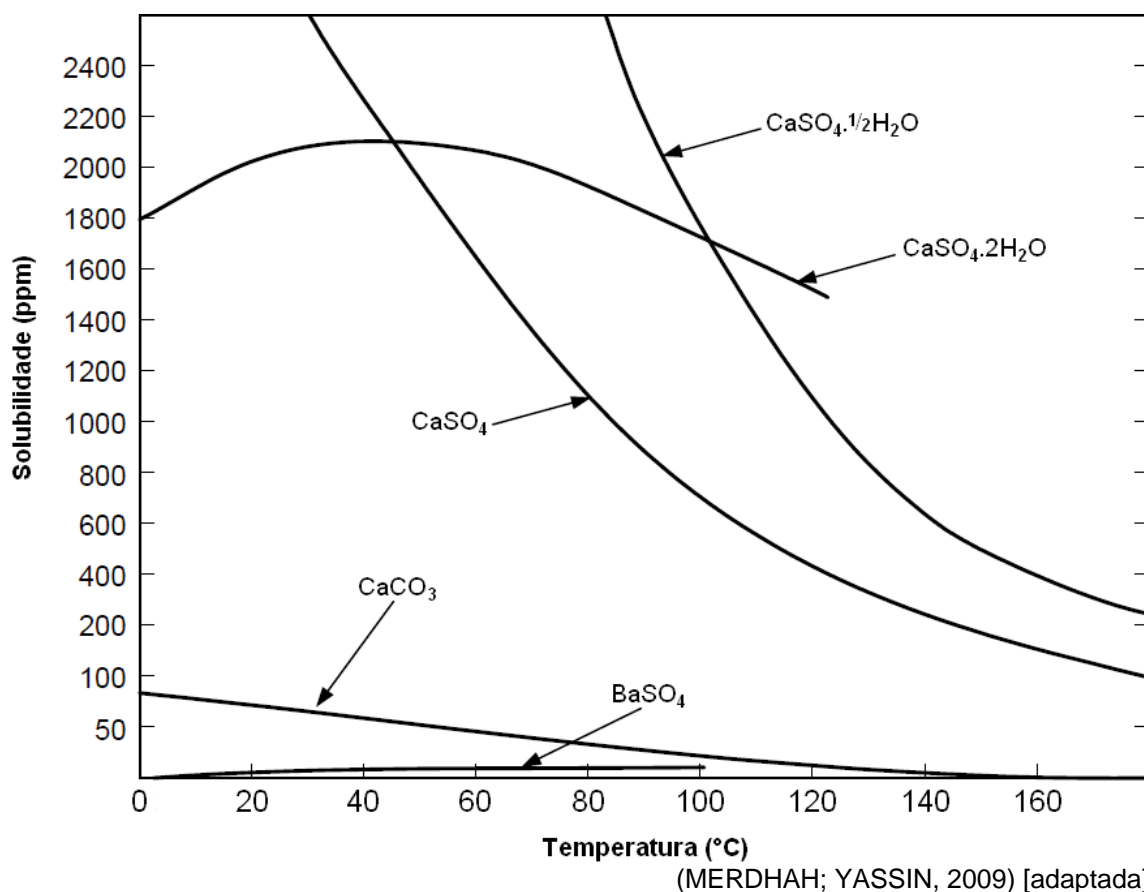
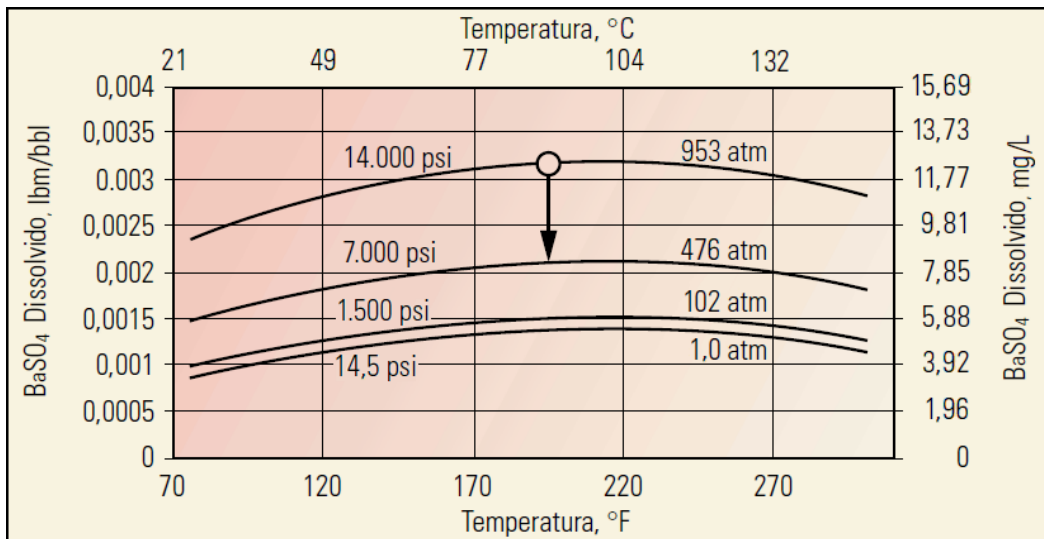


Figura 2.7. Solubilidade de alguns sais inorgânicos em função da temperatura.

Assim como a variação da temperatura, a variação da pressão também impõe seus efeitos na solubilidade dos minerais. Mas neste caso a cristalização dos sais inorgânicos pode ser ainda mais acentuada, haja vista as grandes pressões a que os

fluidos estão sujeitos nos reservatórios – em torno de 2 a 50 MPa ou mais (19,7 a 493,5 atm) (290 a 7.252 psi) – quando comparado à pressão na superfície.

Algumas regiões experimentam grandes diferenciais de pressão, e por isso são mais susceptíveis à formação de depósitos incrustantes, como a região próxima ao poço (*near well*) (BARROS, 2012), e também nos canhoneados, válvulas e *chokes*. A Figura 2.8 representa este efeito da pressão para o sulfato de bário (BaSO_4) a diferentes temperaturas.



(CRABTREE et al., 1999) [adaptada]

Figura 2.8. Teor de BaSO_4 dissolvido (solubilizado) em função da pressão.

A força iônica de uma solução é uma grandeza que, dentre outras coisas, indica o quanto os íons desta solução estão protegidos pelos outros íons presentes, ou seja, indica a dificuldade dos íons em se associarem para formar um sólido e deixarem a fase aquosa como um precipitado. Desta forma, há uma forte tendência de aumento da solubilidade de um mineral com o aumento da força iônica.

No entanto, se a concentração de outros íons for muito grande (TDS elevado – exemplos vide Tabela 2.1), espera-se um comportamento contrário, uma vez que haverá uma forte tendência de precipitação também destes outros íons. A Equação 2.1 permite o cálculo da força iônica (LEWIS; RANDALL, 1921, 1923):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [C_i] \times z_i^2 \quad (2.1)$$

em que I é a força iônica em mol/L; n é a quantidade de espécies iônicas diferentes na solução (como Na^+ , Mg^{2+} , OH^- , CH_3COO^- , Fe^{3+} , dentre outras); $[C_i]$ é a concentração da espécie iônica i em mol/L; e z_i é a valência do íon (-2 para o SO_4^{2-} , $+3$ para o Al^{3+} , -1 para o Cl^- , -1 para o HCO_3^- , $+2$ para o Ca^{2+} , ...).

Para um ambiente petrolífero, a presença de sais dissolvidos na fase aquosa é sempre esperada, com concentrações (TDS) que podem variar de 10.000 a 400.000 mg/L. Desta forma, a força iônica também pode variar bastante, e conseqüentemente a solubilidade dos minerais. A Figura 2.9 indica a solubilidade do sulfato de estrôncio (SrSO_4) variando em função da concentração de cloreto de sódio (NaCl) a diferentes temperaturas.

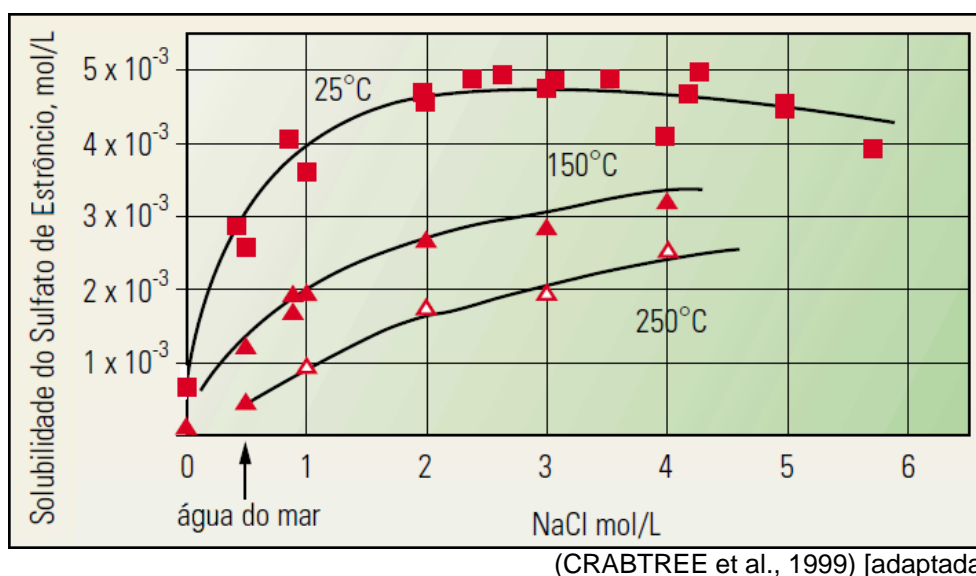


Figura 2.9. Solubilidade do SrSO_4 em função de sólidos dissolvidos (representada pela concentração de NaCl puro), com a indicação da concentração média da água do mar.

Alguns minerais sofrem a influência do pH da solução, principalmente os relacionados à corrosão, ou os compostos carbonáticos. A variação do pH afeta diretamente o potencial corrosivo da solução, implicando em alteração da solubilidade de óxidos, hidróxidos e sulfetos. Compostos carbonáticos são afetados pelo *flash* de CO_2 (vide Equação 1.7), o que implica em aumento do pH e redução da solubilidade, favorecendo a formação dos cristais e a deposição.

Valores de 4,0 a 5,5 para o pH são geralmente observados nos reservatórios (ODDO; TOMSON, 1989), mas devido a reduções na pressão e na temperatura, o pH das salmouras é elevado na superfície (exemplos vide Tabela 2.1) e pode atingir

valores até mesmo próximos a 8,0. A Figura 2.10 ilustra o efeito do pH na solubilidade da sílica amorfa (SiO_2).

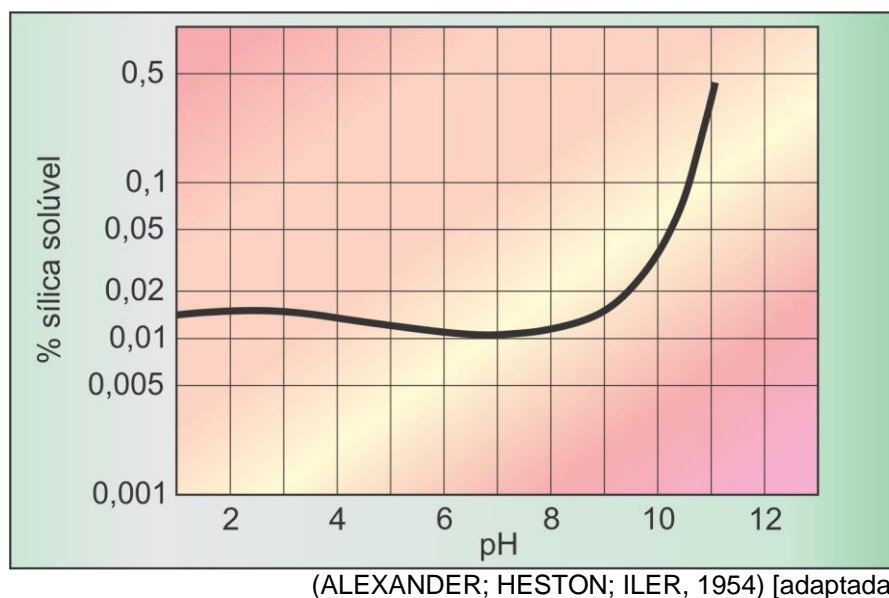


Figura 2.10. Percentual de sílica (SiO_2) solúvel na água a 25°C em função do pH.

A Tabela 2.2 sumariza as principais variáveis que afetam a solubilidade dos depósitos mais comuns nos campos petrolíferos. Destaque para o carbonato de cálcio, cuja solubilidade é afetada também pela pressão parcial de CO_2 (Subseção 2.2.2.1).

Tabela 2.2. Principais variáveis que afetam a solubilidade dos depósitos inorgânicos mais comuns encontrados nos campos petrolíferos.

Composto	Fórmula Química	Variáveis Principais
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Pressão Parcial de CO_2 , Temperatura, TDS, pH
Sulfato de Cálcio: Gipsita Hemi-hidratado Anidrita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ CaSO_4	Temperatura, Pressão, TDS
Sulfato de Bário	BaSO_4	Temperatura, Pressão
Sulfato de Estrôncio	SrSO_4	Temperatura, Pressão, TDS
Compostos com Ferro: Carbonato Ferroso Sulfeto Ferroso Hidróxido Ferroso Hidróxido Férrico	FeCO_3 FeS Fe(OH)_2 Fe(OH)_3	Gases Dissolvidos, pH, Corrosão

(MOGHADASI et al., 2003) [adaptada]

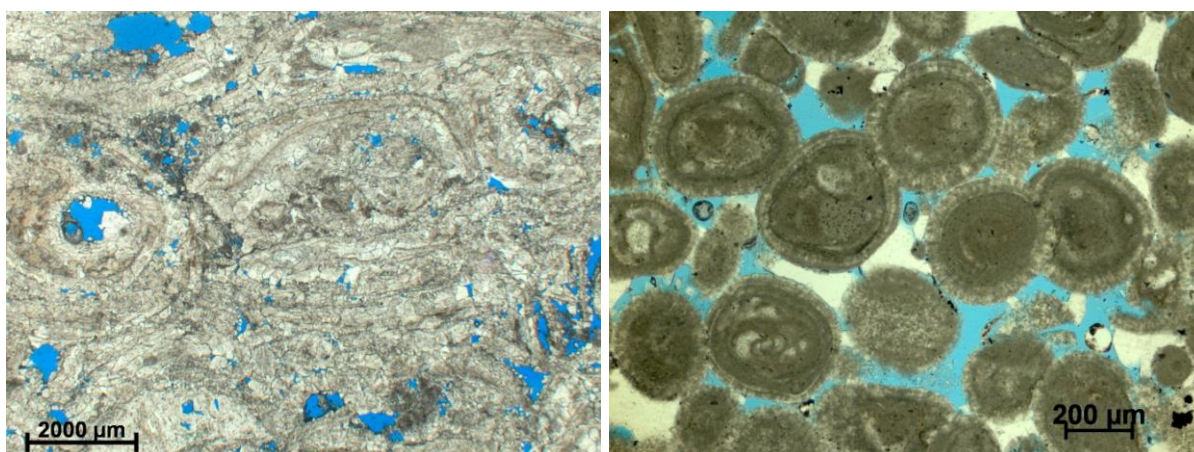
2.1.3 O CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio é uma das mais comuns e mais importantes incrustações nos ambientes petrolíferos (VETTER, 1976; ZHANG; DAWE, 1998; AL NASSER et al., 2008a; MERDHAH; YASSIN, 2009; CHEN et al., 2011). Pode ser depositado no próprio reservatório, nos canhoneados, em telas de *gravel pack*, nas bombas de subsuperfície, no poço, *risers* e *flowlines*, na árvore de natal, em válvulas e *chokes*, e nos diversos equipamentos e instalações de superfície.

Trata-se do depósito carbonático de maior ocorrência devido a diversos fatores, como a alta disponibilidade de cálcio no meio, sua baixa solubilidade, e às condições termoquímicas favoráveis à sua gênese. Outros minerais também podem ser formados, com destaque para a dolomita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$), a siderita (FeCO_3), a magnesita (MgCO_3), a ankerita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{FeCO}_3$), a whiterita (BaCO_3), a trona ($\text{Na}_3\text{HCO}_3\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dentre outros (KRUPKA; CANTRELL; MCGRAIL, 2010).

Sua origem pode ser tanto de formações carbonáticas como de formações areníticas. Em ambas, a salmoura, que ocupa o espaço poroso juntamente com os hidrocarbonetos, é a principal responsável por manter dissolvidos os cátions cálcio (Ca^{2+}) e os ânions carbonato ($\text{CO}_3^{=}$).

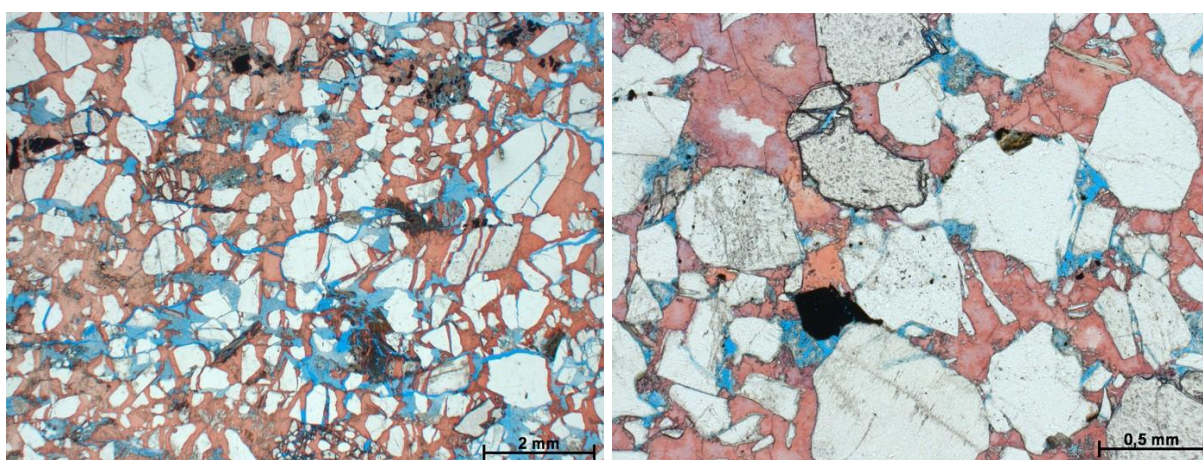
Nos reservatórios carbonáticos o próprio meio rochoso contribui para o suprimento desses íons, uma vez que são principalmente formados por calcita, aragonita e dolomita (MAZZULLO; CHILINGARIAN; BISSELL, 1992). A Figura 2.11 apresenta algumas fotomicrografias originadas de formações carbonáticas de bacias sedimentares brasileiras; a cor azul (epóxi azul) representa a porosidade.



(Imagens cortesia PETROBRAS)

Figura 2.11. Exemplos de formações carbonáticas.

Em formações areníticas, o carbonato tem como fonte principal o cimento que une os grãos, e aparecem majoritariamente na forma de calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$), siderita (FeCO_3) e ankerita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{FeCO}_3$). A Figura 2.12 apresenta algumas fotomicrografias originadas de formações areníticas de bacias sedimentares brasileiras; a cor azul (epóxi azul) representa a porosidade, e a cor rosada/avermelhada (alizarina e ferricianeto de potássio) indica a presença do cimento carbonático.



(Imagens cortesia PETROBRAS)

Figura 2.12. Exemplos de formações areníticas com grãos (cor branca/cinza) cimentados por calcita (cor rosada/avermelhada).

Ressalta-se a dolomitização, em que o Mg^{2+} , outro metal alcalino terroso além do cálcio, pode converter a calcita em dolomita, formando $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (FRENIER E ZIAUDDIN, 2008), mas isso em nível de reservatório ao longo da gênese do meio rochoso. Em alguns casos a dolomitização pode aumentar a porosidade do meio em 12 a 13% (SUN, 1995), uma vez que os átomos de magnésio são menores que os átomos de cálcio¹. No entanto, alguns autores relatam que a dolomitização pode diminuir a porosidade, visto que pode ser acompanhada por processos de dissolução e/ou compactação (AL-JALLAL, 1987; LUCIA; RUPPEL, 1996; YAMAMOTO et al., 2011).

¹ O átomo de magnésio tem massa molar 24,305 g/mol e raio atômico 0,145 nm, enquanto o átomo de cálcio tem massa molar 40,078 g/mol e raio atômico 0,194 nm.

Considerando apenas o composto carbonato de cálcio (CaCO_3), este pode ocorrer na forma de três polimorfos cristalinos (fases anidras): calcita, aragonita e vaterita; ou em três fases hidratadas: carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hexa-hidratado (ikaita) ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A calcita é a forma mais amplamente encontrada e a que se apresenta como o maior entrave à garantia de escoamento.

O problema da incrustação do carbonato de cálcio não depende somente da composição da solução (pH, concentração de cálcio e concentração de carbonato), mas também da morfologia cristal da fase precipitada (KOUTSOUKOS; CHEN, 2010). Contudo, mudanças em variáveis como temperatura, pH, força iônica, e/ou concentração dos íons (Ca^{2+} e CO_3^{2-}) afetam a supersaturação da solução, que é o fator mais importante para a formação do carbonato de cálcio e a transformação dos polimorfos (KOUTSOUKOS; CHEN, 2010). A Subseção 2.2.2 irá discutir o efeito dessas variáveis, mas com foco apenas na precipitação da calcita.

Sais de baixa solubilidade como o carbonato de cálcio tendem a formar fases metaestáveis ou precursores para as fases mais estáveis (ANDREASSEN, 2001). Essas fases metaestáveis assumem várias estabilidades termodinâmicas que se manifestam como uma diferença na solubilidade a certas condições. O fenômeno foi reconhecido e formulado em 1902 por Ostwald com sua Lei de Estágios (*Law of Stages*), a qual afirma que fases menos estáveis, tendo maior solubilidade, precipitam primeiro, e subsequentemente transformam-se em fases mais estáveis (DE YOREO; VEKILOV, 2003; BREČEVIĆ; KRALJ, 2007).

Brečević e Kralj (2007) ainda ponderam que os parâmetros termodinâmicos mais importantes que influenciam o processo geral de precipitação são a supersaturação da solução e a solubilidade da(s) fase(s) sólida(s) envolvida(s), enquanto Tai e Chen (1995) observaram o polimorfismo com a variação da supersaturação e do pH.

A título de comparação, a Tabela 2.3 sumariza as constantes de solubilidade (K_{sp}) das diferentes fases do carbonato de cálcio. A Seção 2.2 discutirá a termodinâmica e as implicações desta variável para a formação de incrustação, contudo com ênfase apenas na calcita. O gráfico da Figura 2.13 plota todas as equações apresentadas na Tabela 2.3 em toda a faixa de validade proposta por seus respectivos autores.

Tabela 2.3. Constantes de solubilidade (K_{sp}) dos polimorfos do CaCO_3 .

Polimorfo	$-\log K_{sp}$	Temperaturas	Ref.
carbonato de cálcio amorfo	$6,1987 + 0,005336 T_C + 0,0001096 T_C^2$	$10^\circ\text{C} \leq T \leq 55^\circ\text{C}$	[1]
	$-1247,0/T_K + 10,224$	$16^\circ\text{C} \leq T < 60^\circ\text{C}$	[2]
carbonato de cálcio monohidratado	$7,050 + 0,000159 T_C^2$	$15^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$	[3]
carbonato de cálcio hexahidratado	$-1696,0/T_K - 0,9336$	$4^\circ\text{C} \leq T < 40^\circ\text{C}$	[2]
	$7,1199 + 0,011756 T_C + 0,000075556 T_C^2$	$10^\circ\text{C} \leq T \leq 40^\circ\text{C}$	[4]
	$-0,1598 + 2011,1/T_K$	$0^\circ\text{C} \leq T \leq 25^\circ\text{C}$	[5]
vaterita	$172,1295 + 0,077993 T_K - 3074,688/T_K - 71,595 \log T_K$	$0^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$	[6]
aragonita	$171,9773 + 0,077993 T_K - 2903,293/T_K - 71,595 \log T_K$	$0^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$	[6]
calcita	$171,9065 + 0,077993 T_K - 2839,319/T_K - 71,595 \log T_K$	$0^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$	[6]

[1] BREČEVIĆ; NIELSEN, 1989; [2] CLARKSON; PRICE; ADAMS, 1992;

[3] KRALJ; BREČEVIĆ, 1995; [4] BREČEVIĆ; NIELSEN, 1993;

[5] BISCHOFF; FITZPATRICK; ROSENBAUER, 1993; [6] PLUMMER; BUSENBERG, 1982

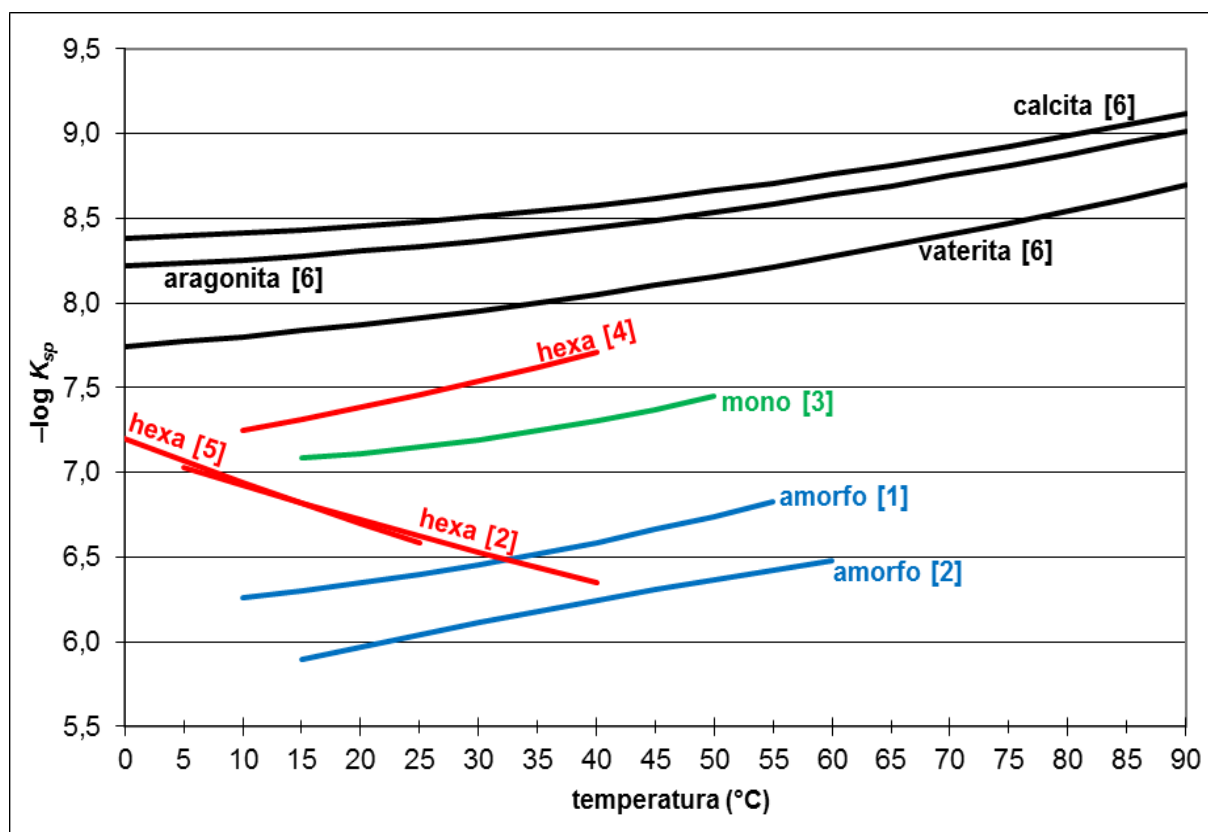


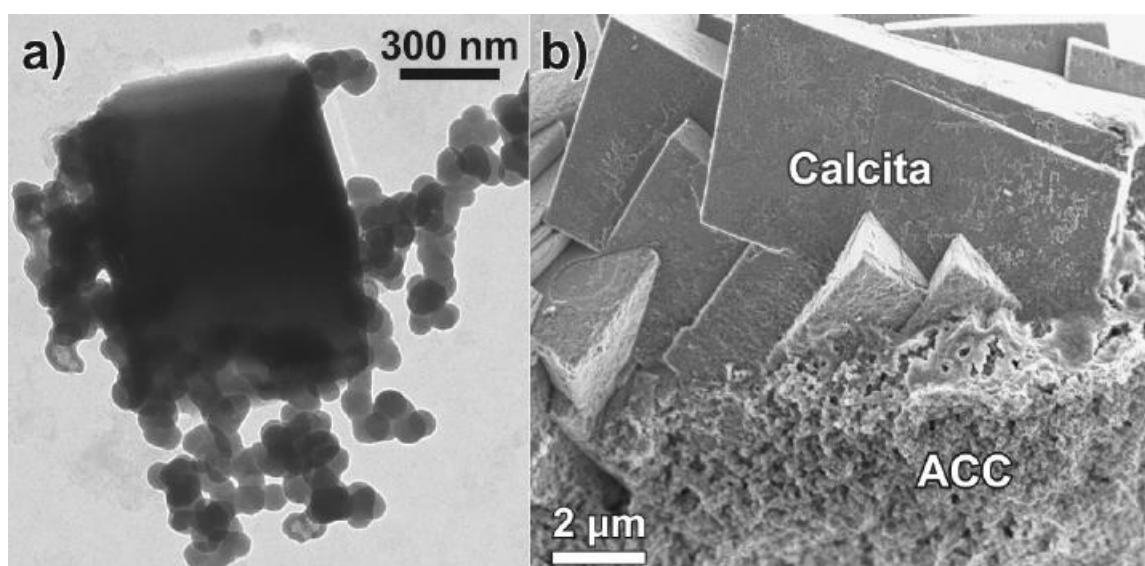
Figura 2.13. Solubilidade das diferentes fases do CaCO_3 em função da temperatura (referências equivalentes às apresentadas na Tabela 2.3).

2.1.3.1 Formas Hidratadas

São as formas mais instáveis e de menor importância para as incrustações em ambientes petrolíferos. Praticamente só são reconhecidas em ambientes naturais de superfície ou como produto de experimentos de laboratório. Geralmente são formadas em condições de pressão ambiente e a temperaturas próximas a 0°C, e quando renunciadas dessas circunstâncias, rapidamente convertem-se em formas mais estáveis do carbonato de cálcio.

As fases hidratadas do carbonato de cálcio são metaestáveis, e às vezes são chamadas de “precursores”, pois ajudam a dar um melhor entendimento dos processos fundamentais que envolvem sua transformação em fases mais estáveis, ou seja, as fases anidras do carbonato de cálcio (BREČEVIĆ; NIELSEN, 1989).

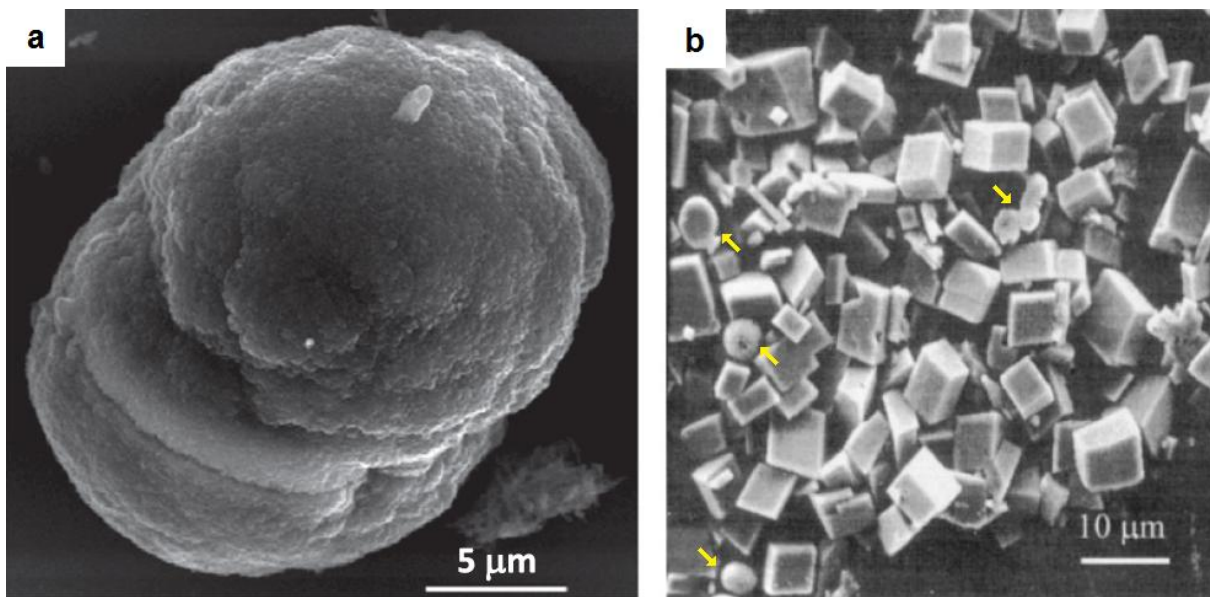
A fase amorfa do carbonato de cálcio é o polimorfo com a maior solubilidade e de grande instabilidade (NEHRKE, 2007). Transforma-se rapidamente em uma mistura de calcita e vaterita a baixas temperaturas (14–30°C), em aragonita a altas temperaturas (60–80°C), e a temperaturas intermediárias (40–50°C) quaisquer das três fases são observadas (OGINO; SUZUKI; SAWADA, 1987). A figura abaixo mostra cristais romboédricos de calcita nucleando a partir de carbonato de cálcio amorfo (ACC).



(KELLERMEIER et al., 2010) [adaptada]

Figura 2.14. Carbonato de cálcio amorfo originando cristais romboédricos de calcita.

A formação da monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é fortemente dependente das concentrações de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e carbonato (CO_3^{2-}) em solução (NISHIYAMA; MUNEMOTO; FUKUSHI, 2013). Assim como a ikaita, é metaestável com relação ao carbonato de cálcio anidro, e calcita parece ser o único produto da desidratação (COLEYSHAW; CRUMP; GRIFFITH, 2003). A figura abaixo mostra um cristal de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a transformação dos cristais de monohidrocalcita em cristais de calcita.



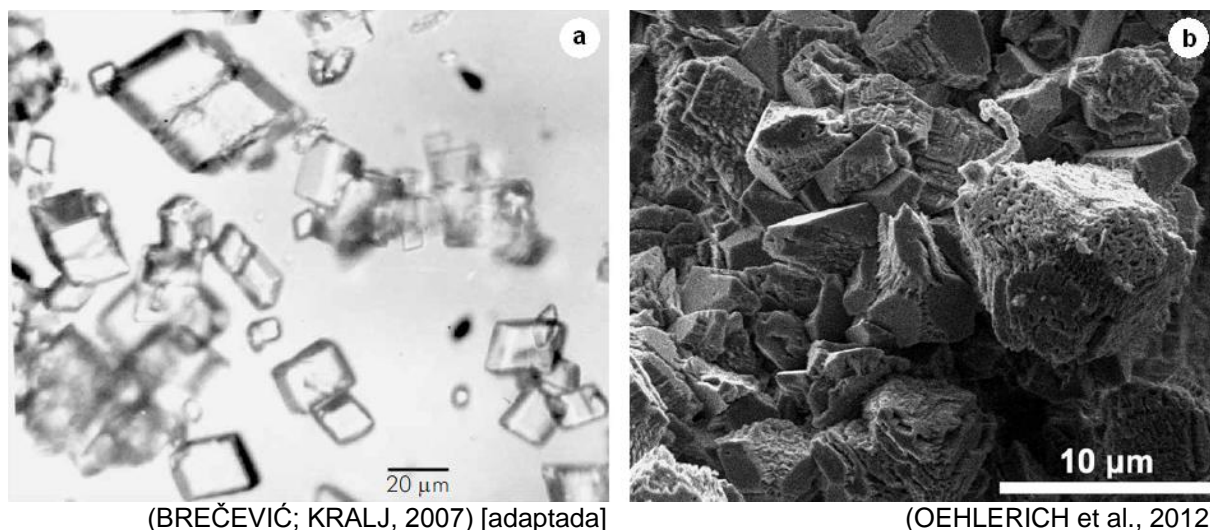
(NISHIYAMA; MUNEMOTO; FUKUSHI, 2013)

(JIMÉNEZ-LÓPEZ et al., 2001) [adaptada]

Figura 2.15. Carbonato de cálcio monohidratado: a) exemplo de cristal; b) originando cristais romboédricos de calcita (as setas indicam a monohidrocalcita).

Ikaita é o carbonato de cálcio hexahidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e recebeu este nome por ter sido encontrado pela primeira vez como uma ocorrência natural no fiorde Ika, na Groenlândia, em 1962 (PAULY, 1963).

Todas as ocorrências conhecidas são limitadas pelo seu campo de estabilidade próximo a temperaturas de congelamento, condições alcalinas, e elevadas concentrações de fosfato, o que faz com que a ikaita se desintegre dentro de minutos a horas quando levadas a condições atmosféricas, transformando-se numa “lama” contendo água e cristais esbranquiçados de calcita e/ou vaterita (OEHLERICH et al., 2009). A figura abaixo mostra cristais de ikaita e calcita já em fase final de transformação a partir de cristais de ikaita.



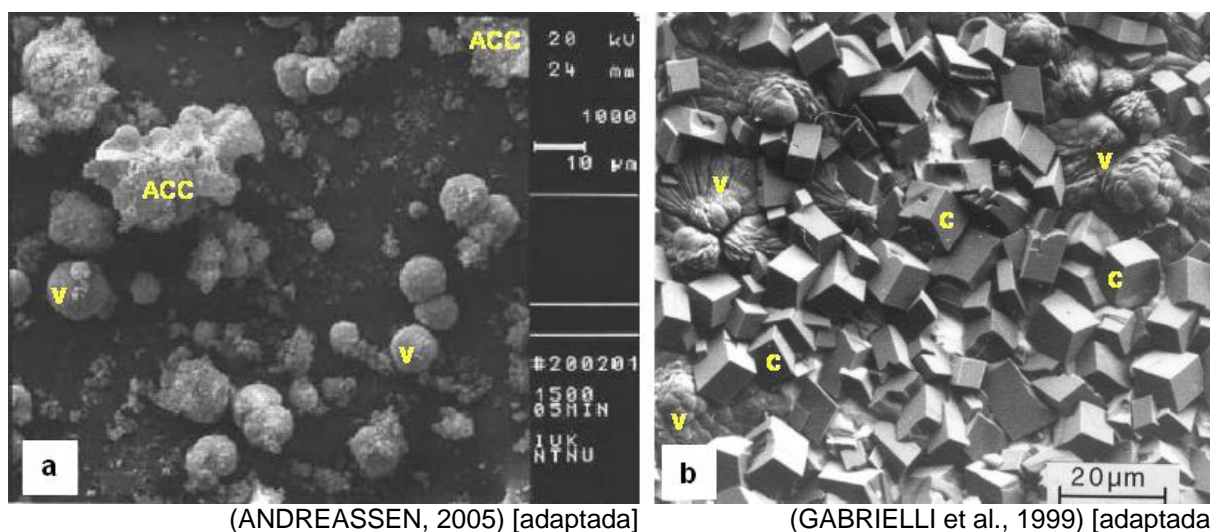
(BREČEVIĆ; KRALJ, 2007) [adaptada]

(OEHLERICH et al., 2012)

Figura 2.16. Carbonato de cálcio hexahidratado: a) exemplo de cristais de ikaita;
b) em fase final de transformação em cristais romboédricos de calcita.

2.1.3.2 Vaterita

A vaterita é um cristal hexagonal metaestável que normalmente se converte prontamente em estruturas mais estáveis (Figura 2.17) – calcita e/ou aragonita (BRANKLING; BAYMAN; JENVEY, 2001). A origem de sua nomenclatura não é um consenso, mas pode ser atribuída a Heinrich Vater devido à descoberta deste polimorfo, embora sua identificação como $\mu\text{-CaCO}_3$ também seja reportada, por isso o uso de referências da história de seu nome é confusa e incoerente, como propriamente definiu Nehrke (2007).



(ANDREASSEN, 2005) [adaptada]

(GABRIELLI et al., 1999) [adaptada]

Figura 2.17. Vaterita (V): a) transformada a partir de CaCO_3 amorfo (ACC);
b) convertendo-se em cristais romboédricos de calcita (C).

Enquanto a calcita e a aragonita têm propriedades cristalográficas que diretamente refletem o arranjo do seu engradamento cristal, este não é o caso para a vaterita, pois normalmente precipita em um hábito de esferas (Figura 2.18) (ANDREASSEN, 2001), apesar de a estrutura do seu engradamento cristal ser semelhante ao da calcita (FRIEDMAN; SCHULTZ, 1994).

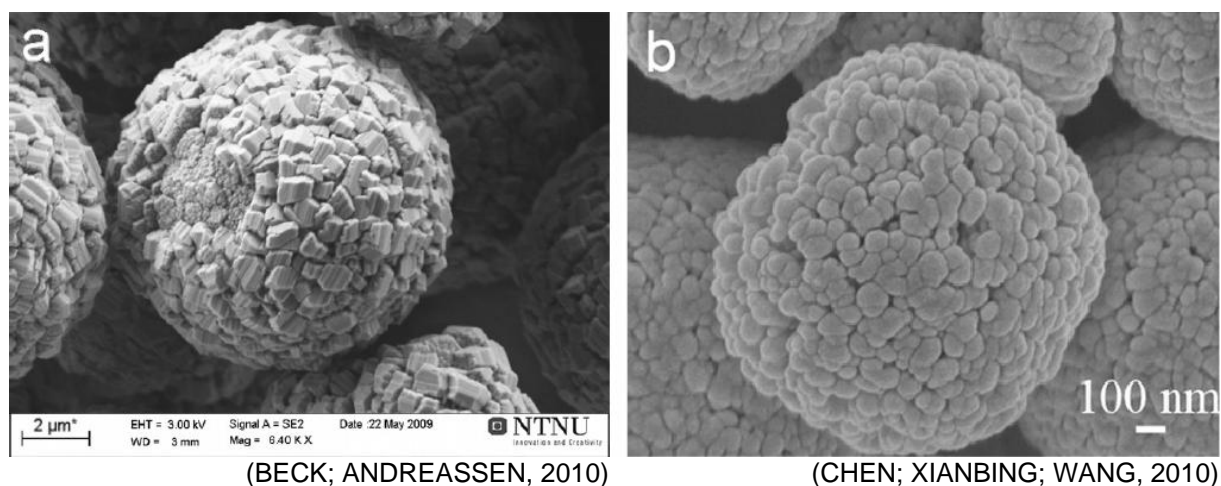


Figura 2.18. Cristais esferoidais de vaterita formados a partir de partículas de formas irregulares.

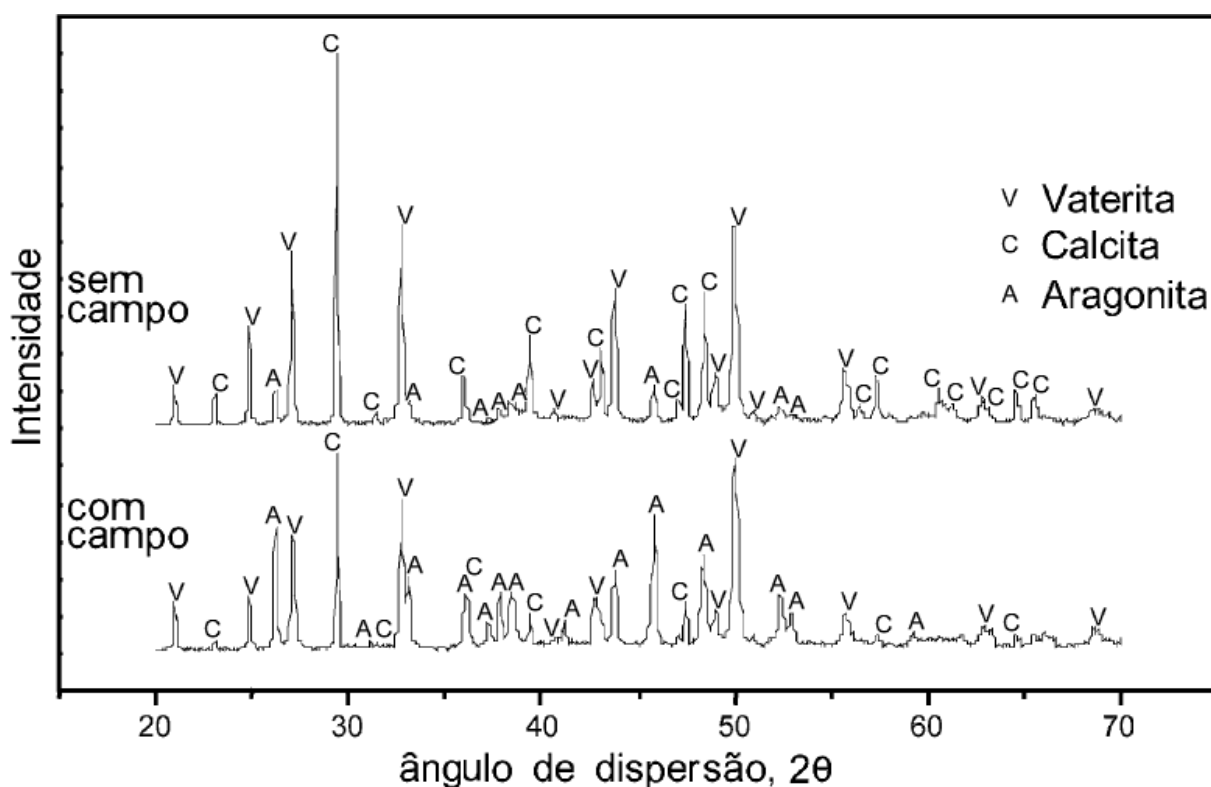
Em casos isolados a vaterita pode ser o principal sólido incrustante quando da produção de petróleo. Brankling, Bayman e Jenvey (2001) reportam que a vaterita foi identificada como a principal espécie de depósitos produzidos na planta de processo do Campo de Galley, no Mar do Norte, sendo induzida pelo uso de inibidores de corrosão.

E ainda, Friedman e Schultz (1994) observaram a presença de vaterita no fluido de perfuração em poços nos Estados Unidos e na Nova Zelândia. Flaten e outros (2008) identificaram a formação de vaterita em dutos de transferência de gás e condensado quando a injeção de mono-etileno glicol (MEG) era realizada para inibir a formação de hidratos.

Koutsoukos e Chen (2010) fizeram uma coletânea na literatura identificando os mecanismos pelos quais a vaterita pode ser estabilizada em depósitos incrustantes, como na presença de vários tipos de compostos orgânicos dissolvidos no meio aquoso e de íons como magnésio (Mg^{2+}), além da aplicação de campos elétricos – embora calcita e aragonita também possam ser estabilizadas

dependendo das variáveis envolvidas na aplicação do campo elétrico (SIMPSON, 1998; GABRIELLI et al., 2006).

Assim como a aplicação de campo elétrico, o campo magnético também pode influenciar a estabilização não só da vaterita, mas também da calcita e da aragonita (KOBE et al., 2002; ALIMLI et al., 2007). Li e outros (2007) observaram experimentalmente que o tratamento magnético suprime a formação de calcita dando preferência à estabilização da vaterita e da aragonita. A figura abaixo mostra a análise por difração de raios-X (XRD) obtida sem aplicação e com aplicação de um campo magnético.



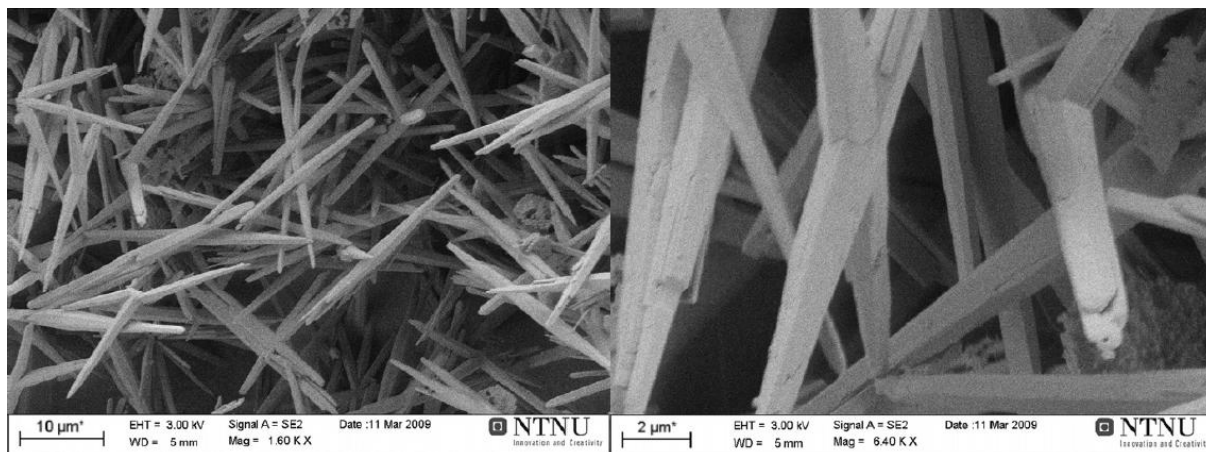
(KOBE et al., 2002) [adaptada]

Figura 2.19. XRD indicando a variação da relação de calcita, aragonita e vaterita quando da aplicação de um campo magnético.

2.1.3.3 Aragonita

Cristais de aragonita têm simetria ortorrômbica e com características aproximadamente hexagonais semelhantes à calcita (BRAGG, 1924; DE VILLIERS, 1971). Podem precipitar em diversas formas, contudo geralmente apresentam-se como agulhas (Figura 2.20). Sua nomenclatura é devida à localização de sua

primeira identificação, nas proximidades da província de Aragón, Espanha (NEHRKE, 2007).



(BECK; ANDREASSEN, 2010) [adaptada]

Figura 2.20. Cristais de aragonita precipitados na forma de agulhas.

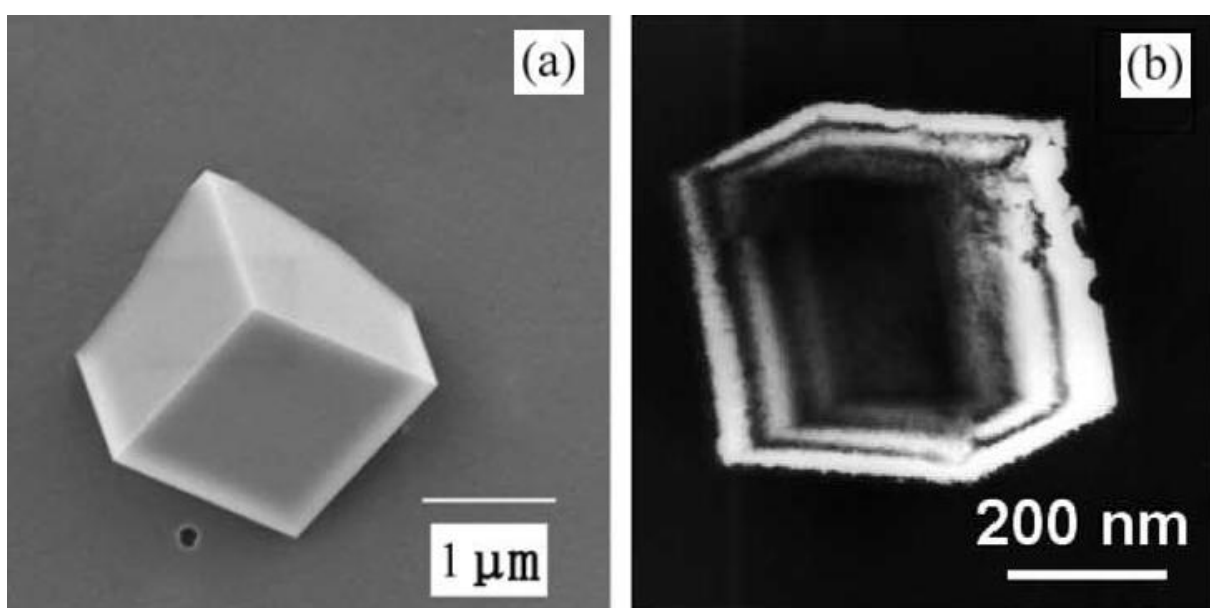
A aragonita, assim como a vaterita, pode ser estabilizada sob certas condições de temperatura ou na presença de outros íons (NANCOLLAS; SAWADA, 1982); é menos comum e menos estável que a calcita, embora possam ser encontradas em conjunto (COWAN; WEINTRITT, 1976). A presença de Mg^{2+} inibe o crescimento de calcita e favorece a formação de aragonita, o que irá reduzir drasticamente o efeito dos inibidores de incrustação (GRAHAM; STALKER; MCINTOSH, 2003).

Cowan e Weintritt (1976) reportam que depósitos de aragonita são comuns nos campos petrolíferos ao longo da Costa do Golfo do México, EUA. Collins (1975) afirma que a aragonita é um dos depósitos mais comuns quando da mistura de águas incompatíveis. Assim como a vaterita, a aragonita foi reportada como um problema para a garantia de escoamento quando MEG era utilizado para inibir a formação de hidratos em dutos de transferência de gás e condensado (FLATEN et al., 2008).

Às temperaturas comuns dos ambientes petrolíferos, a aragonita só se estabilizaria com o pH em torno de 11 (TAI; CHEN, 1998), o que não é esperado desde o reservatório até as instalações de superfície, ou seja, com o pH entre 4 e 8 a formação de calcita é favorecida sobre a aragonita.

2.1.3.4 Calcita

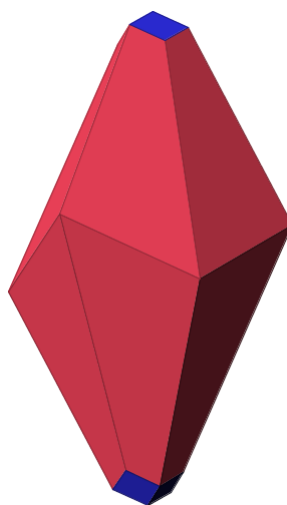
A calcita é o polimorfo mais estável do carbonato de cálcio (KOUTSOUKOS; CHEN, 2010) por ser o de menor solubilidade. Seu nome é oriundo da palavra em Latim “calx”, que significa “cal” (NEHRKE, 2007). Bragg (1913) foi um dos primeiros a identificar através da técnica XRD a morfologia romboédrica dos cristais de calcita. Geralmente precipita num hábito aproximadamente cúbico (romboédrico) (Figura 2.21), refletindo seu sistema cristal classificado como trigonal-hexagonal escalenoédrico (Figura 2.22).



(WU; DAVIDSON; FRANCIS, 2010) [adaptada]

(KOBÉ et al., 2002)

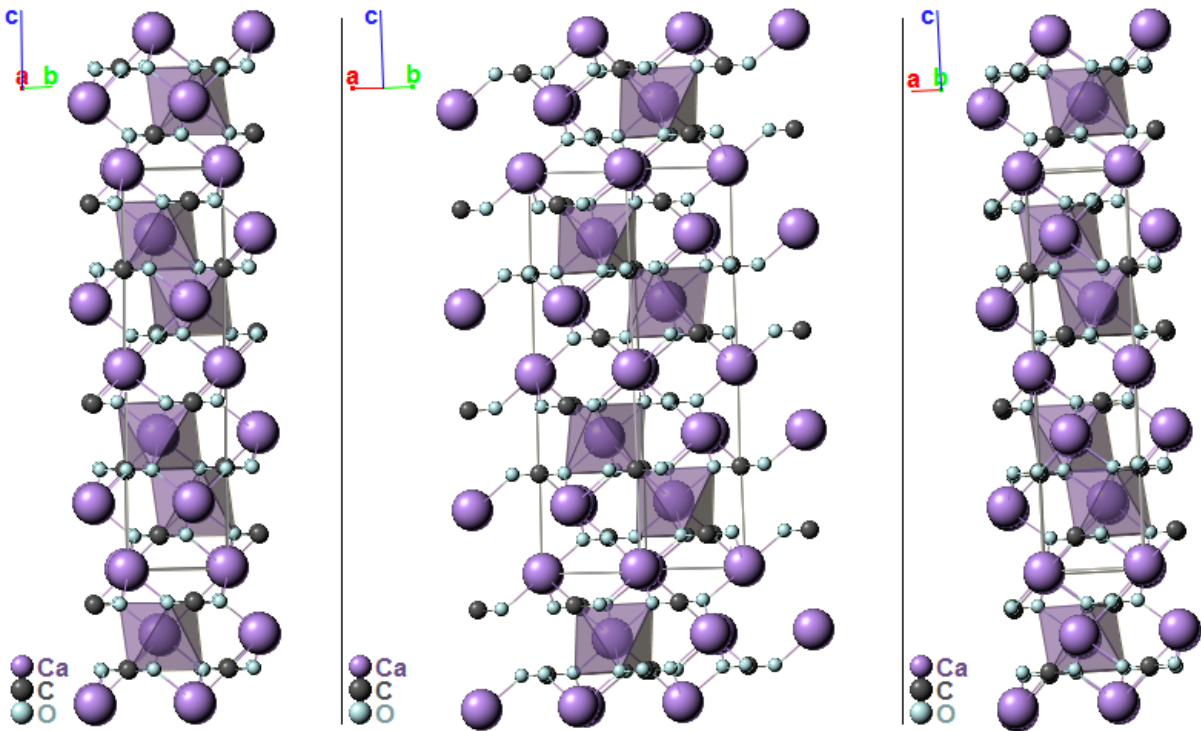
Figura 2.21. Cristais de calcita apresentando sua forma característica aproximadamente cúbica.



(WEBMINERAL, 2013)

Figura 2.22. Forma do sistema cristal da calcita (trigonal-hexagonal escalenoédrico).

O sistema cristal da Figura 2.22 corresponde à forma geométrica assumida pela reunião de seis moléculas de CaCO_3 , as quais dão origem à “célula unitária” da calcita. A Figura 2.23 apresenta o arranjo esquemático de um cristal de calcita em diferentes perspectivas.



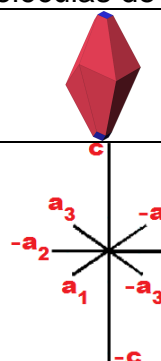
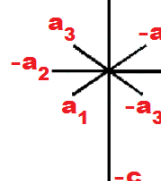
(WEBMINERAL, 2013) [adaptada]

Figura 2.23. Esquema de um cristal da calcita identificando uma célula unitária formada por seis moléculas de CaCO_3 .

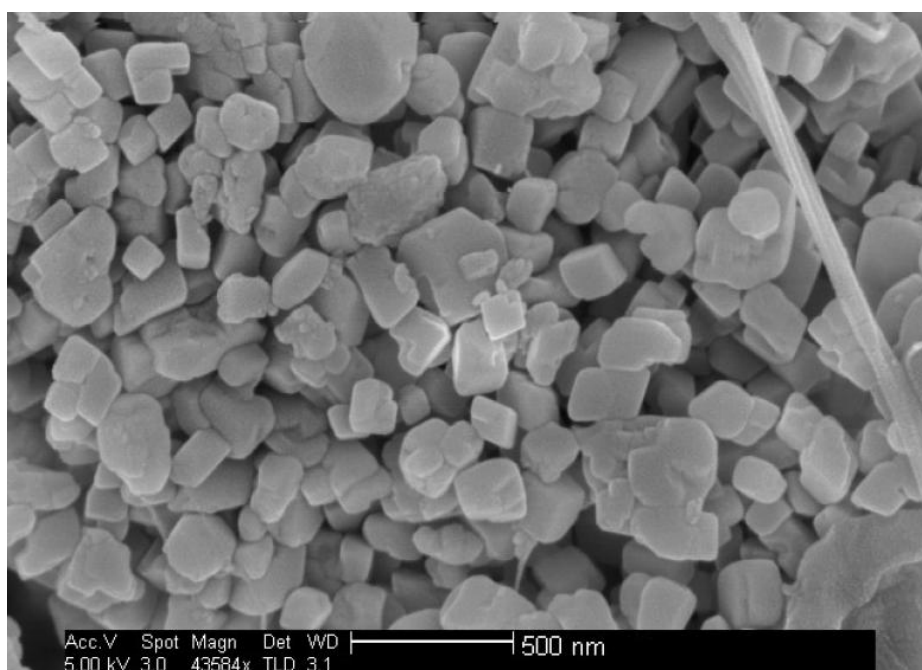
Segundo os professores Joseph R. Smyth e Tamsin C. McCormick (UNIVERSITY OF COLORADO, 2013), a célula unitária é a menor unidade de um mineral que possui simetria e propriedades do mineral. É formada pela menor quantidade de átomos capaz de caracterizar um mineral. A reunião de diversas células unitárias idênticas dará origem ao cristal do mineral. Esta é a razão porque os cristais têm faces distintas, clivagens e propriedades regulares.

Considerando a calcita, a célula unitária é formada por 6 moléculas de CaCO_3 num arranjo cristal trigonal-hexagonal escalenoédrico. A Tabela 2.4 sumariza algumas das principais propriedades químicas, morfológicas e cristalográficas da calcita.

Tabela 2.4. Propriedades químicas e cristalográficas da calcita.

Nome	calcita
Fórmula química	CaCO_3
Massa molecular	100,0869 g/mol
Massa específica	2,7102 g/cm ³
Sistema cristal	trigonal-hexagonal escalenoédrico
Moléculas na célula unitária	6 moléculas de CaCO_3
Forma da célula unitária	
Simetria da célula unitária	
Dimensões da célula unitária	$a = 0,49896 \text{ nm}$ $c = 1,7062 \text{ nm}$
Volume da célula unitária	$V^{\text{cell}} = a^2c \text{ sen}(60^\circ) = 3,67868 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ (WEBMINERAL, 2013; MINDAT, 2013; KLEIN; HURLBUT, 1993; SMYTH; BISH, 1988; GRAF, 1961)

Os cristais de calcita podem ser grandes o suficiente para serem tocados ou tão pequenos quanto os apresentados na Figura 2.24. Em certas condições especiais podem ser encontrados juntamente com aragonita e vaterita (Figura 2.25).



(NEHRKE, 2007) [adaptada]

Figura 2.24. Cristais de calcita de dimensões de apenas dezenas de nanômetros.

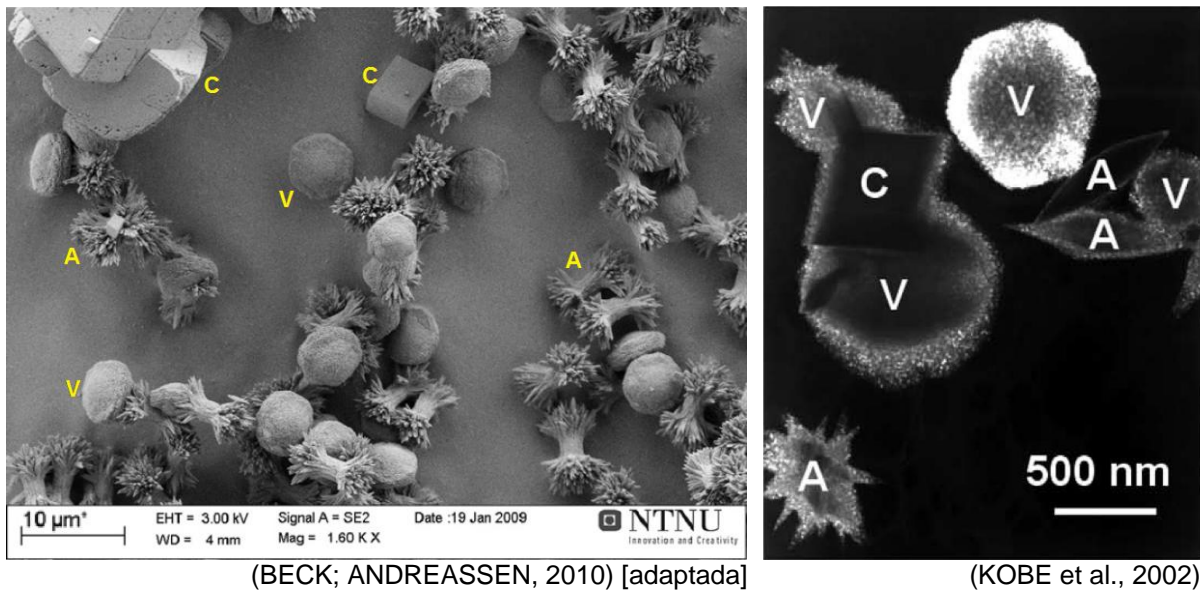


Figura 2.25. Cristais de calcita coexistindo com cristais de aragonita e vaterita.

Calcita, aragonita e vaterita podem ser geradas diretamente sem envolver uma fase precursora, mas desde que o produto da atividade iônica (Subseção 2.2.2.1) do carbonato de cálcio esteja compreendido na faixa de solubilidade de um dos polimorfos. Mas isso não é verdade para a calcita a baixas temperaturas, em que a fase amorfa do carbonato de cálcio é esperada como fase precursora (BECK; ANDREASSEN, 2010).

Para um ambiente petrolífero, onde altas temperaturas são observadas, espera-se uma fase de transição para altas supersaturações (Subseção 2.2.1.3), e a formação direta da calcita para baixas supersaturações.

A calcita é o polimorfo do carbonato de cálcio mais frequentemente encontrado como depósito nos campos de petróleo, pois tem a maior estabilidade sob as circunstâncias das operações oriundas a esta atividade (MERDHAH, 2007; ESEOSA; ATUBOKIKI, 2011).

Em condições normais de formação de incrustação não há nenhuma tendência direcionadora para a deposição de vaterita, e assim a calcita é a forma comumente observada (BRANKLING; BAYMAN; JENVEY, 2001). E ainda, a calcita geralmente é o principal mineral presente nas rochas carbonáticas e nos cimentos calcínicos das formações areníticas. Portanto, o foco neste polimorfo será dado na sequência desta discussão.

2.2 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO CaCO_3

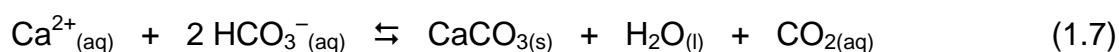
O sistema de precipitação carbonática é um dos mais estudados em todo o mundo, principalmente porque não é regido por uma equação química convencional de formação de sal – como para o BaSO_4 , NaCl , dentre outros – em que um cátion associa-se a um ânion para formar o sólido. Os sistemas carbonáticos são bem mais complexos, pois dependem de diversas variáveis, sobretudo quando ocorrem nos ambientes petrolíferos.

Nesses casos, a presença de CO_2 influencia diretamente as reações, uma vez que as altas pressões solubilizam o gás na água e no óleo. O escoamento desses fluidos sempre ocorrerá quando da produção, e a despressurização promove o desprendimento do CO_2 de solução (*flash*), desequilibrando o sistema e favorecendo a formação dos sais carbonáticos – principalmente o CaCO_3 .

Tendo em vista um reservatório de petróleo, H_2O e CO_2 são geralmente esperados, e essas espécies, juntamente com o Ca^{2+} dissolvido na água, são os elementos principais para a formação do CaCO_3 . Davies e Scott (2006) apresentam a seqüência química da gênese deste sal:

1. Dióxido de carbono (CO_2) dissolve-se na água (H_2O) para formar ácido carbônico (H_2CO_3);
2. Ácido carbônico (H_2CO_3) dissocia-se em carbonato (CO_3^-) e bicarbonato (HCO_3^-), o que reduz o pH;
3. Íons carbonato (CO_3^-) interagem com cálcio (Ca^{2+}) para precipitar o carbonato de cálcio (CaCO_3).

Considerando essas etapas no processo de formação, a equação geral do carbonato de cálcio, válida para sistemas relativamente ácidos – como os ambientes petrolíferos – é expressa na forma da Equação 1.7 (reapresentada abaixo).



A equação acima representa um sistema em equilíbrio químico dinâmico, e é exatamente o que acontece nos reservatórios intactos, onde a perfuração e o início da produção ainda não perturbaram este equilíbrio, ou seja, a formação de CaCO_3 ainda não é favorecida.

2.2.1 EQUILÍBRIO QUÍMICO SIMPLIFICADO PARA O CaCO_3

Em sistemas cujo pH é elevado – acima de 9,5, o que não é esperado para nenhuma das etapas da exploração de óleo e gás – haverá um predomínio de íons carbonato (CO_3^{2-}) sobre os íons bicarbonato (HCO_3^-) (Subseção 2.2.2.2). Nesses sistemas a formação do sal carbonato de cálcio pode ser descrita pela simples associação do cátion e do ânion, conforme representado pela Equação 1.6 (reapresentada abaixo).



O sistema carbonático em equilíbrio representado pela equação acima indica um estado dinâmico em que as duas reações opostas abaixo ocorrem ao mesmo tempo e à mesma razão.



Isso implica que a composição química da solução é independente do tempo e da história pregressa do sistema, e que uma vez no equilíbrio, caso não haja a ação de uma força externa, o sistema permanecerá nesse estado dinâmico.

2.2.1.1 Constante de Equilíbrio (K_{eq})

Uma forma muito habitual de medir o equilíbrio de um sistema termodinâmico é através da constante de equilíbrio (K_{eq}), e que, para o sistema proposto, considerando a dissociação do sal, pode ser determinada pela equação seguinte:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT_K}\right) \quad (2.3)$$

em que $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ e $[\text{CaCO}_3]$ indicam as concentrações molares das espécies em solução; ΔG_r° representa a diferença entre as energias livres dos reagentes e

dos produtos em seus estados padrão – o “r” subscrito indica que o valor é da reação; R é a constante dos gases; e T_K a temperatura em kelvin.

Considerando um sistema em equilíbrio num estado de referência a uma pressão P_{ref} , temperatura $T_{K,ref}$, e constante de equilíbrio $K_{eq,ref}$; se esse sistema for submetido a uma mudança para um estado final a uma pressão P , temperatura T_K , e constante de equilíbrio K_{eq} , a equação anterior tomará a forma da Equação 2.4 se a mudança for isotérmica, ou tomará a forma da Equação 2.5 se for isobárica.

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P} \right)_{T_K} = \frac{\Delta V_r^\circ}{RT_K} \Rightarrow \ln \frac{K_{eq}}{K_{eq,ref}} = -\frac{\Delta V_r^\circ}{RT_K} [P - P_{ref}] \quad (2.4)$$

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT_K} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_K^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{eq}}{K_{eq,ref}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_{K,ref}} \right] \quad (2.5)$$

Caso não haja variação da pressão ($P = P_{ref}$) e/ou da temperatura ($T_K = T_{K,ref}$), obrigatoriamente a K_{eq} será igual à $K_{eq,ref}$. Ou seja, a constante de equilíbrio é função somente da pressão e da temperatura. Langmuir (1997) detalha a matemática e a termodinâmica implícita na derivação das Equações 2.4 e 2.5, as quais são conhecidas como equações de van 't Hoff.

A primeira igualdade da Equação 2.3 é válida somente para sistemas diluídos. Nesses casos os íons em solução praticamente não proporcionam interferência mútua, ou seja, o comportamento de um íon não é afetado pelos outros íons diluídos. Esses sistemas são considerados “ideais”, e por isso as concentrações das espécies em solução são suficientes para descrever o referido sistema.

Para sistemas concentrados (ou muito salinos, ou de força iônica elevada, ou de TDS elevado), cátions e ânions interagem entre si, e isso implica que nem toda a concentração de cálcio ($[Ca^{2+}]$) e nem toda a concentração de carbonato ($[CO_3^{2-}]$) estarão disponíveis para reagir e formar o sólido $CaCO_3$. Ou seja, os outros íons presentes na solução – como SO_4^{2-} , Na^+ , Ba^{2+} , HCO_3^- , dentre outros – estarão interagindo com alguns dos cátions cálcio e alguns dos ânions carbonato, impedindo que eles se associem.

Isso implica que somente íons livres afetam a atividade termodinâmica da solução (MILLERO, 2001b), uma vez que algumas “espécies meta-estáveis” podem ser formadas, o que é chamado de especiação ou complexação (LANGMUIR, 1997). Essas novas espécies são chamadas de pares de íons (quando os íons compartilham a primeira camada de hidratação, mas são separados por moléculas de água) ou de complexos (quando os íons estão em contato e compartilham elétrons) (MURRAY, 2004). Para um sistema carbonático são esperados pelo menos os complexos CaHCO_3^+ e CaCO_3° , mas NaCO_3^- , NaHCO_3° , CaOH^- , CaCl^- , dentre outros, também são comuns e podem ocorrer.

Em sistemas muito salinos, considera-se a concentração do íon que efetivamente pode reagir, e obviamente esta será menor que a concentração total na solução. Esta concentração efetiva de cada espécie é denominada atividade da espécie, e enquanto a concentração é representada por colchetes, [], a atividade é representada por chaves, { }. A atividade de cada espécie, $\{C_i\}$, pode ser determinada a partir de sua concentração, $[C_i]$, através da seguinte equação:

$$\{C_i\} = \gamma_i [C_i] \quad (2.6)$$

em que γ_i representa o coeficiente de atividade de cada espécie i . Este coeficiente será quase sempre menor que a unidade², mas se o sistema for considerado “ideal”, $\gamma_i = 1$ e $\{C_i\} = [C_i]$. Uma breve discussão acerca dos coeficientes de atividade das espécies é realizada no Apêndice A.

Considerando a atividade das espécies ao invés de suas concentrações, e também que a atividade de um sólido como o CaCO_3 é igual à unidade (BURGOT, 2012), a Equação 2.3 assume a forma da equação abaixo:

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{sp}} = \{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{CO}_3^{=}\} \quad (2.7)$$

Como a constante acima determina o equilíbrio das espécies em solução, ou seja, o equilíbrio entre as espécies solubilizadas e as espécies precipitadas; e ainda,

² Para algumas espécies, sobretudo para o CO_2 aquoso, a atividade pode ser maior que a concentração, e com isso $\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} > 1$.

como a referida constante é determinada pelo produto entre as atividades das espécies, também é comum referenciá-la como produto de solubilidade (K_{sp}).

As Equações 2.3 e 2.7 são válidas para a reação da Equação 1.6, a qual considera a calcita (CaCO_3) dissociando-se em cálcio (Ca^{2+}) e carbonato (CO_3^{2-}). Para um ambiente petrolífero a reação da Equação 1.7 é mais adequada, pois leva em consideração o $\text{CO}_{2(aq)}$ e o bicarbonato (HCO_3^-) presentes em solução. Neste caso a constante de equilíbrio pode ser mais bem descrita pela Equação 2.8. Ressalta-se que a atividade de um sólido como o CaCO_3 é igual a um, e de um líquido puro como a água pode ser aproximada à unidade (BURGOT, 2012), e que o ΔG°_r para as reações das Equações 1.6 e 1.7 serão diferentes.

$$K_{eq} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{HCO}_3^-\}^2}{\{\text{CaCO}_3\}\{\text{H}_2\text{O}\}\{\text{CO}_{2(aq)}\}} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{HCO}_3^-\}^2}{\{\text{CO}_{2(aq)}\}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_r}{RT_K}\right) \quad (2.8)$$

Com isso, além da temperatura e da pressão, a precipitação do carbonato de cálcio é dependente também do CO_2 dissolvido, da força iônica, da concentração de Ca^{2+} , e da alcalinidade da solução – representada pela concentração de HCO_3^- . Outra variável que afeta esse equilíbrio é o pH da solução. Os efeitos dessas variáveis serão discutidos na Subseção 2.2.2.

Tendo em vista a produção de petróleo, em que reservatórios de alta pressão e alta temperatura (HP/HT) podem ocorrer, a despressurização e o resfriamento devem influenciar consideravelmente a constante de equilíbrio. Em casos extremos as temperaturas podem ser de até 260 °C (500 °F = 533,15 K) e as pressões de até 30.000 psi (2.041 atm = 206,8 MPa) (MALDONADO; ARRAZOLA; MARTON, 2006; SHI et al., 2012). Nestes casos as reduções de temperatura e pressão para as condições atmosféricas seriam, respectivamente, de 44% e de 99,95%. Com isto os impactos na constante de equilíbrio devido ao resfriamento e à despressurização não podem ser negligenciados.

2.2.1.1.1 Efeito da temperatura na constante de equilíbrio a pressão constante

Uma equação empírica amplamente utilizada para determinar a constante de equilíbrio para a dissolução da calcita foi proposta por Plummer e Busenberg (1982)

(Equação 2.9), a qual é válida para a pressão fixa de 1 atm (14,70 psi = 0,101 MPa) e para temperaturas entre 0 e 90 °C (32 e 194 °F, ou 273,15 e 363,15 K).

$$\log K_{\text{eq,calcita}} = -171,9065 - 0,077993T_K + \frac{2839,319}{T_K} + 71,595 \log T_K \quad (2.9)$$

A abordagem considerou o sistema CO₂-H₂O, a pressão parcial de CO₂ e a influência de espécies como CaHCO₃⁺ e CaCO₃^o, mas os cálculos de K_{eq} são realizados para a reação da Equação 1.6 e com o auxílio da Equação 2.7.

Mucci (1983) desenvolveu uma expressão empírica com base na Equação 2.9 a fim de considerar o efeito da salinidade (σ). A equação proposta pelo autor é válida para temperaturas até 40 °C (313,15 K), salinidades até 44 g/kg, e à pressão de 1 atm. A grande maioria dos trabalhos que consideram a salinidade da solução aquosa é voltada para salinidades nas condições da água do mar, e não mais serão discutidos. Os quatro primeiros termos da Equação 2.10 correspondem exatamente aos quatro primeiros termos da Equação 2.9.

$$\begin{aligned} \log K_{\text{eq,calcita}} = & -171,9065 - 0,077993T_K + \frac{2839,319}{T_K} + 71,595 \log T_K \\ & + \left(-0,77712 + 0,0028426T_K + \frac{178,34}{T_K} \right) \sqrt{\sigma} - \\ & - 0,07711\sigma + 0,0041249\sigma\sqrt{\sigma} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Kania (2003) descreveu equações para a constante de equilíbrio da calcita em função da temperatura, todas obtidas a partir de programas destinados a análises de soluções aquosas, que avaliam, dentre outras coisas, o potencial de precipitação. A equação apresentada para o programa PHREEQCI[®] é exatamente a equação original de Plummer e Busenberg (1982), e as Equações 2.11 e 2.12, segundo o autor, correspondem aos programas SOLVEQ[®] e WATCH[®], respectivamente:

$$\begin{aligned} \log K_{\text{eq,SOLVEQ}^{\circledast}} = & -8,5308 - 6 \times 10^{-4}T_C - 1,236229 \times 10^{-4}T_C^2 + \\ & + 4,3057 \times 10^{-7}T_C^3 - 7,2716 \times 10^{-10}T_C^4 \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\log K_{\text{eq,WATCH}^{\circledast}} = 10,22 - 0,0349T_K - \frac{2476}{T_K} \quad (2.12)$$

Plummer e Busenberg (1982) também calcularam os valores da diferença entre as energias livres, entre as entalpias, e entre as capacidades caloríficas a pressão constante dos reagentes e dos produtos em seus estados padrão. Segundo os autores, para a calcita, à pressão constante de 1 atm, e na faixa de 0 a 90 °C, os valores de ΔG_r° , ΔH_r° , e ΔCp_r° , em cal/mol, podem ser determinados pelas Equações 2.13, 2.14, e 2.15, respectivamente:

$$\Delta G_r^\circ = -12991,6349 + 786,5782T_K + 0,3569T_K^2 - 142,2711T_K \ln T_K \quad (2.13)$$

$$\Delta H_r^\circ = -12991,6349 + 142,2711T_K - 0,3569T_K^2 \quad (2.14)$$

$$\Delta Cp_r^\circ = 142,2711 - 0,7137T_K \quad (2.15)$$

em que o subscrito “r” indica que os valores são para a reação.

Para temperaturas superiores a 90 °C é possível determinar K_{eq} com a Equação 2.5 se o valor de ΔH_r° for conhecido – neste caso determina-se primeiro a constante de equilíbrio de referência ($K_{\text{eq,ref}}$) numa temperatura de referência ($T_{K,\text{ref}}$), (por exemplo a 25 °C = 77 °F = 298,15 K) com a Equação 2.9.

Os resultados obtidos com a Equação 2.5 serão um pouco diferentes dos valores esperados, uma vez que a referida equação é válida quando $\Delta Cp_r^\circ = 0$, o que não é o caso para a calcita na faixa de temperatura de interesse. Para estes casos Langmuir (1997) destaca a equação de van 't Hoff estendida, a qual considera a variação da capacidade calorífica da reação diferente de zero, porém constante:

$$\log K_{\text{eq}} = \log K_{\text{eq,ref}} + \frac{\Delta H_r^\circ}{R \ln 10} \left[\frac{1}{T_{K,\text{ref}}} - \frac{1}{T_K} \right] + \frac{\Delta Cp_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{T_{K,\text{ref}}}{T_K} - 1 \right) - \log \frac{T_{K,\text{ref}}}{T_K} \right] \quad (2.16)$$

A equação acima só é válida para temperaturas inferiores à de saturação das substâncias envolvidas na reação. Como por exemplo, para a água no sistema

proposto por Plummer e Busenberg (1982), cujas reações ocorrem a 1 atm e entre 0 e 90 °C. Portanto, a Equação 2.16 só poderia determinar a constante de equilíbrio da calcita até 100 °C. Para valores superiores a esta temperatura o sistema deverá estar pressurizado, e o efeito da pressão precisará ser considerado.

2.2.1.1.2 Efeito da pressão na constante de equilíbrio a temperatura constante

Para contabilizar o efeito da pressão na constante de equilíbrio, o uso da Equação 2.4 é adequado caso a diferença entre os volumes molares dos reagentes e dos produtos em seus estados padrão, ΔV_r , não variar com a pressão na faixa de interesse. Contudo, se ΔV_r for dependente da pressão, a diferença entre as compressibilidades molares parciais, $\Delta \kappa_r$, deverá ser considerada, e a constante de equilíbrio será mais bem descrita pela equação seguinte:

$$\ln \frac{K_{\text{eq},(P)}}{K_{\text{eq},\text{ref}}} = -\frac{\Delta V_{r,\text{ref}}}{RT_K} [P - P_{\text{ref}}] + \frac{\Delta \kappa_{r,\text{ref}}}{2RT_K} [P - P_{\text{ref}}]^2 \quad (2.17)$$

Lown, Thirsk e Wynne-Jones (1968) conduziram experimentos para a dissociação do ácido acético, em que $\Delta \kappa_r$ pôde ser considerado independente da pressão até 2.000 bar. Millero (1979) generaliza que o efeito da compressibilidade molar pode ser negligenciado até 1.000 bar, mas em outro trabalho o mesmo autor reduz esta faixa para até 700 bar (Millero, 1982).

A disponibilidade de dados na literatura para as compressibilidades molares das espécies é insipiente, e com isso uso da Equação 2.17 pode ser comprometido. Aggarwal, Gunter e Kharaka (1990) propuseram outra forma de determinar a constante de equilíbrio levando-se em consideração o efeito da pressão, a qual pode ser calculada para reações ocorrendo em qualquer solvente (Equação 2.18).

$$\ln \left(\frac{K_{\text{eq},(P)}}{K_{\text{eq},\text{ref}}} \right) = - \left(\frac{\Delta V_{r,\text{ref}}}{RT_K \kappa_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}^T} \right) \ln \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O},(P)}}{\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}} \right) \quad (2.18)$$

Neste caso, devem ser conhecidas as seguintes grandezas, todas à mesma temperatura: constante de equilíbrio da reação na pressão de referência, $K_{\text{eq},\text{ref}}$; compressibilidade isotérmica do solvente na pressão de referência, $\kappa_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}^T$ (no caso

o solvente é a água); massa específica do solvente na pressão de referência, $\rho_{\text{H}_2\text{O,ref}}$; massa específica do solvente na pressão desejada, $\rho_{\text{H}_2\text{O,(P)}}$; variação do volume molar da reação na pressão de referência, $\Delta V_{r,\text{ref}}^\circ$.

Oddo e Tomson (1982) desenvolveram uma metodologia para derivar a Equação 2.19, válida de 25 a 250 °C, e Tomson e Oddo (1991) com metodologia semelhante derivaram a Equação 2.20, válida de 10 a 232 °C, ambas para pressões de até 1.200 atm e forças iônicas de até 4 molar.

$$\log K_{\text{eq,calcita}} = -7,82 - 6,46 \times 10^{-3} T_F - 8,59 \times 10^{-6} T_F^2 + 7 \times 10^{-5} P_p + 3,21\sqrt{I} - 1,073I \quad (2.19)$$

$$\log K_{\text{eq,calcita}} = -7,94 - 4,69 \times 10^{-3} T_F - 1,19 \times 10^{-5} T_F^2 + 6,6 \times 10^{-5} P_p + 3,68\sqrt{I} - 1,27I \quad (2.20)$$

O diagrama da figura abaixo apresenta as curvas geradas pelas equações 2.9, 2.10, 2.11, 2.12, 2.19 e 2.20, considerando $I = 0 \text{ mol/L}$ ($\sigma = 0 \text{ g/kg}$) e $P_a = 1 \text{ atm}$ ($P_p = 14,69595 \text{ psi}$), nas respectivas faixas de validade de temperatura (até 100 °C).

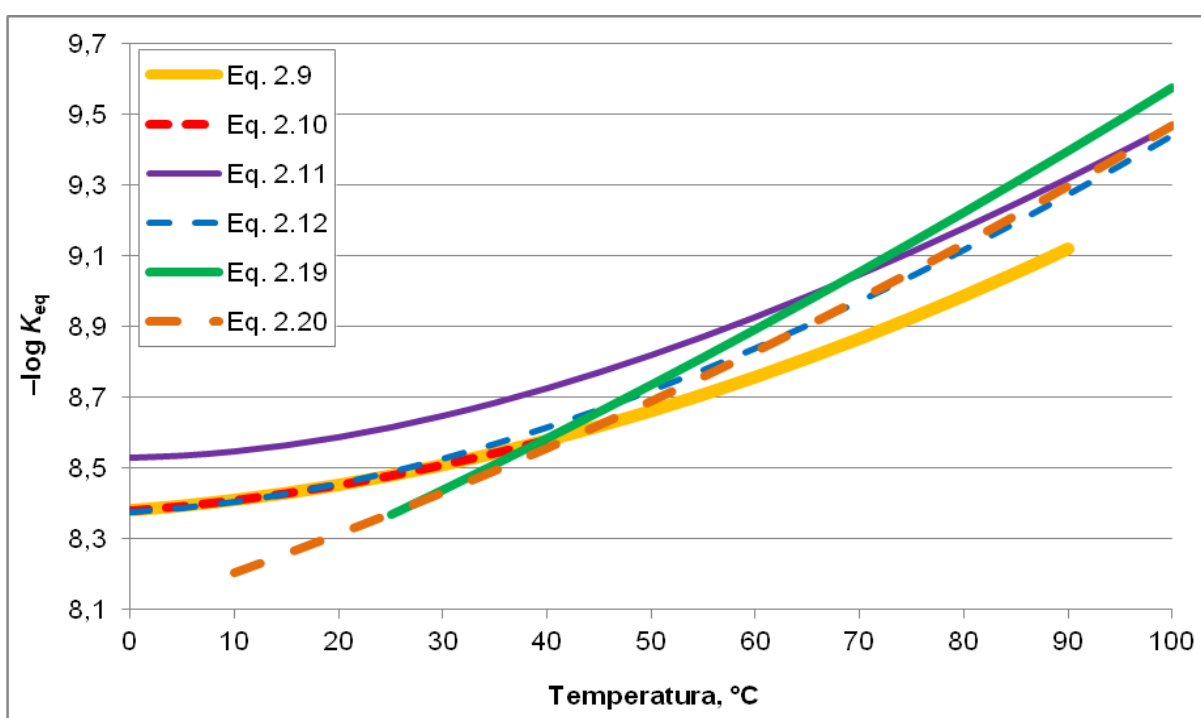


Figura 2.26. Constantes de equilíbrio da calcita obtidas com equações disponíveis na literatura.

2.2.1.2 Solubilidade (S)

As constantes de equilíbrio são muito úteis para descrever o conceito de solubilidade de um sal na água, o qual indica a quantidade máxima que um sólido permanece dissolvido numa quantidade fixa de água.

Obviamente que assim como a constante de equilíbrio sofre efeitos de diversas variáveis, a solubilidade também será afetada pelas mesmas variáveis. As Tabelas 2.5 e 2.6 exemplificam a solubilidade da calcita a diversas temperaturas e pressões parciais de CO₂.

Tabela 2.5. Solubilidade da calcita (g/kg) a várias temperaturas (°F) e pressões parciais de CO₂ (atm).

Solubilidade da calcita	100 °F	125 °F	150 °F	175 °F	200 °F	225 °F	250 °F	275 °F	300 °F
1 atm	0,216	0,142	0,094	0,060	0,040	0,027	0,015	0,008	0,006
4 atm	0,360	0,244	0,158	0,097	0,063	0,039	0,024	0,013	0,009
12 atm	0,555	0,357	0,221	0,144	0,091	0,059	0,036	0,020	0,012
62 atm	–	–	0,405	0,255	0,152	0,089	0,051	0,028	0,014

(DAVIES; SCOTT, apud ELLIS, 2006, p. 283) [adaptada]

A solubilidade retrógrada da calcita com a temperatura, observada nas Tabelas 2.5 e 2.6, é uma consequência direta da entalpia negativa (ΔH_r°) apresentada pela reação global de dissolução do mineral (RENARD et al., 2005). A Equação 2.14, por exemplo, resulta em $\Delta H_r^\circ = -2.299,6$ cal/mol, a 25 °C e 1 atm.

Tabela 2.6. Solubilidade da calcita (g/L) a várias temperaturas (°C) e pressões parciais de CO₂ (bar).

Solubilidade da calcita	1 bar	10 bar	20 bar	40 bar	50 bar	100 bar
0 °C	1,34	2,46	–	–	–	–
10 °C	1,11	2,15	–	–	–	–
20 °C	,91	1,88	2,33	2,81	–	–
25 °C	,82	1,75	2,16	2,62	2,85	–
30 °C	,72	1,63	2,01	2,44	2,62	–
40 °C	,55	1,39	1,73	2,08	2,22	2,51
50 °C	,43	1,17	1,46	1,74	1,86	2,15
60 °C	,36	,97	1,22	1,44	1,56	1,80
70 °C	,30	,79	,99	1,20	1,30	1,49
80 °C	,26	,66	,83	1,01	1,08	1,24
90 °C	,23	,58	,70	,85	,90	1,04
100 °C	,20	,52	,61	,71	,77	,88
105 °C	,19	,49	,53	,66	,71	,81

(COWAN; WEINTRITT, apud MILLER, 1976, p. 123) [adaptada]

Assim como Plummer e Busenberg (1982) desenvolveram um modelo empírico para determinar a constante de equilíbrio para a calcita em função da temperatura, Duan e Li (2008) equacionaram a solubilidade do carbonato de cálcio para o sistema H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃, e Li e Duan (2011) expandiram esse sistema ao considerar a interação com o CaSO₄. Em ambos as variáveis são a temperatura (0 a 250 °C), a pressão (1 a 1.000 bar), e a salinidade (0 até a saturação da halita).

Todavia, se o valor da solubilidade do sal for excedido, a solução será dita saturada em relação a este sal, e assim poderá ocorrer a precipitação do composto na forma de um sólido. Para um ambiente petrolífero não é incomum a ocorrência de soluções em estado de supersaturação, e uma solução deste tipo pode existir por um longo período sem que a precipitação/incrustação seja iniciada. O período entre o surgimento de um estado de supersaturação e o aparecimento dos primeiros cristais é denominado tempo de indução (Subseção 2.2.3.1).

2.2.1.3 Razão de Saturação (SR)

Usualmente a insaturação, a saturação ou a supersaturação de um sistema é medida pela razão de saturação (*SR – saturation ratio*), e para o carbonato de cálcio é descrito da seguinte forma:

$$SR = \frac{\{Ca^{2+}\}\{CO_3^{=}\}}{K_{sp}} \quad \text{ou} \quad SR = \frac{\{Ca^{2+}\}\{HCO_3^{-}\}^2 / \{CO_2\}}{K_{sp}} \quad (2.21)$$

a depender do sistema a ser considerado. {Ca²⁺}, {CO₃⁼} e {CO₂} são as atividades das espécies medidas na solução salina – por vezes {Ca²⁺} × {CO₃⁼} é chamado “produto da atividade dos íons” (*IAP – Ion Activity Product*) – e *K_{sp}* é o produto de solubilidade (constante de equilíbrio) calculado para as condições termodinâmicas consideradas. Com isso surgem as seguintes possibilidades (BERNER, 1965):

- 🔔 Se $SR < 1$ → solução insaturada (todo o sal dissolvido);
- 🔔 Se $SR = 1$ → solução saturada (o máximo possível de sal dissolvido);
- 🔔 Se $SR > 1$ → solução supersaturada (solução passível de precipitação).

2.2.1.4 Índice de Incrustação (SI)

Outra forma de indicar as condições de precipitação de uma solução é através do índice de saturação (*SI – saturation index*), ou índice de incrustação (*SI – scaling index*), ou índice de estabilidade (*SI – stability index*) dado pela seguinte expressão:

$$SI = \log (SR) \quad (2.22)$$

Tendo em vista a análise dos valores do *SR*, informações semelhantes, mas do ponto de vista da incrustação, podem ser obtidas da análise dos valores do *SI*:

- 📡 Se $SI < 0$ → potencial de dissolução dos depósitos preexistentes;
- 📡 Se $SI = 0$ → sem potencial de dissolução e sem potencial de deposição;
- 📡 Se $SI > 0$ → potencial de precipitação de depósitos sólidos.

Diversos pesquisadores desenvolveram modelos empíricos ou semi-empíricos para estimar o índice de saturação a partir das características do sistema aquoso ou das condições operacionais de um processo. Destaque para o trabalho de Langelier (1936), que apesar de ter sido criado para a previsão de incrustação nos sistemas de distribuição de águas municipais, foi um dos pioneiros, e sua classificação ainda é utilizada como base para os mais modernos e atuais índices (Tabela 2.7).

Tabela 2.7. Classificação do índice de incrustação (*SI*) proposto por Langelier (1936).

<i>SI</i>	Tendência para depositar
3,0	Extremamente severa
2,0	Muito severa
1,0	Severa
0,5	Moderada
0,2	Leve
0,0	Água estável, sem tendência de formar ou dissolver incrustação
-0,2	Sem incrustação, muito leve tendência de dissolver incrustação
-0,5	Sem incrustação, leve tendência de dissolver incrustação
-1,0	Sem incrustação, moderada tendência de dissolver incrustação
-2,0	Sem incrustação, forte tendência de dissolver incrustação
-3,0	Sem incrustação, muito forte tendência de dissolver incrustação

(LANGELIER, 1936) [adaptada]

Temkar, Harwood e Scholze (1990) avaliaram os índices de Langelier, de Ryznar, o índice de força motriz (DFI – *Driving Force Index*), o índice de agressividade (AI – *Aggressiveness Index*), e o excesso momentâneo (ME – *Momentary Excess*). Davies e Scott (2006) descreveram além dos índices de Langelier e de Ryznar, os índices de Pukorius, de Larson e Skold, de Stiff e Davies, e o de Oddo e Tomson.

Há ainda outros existentes na literatura, mas o de Stiff e Davies (1952) é o mais amplamente utilizado na indústria do petróleo devido à extrema facilidade nos cálculos (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008). A equação abaixo expressa o índice de incrustação proposto por Stiff e Davies (1952):

$$SI = \text{pH} - k - \text{pCa} - \text{pAlk} \quad (2.23)$$

em que k é uma constante empírica dependente da força iônica e da temperatura; pCa é o potencial de cálcio ($-\log [\text{Ca}^{2+}]$); pAlk é o potencial de alcalinidade, o que geralmente é a concentração de bicarbonato na solução ($-\log [\text{Alk}] \approx -\log [\text{HCO}_3^-]$), e o pH é medido nas condições termodinâmicas do local onde está sendo feita a previsão de incrustação (*in situ*).

A força iônica pode ser calculada pela Equação 2.1, e o valor da constante k obtido do gráfico da Figura 2.27. Para determinar pCa e pAlk , as concentrações de cálcio e de bicarbonato deverão estar em mol/L (M). A análise do índice de incrustação obtido (SI) deve ser realizada conforme Tabela 2.7.

Apesar de ser bastante utilizado, há diversas limitações no índice de incrustação proposto por Stiff e Davies (1952), como: não considera temperaturas superiores a 90 °C; relativamente limitada faixa de força iônica; dificuldade de obtenção do pH *in situ*; e efeito da pressão praticamente negligenciado, pois o mesmo só é considerado no valor do pH.

A fim de resolver algumas dessas questões, Oddo e Tomson (1982, 1989) desenvolveram índices de saturação para o carbonato de cálcio. Se o pH for conhecido, a Equação 2.24 é adequada, caso contrário, a Equação 2.25 é indicada. Combinando as duas equações obtém-se a Equação 2.26, a qual permite estimar o valor do pH da solução.

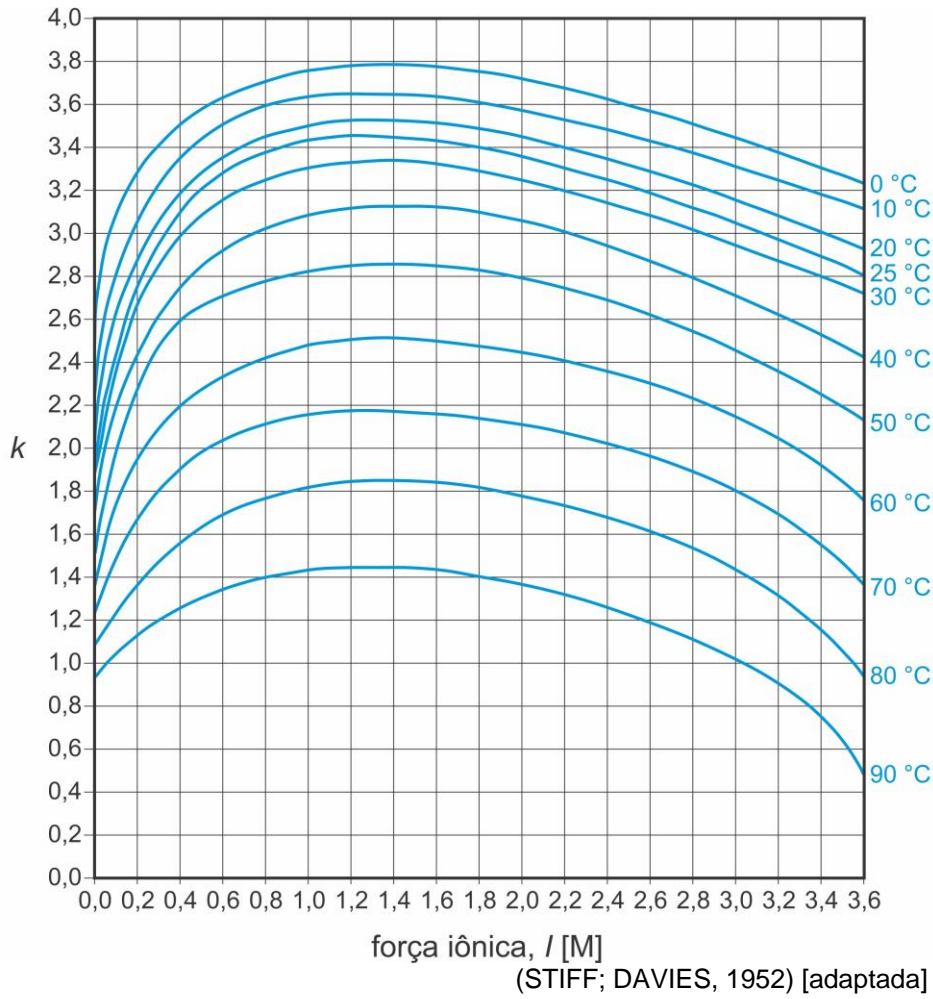


Figura 2.27. Valores de k para a determinação do índice de incrustação de Stiff e Davies (1952).

$$SI = \log \left(\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_p x_{CO_2}} \right) + 5,89 + 1,549 \times 10^{-2} T_F - 4,26 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.24)$$

$$- 7,44 \times 10^{-5} P_p - 2,526 \sqrt{I} + 0,920I$$

$$SI = \log([Ca^{2+}][HCO_3^-]) + pH - 2,79 + 1,144 \times 10^{-2} T_F - 4,718 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.25)$$

$$- 4,37 \times 10^{-5} P_p - 2,049 \sqrt{I} + 0,727I$$

$$pH_{calc} = \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{P_p x_{CO_2}} \right) + 8,68 + 0,405 \times 10^{-2} T_F + 0,458 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.26)$$

$$- 3,07 \times 10^{-5} P_p - 0,477 \sqrt{I} + 0,193I$$

em que x_{CO_2} é a fração molar de CO_2 na fase gasosa, e I é a força iônica em mol/L.

Tomson e Oddo (1991) revisaram as equações e consideraram o efeito da fugacidade do CO₂ gasoso (φ_{CO_2}), e as Equações 2.24 a 2.26 tomam a forma das Equações 2.27 a 2.29, respectivamente.

$$SI = \log \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{P_p x_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{CO}_2}} \right) + 5,85 + 1,519 \times 10^{-2} T_F - 1,64 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.27)$$

$$- 5,27 \times 10^{-5} P_p - 3,334 \sqrt{I} + 1,431I$$

$$SI = \log([\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]) + \text{pH} - 2,76 + 0,988 \times 10^{-2} T_F + 0,61 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.28)$$

$$- 3,03 \times 10^{-5} P_p - 2,348 \sqrt{I} + 0,771I$$

$$\text{pH}_{\text{calc}} = \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{P_p x_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{CO}_2}} \right) + 8,6 + 0,531 \times 10^{-2} T_F - 2,253 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.29)$$

$$- 2,237 \times 10^{-5} P_p - 0,99 \sqrt{I} + 0,658I$$

e φ_{CO_2} pode ser calculado com a expressão abaixo:

$$\varphi_{\text{CO}_2} = \exp \left[P_p \left(2,84 \times 10^{-4} - \frac{0,255}{T_F + 460} \right) \right] \quad (2.30)$$

As Equações 2.27, 2.29 e 2.30 propostas por Tomson e Oddo (1991) são válidas exclusivamente quando há uma fase gasosa presente. Considerando a ausência da fase gasosa, a Equação 2.28 pode ser utilizada, assim como as Equações 2.31 e 2.32 abaixo.

$$SI = \log \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \right) + 3,63 + 0,868 \times 10^{-2} T_F + 8,55 \times 10^{-6} T_F^2 - \quad (2.31)$$

$$- 6,56 \times 10^{-5} P_p - 3,42 \sqrt{I} + 1,373I$$

$$\text{pH}_{\text{calc}} = \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \right) + 6,39 - 0,1198 \times 10^{-2} T_F + 7,94 \times 10^{-6} T_F^2 - 3,53 \times 10^{-5} P_p - 1,067 \sqrt{I} + 0,599I \quad (2.32)$$

Adicionalmente os autores propuseram uma equação para o cálculo da fração molar de CO_2 (x_{CO_2}), a qual é determinada a partir de informações da produção obtidas nas condições de superfície.

$$x_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2}^0 \div \left[1 + \frac{P_p \varphi_{\text{CO}_2} (5Q_w + 10Q_o) \times 10^{-5}}{Q_g (T_F + 460)} \right] \quad (2.33)$$

em que $x_{\text{CO}_2}^0$ é a fração molar de CO_2 no gás analisado na superfície; P_p é a pressão em psia; T_F a temperatura em °F; φ_{CO_2} a fugacidade do CO_2 ; Q_w , Q_o e Q_g as vazões de água (em bbl/dia), óleo (em bbl/dia) e gás (em MMscf/dia), respectivamente, medidas na superfície.

2.2.1.5 Potencial de Precipitação do Carbonato de Cálcio (CCPP)

Os índices de incrustação (SI) são úteis apenas para indicar se um sistema aquoso é passível ou não de precipitação de carbonato de cálcio. Alguns deles vão além e apontam se há possibilidade de dissolução ou de precipitação, ou ainda indicam o potencial de corrosão ou incrustação, e até mesmo podem sugerir o quão intensa pode ser a precipitação ou a dissolução.

Nenhum desses índices é capaz de quantificar a massa de CaCO_3 que pode deixar a solução e formar um precipitado sólido, e uma vez que um sistema aquoso pode existir em um estado de supersaturação ($SR > 1$ ou $SI > 0$), é improvável que haja previsão confiável acerca da quantidade exata de sólido que efetivamente irá cristalizar.

O CCPP (*Calcium Carbonate Precipitation Potential*) é o único índice que calcula uma quantidade de CaCO_3 , mas ainda assim os valores não refletem com precisão a massa precipitada ou a precipitar. A rigor, o CCPP indica a quantidade máxima de CaCO_3 que precisaria cristalizar, ou se dissolver na forma de íons, para que a solução voltasse ao estado saturado, ou seja, voltasse ao $SR = 1$ ou $SI = 0$.

Valores positivos indicam o teor máximo de CaCO_3 que pode precipitar da solução, e valores negativos indicam o conteúdo máximo do carbonato de cálcio sólido existente na solução que pode ser dissolvido.

A utilização do CCPP na indústria do petróleo é insipiente, talvez porque o mesmo não pondera explicitamente a dependência da pressão nos cálculos. Buscas na literatura revelam diversos trabalhos que se utilizam do CCPP para qualificar sistemas menos “agressivos”, como no tratamento de piscinas (WOJTOWICZ, 1996), de água potável, distribuição de água de torneira, manejo de águas subterrâneas, e utilização da água do mar (WSAA, 2008), sendo esta última a que possivelmente se apresente no cenário mais crítico dentre os apresentados.

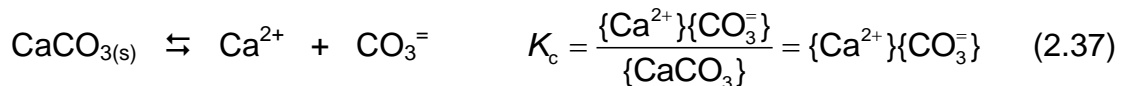
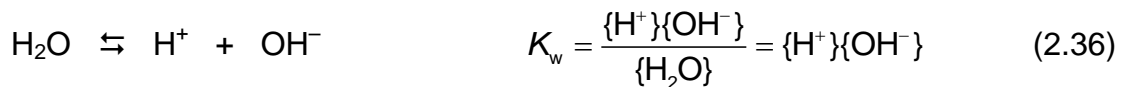
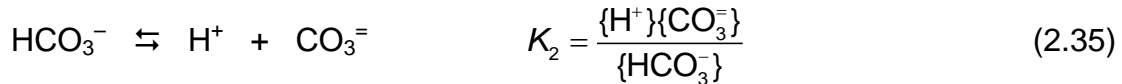
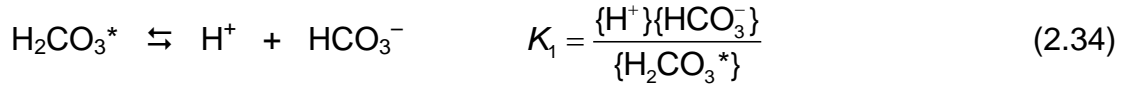
Os principais entraves à utilização do CCPP referem-se à dificuldade de determinação do pH *in situ*, e à escassez de dados relativos às constantes de equilíbrio de todas as reações químicas envolvidas nas condições de pressão, temperatura e salinidade da solução. Resolvidas essas questões, este índice poderia ser uma ferramenta útil para a garantia de escoamento, uma vez que o CCPP é o único índice que é proporcional à cinética da reação, conforme propriamente afirmou Al-Rawajfeh (2008).

Ainda que todas as variáveis sejam conhecidas, Al-Rawajfeh e Al-Shamaileh (2007) afirmam que o mesmo não é amplamente aplicado pela complexidade dos seus cálculos. O CCPP pode ser quantificado de forma mais simplificada através dos diagramas de Caldwell e Lawrence (1953). Exemplos de aplicação desses diagramas podem ser encontrados no trabalho de Gebbie (2000), embora pequenos desvios quando da leitura dos gráficos podem implicar em valores seriamente errados do CCPP.

Programas computacionais ou planilhas eletrônicas podem automatizar os cálculos para a determinação do CCPP (THOMAS; TRUSSELL, 1970; HOLM; SCHOCK, 1998), como o software STASOFT[®] (LOEWENTHAL; EKAMA; MARAIS, 1988), ou as planilhas H₂Eau[™] (GEBBIE, 2000) e a desenvolvida pela Trussell Technologies, Inc (TRUSSELL, 1998), dentre outros.

As metodologias para a determinação analítica do CCPP, base para os algoritmos computacionais, são apresentadas a seguir, as quais se baseiam nos trabalhos de Rossum e Merrill (1983), Wojtowicz (1996), Rossum (2000) e Asano e outros (2006). Os procedimentos para os cálculos exigem que pelo menos as

seguintes reações devam ser consideradas, e com elas as respectivas constantes de equilíbrio:



em que H_2CO_3^* representa os compostos H_2CO_3 e $\text{CO}_{2(aq)}$, de modo que

$$\{\text{H}_2\text{CO}_3^*\} = \{\text{H}_2\text{CO}_3\} + \{\text{CO}_{2(aq)}\} \quad (2.38)$$

Conforme discutido no Apêndice A, a atividade da água pode ser considerada aproximadamente igual à unidade, e a atividade do CaCO_3 é igual a um. O Apêndice A também fornece equações para os cálculos dos coeficientes de atividade do $\text{CO}_{2(aq)}$ e das espécies iônicas.

K_1 , K_2 , K_w e K_c devem ser conhecidos para as condições de pressão, temperatura e força iônica de interesse. Para a determinação de K_c podem ser utilizadas, por exemplo, as Equações 2.19 e 2.20. Equações para a determinação de K_1 , K_2 e K_w podem ser obtidas do Apêndice B.

As concentrações de Ca^{2+} , $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- , OH^- , H^+ , $\text{CO}_{2(aq)}$ e H_2CO_3 , se conhecidas, definem os seguintes parâmetros da solução:

$$\text{pH} = -\log \{\text{H}^+\} \quad (2.39)$$

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2.40)$$

$$Acy = 2 [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-] \quad (2.41)$$

$$CT = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.42)$$

em que pH é o potencial hidrogeniônico, *Alk* é a alcalinidade, *Acy* é a acidez, e *CT* é o conteúdo total de carbonato.

Geralmente apenas as concentrações de cálcio (Ca^{2+}) e de bicarbonato (HCO_3^-) são conhecidas. A atividade do H^+ pode ser obtida a partir do pH (Equação 2.36), o qual pode ser calculado com as Equações 2.26, 2.29, ou 2.32. A atividade da hidroxila (OH^-) pode ser substituída por $K_w/\{H^+\}$ (Equação 2.36), assim como a atividade do carbonato (CO_3^{2-}) pode ser substituída por $K_2/\{Ca^{2+}\}$ (Equação 2.37), ou por $K_2\{HCO_3^-/\{H^+\}$ (Equação 2.35). Analogamente, a atividade do CO_2 dissolvido na forma de ácido carbônico (H_2CO_3) e de dióxido de carbono aquoso ($CO_{2(aq)}$) pode ser substituída por $\{H^+\}\{HCO_3^-/K_1$.

Com essas considerações, a alcalinidade (*Alk*), a acidez (*Acy*) e o conteúdo total de carbonato (*CT*) podem ser determinados. Duas metodologias serão apresentadas, uma que considera a acidez total (*Acy*) e outra que considera o conteúdo total de carbonato (*CT*). Em ambas a alcalinidade (*Alk*) deve ser calculada.

A) CÁLCULO DO CCPP A PARTIR DA ACIDEZ (*Acy*):

Para esta metodologia é necessário conhecer a alcalinidade, o teor de cálcio e o pH da solução antes do início da precipitação, além das constantes de equilíbrio para o estado termodinâmico antes da precipitação. Usualmente a alcalinidade é equivalente ao teor de HCO_3^- , e a acidez da solução pode ser determinada por:

$$Acy = \frac{2\{H^+\}^4 + \{H^+\}^2 (Alk K_1 + 2K_1 K_2 - 2K_w)}{\{H^+\}^2 K_1 + 2\{H^+\} K_1 K_2} + \frac{2\{H^+\} (Alk + K_1 - K_1 K_w) - 2K_1 K_2 K_w}{\{H^+\}^2 K_1 + 2\{H^+\} K_1 K_2} \quad (2.43)$$

A metodologia consiste em encontrar o pH na condição de equilíbrio, mais especificamente $\{H^+\}_{eq}$, o qual irá satisfazer à seguinte equação:

$$2\{\text{Ca}^{2+}\} - \text{Alk} = \frac{2\{\text{H}^+\}_{\text{eq}} K_c + 4K_c K_2}{\text{Par}_1 K_2} - \text{Par}_1 + \frac{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}^2 - K_w}{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}} \quad (2.44)$$

em que Par_1 é apenas um parâmetro para simplificar a equação, e é determinado por:

$$\text{Par}_1 = \frac{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}} K_1 + 2K_1 K_2}{2\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}^2 + \{\text{H}^+\}_{\text{eq}} K_1} \left(\text{Acy} - \frac{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}^2 - \{\text{H}^+\}_{\text{eq}} K_w}{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}} \right) \quad (2.45)$$

Dada a complexidade da Equação 2.44, algum método numérico deve ser utilizado para o cálculo de $\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}$. Também é possível utilizar uma planilha eletrônica e determinar o valor em tentativa e erro, ou ainda programar um algoritmo para automatizar os cálculos. É importante verificar que o fator entre parênteses na Equação 2.45 deve ser maior ou igual a zero (ROSSUM; MERRILL, 1983).

Conhecido o pH de equilíbrio é possível determinar a alcalinidade de equilíbrio com a equação abaixo:

$$\text{Alk}_{\text{eq}} = \text{Par}_1 - \frac{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}^2 - K_w}{\{\text{H}^+\}_{\text{eq}}} \quad (2.46)$$

A diferença entre as alcalinidades é útil para determinar o teor de CaCO_3 que poderá deixar a solução se esta atingir o equilíbrio. A relação é a seguinte:

🔧 Cada mol de carbonato de cálcio precipitado “consome” da solução a mesma quantidade de matéria de Ca^{2+} e a metade de alcalinidade, então:

$$[\text{CaCO}_3]_{\text{precipitado}} = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$$

ou

$$[\text{CaCO}_3]_{\text{precipitado}} = 0,5(\text{Alk} - \text{Alk}_{\text{eq}})$$

🔧 O CCPP fornece a massa de CaCO_3 precipitado por volume de solução. Para converter de mol/L para mg/L, considerando que a massa molar do carbonato de cálcio vale 100,0869 g/mol, então 1 mol/L de CaCO_3 equivale a 100.086,9 mg/L.

⚠ Considerando a diferença entre as alcalinidades, o CCPP será equivalente a $0,5 \times 100.086,9 \times (Alk - Alk_{eq})$, e assumirá a expressão final na forma da Equação 2.47 abaixo.

$$CCPP = 50.043,45 (Alk - Alk_{eq}) \quad (2.47)$$

em que as alcalinidades são dadas em eq/L e o CCPP em mg/L. Destaca-se que é usual encontrar o valor de 50.000 na literatura, pois é comum aproximar a massa molar do carbonato de cálcio para 100 g/mol.

B) CÁLCULO DO CCPP A PARTIR DO CARBONATO TOTAL (CT):

Igualmente para a determinação do CCPP a partir da acidez, é necessário conhecer a alcalinidade, o teor de cálcio e o pH da solução antes do início da precipitação, além das constantes de equilíbrio para o estado termodinâmico antes da precipitação. E como usualmente a alcalinidade é equivalente ao teor de HCO_3^- , o conteúdo total de carbonato da solução pode ser determinado por:

$$CT = \frac{\{HCO_3^-\}(\{H^+\}^2 + K_1\{H^+\} + K_1K_2)}{K_1\{H^+\}} \quad (2.48)$$

A metodologia consiste em estimar o pH de equilíbrio, mais especificamente o $\{H^+\}_{eq}$ que resultará no CCPP, conforme a equação abaixo:

$$CCPP = 100.086,9 \frac{CT Par_2 \left(1 + 2 \frac{K_2}{\{H^+\}_{eq}}\right) + \frac{K_w}{\{H^+\}_{eq}} - \{H^+\}_{eq} - Alk}{\left(Par_2 + 2Par_2 \frac{K_2}{\{H^+\}_{eq}} - 2\right)} \quad (2.49)$$

em que Par_2 é apenas um parâmetro para simplificação, e é determinado por:

$$Par_2 = \frac{K_1\{H^+\}_{eq}}{\{H^+\}_{eq}^2 + K_1\{H^+\}_{eq} + K_1K_2} \quad (2.50)$$

Para verificar se o pH de equilíbrio estimado está correto, o CCPP calculado e o $\{H^+\}_{eq}$ utilizado devem satisfazer à equação:

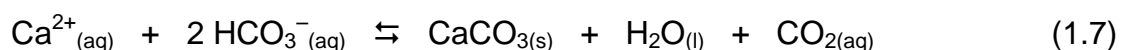
$$K_c = \left(\{Ca^{2+}\} - \frac{CCPP}{100.086,9} \right) \left(CT - \frac{CCPP}{100.086,9} \right) Par_2 \frac{K_2}{\{H^+\}_{eq}} \quad (2.51)$$

Ou seja, a metodologia consiste num método iterativo para a determinação do CCPP. Com isto uma planilha eletrônica ou um algoritmo podem ser úteis para automatizar os cálculos.

Para esta metodologia utilizando o carbonato total (CT), Asano e outros (2006) demonstraram um exemplo de cálculo considerando algumas simplificações. Os autores negligenciaram os efeitos da força iônica, ou seja, $\{C_i\} = [C_i]$, a complexação do cálcio, e os efeitos de outros íons, como o magnésio, o zinco, etc.. Os próprios autores destacaram o observado por Clescerl e outros (1999), os quais avaliaram que tais simplificações podem subestimar a quantidade de $CaCO_3$ passível de dissolução, e superestimar a quantidade passível de precipitação.

2.2.2 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A PRECIPITAÇÃO DO $CaCO_3$

O sistema de precipitação carbonática é um dos mais estudados provavelmente porque é o que sofre a influência do maior número de variáveis, dentre as quais se destacam (BØRENG et al., 2003; CHILINGAR; MOURHATCH; AL-QAHTANI, 2008; KAN; TOMSON, 2012): a pressão; a temperatura; o CO_2 e a pressão parcial de CO_2 ; o pH; a força iônica; o teor de Ca^{2+} e a alcalinidade; a presença de outros íons como Mg^{2+} e SO_4^{2-} ; dentre outros. Ter em mente a reação da Equação 1.7 (reapresentada abaixo) é bastante útil para entender o efeito dessas variáveis na precipitação do carbonato de cálcio.



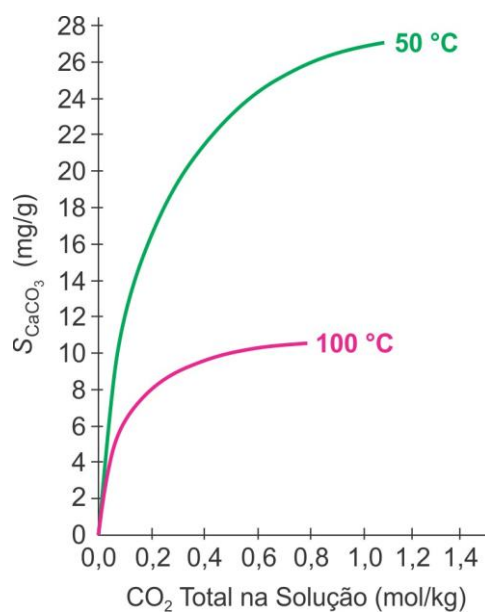
A adição ou a remoção de espécies químicas implicaria o deslocamento do equilíbrio da reação da Equação 1.7, o que é improvável para um ambiente petrolífero com os fluidos e as espécies em equilíbrio. Excluindo-se esta

possibilidade, a mudança na pressão e/ou na temperatura é a força motriz para que as outras variáveis possam impor seus efeitos sobre a precipitação do CaCO_3 , uma vez que se o sistema estiver no equilíbrio, somente a variação da pressão e/ou da temperatura afetam a constante de equilíbrio da reação (Subseção 2.2.1.1).

Desta forma, o CO_2 e o pH são os principais agentes que podem influenciar a precipitação após a alteração da pressão e/ou da temperatura. A força iônica, o teor de Ca^{2+} e a alcalinidade variam apenas em virtude da precipitação ou da ação da engenharia ao injetar água, vapor e/ou produtos químicos. O efeito da presença de outros íons, o qual não será mais discutido³, pode não somente afetar a intensidade da precipitação, mas também alterar a forma romboédrica da calcita para as mais diversas geometrias, inclusive a esférica (vide Figura 1.7).

2.2.2.1 O efeito do CO_2

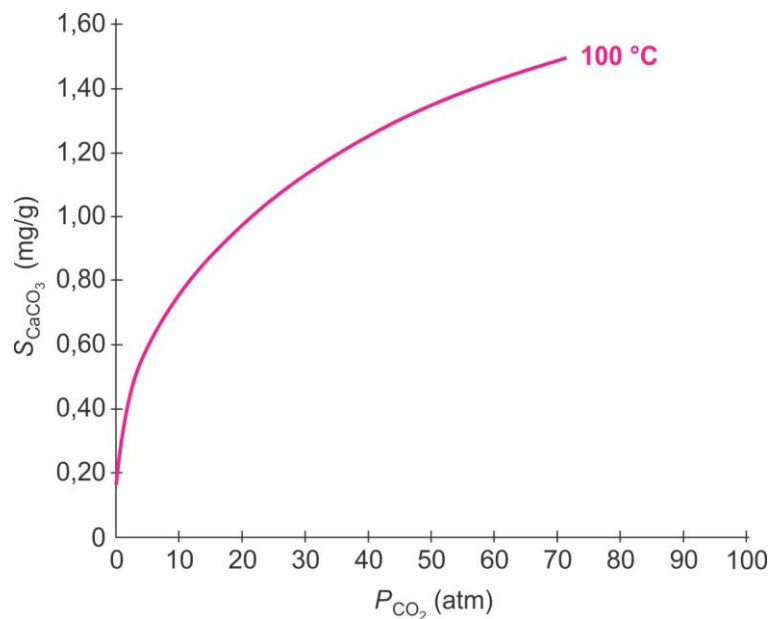
Quanto maior o teor de CO_2 na fase aquosa, menor a precipitação de CaCO_3 (Figura 2.28), assim como, quanto maior a pressão parcial de CO_2 da fase gasosa, menor a precipitação deste sal (Figura 2.29).



(DUAN; LI, 2008) [adaptada]

Figura 2.28. Solubilidade da calcita a 50 e a 100 °C em função do CO_2 total na solução.

³ Para uma discussão acerca do efeito da presença de outros íons na precipitação carbonática, ver: Cowan e Weintritt (1976); Pietro e outros (1996); Tracy, François e Jennings (1998); Tracy, Williams e Jennings (1998); Fernández-González e outros (1999); e Nehrke (2007).



(SEGNIT; HOLLAND; BISCARDI, 1962) [adaptada]

Figura 2.29. Solubilidade da calcita a 100 °C em função da pressão parcial de CO₂.

O CO₂ possivelmente é a espécie química que mais afeta a precipitação do carbonato de cálcio, assumindo uma ponderação superior até mesmo que o Ca²⁺, o CO₂⁼ e o HCO₃⁻. Isto se deve ao fato de que o CO₂ tende a permanecer dissolvido na água a altas pressões, e com o escoamento e a despressurização, o dióxido de carbono prontamente sai do estado aquoso e passa ao estado gasoso (LARSON; BUSWELL, 1943; JOHNSON, 1966; MOGHADASI et al., 2003, 2004), o que é conhecido como *flash* de CO₂ (SATMAN; UGUR; ONUR, 1999). O equilíbrio entre essas duas fases do dióxido de carbono é comumente representado pela reação seguinte:



Considerando a reação acima, cada mol de CO₂ que passa à fase gasosa implica a saída de um mol de CO₂ da fase aquosa. Tendo em vista a reação da Equação 1.7, quando o CO_{2(aq)} deixa a solução induz a precipitação de CaCO_{3(s)}, o que nada mais é que a observação do Princípio de LeChatelier.

Por outro lado, se a pressão parcial de CO₂ da fase gasosa é alta, isso impossibilita que mais CO₂ passe a compor esta fase, ou seja, o *flash* é inibido e o CO₂ é mantido dissolvido, impedindo assim que o CaCO₃ precipite. Em resumo, a

perda de CO₂ condensável proporciona a força motriz para a precipitação de CaCO₃ (AUERBACH et al., 1983).

A passagem do CO₂ da fase aquosa para a fase gasosa é preponderante para a precipitação do carbonato de cálcio (LIPUS; DOBERSEK, 2007), e a verificação do aumento da concentração de dióxido de carbono na corrente de gás produzido dos poços de petróleo pode ser um indicativo operacional de que a deposição de CaCO₃ está ocorrendo. Duedall e Weyl (1967), por exemplo, observaram experimentalmente que a precipitação de CaCO₃ é seguida pela evolução do CO₂ gasoso.

Portanto, para uma correta observação da quantidade de CaCO₃ que precipita de uma solução, é necessário conhecer o teor de CO₂ que permanece dissolvido nesta solução. Um software gratuito⁴ desenvolvido pelo professor Nikolay N. Akinfiev (DIAMOND; AKINFIEV, 2003) pode ser utilizado para obter a massa molal de CO₂ que pode estar dissolvida no sistema binário H₂O-CO₂.

Para sistemas hipotéticos ou para experimentos de laboratório contendo apenas sais de baixa solubilidade – como, por exemplo, o CaCO₃ – a aproximação para um sistema binário é válida, pois a precipitação deste sal é considerável mesmo a baixas concentrações. No entanto, para sistemas petrolíferos, onde o conteúdo de NaCl pode chegar aos 300.000 ppm ou mais, o sistema ternário H₂O-CO₂-NaCl deve ser considerado. Outro software gratuito desenvolvido pelos professores Nikolay N. Akinfiev e Larry W. Diamond (AKINFIEV; DIAMOND, 2010) calcula o CO₂ dissolvido em sistemas com esta composição.

A Tabela 2.8 abaixo mostra alguns valores para o CO₂ dissolvido obtidos utilizando-se os softwares mencionados, além do erro ao considerar o sistema ternário como binário.

Tabela 2.8. Solubilidade do CO₂ (mol/kg) em função do conteúdo de NaCl (ppm) na solução a 100 °C e 100 atm, e o erro (%) associado ao considerar um sistema ternário como um sistema binário.

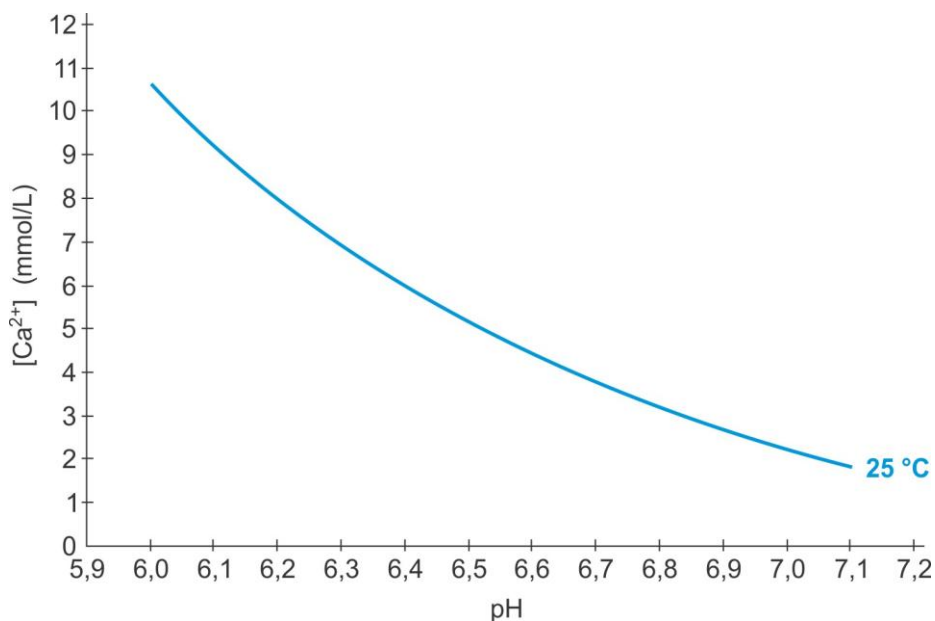
Solubilidade do CO ₂ (mol/kg)	0 ppm	1.000 ppm	2.600 ppm	10.000 ppm	100.000 ppm	300.000 ppm
100 °C – 100 atm	0,8049	0,8016	0,7966	0,7747	0,5826	0,3692
Erro (%)	—	-0,4%	-1,0%	-3,8%	-28%	-54%

⁴ Os softwares CO2SOL e TERNARY podem ser obtidos em www.geo.unibe.ch/diamond.

Como observado da tabela, salinidades de até 10.000 ppm resultam em erros menores que 4%. Os resultados gerados por esses programas estão coerentes com os tabulados por Duan e Sun (2003), que também desenvolveram uma metodologia para calcular a solubilidade do CO_2 na água pura e em soluções contendo NaCl . A preocupação específica com o NaCl é devido à predominância dos íons Na^+ e Cl^- sobre todos os demais íons (vide Tabela 2.1).

2.2.2.2 O efeito do pH

Quanto maior o pH da fase aquosa, maior a precipitação de CaCO_3 . A Figura 2.30 abaixo relaciona o pH da solução com a concentração de cálcio dissolvida na salmoura.



(COTO et al., 2012) [adaptada]

Figura 2.30. Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 25 °C e 1 bar em função do pH da solução.

O pH e o CO_2 estão intimamente relacionados (MOGHADASI et al., 2004), e proporcionam efeitos inversos em relação à precipitação do CaCO_3 . Diversas reações regem o equilíbrio carbonático, as quais estão diretamente relacionadas ao CO_2 e ao H^+ . Quando o *flash* de CO_2 ocorre, o desequilíbrio dessas outras reações tende a ser desencadeado, apresentando como resultados o aumento do pH

(RAGHURAMAN et al., 2007; COTO et al., 2012) e a precipitação da calcita (LIPUS; DOBERSEK, 2007; KAN; TOMSON, 2012).

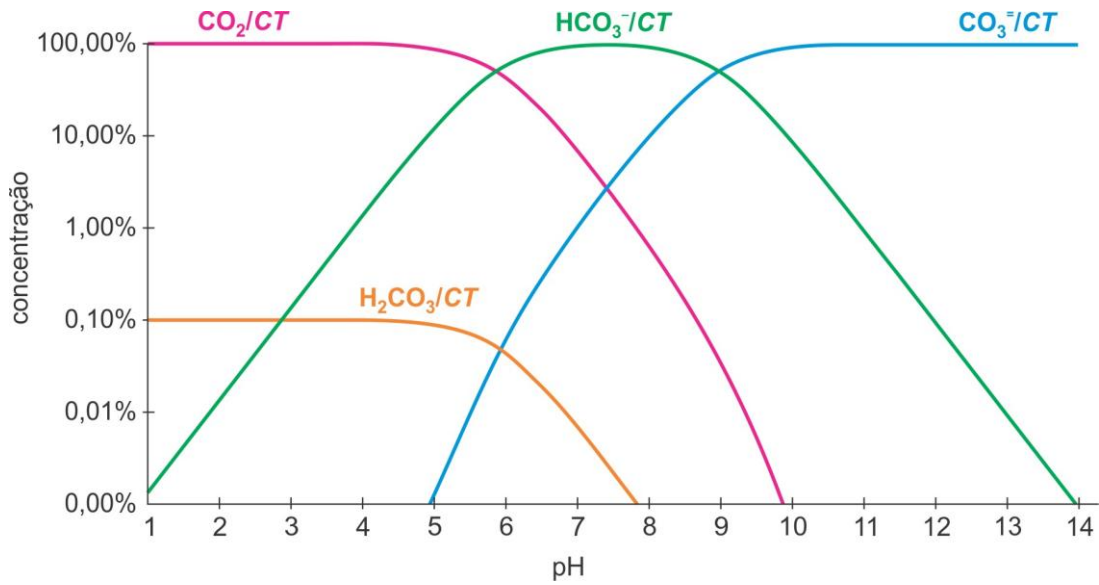
Além da reação da Equação 2.52, que é diretamente afetada pelo escape de CO_2 para a fase gasosa, a reação da Equação 2.53 também tem seu equilíbrio perturbado, em que o CO_2 dissolvido associa-se à água para formar ácido carbônico. Além disso, o H_2CO_3 na salmoura se mantém em equilíbrio com H^+ e HCO_3^- , que é a reação da Equação 2.34 (reapresentada abaixo). O bicarbonato, por sua vez, se mantém em equilíbrio com H^+ e $\text{CO}_3^{=}$, implicando na reação da Equação 2.35 (também reapresentada abaixo).



A Equação 2.53 explica o motivo da presença do asterisco na Equação 2.34, pois H_2CO_3^* indica o conteúdo de H_2CO_3 e de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, que estão em equilíbrio numa solução cujo solvente é H_2O .

Quando há despressurização e o CO_2 dissolvido sofre o *flash*, há consequente redução do teor de ácido carbônico na solução (COTO et al., 2012), ou seja, o desequilíbrio força a dissociação do H_2CO_3 em $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e H_2O (Equação 2.53). Com a diminuição da concentração de H_2CO_3 , o bicarbonato consome H^+ dissolvido na solução (Equação 2.34), e a redução de H^+ implica o aumento do pH. Para compensar a diminuição da concentração de HCO_3^- , o $\text{CO}_3^{=}$ tende a se associar ao H^+ dissolvido (Equação 2.35), o que eleva novamente o pH da solução.

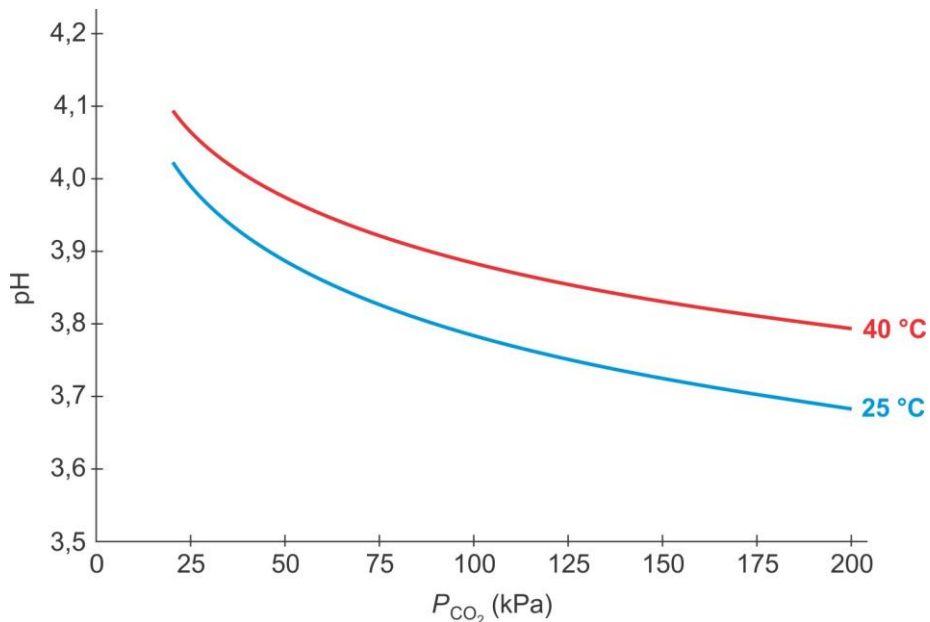
A Figura 2.31 exemplifica o efeito do aumento do pH nas concentrações de H_2CO_3^* , HCO_3^- e $\text{CO}_3^{=}$. A partir da análise desta figura, fica claro porque a reação da Equação 1.7 descreve melhor a precipitação carbonática nos poços e reservatórios que a reação da Equação 1.6, a qual é mais adequada para o fenômeno estudado na superfície, sobretudo em vasos abertos à pressão atmosférica.



(WALY, 2011) [adaptada]

Figura 2.31. Relação entre as concentrações de diferentes espécies de carbono inorgânico em função do pH (CT = Carbonato Total).

A figura abaixo mostra a relação direta entre o pH da solução e a variação da pressão (pressão parcial de CO_2), em que é possível verificar o aumento do pH à medida que a pressão diminui.



(MOGHADASI et al., 2004) [adaptada]

Figura 2.32. Relação entre a pressão parcial de CO_2 e o pH da solução a 25 e a 40 °C.

Em suma, conforme pontuado por Kan e Tomson (2012), os carbonatos são solúveis em ácido, e sua tendência à incrustação é fortemente influenciada pelo pH da salmoura.

É importante ter em mente que o pH nos reservatórios de petróleo varia entre 4 e 5,5 (ODDO; TOMSON, 1989), e à medida que os fluidos escoam, a pressão é reduzida, o CO₂ liberado, e o pH elevado. Na superfície são comuns valores entre 6,5 e 8 para o pH, embora a literatura também indique valores de 5,5 e até 5,3, conforme sumarizado na Tabela 2.1, ou reportado por Moghadasi e outros (2003). Com essas considerações, valores intermediários para o pH devem ser esperados para as condições de poço, ou seja, o pH varia na faixa de 4 a 8 (KAASA; ØSTVOLD, 1998; TOMSON et al., 2006).

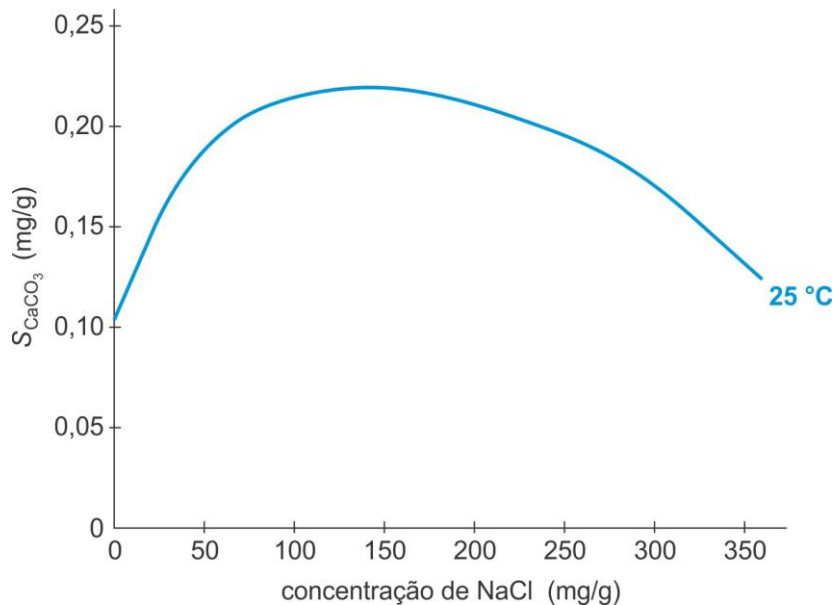
Børeng e outros (2003), por exemplo, com o auxílio de uma ferramenta acoplada a um *wireline (logging tool)* mediu o pH no fundo do poço. O valor obtido foi 5,8 a 90 °C e 317 barg. Outra ferramenta foi descida para capturar uma amostra do fluido no mesmo ponto do fundo do poço. No laboratório o pH foi medido, resultando em 5,9 a 92 °C e 317 barg. Usando os dados da caracterização da água e do gás, e com o auxílio de um software, o pH medido foi 5,6 a 82°C e 317 barg. No laboratório, a 32,6 °C e à pressão atmosférica, o pH assumiu o valor de 6,74.

Raghuraman e outros (2007) também utilizaram uma ferramenta desenvolvida para medir o pH no fundo do poço. Em uma campanha encontraram os valores de 5,82, 6,14, e 6,02, para três profundidades distintas. Em outro poço a única medida resultou num pH igual a 6,26.

Ou seja, seguindo o sentido de escoamento dos fluidos produzidos, reservatório → poço → *pipelines* → instalações de superfície, o pH aumenta, a acidez diminuiu, e a tendência de precipitação de carbonato de cálcio torna-se cada vez mais provável.

2.2.2.3 O efeito da força iônica

Quanto maior a força iônica da fase aquosa, menor a precipitação de CaCO₃ até certo limite, quando então a tendência é invertida. A Figura 2.33 abaixo ilustra o comportamento da solubilidade do carbonato de cálcio em função da força iônica (representada pela concentração de NaCl).



(DAVIES; SCOTT, 2006) [adaptada]

Figura 2.33. Relação entre a solubilidade do $CaCO_3$ e a salinidade da solução na forma de NaCl.

O comportamento da curva acima apresenta a mesma tendência proposta por Stiff e Davies (1952) para o cálculo do índice de incrustação (S), conforme observado na Figura 2.27.

A presença de outros íons em solução tende a formar complexos e pares de íons (Subseção 2.2.1.1), deixando menos Ca^{2+} e HCO_3^- disponíveis para a precipitação na forma de $CaCO_3$, por isso a solubilidade aumenta até certo limite. Moghadasi e outros (2004) indicam que este limite está em torno de 200 g/L.

Com o aumento excessivo da força iônica, a solubilidade passa a diminuir, uma vez que o efeito da salinidade torna-se preponderante no pH, na solubilidade do CO_2 , e nas constantes de equilíbrio. A solubilidade do CO_2 , por exemplo, passa a ser em torno de 50% menor quando 300.000 ppm de NaCl são adicionados à água pura (vide Tabela 2.8).

2.2.2.4 O efeito do Ca^{++} e da alcalinidade

A disponibilidade de íons em solução é preponderante para que ocorra a precipitação, pois esta só é esperada num estado de supersaturação (Subseção 2.2.1.3). A supersaturação é a razão mais importante da precipitação mineral (MERDHAH, 2007), e quanto maior a quantidade de íons Ca^{2+} e HCO_3^- , maior será o estado de supersaturação, e desta forma mais provável será a incrustação.

Smith e outros (2004) apresentaram a caracterização de águas produzidas do mesmo campo no Texas em épocas diferentes (Tabela 2.9). As análises foram realizadas nas mesmas condições de 43 °C e 12 psig. Embora a salinidade e o pH tenham assumido valores que desfavorecem a precipitação, o expressivo aumento do conteúdo de cálcio e de bicarbonato proporcionaram o aumento do índice de incrustação em mais de um ponto, o que é bastante significativo, uma vez que se trata de uma escala logarítmica.

Tabela 2.9. Caracterizações de águas produzidas do mesmo campo em épocas diferentes (em ppm).

Íon	30/set/1992	30/out/2002
Cl ⁻	18.500	41.000
HCO ₃ ⁻	317	2.957
SO ₄ ⁼	450	289
Na ⁺	9.793	20.000
Mg ²⁺	243	941
Ca ²⁺	1.800	4.806
pH	6,5	6,1
S/	1,36	2,38

(SMITH et al., 2004) [adaptada]

O bicarbonato é uma variável crucial na previsão da incrustação carbonática (KAN; TOMSON, 2012), e está intimamente relacionado à alcalinidade⁵ (vide Equação 2.40). A alcalinidade é definida como a concentração de todas as bases dissolvidas na água e que podem aceitar H⁺ (MILLERO, 2007), ou seja, é a capacidade da água de receber prótons (LANGMUIR, 1997). Neste contexto, o bicarbonato é a espécie dissolvida mais abundante nas condições da exploração de petróleo.

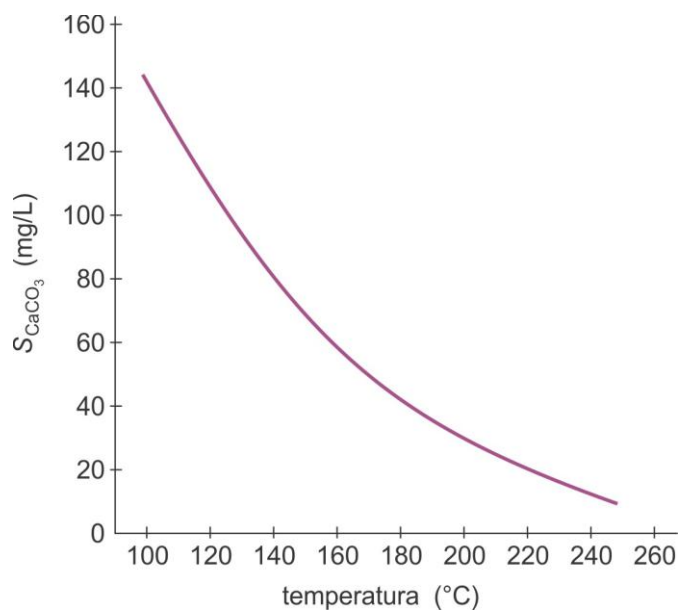
Como a concentração de bicarbonato pode mudar com as variáveis de um escoamento, a alcalinidade é o parâmetro mais adequado de ser utilizado, uma vez que só mudará com a adição de ácidos ou bases, ou com a precipitação ou dissolução dos sais carbonáticos (KAASA; ØSTVOLD, 1997; KAN; TOMSON, 2012). Isso implica que a adição ou remoção de gases dissolvidos, como CO₂, H₂S, CH₄, NH₃, dentre outros, não implicará em absolutamente nenhum efeito na alcalinidade (TOMSON et al., 2006), o que não é verdade para a concentração de bicarbonato.

⁵ Langmuir (1997) explica por que a alcalinidade quase sempre é equivalente ao conteúdo de bicarbonato na solução aquosa.

A alcalinidade é um parâmetro significativo para a análise da precipitação carbonática, uma vez que é o parâmetro mais importante de controle do pH nas soluções aquosas (KAASA; SANDENGEN; ØSTVOLD, 2005), e isso é devido à sua capacidade de amortecer o pH da salmoura (KAN; TOMSON, 2012).

2.2.2.5 O efeito da temperatura

Quanto maior a temperatura do sistema aquoso, maior a tendência de precipitação de CaCO_3 (Figura 2.34).

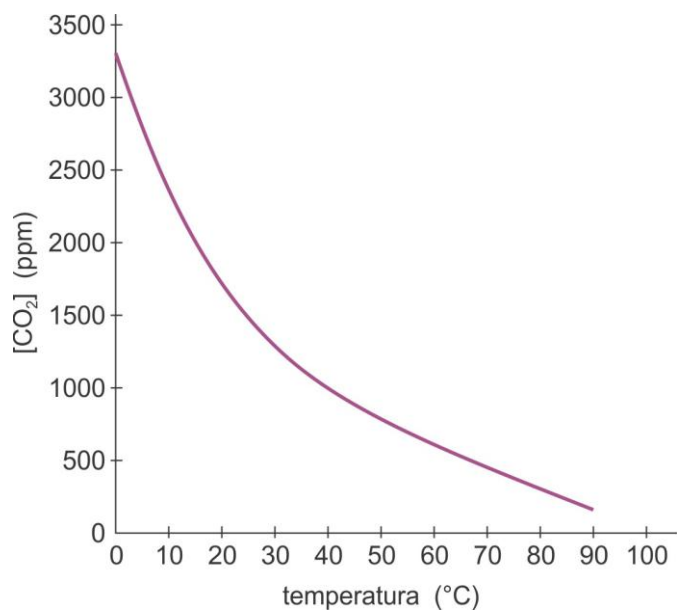


(POOL; RANEY; SHANNON, 1987) [adaptada]

Figura 2.34. Relação entre a solubilidade do CaCO_3 e a temperatura.

O comportamento do carbonato de cálcio com a temperatura é contrário à maioria dos minerais comumente incrustantes (MOGHADASI et al., 2004). Isso se deve ao fato de que o CaCO_3 apresenta um calor exotérmico de dissolução (LANGMUIR, 1997); ou uma entalpia negativa (RENARD et al., 2005). Basta observar as curvas geradas pelas equações da constante de equilíbrio da calcita com a temperatura (Figura 2.26).

Além disso, a solubilidade do CO_2 na água diminui drasticamente com a temperatura (Figura 2.35), o que favorece o aumento do pH e a precipitação do carbonato de cálcio.

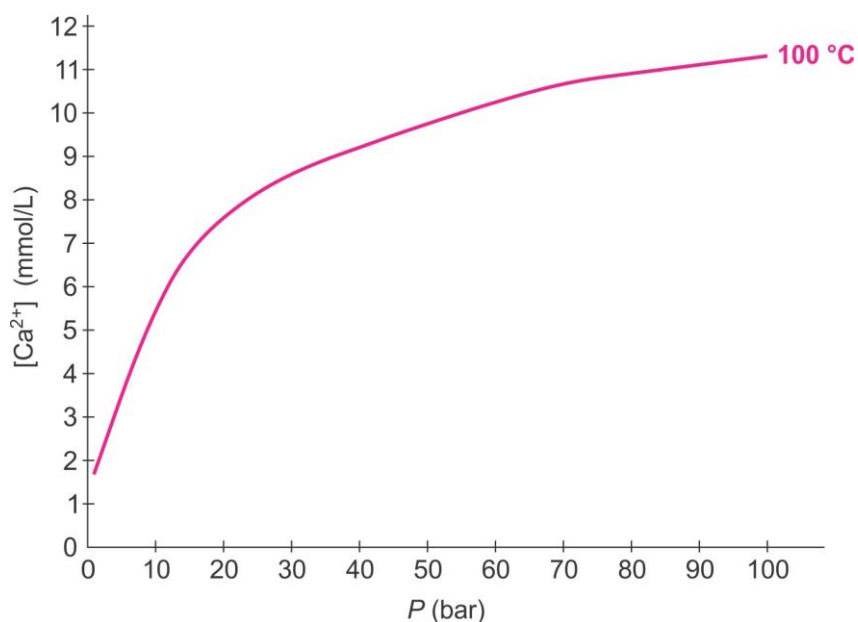


(FU; MCMAHON; BLAKLEY, 1998) [adaptada]

Figura 2.35. Relação entre a concentração de CO_2 dissolvido na água e a temperatura.

2.2.2.6 O efeito da pressão

Quanto maior a pressão do sistema, menor a tendência de precipitação de CaCO_3 (Figura 2.36).



(COTO et al., 2012) [adaptada]

Figura 2.36. Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio) a 100°C em função da pressão do sistema.

O conteúdo de CaCO_3 precipitado com a diminuição da pressão é devido tanto à redução direta da solubilidade do mineral, quanto ao *flash* de CO_2 da solução (MOGHADASI et al., 2004; KAN; TOMSON, 2012). Relativo ao primeiro, o efeito da pressão é pouco significativo; a importância maior está no CO_2 dissolvido e nas reações químicas desencadeadas pela despressurização, o que levam à formação do precipitado de CaCO_3 (COTO et al., 2012).

Para dimensionar claramente o efeito da pressão na precipitação de carbonato de cálcio, Smith e outros (2004) mediram o índice de incrustação (*SI*) em diferentes pontos do sistema de produção de um campo no Texas, conforme a tabela abaixo.

Tabela 2.10. Medição do índice de incrustação (*SI*) em diferentes pontos de uma planta de produção.

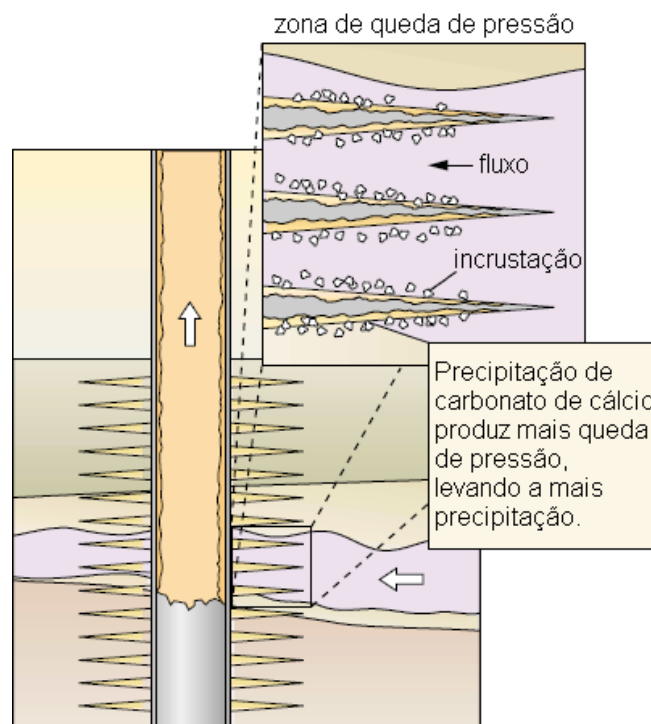
Localização	T_C (°C)	P_p (psig)	<i>SI</i>
Poço produtor (maior pressão)	43	300	1,38
Poço produtor (menor pressão)	43	100	1,84
Header de produção	43	42	2,20
Linha de transferência para a estação de água	43	32	2,31
Entrada da estação de água	43	12	2,71
Tanque de coleta	43	1	3,84

(SMITH et al., 2004) [adaptada]

Analisando os dados da tabela, o *SI* aumenta quase 2,5 pontos do poço ao tanque de coleta, o que é muito em se tratando de uma escala logarítmica. Conforme a classificação proposta por Langelier (1936) (vide Tabela 2.7), um *SI* igual a 3,0 já indica um tendência de precipitação de carbonato de cálcio “extremamente severa”.

Um efeito importante da queda de pressão é o chamado *autoscaling* ou *self-scaling* (CRABTREE et al., 1999). Tendo em vista que na região próxima ao poço (*near well*) a perda de carga é mais pronunciada que na extensão do reservatório (BARROS, 2012), o *flash* de CO_2 pode ser induzido e, conseqüentemente, a precipitação de minerais carbonáticos pode ser favorecida. Considerando que até mesmo uma pequena quantidade de material sólido precipitado no reservatório pode

restringir o fluxo no mesmo, perdas de carga adicionais seriam induzidas pela própria incrustação, o que favoreceria ainda mais o *flash* de CO_2 e a consequente precipitação de mais sais carbonáticos (Figura 2.37).



(CRABTREE et al., 1999) [adaptada]

Figura 2.37. Dano à formação causada por *autoscaling* de carbonato de cálcio.

O *autoscaling* pode ocorrer também no poço (CRABTREE et al., 1999), em que uma incrustação existente restringe o fluxo e favorece a perda de carga, o que tende a induzir o *flash* de CO_2 e a deposição de carbonato de cálcio (Figura 2.38).

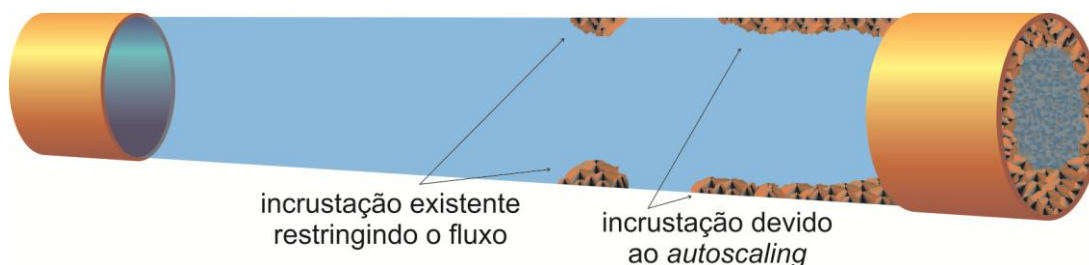
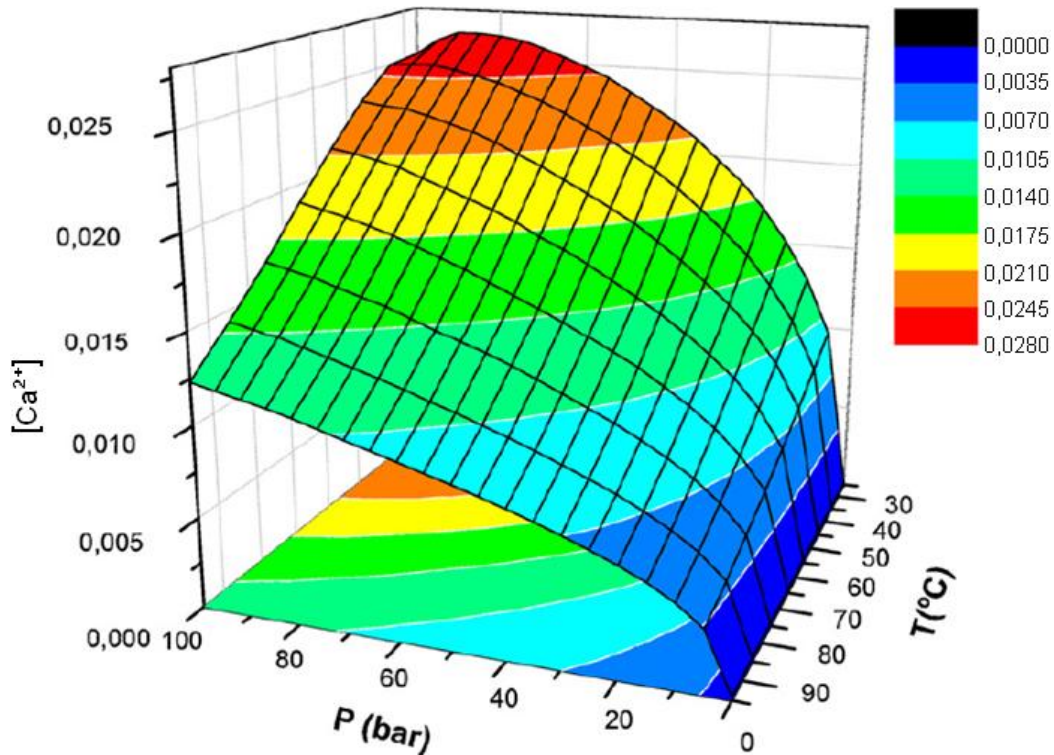


Figura 2.38. Incrustação num duto causada por *autoscaling* de carbonato de cálcio.

Embora pressão e temperatura apresentem efeitos inversos na precipitação de CaCO_3 , para um sistema de produção petrolífera é esperado que o resultado da despressurização seja mais significativo que o do resfriamento dos fluidos

produzidos. A Figura 2.39 relaciona o efeito simultâneo da pressão e da temperatura na precipitação do carbonato de cálcio.



(COTO et al., 2012) [adaptada]

Figura 2.39. Efeito simultâneo da pressão e da temperatura na solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio – em mol/L).

A rigor todas as variáveis atuam simultaneamente quando da produção dos fluidos de um reservatório de petróleo, mas a depressurização proporciona um efeito notório, uma vez que afeta não somente a solubilidade do carbonato de cálcio, mas também a solubilidade e a pressão parcial do CO_2 , que conseqüentemente afetam o pH da salmoura, e todos juntos influenciam a precipitação de CaCO_3 da solução.

2.2.3 A INCRUSTAÇÃO SOB A ÓTICA DO CRESCIMENTO CRISTAL

A incrustação só é possível quando um estado de supersaturação é alcançado (Subseção 2.2.1.2), ou seja, deve haver mais íons dissolvidos em solução que o limite máximo de solubilidade do sal. A partir deste momento o sistema estará susceptível à formação das primeiras células unitárias, e que para a calcita são compostas por 6 moléculas de CaCO_3 (Subseção 2.1.3.4).

A reunião de diversas células unitárias dará origem ao cristal, e a maneira como esse agrupamento é ordenado implica a forma do engradamento cristal característico de cada mineral. Geralmente o hábito como os minerais se apresentam é um reflexo do engradamento cristal, o que é observado na forma romboédrica da calcita, mas não é o que acontece com a vaterita, a qual se apresenta na forma esférica (ANDREASSEN, 2001), embora ambos minerais apresentem engradamento semelhante (FRIEDMAN; SCHULTZ, 1994).

Os primeiros cristais podem ser formados diretamente numa superfície ou dispersos na solução. Quando o cristal é formado numa superfície fixa (por exemplo, a parede de um duto), uma incrustação já é iniciada. Por outro lado, cristais formados na solução ou em superfícies dispersas no meio (por exemplo, impurezas ou cristais de outros minerais) podem ser carregados com o escoamento e jamais se tornarem um precipitado.

Íons, átomos, moléculas ou os próprios cristais existentes na solução podem se juntar aos outros cristais, proporcionando o aumento da incrustação ou das partículas suspensas. Quanto maior o tamanho das partículas suspensas, maior a probabilidade de precipitar e encontrar uma superfície sólida. Caso ocorra a adesão dessas partículas a uma superfície, uma nova incrustação estará formada.

Diversos fenômenos e conceitos importantes estão intrínsecos na dinâmica de formação de incrustação, desde o momento em que uma solução se torna supersaturada, até a completa obstrução de um duto por uma incrustação.

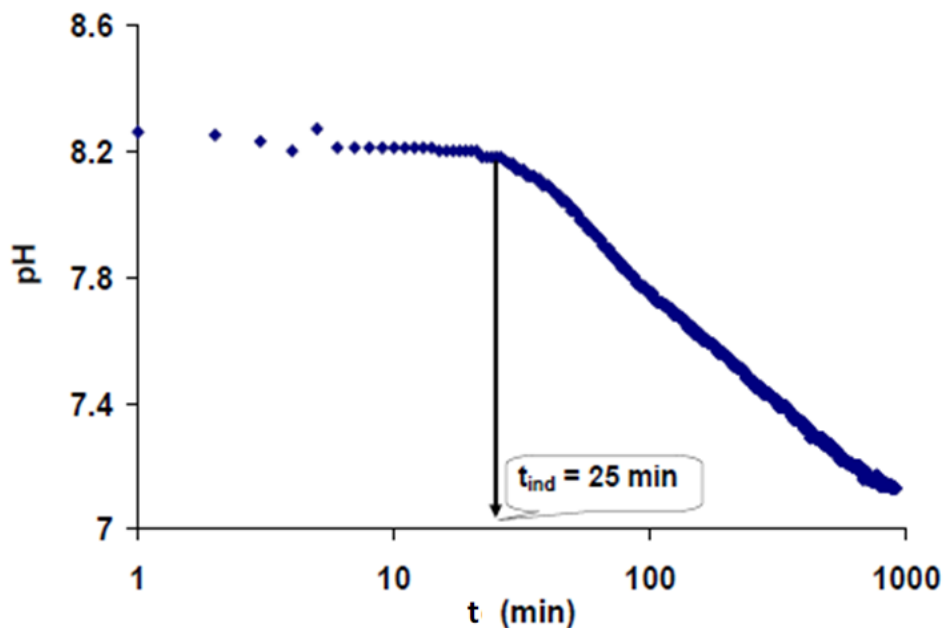
2.2.3.1 Tempo de indução e tempo de residência

Tempo de indução é o período que se passa desde o estabelecimento do estado de supersaturação da solução até a formação do primeiro cristal (VERDOES; KASHCHIEV; ROSMALEN, 1992; CRABTREE et al., 1999; WESTIN; RASMUSON, 2005). O tempo de indução é baseado no grau de supersaturação (WALY, 2011), ou seja, quanto mais saturada estiver a solução, mais provável será a formação dos primeiros cristais.

O tempo de indução pode ser medido por meio de diversas técnicas, como (WALY, 2011): através da queda de permeabilidade de uma membrana; em soluções com eletrodos de cálcio; com o uso de ICP (*Inductively Coupled Plasma*); através de espectrometria UV (ultravioleta); pela utilização de medidores de pH,

condutividade ou turbidez; contando-se as partículas no microscópio; visualmente; dentre outras.

Waly (2011) utilizou um medidor de pH de altíssima precisão para determinar o tempo de indução para o carbonato de cálcio. A figura abaixo expressa um dos resultados obtidos pelo autor, que no caso indicou um tempo de indução de 25 minutos, e mostra que a técnica consiste na medição contínua do pH até que seja identificada a tendência de diminuição do mesmo.



(WALY, 2011) [adaptada]

Figura 2.40. Técnica de medição do tempo de indução através do pH da solução.

O tempo de indução pode ser nulo ou “infinito”, ou seja, a formação dos cristais pode ser imediata ou pode não acontecer enquanto a solução estiver no domínio de observação, por exemplo, num poço ou *pipeline*.

Tempo de residência é o período que uma parcela do sistema aquoso leva para atravessar o domínio de interesse (GOMEZ; WILSON, 2009), ou seja, é o período em que um fluido estará contido num certo volume de controle (IPS, 2005). O tempo de residência é um parâmetro muito utilizado em processos de transporte físico (WANG; HSU; KUO, 2004), e é uma medida bastante útil da influência de processos hidrodinâmicos em sistemas aquosos (DELHEZ; HEEMINK; DELEERSNIJDER, 2004).

Neste sentido, considerando o escoamento num poço, só poderá haver cristalização se o tempo de indução for, obrigatoriamente, menor que o tempo de residência.

2.2.3.2 Nucleação Cristal

A nucleação é o fenômeno que permite a síntese dos primeiros cristais a partir dos íons de uma solução supersaturada, ou seja, forma os núcleos, sementes, embriões ou *clusters* do que poderá vir a ser um grande cristal ou até mesmo uma incrustação.

Há duas formas de geração dos primeiros cristais, a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea (DIRKSEN; RING, 1991; CRABTREE et al., 1999; MARCHISIO; BARRESI; GARBERO, 2002). A primeira ocorre na ausência de uma superfície preexistente, e assim deve ser formada pelo encontro dos íons dispersos na solução. A segunda envolve a adição de um material de composição diferente a uma superfície preexistente (MORSE; ARVIDSON; LÜTTGE, 2007), seja ela a parede de um tubo ou a face de uma partícula qualquer dispersa na solução – a adição de material a uma superfície de mesma composição é conhecida como crescimento cristal (Subseção 2.2.3.4).

Relativo à nucleação homogênea, há duas teorias para o surgimento dos primeiros cristais do mineral (OXTOBY, 1998; GEBAUER; VÖLKEL, CÖLFEN, 2008). Segundo a teoria clássica, a fase mais estável (ex., calcita) pode ser formada simultaneamente com fases menos estáveis (ex., carbonato de cálcio amorfo e ikaita), e num processo de pós-nucleação as fases menos estáveis vão se convertendo na fase mais estável.

Uma nova teoria sugere que a nucleação homogênea só deve envolver a formação de fases precursoras, cuja estruturação e crescimento irão progredir em direção às propriedades do cristal mais estável (MORSE; ARVIDSON; LÜTTGE, 2007; GEBAUER; VÖLKEL, CÖLFEN, 2008).

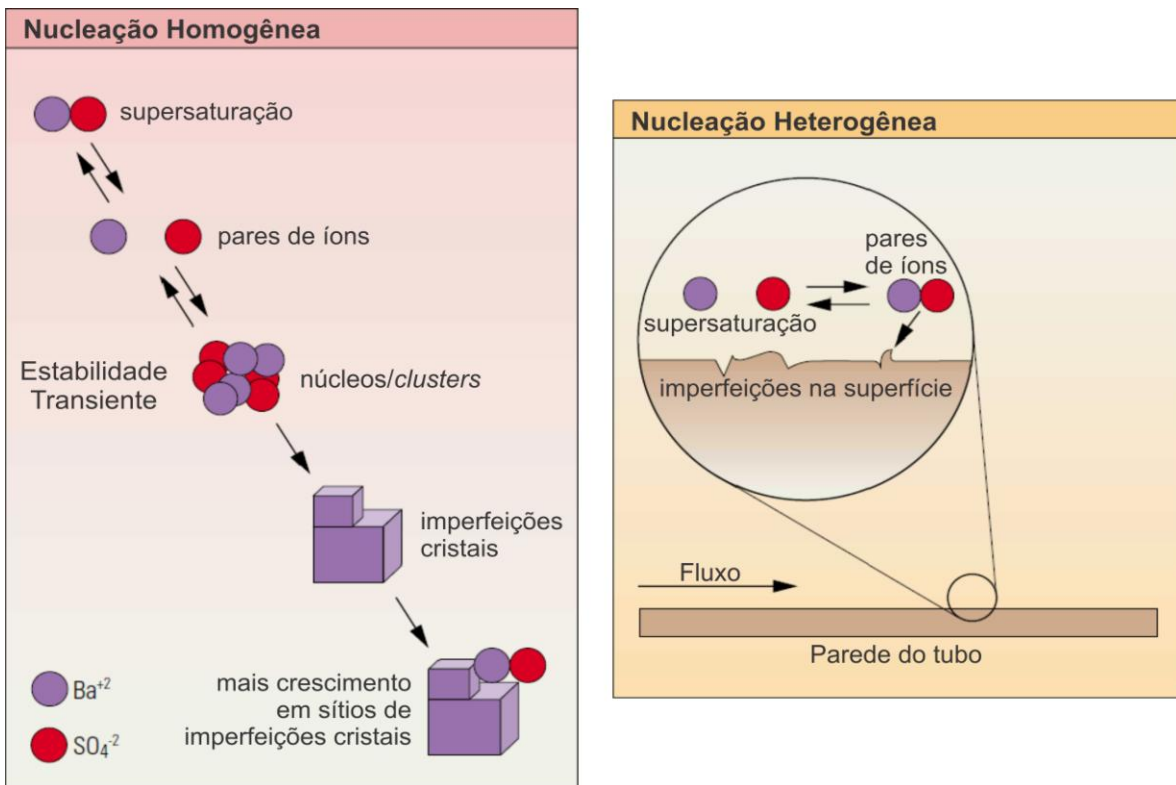
Em qualquer das teorias a calcita, por exemplo, pode ser originada a partir do carbonato de cálcio amorfo (BECK; ANDREASSEN, 2010). Em geral, sais de baixa solubilidade (ex., carbonato de cálcio) tendem a formar fases metaestáveis ou precursores para as fases mais estáveis (ANDREASSEN, 2001). Os precursores

experimentam estabilidades termodinâmicas que se manifestam como diferenças na solubilidade.

Em 1902 Ostwald criou a Lei de Estágios (*Law of Stages*), a qual postula que fases menos estáveis, tendo maior solubilidade, precipitam primeiro, e em seguida transformam-se em fases mais estáveis (DE YOREO; VEKILOV, 2003; BREČEVIĆ; KRALJ, 2007).

A nucleação heterogênea é mais provável que a homogênea (CRABTREE et al., 1999), e ainda, algumas superfícies são mais susceptíveis à nucleação que outras. Essas superfícies são chamadas de sítios de nucleação, e podem ser: defeitos nas superfícies (rugosidade, corrosão e avarias); incrustações preexistentes; descontinuidades do material (juntas e costuras em tubulações, perfurações e fendas em *liners*, canhoneados, dentre outros); telas; *gravel pack*; válvulas e *chokes*; dentre outras.

A Figura 2.41 esquematiza os tipos de nucleação. Setas nos dois sentidos indicam que a forma assumida pelos íons não é estável até que um raio crítico seja atingido (Subseção 2.2.3.3), quando então núcleos estáveis cristalizam e podem crescer, promovendo assim o crescimento cristal (Subseção 2.2.3.4).



(CRABTREE et al., 1999) [adaptada]

Figura 2.41. Esquemáticos para os modelos de nucleação homogênea e heterogênea.

O tempo de indução está intimamente relacionado não só com o surgimento dos primeiros núcleos, mas também com o tipo de nucleação que gera esses núcleos. Tantayakom e outros (2005) estabeleceram essas relações:

$$\ln t_{\text{ind}} = \frac{\phi\beta\delta^3\nu^2}{(k_{\text{B}}T_{\text{K}})^3} \frac{1}{(\ln SR)^2} + \frac{1}{F} \quad (2.54)$$

em que t_{ind} é o tempo de indução; ϕ é o fator de barreira de energia; β é um fator de forma; δ é a energia de superfície cristal; ν é o volume molecular da fase cristalina; k_{B} é a constante de Boltzmann; T_{K} é a temperatura absoluta; F é um fator de frequência; e SR é a razão de saturação (vide Equação 2.21). A relação entre o tempo de indução e o tipo de nucleação está em ϕ , que é igual à unidade para a nucleação homogênea, e menor que 1 para a nucleação heterogênea.

A Equação 2.54 pode ser expressa na forma de uma função do 1º grau, do tipo $f(x) = ax + b$, de modo que $x = (\ln SR)^{-2}$ e $f(x) = \ln t_{\text{ind}}$. A Figura 2.42 apresenta um diagrama $\ln t_{\text{ind}} \times (\ln SR)^{-2}$ com dados experimentais reportados por alguns autores.

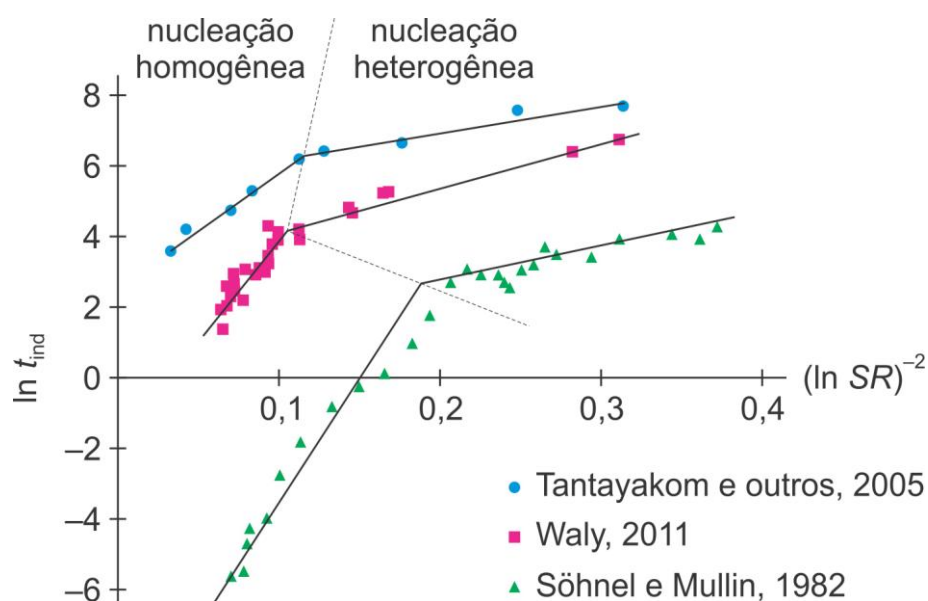


Figura 2.42. Diagrama $\ln t_{\text{ind}} \times (\ln SR)^{-2}$ permitindo a distinção do tipo de nucleação.

Com o diagrama é possível identificar o tipo de nucleação, pois sabendo que a inclinação das retas é igual a $\phi\beta\delta^3v^2/(k_B T_K)^3$, e $\phi = 1$ para a nucleação homogênea, e $\phi < 1$ para a nucleação heterogênea, a reta para a nucleação homogênea deve ser mais íngreme que para a nucleação heterogênea.

Tendo em mente que se $(\ln SR)^{-2} = 0,1$ então $SR \approx 23,62$, e se $(\ln SR)^{-2} = 0,4$ então $SR \approx 4,86$, outras informações importantes podem ser obtidas do diagrama. Fica clara a relação inversa entre o tempo de indução e a supersaturação, e ainda, conforme observado por Crabtree e outros (1999), a nucleação heterogênea é mais provável que a homogênea porque ocorre em ambientes menos supersaturados.

2.2.3.3 Energia de Ativação e Raio Crítico

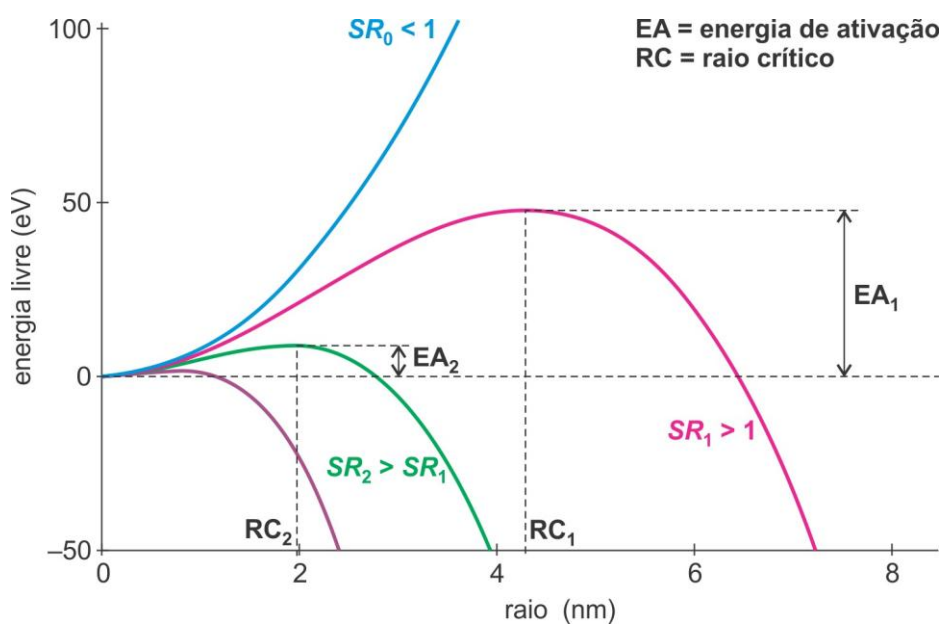
A energia de ativação (EA) é um limite de energia alcançado quando o engradamento cristal atinge um tamanho crítico (raio crítico – RC). A partir deste ponto o grupo de íons irá se consolidar como um núcleo cristal, ou seja, deixará de ser um aglomerado de íons com estabilidade transiente para formar um engradamento cristal com estabilidade permanente.

Conforme descrito por De Yoreo e Vekilov (2003), isso ocorre porque a variação da energia livre das moléculas localizadas na superfície do cristal é maior que a das localizadas no interior. A diferença entre as energias livres por molécula do interior e da superfície do cristal é chamada de energia livre interfacial, a qual atua sempre no sentido de desestabilizar o núcleo.

Ainda segundo De Yoreo e Vekilov (2003), pequenos núcleos têm proporcionalmente muitas moléculas na superfície, por isso tendem a ser dissolvidos, ao contrário de grandes núcleos, que tendem a se consolidar devido à baixa energia interfacial. Com isto há um tamanho de núcleo intermediário (raio crítico) com um conteúdo de energia livre do sistema (energia de ativação) no limiar entre a dissolução e a consolidação do núcleo cristal (THOMSEM, 2009). Este fenômeno é referido como efeito de Gibbs-Thomson e também de Ostwald-Freundlich (MORSE; ARVIDSON; LÜTTGE, 2007).

A nucleação heterogênea é mais provável que a homogênea porque a energia livre interfacial é menor em relação a uma superfície existente que em relação à solução (MOGHADASI et al., 2004; LIPUS; DOBERSEK, 2007). E ainda, com o aumento da supersaturação o tamanho do raio crítico tende a diminuir, e assim a nucleação homogênea será mais provável (DE YOREO; VEKILOV, 2003).

A figura abaixo mostra um comparativo entre a energia de ativação, o raio crítico e a razão de saturação (SR). Para uma solução insaturada ($SR < 1$) a nucleação não é esperada, então a energia de ativação tende ao infinito. Para soluções supersaturadas ($SR > 1$) haverá uma relação entre a energia de ativação e o raio crítico, no entanto, quanto maior a supersaturação menor será a energia de ativação e também o raio crítico, ou seja, mais provável será a nucleação.



(MORSE; ARVIDSON; LÜTTGE, 2007) [adaptada]

Figura 2.43. Relação entre energia de ativação, raio crítico e razão de saturação (SR).

2.2.3.4 Crescimento cristal

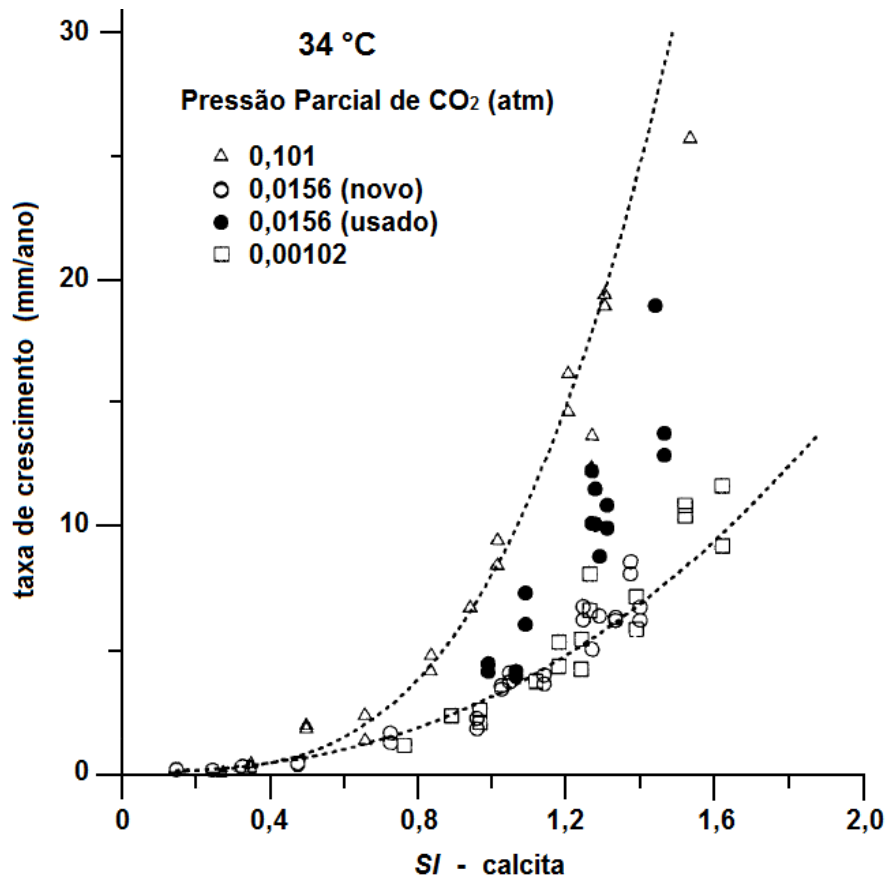
O crescimento cristal é o fenômeno que permite que os núcleos, sementes, embriões ou clusters aumentem de tamanho através da incorporação de mais matéria à sua estrutura, ou seja, é o fenômeno que permite o aumento do engradamento cristal.

É importante ter em mente que, após ter excedido o tamanho crítico (raio crítico), à medida que as dimensões do cristal aumentam a energia livre diminui (vide Figura 2.43), e o cristal se tornará cada vez mais estável e será ainda mais difícil a sua dissolução/redissolução. Isso ocorre devido à liberação de calor de cristalização (DIRKSEN; RING, 1991).

Também é importante destacar que o crescimento cristal a partir de soluções supersaturadas ocorre porque o fluxo de moléculas aderindo à superfície do cristal é

maior que o número de moléculas desprendendo-se da superfície, e ainda, que a probabilidade de uma molécula deixar o engradamento cristal é somente determinada pelas forças das suas ligações com as vizinhanças (DE YOREO; VEKILOV, 2003).

Ohara e Reid, citados por Heinrich (2008, p. 21), concluíram que os parâmetros mais importantes que influenciam o crescimento cristal são a supersaturação, a temperatura e a dinâmica do fluido. De Yoreo e Vekilov (2003) ainda destacam o pH e a força iônica. No entanto, para o carbonato de cálcio, especialmente para a calcita, pelo menos a pressão parcial de CO_2 também afetará a taxa de crescimento cristal, conforme demonstraram experimentalmente Plummer e Busenberg (1999) (Figura 2.44).

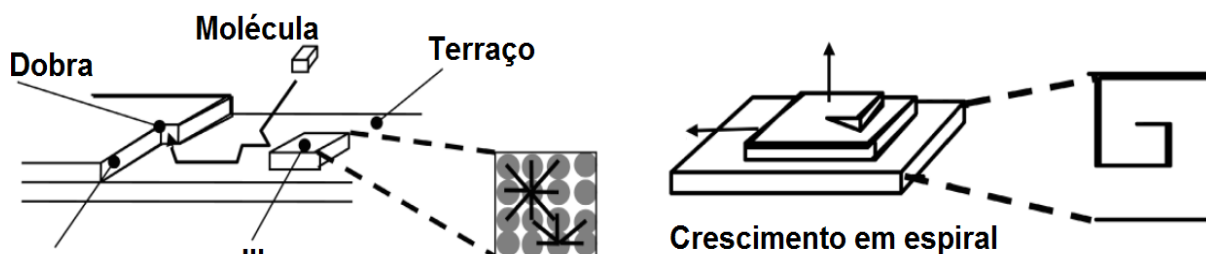


(PLUMMER; BUSENBERG, 1999) [adaptada]

Figura 2.44. Taxa de crescimento cristal da calcita a 34 °C em função do índice de incrustação (SI) e da pressão parcial de CO_2 .

A Figura 2.45 esquematiza os processos atômicos que ocorrem na superfície do cristal, além de indicar os principais elementos que a compõe. Segundo De Yoreo

e Vekilov (2003), as regiões planas são chamadas de “terraços”, e as camadas parcialmente elevadas são os “degraus”, e por serem incompletas formam as “dobras”.



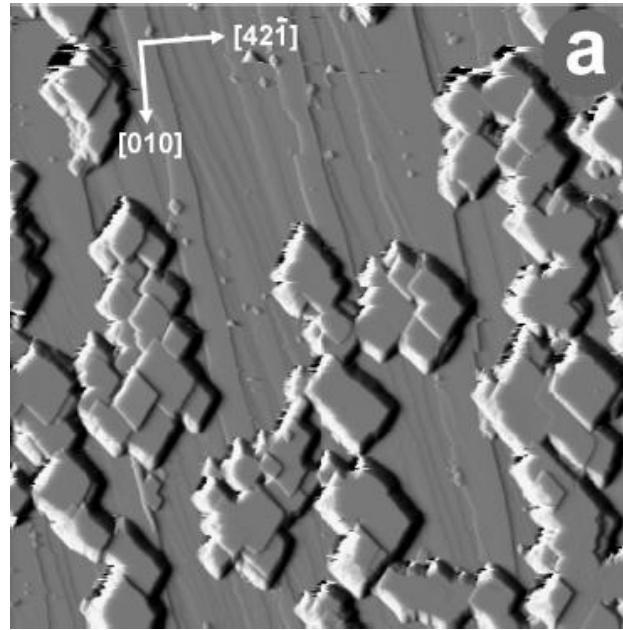
(DE YOREO; VEKILOV, 2003) [adaptada]

Figura 2.45. Mecanismos de crescimento cristal.

Em soluções altamente supersaturadas grupos de moléculas podem aderir diretamente ao terraço, formando as chamadas “ilhas”, contudo poderão desprender-se por fazerem apenas uma ligação com a vizinhança, por isso é mais provável mantê-las vizinhas a um degrau, especialmente numa dobra (DE YOREO; VEKILOV, 2003). No entanto, se nenhum degrau existir, a formação de uma ilha é o mecanismo de geração dos degraus mais provável a altas supersaturações (NEHRKE, 2007).

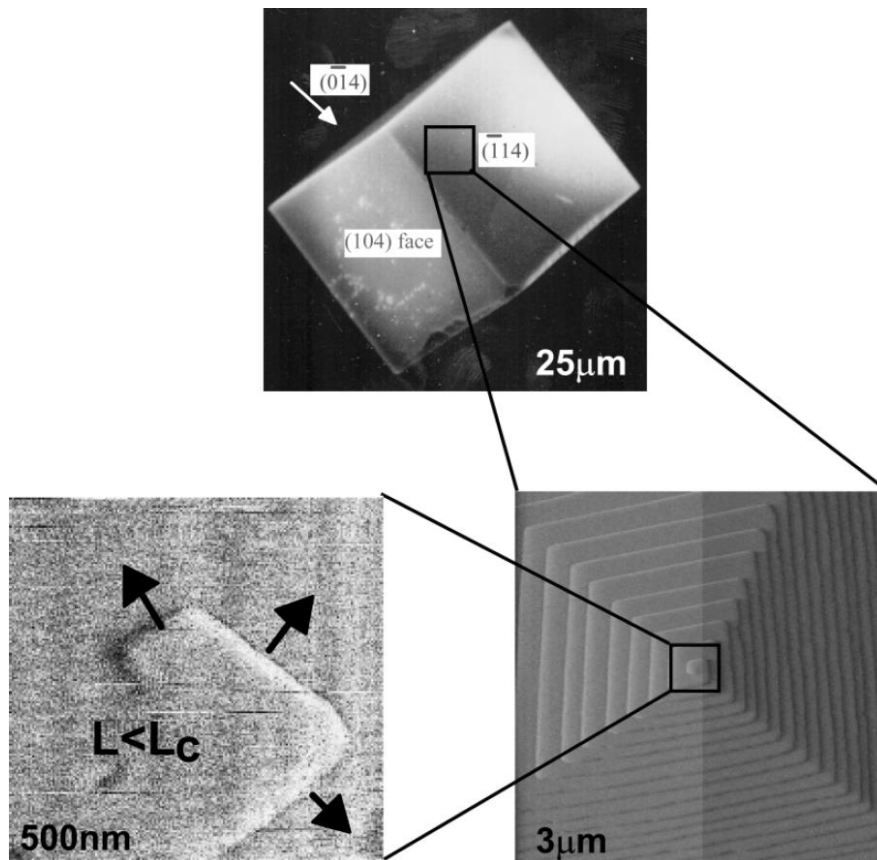
Em soluções pouco supersaturadas dificilmente grandes grupos de moléculas estarão disponíveis na solução – o que está diretamente relacionado ao raio crítico. Nesses casos o crescimento e a formação de novos degraus ocorrem a partir de desarticulações (falhas) no engradamento cristal, que se comportam como pequenos degraus para acomodar poucas moléculas, propiciando então o “crescimento em espiral” (DE YOREO; VEKILOV, 2003).

A Figura 2.46 mostra a formação de degraus a partir do crescimento de ilhas de calcita na superfície de um cristal de dolomita, e a Figura 2.47 exemplifica a formação de um degrau através do crescimento espiral que ocorre na superfície de um cristal de calcita.



(PIMENTEL; PINA; GNECCO, 2013)

Figura 2.46. Exemplo de formação de degraus a partir do crescimento de ilhas de calcita.



(DE YOREO; VERKILOV, 2003)

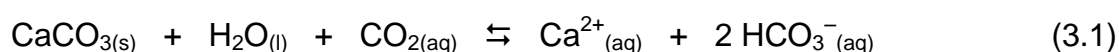
Figura 2.47. Exemplo de formação de degraus a partir do crescimento espiral de um cristal de calcita.

3 METODOLOGIA

Uma vez realizada a revisão bibliográfica acerca da precipitação carbonática e sua relação com o CO₂ dissolvido na solução, os demais objetivos consistem em modelar o equilíbrio químico da calcita e simular a sua precipitação em condições de poço. Para tanto será necessário avaliar não somente o equilíbrio químico do sistema carbonático, mas também o *flash* de CO₂, uma vez que a precipitação de calcita depende desses dois fatores, os quais são afetados pelas variáveis associadas ao escoamento dos fluidos no poço.

3.1 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Considerando as condições de poço, a reação da Equação 1.7 é a que melhor descreve o equilíbrio do sistema H₂O-CO₂-CaCO₃ (Seção 2.2). A reação será abordada na forma da dissolução da calcita (Equação 1.7 invertida), como segue:



Tendo em vista as condições operacionais de temperatura e pressão que serão investigadas (condições de poço), a determinação da constante de equilíbrio para a reação acima foi realizada na faixa de 0 a 100 °C e de 1 a 100 atm, ou seja, contempla um pouco além das condições de interesse para a simulação da precipitação (Seção 3.3). A Figura 3.1 esquematiza a metodologia empregada.

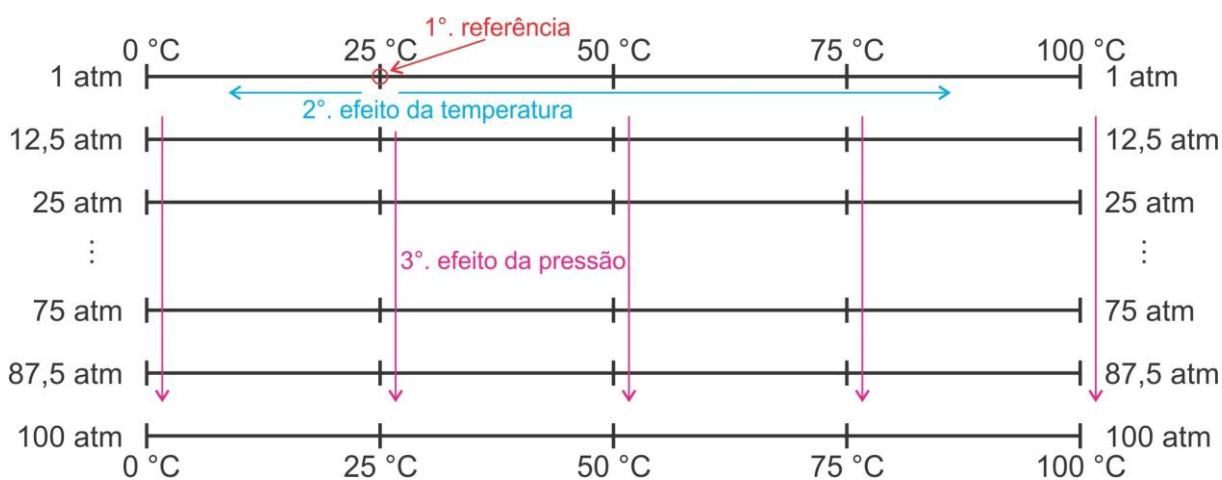


Figura 3.1. Fluxograma para a simulação da massa de calcita precipitada.

O objetivo é desenvolver uma expressão para a constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 em função da pressão e da temperatura. Para tanto, dezenas de valores de K_{eq} foram obtidos, e a regressão dos dados resultou na expressão desejada. O primeiro K_{eq} determinado foi aquele que passou a ser utilizado como referência, ou seja, a 25 °C (298,15 K) e 1 atm, o qual foi calculado com a Equação 2.8 (reapresentada abaixo).

$$K_{eq} = \frac{\{Ca^{2+}\}\{HCO_3^-\}^2}{\{CaCO_3\}\{H_2O\}\{CO_{2(aq)}\}} = \frac{\{Ca^{2+}\}\{HCO_3^-\}^2}{\{CO_{2(aq)}\}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT_K}\right) \quad (2.8)$$

O valor de ΔG_r° foi obtido a partir das energias livres de formação, ΔG_f° , de cada um dos reagentes e produtos, conforme a Equação 3.2.

$$\Delta G_r^\circ = (\Delta G_{f,Ca^{2+}}^\circ + 2 \times \Delta G_{f,HCO_3^-}^\circ) - (\Delta G_{f,CaCO_3}^\circ + \Delta G_{f,CO_{2(aq)}}^\circ + \Delta G_{f,H_2O}^\circ) \quad (3.2)$$

Valores de ΔG_f° para cada uma das espécies, à temperatura de 25°C e à pressão de 1 atm, foram obtidos da literatura. Com o valor de ΔG_r° e assumindo a constante dos gases, R , igual a 1,987165 cal/mol K, obteve-se a constante de equilíbrio de referência a 25 °C ($T_K = 298,15$ K) e 1 atm.

A equação de van 't Hoff estendida (Equação 2.16 – reapresentada abaixo) foi empregada para a obtenção da constante de equilíbrio a diversas temperaturas, mas sempre à pressão de 1 atm.

$$\log K_{eq} = \log K_{eq,ref} + \frac{\Delta H_r^\circ}{R \ln 10} \left[\frac{1}{T_{K,ref}} - \frac{1}{T_K} \right] + \frac{\Delta Cp_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{T_{K,ref}}{T_K} - 1 \right) - \log \frac{T_{K,ref}}{T_K} \right] \quad (2.16)$$

Além do valor conhecido do logaritmo da constante de equilíbrio de referência (calculado anteriormente), da temperatura de referência ($T_K = 298,15$ K), e ainda da constante dos gases ($R = 1,987165$ cal/mol K), os valores de ΔH_r° e de ΔCp_r° tiveram de ser obtidos, respectivamente, pelas Equações 3.3 e 3.4.

$$\Delta H_r^\circ = (\Delta H_{f,\text{Ca}^{2+}}^\circ + 2 \times \Delta H_{f,\text{HCO}_3^-}^\circ) - (\Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^\circ + \Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{aq})}^\circ + \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^\circ) \quad (3.3)$$

$$\Delta Cp_r^\circ = (Cp_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + 2 \times Cp_{\text{HCO}_3^-}^\circ) - (Cp_{\text{CaCO}_3}^\circ + Cp_{\text{CO}_2(\text{aq})}^\circ + Cp_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) \quad (3.4)$$

Os valores da entalpia de formação, ΔH_f° , e da capacidade calorífica, Cp° , para cada uma das espécies, à temperatura de 25°C e à pressão de 1 atm, foram obtidos da literatura. Com todas as grandezas necessárias disponíveis, diversos valores para o logaritmo da constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 foram calculados com a Equação 2.16.

A fim de verificar a eficácia da aplicação da equação de van 't Hoff estendida, foram calculados os valores de $\log K_{\text{eq}}$ para a reação da Equação 1.6 invertida, uma vez que há diversos valores reportados na literatura para o intervalo de 0 a 100 °C e a 1 atm, especialmente os provenientes do trabalho de Plummer e Busenberg (1982). Os valores de $\log K_{\text{eq}}$, ΔH_r° e ΔCp_r° para serem aplicados na Equação 2.16 foram obtidos, respectivamente, com as Equações 2.9, 2.14 e 2.15. Os valores calculados com a metodologia descrita foram comparados com alguns valores da literatura.

Para determinar a constante de equilíbrio a elevadas pressões ($K_{\text{eq},(P)}$), foi utilizado o equacionamento proposto por Aggarwal, Gunter e Kharaka (1990) (Equação 2.18 – rerepresentada abaixo).

$$\ln\left(\frac{K_{\text{eq},(P)}}{K_{\text{eq,ref}}}\right) = -\left(\frac{\Delta V_{r,\text{ref}}^\circ}{RT_K k_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}^\top}\right) \ln\left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O},(P)}}{\rho_{\text{H}_2\text{O,ref}}}\right) \quad (2.18)$$

A equação anterior requer que todos os parâmetros estejam à mesma temperatura que a constante de equilíbrio de referência, $K_{\text{eq,ref}}$. Neste sentido foram adotadas como referência as constantes de equilíbrio a 0 °C, 25 °C, 50 °C, 75 °C e 100 °C, todas a 1 atm. O motivo de estas temperaturas terem sido escolhidas como referência é que, para os íons Ca^{2+} e HCO_3^- , só estão disponíveis na literatura os valores do volume molar, V° , às temperaturas de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 75 e 100 °C.

Os volumes molares dos íons a cada temperatura, juntamente com os respectivos valores para a calcita, para a água, e para o dióxido de carbono aquoso, às mesmas temperaturas, são necessários para a obtenção de ΔV_r , o qual pode ser calculado com a Equação 3.5.

$$\Delta V_r = (V_{Ca^{2+}} + 2 \times V_{HCO_3^-}) - (V_{CaCO_3} + V_{CO_{2(aq)}} + V_{H_2O}) \quad (3.5)$$

Os volumes molares da água às temperaturas de interesse foram obtidos a partir da sua massa específica, calculada com a Equação Ap.B9 (vide Apêndice B), e com a proposta de Marion e outros (2005), expressa na Equação 3.6, em que 18,01528 é a massa molar da água (em g/mol).

$$V_{H_2O} = 18,01528 \div \rho_{H_2O} \quad (3.6)$$

Os volumes molares do $CO_{2(aq)}$ às temperaturas de interesse foram obtidos a partir da proposta de Akinfiiev e Diamond (2003), o qual requer a massa específica da água em função da pressão e da temperatura. As equações de Chen, Fine e Millero (1977) para a determinação da massa específica da água formam utilizadas (Equações Ap.B9 e Ap.B10 – vide Apêndice B).

Os volumes molares da calcita não estão disponíveis na literatura para todas as temperaturas de interesse, e com isso foram desenvolvidas duas metodologias distintas a fim de que seus resultados fossem comparados aos poucos valores da literatura. Uma metodologia contabiliza apenas o efeito da temperatura pelo uso do coeficiente de expansão térmica do mineral à pressão de 1 atm, e a outra considera o efeito simultâneo da pressão e da temperatura a partir do volume de sua célula unitária.

A primeira metodologia foi baseada na expressão para o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura, $\alpha(T_K)$, proposta por Matas e outros (2000). Uma vez que $dV = \alpha(T_K)V_{ref}dT_K$, substituindo $\alpha(T_K)$ e integrando de V_{ref} a V e de T_{Kref} a T_K , produz-se a expressão desejada para o volume molar da calcita em função da temperatura e à pressão constante de 1 atm. O volume molar de referência adotado foi o proposto por Helgeson e outros (1978).

A segunda metodologia foi baseada na expressão para o volume da célula unitária em função da pressão e da temperatura, proposta por Wu e outros (1995). Uma vez que a célula unitária da calcita é composta por 6 moléculas de CaCO_3 (vide Tabela 2.4), e que 1 mol de calcita terá a quantidade de células unitárias equivalente a $6,0225 \times 10^{23} \div 6$, a expressão para o volume molar em função da pressão e da temperatura é facilmente encontrada.

Com todos os volumes molares das espécies às temperaturas de 0, 25, 50, 75 e 100 °C (a 1 atm) calculam-se ΔV_r para as respectivas temperaturas. Os demais parâmetros necessários para a aplicação da Equação 2.18 devem ser obtidos para as mesmas temperaturas.

A massa específica da água à pressão de referência (1 atm), $\rho_{\text{H}_2\text{O,ref}}$, foi obtida com as Equações Ap.B9 e Ap.B10 (vide Apêndice B); enquanto que a compressibilidade isotérmica da água, $\kappa_{\text{H}_2\text{O,ref}}^T$, foi obtida com a Equação 3.7 (CHEN; FINE; MILLERO, 1977).

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}^T(P_a, T_C) = \frac{k'_w - 1,01325^2 B'(P_a - 1)^2}{k_w [k_w - 1,01325(P_a - 1)]} \quad (3.7)$$

em que os parâmetros B' , k_w e k'_w podem ser obtidos da Equação Ap.B10.

Finalmente, a massa específica da água, $\rho_{\text{H}_2\text{O,(P)}}$, na pressão que a constante de equilíbrio deve ser determinada, $K_{\text{eq,(P)}}$, também foi obtida das expressões propostas por Chen, Fine e Millero (1977) (Equações Ap.B9 e Ap.B10 – vide Apêndice B).

Os diversos valores calculados para a constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 foram tabulados, e a regressão dos dados foi realizada a fim de obter uma expressão em função da pressão e da temperatura. Os valores calculados com a expressão final obtida foram comparados aos reportados pelos softwares Multiscale^{®6} (versão 7.1) e SUPCRT92⁷.

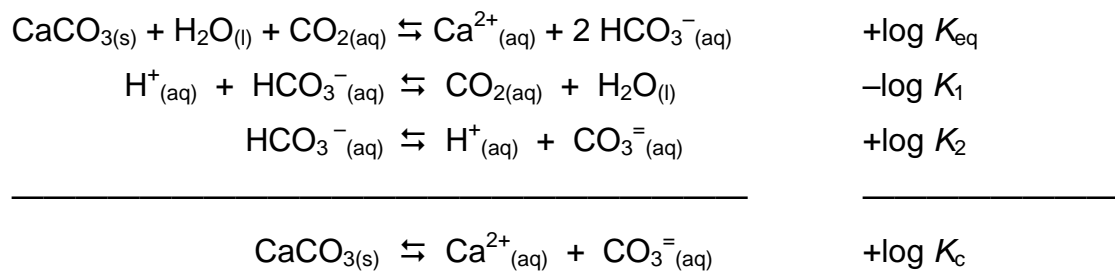
⁶ Informações sobre o software Multiscale[®] podem ser obtidas em <http://multiscale.no/>.

⁷ O software SUPCRT92 pode ser executado gratuitamente através da interface *online* disponível em <http://geopig3.la.asu.edu:8080/GEOPIG/pigopt1.html>.

Adicionalmente foi desenvolvida uma metodologia para derivar a constante de equilíbrio da reação de dissociação da calcita (Equação 1.6 invertida), apresentada abaixo:



As reações das Equações 3.1, 2.34 e 2.35, sendo a 2.34 na forma invertida, podem ser combinadas para derivar a reação da Equação 3.8, conforme segue:



Neste sentido, o logaritmo da constante de dissociação da calcita pode ser determinado pela equação seguinte:

$$\log K_c = \log K_{\text{eq}} - \log K_1 + \log K_2 \quad (3.9)$$

de modo que $\log K_{\text{eq}}$ pode ser obtido com a equação derivada da metodologia desenvolvida anteriormente, e $\log K_1$ e $\log K_2$ podem ser obtidos, respectivamente, com as Equações Ap.B3 e Ap.B6 (vice Apêndice B), ambas de Li e Duan (2007).

Desta forma uma nova equação para a constante de dissociação da calcita (reação da Equação 3.8) foi obtida, a qual é válida para temperaturas de 0 a 100 °C e pressões de 1 a 100 atm.

Os valores calculados com a expressão final obtida foram comparados com alguns dos diversos valores reportados na literatura, principalmente aos obtidos com a consagrada equação de Plummer e Busenberg (1982) (Equação 2.9), e também aos reportados pelos softwares Multiscale[®] (versão 7.1) e SUPCRT92.

A obtenção da equação da constante de dissociação da calcita permitiu ainda a aplicação da técnica do CCP (Subseção 2.2.1.5) para investigação da massa de calcita precipitada da solução.





3.2 ESTIMATIVA DO *FLASH* DE CO₂




Com a variação das condições termodinâmicas da solução, o conteúdo de CO₂ dissolvido também será alterado. O conhecimento da solubilidade do CO₂ à temperatura e à pressão a que uma solução estará sujeita é importante para determinar o estado de equilíbrio desta solução, e do ponto de vista da incrustação, uma parcela significativa do CaCO₃ precipitado estará diretamente relacionada ao conteúdo do CO₂ que sofreu o *flash*.

O teor de CO₂ dissolvido foi obtido da proposta de Diamond e Akinfiev (2003), a qual originou o software CO2SOL⁴. Como as temperaturas de investigação serão em condições de poço (Seção 3.3), diversos valores para a molalidade do CO₂ a diferentes pressões foram calculados com o software. Para cada temperatura foi realizada a regressão dos dados e obtida uma expressão da molalidade do CO₂ em função da pressão.

3.3 SIMULAÇÃO DA MASSA DE CALCITA PRECIPITADA

A massa de calcita que deixa a solução é a soma da parcela relativa ao desequilíbrio termodinâmico do sistema trifásico H₂O-CO₂-CaCO₃, e da parcela relativa ao *flash* de CO₂. Para a determinação da massa de calcita precipitada em condições de poço, as seguintes premissas foram adotadas:

-  As mudanças das condições termodinâmicas serão causadas por um escoamento isotérmico teórico, a temperaturas e pressões condizentes com as condições de poços produtores;
-  A solução inicial é composta apenas por água, CO₂ dissolvido, e os íons Ca²⁺ e HCO₃⁻ também dissolvidos, além de estar na condição de solução saturada, ou seja, $SR = 1$ ou $SI = 0$;
-  A solução jamais assume o estado de supersaturação em decorrência das mudanças das variáveis termodinâmicas, e com isso deverá sempre retornar à condição de solução saturada;
-  Para que a solução volte a ser saturada, todo o conteúdo de CaCO₃ que precise deixar a solução para restabelecer o equilíbrio irá precipitar como um sólido – esta é a parcela relativa ao desequilíbrio termodinâmico (X_{TM});

- 
 Nas novas condições termodinâmicas, o conteúdo de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ será igual ao teor inicial somado à quantidade que sofreu solubilização, uma vez que para cada mol de calcita precipitada, um mol de CO_2 dissolve-se na solução segundo o equilíbrio observado na reação da Equação 3.1;
- 
 A diferença entre o conteúdo de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ nas novas condições termodinâmicas e a solubilidade do CO_2 nessas mesmas condições será igual à quantidade de CO_2 que passa ao estado gasoso devido ao *flash*;
- 
 Em decorrência do *flash* a concentração de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ diminui, e assim a solução estará na condição de supersaturação, e mais uma vez todo o conteúdo de CaCO_3 que precise deixar a solução para restabelecer o equilíbrio irá precipitar como um sólido – esta é a parcela relativa ao *flash* de CO_2 (X_{FL}).

O fluxograma da Figura 3.2 apresenta a metodologia empregada para estimar a massa de calcita que pode precipitar da solução.



Figura 3.2. Fluxograma para a simulação da massa de calcita precipitada.

A Tabela 3.1 apresenta as condições termodinâmicas escolhidas para estimar a massa de calcita precipitada da solução.

Tabela 3.1. Condições termodinâmicas escolhidas para as simulações.

Condição Inicial	Condição Final (antes e após o <i>flash</i>)
100 atm – 40 °C	10 atm – 40 °C
	40 atm – 40 °C
	70 atm – 40 °C
100 atm – 70 °C	10 atm – 70 °C
	40 atm – 70 °C
	70 atm – 70 °C
100 atm – 100 °C	10 atm – 100 °C
	40 atm – 100 °C
	70 atm – 100 °C

Em todos os casos, a massa total de calcita precipitada (X_{TT}) é a soma da parcela relativa às mudanças das condições termodinâmicas (X_{TM}) e da parcela relativa ao *flash* de CO₂ (X_{FL}) (Equação 3.10).

$$X_{TT} = X_{TM} + X_{FL} \quad (3.10)$$

Como consequência das premissas adotadas, os íons Ca^{2+} e HCO_3^- são os únicos presentes, e assim o balanço de cargas elétricas exige que as concentrações dos íons, em quaisquer condições termodinâmicas, assumam a seguinte relação:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (3.11)$$

Para determinar a concentração inicial de CO₂ dissolvido na solução, foi utilizada uma das equações obtidas conforme a metodologia apresentada na Seção 3.2. Para determinar as concentrações de cálcio e bicarbonato nas condições termodinâmicas iniciais, foi adotada a Equação 2.8, considerando os coeficientes de atividade e as concentrações em vez das atividades das espécies (Equação 3.12).

$$K_{\text{eq,ini}} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\}_{\text{ini}} \{\text{HCO}_3^-\}_{\text{ini}}^2}{\{\text{CO}_{2(\text{aq})}\}_{\text{ini}}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{ini}} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}} \gamma_{\text{HCO}_3^-,\text{ini}}^2 [\text{HCO}_3^-]_{\text{ini}}^2}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq})},\text{ini}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}}} \quad (3.12)$$

A constante de equilíbrio foi determinada com a equação derivada da metodologia da Seção 3.1. Os coeficientes de atividade dos íons foram obtidos pela Equação Ap.A1, e do CO₂ pela Equação Ap.A7. A constante de Debye-Hückel, A^* , necessária para a Equação Ap.A1, foi obtida com a Equação Ap.A3. A constante dielétrica, ϵ , necessária para determinar A^* , foi obtida com a Equação Ap.A5 (vide Apêndice A). A massa específica da água, também necessária para obter A^* , foi calculada com as Equações Ap.B9 e Ap.B10 (vide Apêndice B).

As Equações 3.11 e 3.12 formam um sistema de equações, no entanto, a solução não é direta porque os coeficientes de atividade das espécies (γ) sofrem efeito da força iônica, I , da solução, que por sua vez é dependente das concentrações dos íons dissolvidos (vide Equação 2.1). Desta forma, um processo

iterativo foi aplicado a fim de encontrar uma solução para o sistema. Com isto foram determinadas as concentrações das espécies dissolvidas na solução nas condições iniciais de temperatura e pressão, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{ini}}$ e $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}}$.

Para determinar as concentrações das espécies nas condições finais foi também utilizada a Equação 2.8, já desenvolvida abaixo (Equação 3.13).

$$K_{\text{eq,fin}} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\}_{\text{fin}} \{\text{HCO}_3^-\}_{\text{fin}}^2}{\{\text{CO}_{2(\text{aq})}\}_{\text{fin}}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{fin}} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{fin}} \gamma_{\text{HCO}_3^-,\text{fin}}^2 [\text{HCO}_3^-]_{\text{fin}}^2}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq})},\text{fin}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fin}}} \quad (3.13)$$

A precipitação de cada mol de CaCO_3 implica o consumo de um mol de Ca^{2+} e dois mols de HCO_3^- da solução, além da solubilização de um mol de dióxido de carbono, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ – conforme o equilíbrio da reação da Equação 3.1. O objetivo principal não é calcular as concentrações finais, mas sim o teor de calcita que irá precipitar com o retorno do sistema à condição de equilíbrio (X_{TM}), ou seja, a precipitação de calcita devido às mudanças das condições termodinâmicas. Com isso a Equação 3.13 assume a seguinte forma:

$$K_{\text{eq,fin}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{fin}} ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}} - X_{\text{TM}}) \gamma_{\text{HCO}_3^-,\text{fin}}^2 ([\text{HCO}_3^-]_{\text{ini}} - 2X_{\text{TM}})^2}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq})},\text{fin}} ([\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}} + X_{\text{TM}})} \quad (3.14)$$

A constante de equilíbrio e os coeficientes de atividade das espécies nas condições finais de temperatura e pressão foram determinados da mesma forma que para as condições iniciais. Substituindo os valores conhecidos das concentrações iniciais das espécies, a equação de balanço de cargas, e desenvolvendo a expressão acima, resulta numa equação do 3º grau em X_{TM} (Equação 3.15).

$$\underbrace{X_{\text{TM}}^3 - 3[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}} X_{\text{TM}}^2}_{L_1} + \underbrace{\left(3[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}}^2 + \frac{K_{\text{eq,fin}} \gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq})},\text{fin}}}{4 \gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{fin}} \gamma_{\text{HCO}_3^-,\text{fin}}^2} \right) X_{\text{TM}}}_{L_2} + \underbrace{\frac{K_{\text{eq,fin}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}} \gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq})},\text{fin}}}{4 \gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{fin}} \gamma_{\text{HCO}_3^-,\text{fin}}^2} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}}^3}_{L_3} = 0 \quad (3.15)$$

No entanto, novamente os coeficientes de atividade das espécies são dependentes da força iônica da solução, e assim, outro método iterativo aliado à fórmula de Cardano-Tartaglia (Equação 3.16) para resolver a equação do 3º grau foi empregado.

$$\begin{aligned}
 L_4 &= L_2 - \frac{L_1^2}{3} & L_6 &= \sqrt[3]{-\frac{L_5}{2} + \sqrt{\frac{L_5^2}{4} + \frac{L_4^3}{27}}} \\
 L_5 &= \frac{2L_1^3}{27} - \frac{L_1L_2}{3} + L_3 & L_7 &= \sqrt[3]{-\frac{L_5}{2} - \sqrt{\frac{L_5^2}{4} + \frac{L_4^3}{27}}}
 \end{aligned}
 \quad X_{TM} = L_6 + L_7 - \frac{L_1}{3} \quad (3.16)$$

Os coeficientes L_1 , L_2 , e L_3 para a aplicação da fórmula de Cardano-Tartaglia estão explícitos na Equação 3.15.

Neste ponto a contribuição da precipitação relativa ao equilíbrio químico já é conhecida (X_{TM}). Para calcular a contribuição relativa ao *flash* de CO_2 será necessário conhecer as concentrações finais das espécies dissolvidas, o que pode ser conseguido com o conjunto de equações abaixo:

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{fin}} &= [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}} - X_{TM} \\
 [\text{HCO}_3^-]_{\text{fin}} &= [\text{HCO}_3^-]_{\text{ini}} - 2X_{TM} \\
 [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fin}} &= [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}} + X_{TM}
 \end{aligned} \quad (3.17)$$

No entanto, a concentração de CO_2 que realmente estará dissolvida não será igual a $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fin}}$, e deverá ser calculada com a metodologia proposta na Seção 3.2, o que resultará na concentração de CO_2 remanescente na solução após o *flash*, $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}$. Com isso, a concentração de CO_2 gasoso que deixou a solução devido ao *flash* pode ser determinada pela expressão seguinte:

$$[\text{CO}_{2(\text{g})}]_{\text{fsh}} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}} - [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}} \quad (3.18)$$

Tendo em vista a alteração da concentração de CO_2 na solução devido ao *flash*, o equilíbrio do sistema será alterado, e para que seja restabelecido, as

concentrações de cálcio e bicarbonato devem ser reduzidas através da precipitação de mais calcita. Esta quantidade precipitada, X_{FL} , é exatamente a parcela relativa ao *flash* do CO_2 .

Para determinar X_{FL} , primeiro devem ser conhecidas as concentrações das espécies que restabelecem o equilíbrio do sistema após o *flash*. A concentração de CO_2 , $[CO_{2(aq)}]_{fsh}$, já é conhecida. Utilizando a equação para o balanço de carga (Equação 3.11) e a Equação 2.8, apresentada abaixo desenvolvida, tem-se:

$$K_{eq,fin} = \frac{\gamma_{Ca^{2+},fsh} [Ca^{2+}]_{fsh} \gamma_{HCO_3^-,fsh}^2 [HCO_3^-]_{fsh}^2}{\gamma_{CO_{2(aq)},fsh} [CO_{2(aq)}]_{fsh}} = \frac{4\gamma_{Ca^{2+},fsh} \gamma_{HCO_3^-,fsh}^2 [Ca^{2+}]_{fsh}^3}{\gamma_{CO_{2(aq)},fsh} [CO_{2(aq)}]_{fsh}} \quad (3.19)$$

A constante de equilíbrio nas condições finais de temperatura e pressão havia sido determinada anteriormente, e os coeficientes de atividade das espécies foram obtidos da mesma forma apresentada para as condições termodinâmicas iniciais e finais. Novamente um processo iterativo é necessário para determinar a concentração de cálcio remanescente na solução após o *flash*, $[Ca^{2+}]_{fsh}$, porque os coeficientes de atividade são dependentes da força iônica.

Conhecendo-se as concentrações de cálcio antes e após o *flash*, a diferença entre elas será a quantidade de calcita que precipita da solução (Equação 3.20), uma vez que cada mol de $CaCO_3$ consome um mol de Ca^{2+} .

$$X_{FL} = [Ca^{2+}]_{fin} - [Ca^{2+}]_{fsh} \quad (3.20)$$

Conhecidos os valores de X_{FL} e X_{TM} , calcula-se X_{TT} com a Equação 3.10.

Os valores calculados com a metodologia desenvolvida foram comparados aos reportados pelo software Multiscale^{®6} (versão 7.1), e com os valores resultantes da aplicação da técnica do CCPP (Subseção 2.2.1.5).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A revisão bibliográfica mostrou a íntima relação entre a precipitação carbonática e o dióxido de carbono presente na solução, sobretudo para as condições de poço comumente encontradas nos campos petrolíferos. Tendo em vista os objetivos alheios à modelagem e à simulação, a consideração da presença do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ na solução é mandatória para uma correta avaliação dos fenômenos envolvidos.

A modelagem termodinâmica teve como foco principal o desenvolvimento de uma equação explícita para a constante de equilíbrio da calcita – em função da pressão e da temperatura – no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CaCO}_3$, e para as condições termodinâmicas compatíveis com o escoamento num poço (Seção 4.1).

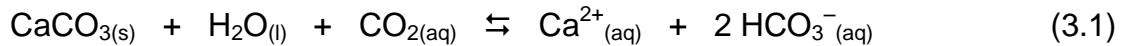
A simulação objetivou o desenvolvimento de uma metodologia capaz de estimar o conteúdo de calcita passível de precipitar da solução como um sólido cristalino, considerando para isto um sistema hipotético em escoamento num poço (Seção 4.3).

Para alcançar o objetivo da simulação, foi necessário obter ainda a solubilidade do CO_2 na água, nas condições termodinâmicas a serem investigadas quando do escoamento (Seção 4.2), o que permite ponderar o efeito do *flash* de CO_2 , o qual também favorece a cristalização de calcita.

Ou seja, tanto na modelagem termodinâmica do equilíbrio carbonático quanto na simulação da precipitação de calcita, a presença e o efeito do CO_2 não podem ser negligenciados. E é por este motivo que sistemas carbonáticos modelados para as condições de superfície – geralmente reconhecidos como sistemas abertos – não se aplicam às condições de poço, pois são notadamente sistemas fechados.

4.1 EQUAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

O desenvolvimento de uma equação capaz de determinar a constante de equilíbrio para a reação da Equação 3.1 (reapresentada abaixo), às temperaturas e pressões de interesse (0 a 100 °C e 1 a 100 atm), contabilizou inicialmente o efeito da temperatura, e em seguida o efeito da pressão.



O efeito da temperatura foi considerado utilizando-se a equação de van 't Hoff na forma estendida (Equação 2.16), e com a referência nas condições atmosféricas à temperatura de 25 °C. Langmuir (1997) pondera que para temperaturas com diferença de mais de 50 °C em relação à temperatura de referência, a equação de van 't Hoff estendida pode levar a valores seriamente errados. Com isso, antes de aplicar o efeito da temperatura foi verificado o desvio oferecido pela referida equação.

4.1.1 VERIFICAÇÃO DOS DESVIOS DA EQUAÇÃO DE VAN 'T HOFF

Para avaliar esses desvios foram utilizadas as equações propostas por Plummer e Busenberg (1982) para a dissolução do CaCO_3 (Equações 2.9, 2.13, 2.14 e 2.15). A reação de dissolução da calcita (Equação 3.8 – rerepresentada abaixo) equivale à reação da Equação 1.6 invertida.



Alguns valores para as grandezas $-\log K_{\text{eq}}$, ΔG_r° , ΔH_r° , e ΔCp_r° , calculados com as equações de Plummer e Busenberg (1982) são tabelados a seguir.

Tabela 4.1. Alguns valores de $-\log K_{\text{eq}}$, ΔG_r° , ΔH_r° , e ΔCp_r° para a calcita a 1 atm, calculados com as equações de Plummer e Busenberg (1982), e com destaque para a extrapolação a 100 °C.

T_c [°C]	0	25	50	90	100
$-\log K_{\text{eq}}$	8,381	8,480	8,663	9,122	9,267*
ΔG_r° [cal/mol]	10.477,8	11.571,3	12.812,4	15.161,4	15.826,3*
ΔH_r° [cal/mol]	-758,9	-2.299,6	-4.286,3	-8.393,1	-9.598,3*
ΔCp_r° [cal/mol K]	-52,676	-70,519	-88,361	-116,909	-124,046*

* Valores extrapolados

Destaca-se que as equações de Plummer e Busenberg (1982) foram obtidas a partir de dados experimentais, e que as mesmas são válidas para temperaturas de 0 a 90 °C e a 1 atm.

A Tabela 4.2 apresenta alguns valores para a constante de equilíbrio, calculados com a equação de Plummer e Busenberg (1982) (Equação 2.9) e com a equação de van 't Hoff estendida (Equação 2.16). Para esta última foram adotadas duas referências, uma a 25 °C e outra a 90 °C. Em cada referência foram utilizados os respectivos valores de K_{eq} , ΔH_r° , e ΔCp_r° da Tabela 4.1.

Tabela 4.2. Alguns valores de $-\log K_{eq}$ para a calcita a 1 atm, calculados com as equações de Plummer e Busenberg (1982) e de van 't Hoff estendida.

T_C [°C]	0	25	50	75	90	100
$-\log K_{eq}$ (P&B)	8,381	<u>8,480</u>	8,663	8,927	<u>9,122</u>	9,267*
$-\log K_{eq}$ (vH25)	8,386	<u>8,480</u> ®	8,659	8,898	9,062	9,179
$-\log K_{eq}$ (vH90)	8,599	8,552	8,677	8,927	<u>9,122</u> ®	9,266

P&B – calculado com a equação de Plummer e Busenberg (1982); * Valor extrapolado
 vH25 – calculado com a equação de van 't Hoff estendida com a referência a 25 °C; ® Referência
 vH90 – calculado com a equação de van 't Hoff estendida com a referência a 90 °C; ® Referência

Conforme observado por Langmuir (1997), para temperaturas com diferença de mais de 50 °C em relação à temperatura de referência, os desvios nos valores calculados da constante de equilíbrio podem ser expressivos. No entanto, como a diferença máxima para o estudo em questão é de 75 °C, o erro não parece tão significativo, ou seja, $-\log K_{eq}$ a 100 °C é apenas 0,95% menor quando calculado na referência de 25 °C.

Considerando o valor calculado a 100 °C na referência de 90 °C (9,266), verifica-se que o mesmo é semelhante ao extrapolado pela equação de Plummer e Busenberg (1982) (9,267), ou seja, é confiável extrapolar a faixa de utilização das Equações 2.9, 2.13, 2.14 e 2.15 para além de 90 °C e até 100 °C. Neste sentido, sugere-se a ampliação da faixa de aplicação das Equações 2.9, 2.13, 2.14 e 2.15 para temperaturas de até 100 °C.

A curva obtida com a equação de Plummer e Busenberg (1982) está plotada no diagrama da Figura 4.1 (linha contínua na cor preta), indicando, inclusive, os valores extrapolados de 90 a 100 °C (pontilhado). Dezenas de valores para $-\log K_{eq}$ entre 0 e 100 °C, usando como referência os valores de Plummer e Busenberg (1982) a 25 °C, foram calculados para gerar uma nova curva, a qual também foi plotada no mesmo diagrama (linha tracejada na cor azul).

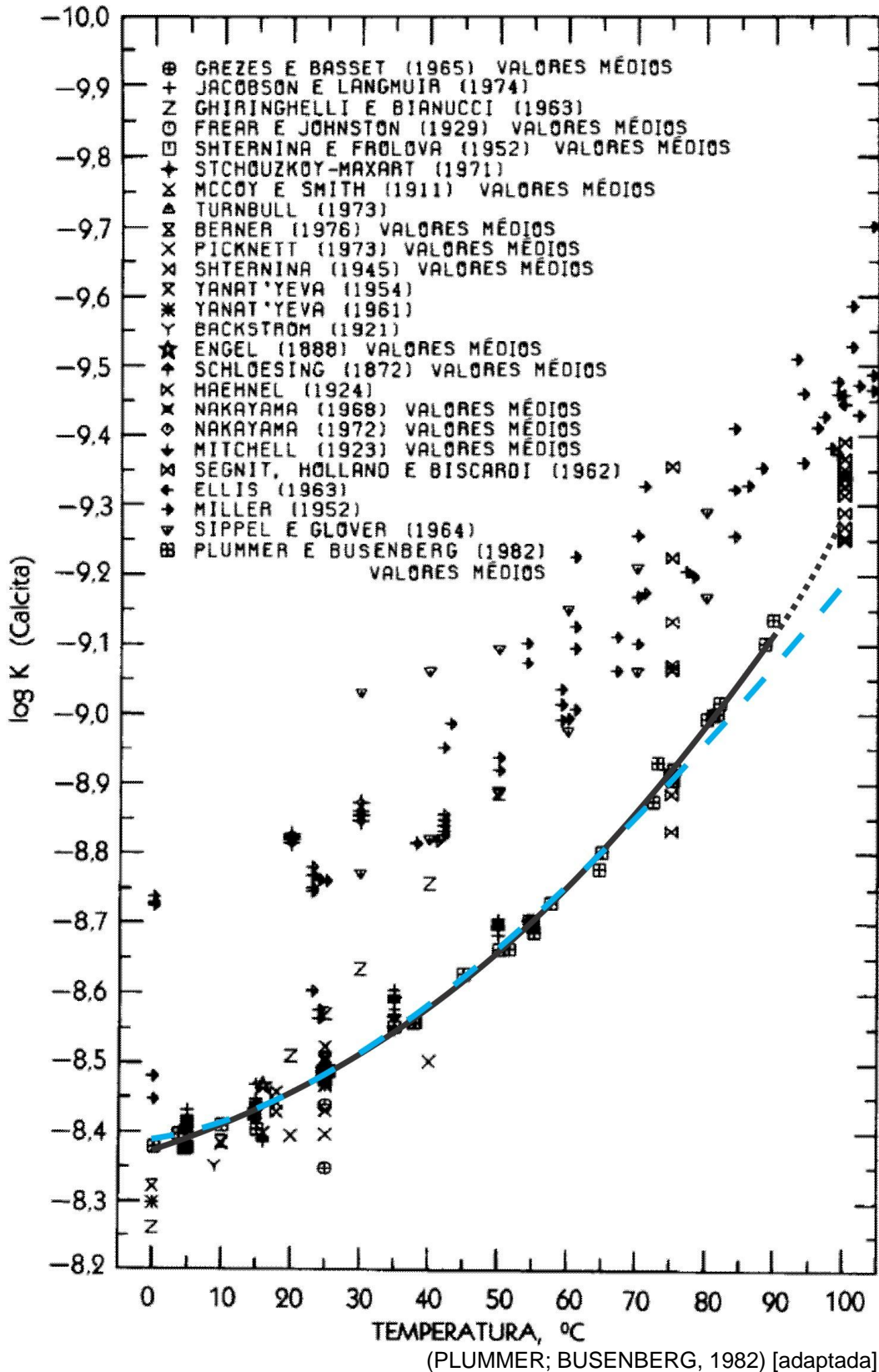


Figura 4.1. Comparação das curvas de $\log K_{eq}$ da calcita com diversos resultados experimentais.

(As referências são de Plummer e Busenberg (1982) bem como a curva preta contínua. A parte pontilhada é a extrapolação da curva preta. A curva azul tracejada foi obtida com a equação de van 't Hoff estendida na referência de Plummer e Busenberg (1982) a 25 °C e 1 atm.)

4.1.2 VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA

Tendo em vista a utilização da equação de van 't Hoff na forma estendida para contabilizar o efeito da temperatura, e que a referência adotada foi a 25 °C e 1 atm, foi necessário obter $\log K_{\text{eq,ref}}$, ΔH_r° e ΔCp_r° nas condições de referência. E para determinar a constante de equilíbrio de referência, $\log K_{\text{eq,ref}}$, foi então necessário obter ΔG_r° .

Os cálculos dos valores para a reação, ΔG_r° , ΔH_r° e ΔCp_r° , foram realizados a partir dos respectivos valores de formação, ΔG_f° e ΔH_f° , além do Cp° de cada uma das espécies da reação, todos à referência de 25 °C e 1 atm. A Tabela 4.3 sumariza os valores obtidos da literatura para cada um das espécies envolvidas na reação da Equação 3.1.

Tabela 4.3. Propriedades termodinâmicas para o CaCO_3 , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, H_2O , Ca^{2+} e HCO_3^- .

25 °C - 1 atm	ΔG_f° [cal/mol]	ΔH_f° [cal/mol]	Cp° [cal/mol K]
$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	-269.851,1 [1]	-288.610,0 [2]	19,570 [3]
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	-92.256,2 [4]	-98.900,6 [5]	50,587 [6]
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-56.690,0 [2]	-68.315,0 [7]	17,995 [8]
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	-132.123,9 [9]	-129.739,5 [10]	-7,530 [11]
$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	-140.260,5 [12]	-164.897,2 [13]	-5,225 [14]

[1] VILLAFÁFILA-GARCÍA; THOMSEN; STENBY, 2006; [2] PANKRATZ; STUVE; GOKCEN, 1984; [3] PARKER; WAGMAN; EVANS, 1971; [4] BABUSHKIN; MATVEYEV; MCHEDLOV-PETROSSYAN, 1985; [5] ALBERTY, 2005; [6] SPAN; WAGNER, 1996; [7] LANGMUIR, 1968; [8] WAGMAN et al., 1965; [9] WOLERY; JOVE-COLON, 2007; [10] ROBIE; HEMINGWAY; FISHER, 1979; [11] SHOCK; HELGESON, 1988; [12] SAWYER; MACCARTY; PARKIN, 2003; [13] DEAN, 1999; [14] THOMSEN; RASMUSSEN, 1999.

Os cálculos de ΔG_r° , ΔH_r° e ΔCp_r° , realizados, respectivamente, com as Equações 3.2, 3.3 e 3.4, resultam em:

$$\Delta G_r^\circ = 6.152,43 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = -3.708,37 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta Cp_r^\circ = -106,131 \text{ cal/mol K}$$

A partir do valor de ΔG_r° calculado, obtém-se a constante de equilíbrio de referência a 1 atm e 25 °C (298,15 K) e o seu logaritmo.

$$K_{\text{eq,ref}} = \exp\left(-\frac{6.154,43}{1,987165 \times 298,15}\right) = 3,091 \times 10^{-5} = 10^{-4,510}$$

ou

$$\log K_{\text{eq,ref}} = -4,510$$

Aplicando os valores calculados anteriormente na Equação 2.16, resulta em:

$$\log K_{\text{eq}} = -4,510 - \frac{3.708,37}{1,987165 \ln 10} \left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_k} \right] - \frac{106,131}{1,987165} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{298,15}{T_k} - 1 \right) - \log \frac{298,15}{T_k} \right] \quad (4.1)$$

A Equação 4.1 fornece o logaritmo da constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1, em função da temperatura e à pressão constante de 1 atm. A Tabela 4.4 apresenta alguns valores calculados com a referida equação.

Tabela 4.4. Alguns valores de $-\log K_{\text{eq}}$ a 1 atm calculados com a metodologia proposta.

T_c [°C]	0	10	25	40	50	70	75	90	100
$-\log K_{\text{eq}}$	4,353	4,397	4,510	4,668	4,793	5,085	5,165	5,419	5,599

4.1.3 VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A PRESSÃO

O efeito da pressão na constante de equilíbrio foi contabilizado utilizando a equação de Aggarwal, Gunter e Kharaka (1990) (Equação 2.18). A constante de equilíbrio foi calculada de 1 a 100 atm apenas às temperaturas de 0, 25, 50, 75 e 100 °C (Seção 3.1).

Uma das principais variáveis para o emprego da referida equação é a variação do volume molar da reação, ΔV_r° . A Tabela 4.5 sumariza os volumes molares das espécies envolvidas na reação da Equação 3.1, a todas as temperaturas de interesse e à pressão de 1 atm, e apresenta ainda os valores da

variação do volume molar da reação, ΔV_r° , calculados com a Equação 3.5 para cada uma das temperaturas.

Tabela 4.5. Volumes molares das espécies e ΔV_r° calculado para cada temperatura.

[cm ³ /mol]		0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
$V_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^\circ$	[*]	36,9147	36,9340	36,9540	36,9746	36,9957
$V_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ$	[**]	18,0182	18,0687	18,2334	18,4801	18,7980
$V_{\text{CO}_2(\text{aq})}^\circ$	[***]	34,3620	32,8930	32,7485	33,3342	34,4727
$V_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})}^\circ$	[1]	-19,8400	-17,8500	-18,2200	-19,1000	-20,0000
$V_{\text{HCO}_3^-(\text{aq})}^\circ$	[2]	21,7300	24,6000	25,4700	25,3800	24,5700
ΔV_r°		-65,6749	-56,5457	-55,2159	-57,1289	-61,1264

[1] MARKUS, 2009; [2] TANGER; HELGESON, 1988; [*] ver Subseção 4.1.5; [**] ver Subseção 4.1.6; [***] ver Subseção 4.1.7.

As metodologias desenvolvidas para os cálculos do volume molar da calcita, da água e do dióxido de carbono aquoso serão apresentadas mais adiante.

As outras variáveis necessárias para o emprego da equação de Aggarwal, Gunter e Kharaka (1990) são a massa específica da água, obtida pelas equações de Chen, Fine e Millero (1977) (Equações Ap.B9 e Ap.B10 – vide Apêndice B), e a compressibilidade isotérmica da água, obtida por uma equação desenvolvida pelos mesmos autores (Equação 3.7).

Exemplificando os cálculos da constante de equilíbrio a qualquer pressão, para a temperatura de 100 °C (373,15 K), a equação de Aggarwal, Gunter e Kharaka (1990) toma a seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{K_{\text{eq},(P)}}{10^{-5,599}}\right) = -\left(\frac{-61,1264}{1,987165 \times 373,15 \times 4,9667 \times 10^{-5}}\right) \ln\left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O},(P)}}{0,95836268}\right) \quad (4.2)$$

A equação acima permite determinar a constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 a qualquer pressão e à temperatura de 100 °C, mas desde que seja conhecida a massa específica da água, $\rho_{\text{H}_2\text{O},(P)}$, à pressão desejada. É importante destacar que os resultados são extremamente sensíveis aos valores das massas específicas, portanto, é recomendado utilizar valores bastante precisos.

A tabela a seguir apresenta diversos valores calculados com a metodologia proposta.

Tabela 4.6. Valores do $\log K_{eq}$ calculados com a metodologia proposta.

$\log K_{eq}$	P_a [atm]	T_C [°C]	$\log K_{eq}$	P_a [atm]	T_C [°C]
-4,353	1,0	0	-5,123	50,0	75
-4,510	1,0	25	-5,557	50,0	100
-4,793	1,0	50	-4,275	62,5	0
-5,165	1,0	75	-4,449	62,5	25
-5,999	1,0	100	-4,738	62,5	50
-4,338	12,5	0	-5,112	62,5	75
-4,498	12,5	25	-5,546	62,5	100
-4,783	12,5	50	-4,260	75,0	0
-5,155	12,5	75	-4,436	75,0	25
-5,589	12,5	100	-4,727	75,0	50
-4,322	25,0	0	-5,102	75,0	75
-4,486	25,0	25	-5,535	75,0	100
-4,772	25,0	50	-4,244	87,5	0
-5,144	25,0	75	-4,424	87,5	25
-5,578	25,0	100	-4,716	87,5	50
-4,306	37,5	0	-5,091	87,5	75
-4,473	37,5	25	-5,525	87,5	100
-4,761	37,5	50	-4,229	100,0	0
-5,134	37,5	75	-4,412	100,0	25
-5,567	37,5	100	-4,705	100,0	50
-4,291	50,0	0	-5,080	100,0	75
-4,461	50,0	25	-5,514	100,0	100
-4,749	50,0	50			

A partir da regressão dos dados da tabela acima, obteve-se a equação explícita para o logaritmo da constante de equilíbrio em função da pressão e da temperatura (Equação 4.3), a qual é válida de 0 a 100 °C e de 1 a 100 atm. Os valores obtidos com a Equação 4.3 desviam de -0,12% a +0,17% em relação aos valores da Tabela 4.6, e, na média, o desvio é de +0,03%.

$$\log K_{\text{eq}}(P_a, T_K) = 118,7365 + 0,00216P_a - 0,0067T_K - 3,5 \times 10^{-6} P_a T_K - 41,951 \log(T_K) - \frac{5203,3}{T_K} \quad (4.3)$$

A Figura 4.2 apresenta a plotagem tridimensional da Equação 4.3 em um diagrama $\log K_{\text{eq}} \times P_a \times T_C$.

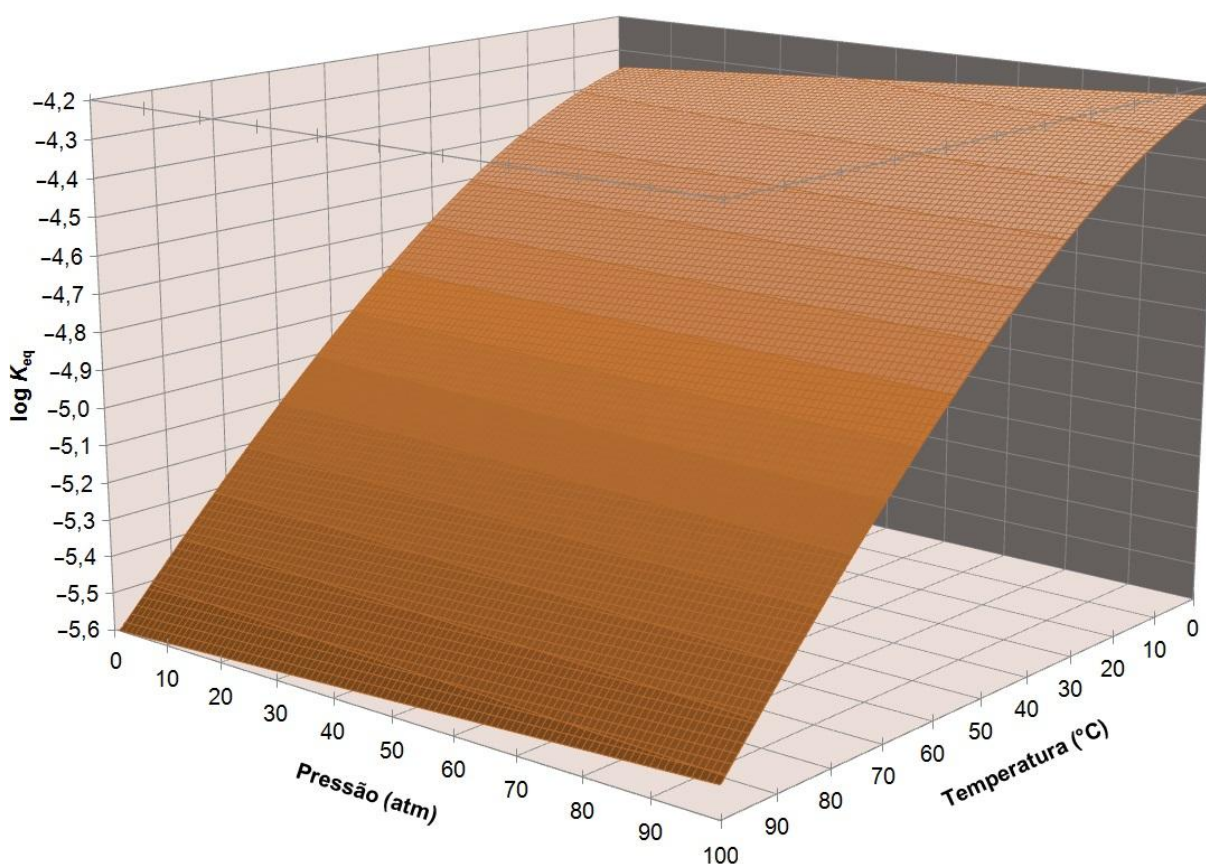


Figura 4.2. Plotagem tridimensional da Equação 4.3 expressando o logaritmo da constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 em função da pressão (atm) e da temperatura (°C).

4.1.4 COMPARAÇÃO COM VALORES DA LITERATURA E DE SOFTWARES

Ellis e McFadden (1972) reportaram alguns valores para o logaritmo da razão da constante de equilíbrio a certa pressão pela constante de equilíbrio de referência. Os autores utilizaram uma técnica proposta por Lown, Thirsk e Wynne-Jones (1968), a qual se baseia na variação do volume molar da reação (ΔV_r°) e na compressibilidade molar da reação e ($\Delta \kappa_r^\circ$).

Seguindo a mesma metodologia implementada para obter a Equação 4.3 (válida apenas até 100 atm), K_{eq} a 500 bar e a 1.000 bar foram determinados. Os mesmos cálculos foram realizados (valores entre colchetes) e comparados com os valores reportados pelos autores (valores da igualdade).

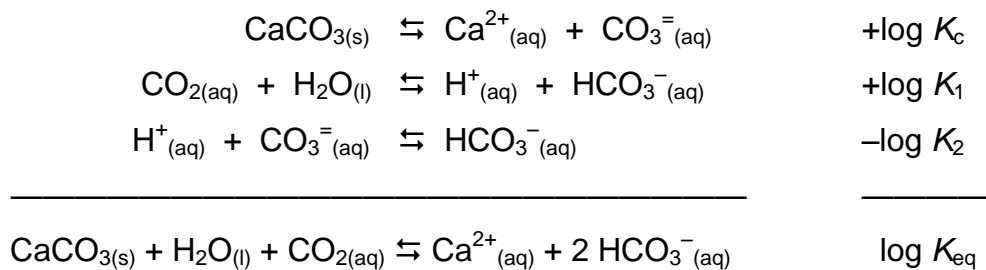
$$\log \frac{K_{eq}(500 \text{ bar}; 373,15 \text{ K})}{K_{eq}(1 \text{ bar}; 373,15 \text{ K})} = 0,43 \quad [0,40]$$

e

$$\log \frac{K_{eq}(1.000 \text{ bar}; 373,15 \text{ K})}{K_{eq}(1 \text{ bar}; 373,15 \text{ K})} = 0,83 \quad [0,75]$$

Valores da literatura são realmente muito escassos para a constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1, mas softwares a reportam a amplas faixas de temperatura e pressão. Os programas são o SUPCRT92⁷ e o Multiscale^{®6}. O primeiro reproduz o logaritmo da constante de equilíbrio ($\log K_{eq}$) exatamente da reação da Equação 3.1, e o segundo reporta a constante de equilíbrio (K_{eq}) de diversas reações, mas não contempla a reação de interesse.

Para encontrar a constante de equilíbrio referente ao software Multiscale[®] foram utilizadas as seguintes reações: dissociação da calcita (Equação 3.8); primeira dissociação do ácido carbônico (Equação 2.34); e segunda dissociação do ácido carbônico na forma invertida (Equação 2.35 invertida). Somando-se as equações envolvidas resulta exatamente na reação da Equação 3.1.



Neste sentido a constante de equilíbrio ou seu logaritmo podem ser obtidos:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_c K_1}{K_2}$$

ou

$$\log K_{\text{eq}} = \log K_c + \log K_1 - \log K_2 \quad (4.4)$$

Como exemplo, os valores reportados pelo Multiscale[®], a 25 °C e 1 atm, são:

$$K_c = 3,1998368 \times 10^{-9} \quad \text{o que equivale a} \quad K_c = 10^{-8,4949}$$

$$K_1 = 4,3272529 \times 10^{-7} \quad \text{o que equivale a} \quad K_1 = 10^{-6,3638}$$

$$K_2 = 4,6854156 \times 10^{-11} \quad \text{o que equivale a} \quad K_2 = 10^{-10,3293}$$

Calculando a constante de equilíbrio e o seu logaritmo resulta em:

$$K_{\text{eq}} = \frac{10^{-8,4949} 10^{-6,3638}}{10^{-10,3293}} = 10^{-4,529}$$

ou

$$\log K_{\text{eq}} = -8,4949 - 6,3638 - (-10,3293) = -4,529 \quad (4.5)$$

Dezenas de valores para o logaritmo da constante de equilíbrio, nas faixas de pressão e de temperatura de interesse, foram obtidos com os softwares Multiscale^{®6} e SUPCRT92⁷. A Tabela 4.7 apresenta alguns dos valores calculados com a Equação 4.3, e os compara com os correspondentes valores obtidos dos softwares, além de indicar os respectivos desvios percentuais associados em relação a cada um deles.

O valor calculado a 100 °C e 1 atm apresenta o maior desvio em relação ao Multiscale[®] (-0,59%). Para o software SUPCRT92 o desvio máximo observado foi a 100 °C e 100 atm (+0,54%). No geral o desvio em relação ao Multiscale[®] ficou entre -0,59% e -0,07%, com desvio médio de -0,30%, enquanto que para o SUPCRT92 ficou entre -0,12% e +0,54%, e o desvio médio foi de +0,32%.

A Figura 4.3 apresenta ainda alguns diagramas gerados com os dados da Tabela 4.7, em que é possível observar o bom ajuste dos valores calculados em relação aos reportados pelos softwares.

Tabela 4.7. Comparativo entre os valores do log K_{eq} calculados (colunas à esquerda) e os reportados pelos softwares Multiscale® (v.: 7.1) e SUPCRT92.

1 atm		Multiscale®		SUPCRT92		40 atm		Multiscale®		SUPCRT92		75 atm		Multiscale®		SUPCRT92	
-4,351	0 °C	-4,356	-0,12%	-4,342	0,21%	-4,304	0 °C	-4,309	-0,11%	-4,300	0,10%	-4,262	0 °C	-4,266	-0,09%	-4,263	-0,02%
-4,400	10 °C	-4,412	-0,27%	-4,381	0,44%	-4,355	10 °C	-4,368	-0,29%	-4,340	0,34%	-4,314	10 °C	-4,327	-0,31%	-4,304	0,23%
-4,517	25 °C	-4,529	-0,27%	-4,496	0,47%	-4,473	25 °C	-4,488	-0,33%	-4,456	0,39%	-4,434	25 °C	-4,451	-0,38%	-4,421	0,30%
-4,676	40 °C	-4,686	-0,22%	-4,658	0,38%	-4,634	40 °C	-4,647	-0,28%	-4,619	0,33%	-4,597	40 °C	-4,612	-0,33%	-4,584	0,29%
-4,801	50 °C	-4,811	-0,20%	-4,785	0,34%	-4,761	50 °C	-4,773	-0,25%	-4,747	0,30%	-4,725	50 °C	-4,739	-0,29%	-4,713	0,26%
-5,091	70 °C	-5,105	-0,27%	-5,075	0,32%	-5,054	70 °C	-5,068	-0,28%	-5,037	0,33%	-5,020	70 °C	-5,034	-0,28%	-5,004	0,32%
-5,170	75 °C	-5,187	-0,31%	-5,154	0,32%	-5,134	75 °C	-5,149	-0,30%	-5,116	0,35%	-5,101	75 °C	-5,116	-0,29%	-5,083	0,35%
-5,422	90 °C	-5,448	-0,47%	-5,403	0,35%	-5,387	90 °C	-5,410	-0,41%	-5,366	0,40%	-5,356	90 °C	-5,376	-0,36%	-5,333	0,44%
-5,600	100 °C	-5,630	-0,59%	-5,580	0,36%	-5,567	100 °C	-5,595	-0,51%	-5,542	0,45%	-5,537	100 °C	-5,560	-0,42%	-5,509	0,51%
10 atm		Multiscale®		SUPCRT92		50 atm		Multiscale®		SUPCRT92		90 atm		Multiscale®		SUPCRT92	
-4,340	0 °C	-4,345	-0,12%	-4,332	0,19%	-4,292	0 °C	-4,297	-0,10%	-4,289	0,07%	-4,244	0 °C	-4,247	-0,08%	-4,247	-0,07%
-4,390	10 °C	-4,402	-0,27%	-4,372	0,41%	-4,343	10 °C	-4,356	-0,30%	-4,330	0,30%	-4,296	10 °C	-4,310	-0,32%	-4,288	0,20%
-4,507	25 °C	-4,520	-0,29%	-4,487	0,44%	-4,462	25 °C	-4,478	-0,35%	-4,446	0,37%	-4,418	25 °C	-4,435	-0,40%	-4,406	0,26%
-4,666	40 °C	-4,677	-0,23%	-4,649	0,37%	-4,624	40 °C	-4,637	-0,29%	-4,609	0,32%	-4,581	40 °C	-4,597	-0,34%	-4,570	0,24%
-4,792	50 °C	-4,802	-0,21%	-4,776	0,34%	-4,751	50 °C	-4,763	-0,26%	-4,737	0,30%	-4,710	50 °C	-4,724	-0,30%	-4,698	0,25%
-5,082	70 °C	-5,096	-0,27%	-5,066	0,32%	-5,044	70 °C	-5,058	-0,28%	-5,028	0,32%	-5,006	70 °C	-5,020	-0,28%	-4,990	0,32%
-5,162	75 °C	-5,178	-0,31%	-5,145	0,33%	-5,124	75 °C	-5,140	-0,30%	-5,107	0,34%	-5,087	75 °C	-5,101	-0,29%	-5,069	0,35%
-5,414	90 °C	-5,439	-0,46%	-5,395	0,35%	-5,379	90 °C	-5,400	-0,40%	-5,357	0,40%	-5,343	90 °C	-5,361	-0,33%	-5,319	0,45%
-5,592	100 °C	-5,625	-0,57%	-5,571	0,38%	-5,558	100 °C	-5,585	-0,48%	-5,533	0,46%	-5,524	100 °C	-5,545	-0,38%	-5,495	0,53%
25 atm		Multiscale®		SUPCRT92		70 atm		Multiscale®		SUPCRT92		100 atm		Multiscale®		SUPCRT92	
-4,322	0 °C	-4,327	-0,11%	-4,316	0,14%	-4,268	0 °C	-4,272	-0,09%	-4,268	0,00%	-4,232	0 °C	-4,235	-0,07%	-4,237	-0,12%
-4,372	10 °C	-4,385	-0,28%	-4,356	0,38%	-4,320	10 °C	-4,333	-0,31%	-4,309	0,25%	-4,285	10 °C	-4,298	-0,32%	-4,278	0,16%
-4,490	25 °C	-4,504	-0,31%	-4,472	0,41%	-4,440	25 °C	-4,456	-0,37%	-4,426	0,31%	-4,406	25 °C	-4,424	-0,41%	-4,396	0,24%
-4,650	40 °C	-4,662	-0,26%	-4,634	0,35%	-4,602	40 °C	-4,617	-0,32%	-4,589	0,29%	-4,571	40 °C	-4,587	-0,36%	-4,560	0,23%
-4,777	50 °C	-4,788	-0,23%	-4,761	0,33%	-4,730	50 °C	-4,744	-0,28%	-4,717	0,28%	-4,700	50 °C	-4,714	-0,31%	-4,688	0,25%
-5,068	70 °C	-5,082	-0,28%	-5,052	0,32%	-5,025	70 °C	-5,039	-0,28%	-5,009	0,32%	-4,996	70 °C	-5,010	-0,28%	-4,980	0,32%
-5,148	75 °C	-5,164	-0,31%	-5,131	0,33%	-5,105	75 °C	-5,121	-0,29%	-5,088	0,34%	-5,077	75 °C	-5,091	-0,28%	-5,059	0,36%
-5,401	90 °C	-5,424	-0,44%	-5,380	0,39%	-5,361	90 °C	-5,381	-0,37%	-5,338	0,43%	-5,334	90 °C	-5,351	-0,32%	-5,309	0,47%
-5,580	100 °C	-5,610	-0,54%	-5,557	0,41%	-5,541	100 °C	-5,565	-0,43%	-5,514	0,49%	-5,516	100 °C	-5,535	-0,35%	-5,486	0,54%

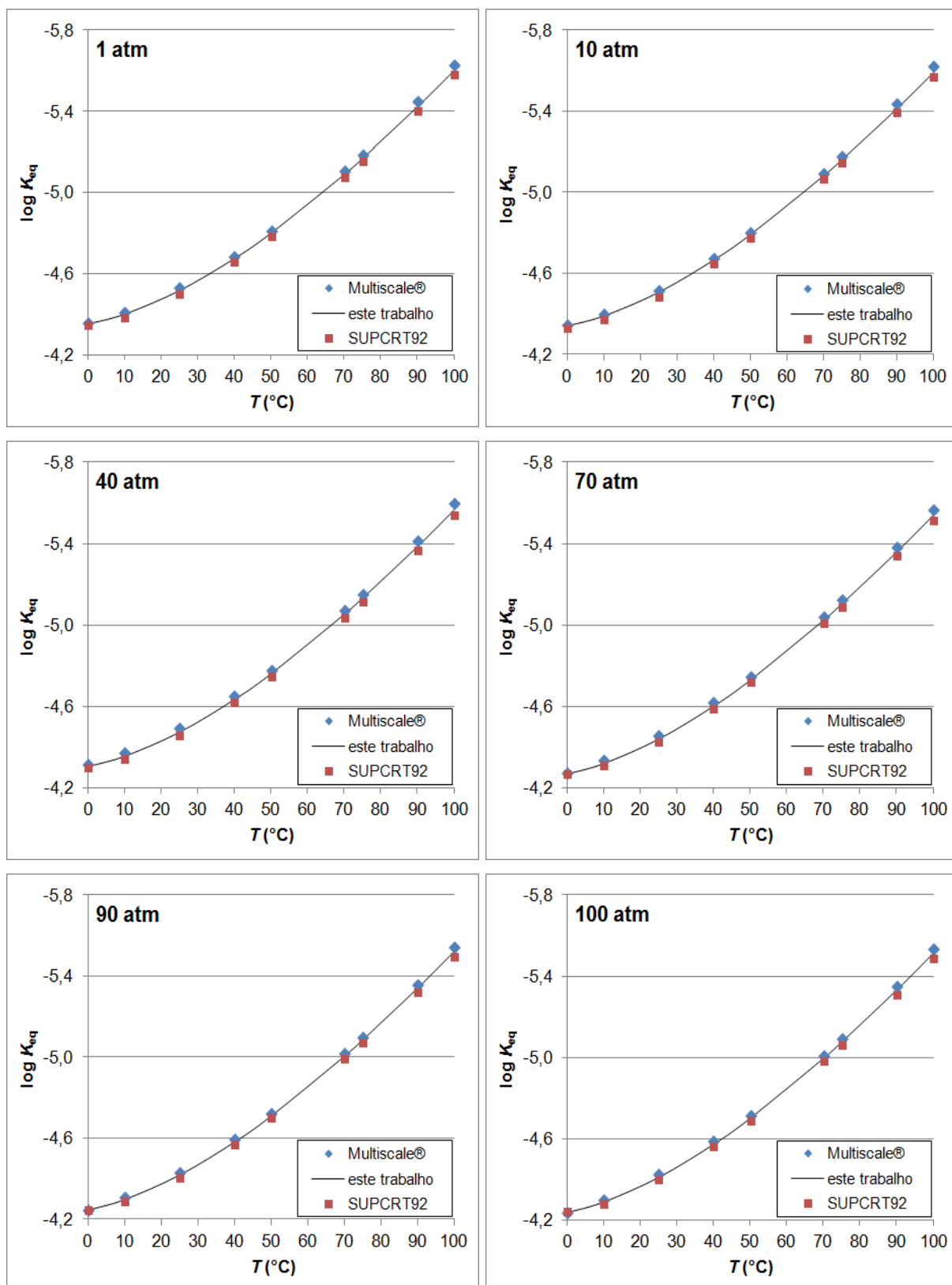


Figura 4.3. Comparação entre os valores da constante de equilíbrio calculados com a metodologia desenvolvida (Equação 4.3) e os valores reportados pelos softwares Multiscale® e SUPCRT92.

4.1.5 CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DA CALCITA

O volume molar da calcita, $V_{\text{CaCO}_3}^\circ$, foi determinado de duas formas. A primeira contabiliza apenas o efeito da temperatura, e a segunda pondera os efeitos simultâneos da pressão e da temperatura. As metodologias foram escolhidas por serem capazes de determinar o volume molar da calcita às temperaturas de 0, 25, 50, 75 e 100 °C, todas à pressão de 1 atm (ver Seção 3.1).

A primeira metodologia considera o efeito da temperatura através do coeficiente de expansão térmica da calcita ($\alpha(T_K)$). Matas e outros (2000) desenvolveram uma expressão para determinar este coeficiente até 2.000 K (1.726,85 °C) e à pressão de 1 atm:

$$\alpha(T_K) = 3,955 \times 10^{-5} - 8,7 \times 10^{-10} T_K + 8,9 \times 10^{-13} T_K^2 - \frac{3,57 \times 10^{-4}}{\sqrt{T_K}} + \frac{1,12 \times 10^{-3}}{T_K} - \frac{0,1176}{T_K^2} + \frac{4,79}{T_K^3} \quad (4.6)$$

Considerando que a expansão de um sólido como a calcita pode ser determinada por $dV = \alpha(T_K) V_{\text{ref}} dT_K$, substituindo $\alpha(T_K)$ e integrando de V_{ref}° a V° e de $T_{K,\text{ref}}$ a T_K , obtém-se a seguinte expressão:

$$V_{\text{calcita}}^\circ(T_K) = V_{\text{ref}}^\circ \left[1 + 3,955 \times 10^{-5} (T_K - T_{K,\text{ref}}) - 4,35 \times 10^{-10} (T_K^2 - T_{K,\text{ref}}^2) + 2,9667 \times 10^{-13} (T_K^3 - T_{K,\text{ref}}^3) - 7,14 \times 10^{-4} (\sqrt{T_K} - \sqrt{T_{K,\text{ref}}}) + 0,1176 \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_{K,\text{ref}}} \right) - 2,395 \left(\frac{1}{T_K^2} - \frac{1}{T_{K,\text{ref}}^2} \right) + 1,12 \times 10^{-3} \ln \left(\frac{T_K}{T_{K,\text{ref}}} \right) \right] \quad (4.7)$$

O volume molar da calcita em função da temperatura pode ser obtido com a equação acima, de modo que o valor de referência pode ser, por exemplo, o valor proposto por Helgeson e outros (1978) a 25 °C, em que $V_{\text{ref}}^\circ = 36,934 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $T_{K,\text{ref}} = 298,15 \text{ K}$.

A segunda metodologia proposta para determinar o volume molar da calcita em função da pressão e da temperatura, considera o volume de sua célula unitária, a qual é composta por 6 moléculas de CaCO_3 , e portanto, $6,0225 \times 10^{23} \div 6$ é o

número de células unitárias em 1 mol de calcita. Como a 25 °C e à pressão de 1 atm o volume da célula unitária vale $3,67868 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ (Tabela 2.4), o volume molar da calcita assume $36,925 \text{ cm}^3/\text{mol}$, próximo do valor proposto por Helgeson e outros (1978).

Wu e outros (1995) propuseram equações para determinar as dimensões e o volume da célula unitária da calcita em função da pressão (em bar) e da temperatura (em °C). Para o volume da célula unitária, V^{cell} , a expressão proposta pelos autores é apresentada:

$$V^{\text{cell}} = V_{\text{ref}}^{\text{cell}} + \frac{V_{\text{ref}}^{\text{cell}}}{10^9} (13.319\Delta T_C + 18,28\Delta T_C^2 - 2.215,5P_b - 0,05414P_b^2 - 0,7339P_b\Delta T_C) \quad (4.8)$$

em que a referência foi fixada em 30 °C, e por isso, $\Delta T_C = (T_C - 30 \text{ °C})$.

Multiplicando os dois membros da equação acima por $6,0225 \times 10^{23} \div 6$, a expressão servirá para determinar o volume molar da calcita em função da pressão e da temperatura. A 25 °C e 1 atm (1,01325 bar), o valor de V° proposto por Helgeson e outros (1978) vale $36,934 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Desta forma é possível calcular o valor de V_{ref}° a 30 °C, que resulta em $36,937 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Com alguma manipulação deriva-se a equação abaixo, a qual pode ser utilizada para determinar o volume molar da calcita em função da pressão e da temperatura.

$$V_{\text{calcita}}^\circ(P_b, T_C) = 36,9365 + 36,9365 \times 10^{-9} [-383118 + 12.222,2T_C + 18,28T_C^2 - 0,7339P_bT_C - 2.193,483P_b - 0,05414P_b^2] \quad (4.9)$$

Assim como a Equação 4.8, a Equação 4.9 é válida apenas na faixa de 25 a 500 °C e até 10 kbar.

Outra metodologia que poderia ser utilizada seria considerar o observado por Langmuir (1997), ou seja, o volume molar dos minerais pode ser determinado dividindo sua massa molar pela sua massa específica. Desta forma, para a calcita o volume molar poderia ser obtido também com a expressão abaixo:

$$V_{\text{CaCO}_3}^{\circ} = 100,0869 \div \rho_{\text{CaCO}_3} \quad (4.10)$$

A massa específica (ρ_{CaCO_3}) da calcita vale 2,7102 g/cm³ (vide Tabela 2.4), sendo assim, $V_{\text{calcita}}^{\circ} = 36,930$ cm³/mol (a 25°C e 1 atm). O valor tabulado por Helgeson e outros (1978) foi 36,934 cm³/mol. Desta forma, a Equação 4.10 poderia produzir valores satisfatórios para o volume molar se uma expressão para a massa específica da calcita em função da temperatura, e até mesmo da pressão, fosse conhecida.

Outras formas de obter o volume molar da calcita poderiam ser a partir de dados da literatura. Por exemplo, Millero (2001a) reportou o volume molar do cátion cálcio igual a -17,84 cm³/mol, e do ânion carbonato igual a -3,59 cm³/mol, ambos a 25 °C e 1 atm. Owen e Brinkley (1941) reportaram a variação do volume molar da reação de dissolução da calcita (Equação 3.8), igual a -58,3 cm³/mol, enquanto que MacDonald e North (1974) reportaram -58,0 cm³/mol. Calculando o volume molar da calcita a partir desses valores, obtêm-se resultados próximos ao apresentado por Helgeson e outros (1978).

$$\begin{aligned} \Delta V_r &= (V_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} + V_{\text{CO}_3^{2-}}^{\circ}) - (V_{\text{CaCO}_3}^{\circ}) \\ -58,3 &= (-17,84 - 3,59) - (V_{\text{CaCO}_3}^{\circ}) \Rightarrow V_{\text{CaCO}_3}^{\circ} = 36,87 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ \text{ou} \\ -58,0 &= (-17,84 - 3,59) - (V_{\text{CaCO}_3}^{\circ}) \Rightarrow V_{\text{CaCO}_3}^{\circ} = 36,57 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos pelas metodologias propostas (Equações 4.7 e 4.9) e alguns valores encontrados na literatura.

Tabela 4.8. Valores de $V_{\text{CaCO}_3}^{\circ}$ da literatura e calculados com as equações propostas (a 1 atm).

[cm ³ /mol]	25 °C	26,85 °C	76,85 °C	126,85 °C
[1]	36,934			
[2]		36,94	36,98	37,03
[3]		36,94	36,98	37,03
Eq. 4.7	36,934	36,936	36,976	37,019
Eq. 4.9	36,934	36,935	36,961	36,990

[1] HELGESON et al., 1978; [2] GILLET et al., 1996; [3] MARKGRAF; REEDER, 1985

Tendo em vista a maior proximidade dos valores calculados com a Equação 4.7 em relação aos reportados na literatura, os volumes molares da calcita apresentados na Tabela 4.5 foram obtidos com esta equação.

4.1.6 CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DA ÁGUA

Para a água, o volume molar ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) pode ser obtido dividindo-se a massa molar pela massa específica, em g/cm^3 , conforme sugerido por Marion e outros (2005). A massa molar da água vale $18,01528 \text{ g}/\text{mol}$, portanto, o seu volume molar pode ser dado por:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 18,01528 \div \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.11)$$

A Equação 4.11 permite calcular o volume molar da água a qualquer pressão e temperatura. A massa específica da água a temperaturas entre 0 e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão de 1 atm pode ser obtida pela equação proposta por Chen, Fine e Millero (1977) (Equação Ap.B9 – vide Apêndice B). Calculando a massa específica a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ resulta em $0,9869233 \text{ g}/\text{cm}^3$, e com a Equação 4.11 o volume molar da água equivale a $18,068676 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Helgeson e outros (1978) e Barbero e outros (1983) reportam $18,068 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Os volumes molares da água apresentados na Tabela 4.5 foram obtidos com as Equações Ap.B9 e 4.11.

4.1.7 CÁLCULO DO VOLUME MOLAR DO DIÓXIDO DE CARBONO AQUOSO

Para o cálculo do volume molar do CO_2 dissolvido na água a qualquer temperatura entre 0 e $100 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizou-se a equação proposta por Akinfiiev e Diamond (2003). A referida equação permite o cálculo do volume molar de diversas espécies dissolvidas em qualquer solvente, a temperaturas entre 0 e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressões entre 1 e 1.975 atm .

Considerando o CO_2 dissolvido na água (solvente), e realizando diversas manipulações algébricas na equação proposta por Akinfiiev e Diamond (2003), esta assume a seguinte forma:

$$V_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\circ}(P_a, T_K) = \frac{19,5465788}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_a, T_C)} - RT_K \frac{\partial \rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_a, T_C)}{\partial P_a} \left(8,8321 + \frac{0,085}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_a, T_C)} - \frac{11,2684\sqrt{1000}}{\sqrt{T_K}} \right) \quad (4.12)$$

em que o volume molar é obtido em cm^3/mol , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_a, T_C)$ é determinada com as expressões de Chen, Fine e Millero (1977) (Equações Ap.B9 e Ap.B10 – vide Apêndice B), e a derivada parcial de ρ em relação a P foi obtida derivando-se a Equação Ap.B10, o que resulta na seguinte expressão:

$$\frac{\partial \rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_a, T_C)}{\partial P_a} = \frac{K'_w \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_C) - \ell^2 B' (1 - P_a)^2 \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_C)}{\left[1 + \frac{K'_w}{\ell} - A' + \ell B' - (1 - A' + 2\ell B') P_a + \ell B' P_a^2 \right]^2} \quad (4.13)$$

em que $\ell = 1,01325$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_C)$ é obtido com a Equação Ap.B9, e os demais parâmetros são os mesmos da Equação Ap.B10. A tabela abaixo compara alguns valores da literatura com valores calculados com a Equação 4.12.

Tabela 4.9. $V_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\circ}$ da literatura e calculados com a proposta de Akinfiiev e Diamond (2003).

25 °C - 1 atm		100 °C - 1 atm		150 °C - 4,7 atm	
32,8	[1]	35,7	[2]	36,4	[2]
32,89	[*]	34,47	[*]	38,11	[*]

[1] BARBERO et al., 1983; [2] ELLIS; MCFADDEN, 1972

[*] calculado com a Equação 4.12

Os volumes molares do CO_2 aquoso apresentados na Tabela 4.5 foram obtidos com a Equação 4.12.

4.1.8 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DA CALCITA

Adicionalmente foi obtida uma equação explícita em função da pressão e da temperatura para a constante de dissociação da calcita (reação da Equação 3.8 – reapresentada abaixo).



Como a obtenção desta equação foi derivada a partir da Equação 4.3, a comparação com valores da literatura servirá também para corroborar com toda a metodologia desenvolvida para obtê-la. Para a reação da Equação 3.1 há carência de valores na literatura, diferentemente para a reação da Equação 3.8, a qual pode ter seus resultados comparados, inclusive, com os valores oriundos da equação de Plummer e Busenberg (1982) (Equação 2.9).

Outra utilidade para a equação que calcula os valores da constante de dissociação da calcita refere-se à possibilidade de aplicação da técnica do CCPP, a qual permite calcular o Potencial de Precipitação de Carbonato de Cálcio (ver Subseção 2.2.1.5). A estimativa da precipitação de calcita pela técnica do CCPP, além de possivelmente ser uma aplicação pioneira na indústria do petróleo, servirá também para comparar como a metodologia desenvolvida para simular a precipitação de calcita em condições de poço.

A mesma metodologia desenvolvida para a constante de equilíbrio da reação da Equação 3.1 poderia ser empregada, no entanto, só foram obtidos da literatura os volumes molares para o íon carbonato (CO_3^{2-}) até 50 °C, o que não é suficiente.

Seguindo a metodologia apresentada na Seção 3.1, substituindo as equações lá referidas, transformando o logaritmo neperiano em logaritmo decimal, convertendo a pressão em bar (P_b) para atmosferas (P_a), considerando que $P_b^{\text{sat}} = 1$ bar – uma vez que este é o valor para temperaturas entre 0 e 100 °C, correspondente à faixa de aplicação da Equação 4.3 – e fazendo as devidas manipulações, deriva-se a equação para o logaritmo da constante de dissociação da calcita.

$$\begin{aligned} \log K_c(P_a, T_K) = & -48,33548 + 0,00216P_a - 3,5 \times 10^{-6} P_a T_K - \\ & - 0,04522T_K + 22,353317 \log T_K - \frac{594,51296}{T_K} + \\ & + \left(\frac{6,760039}{T_K} - \frac{322,37831}{T_K^2} - \frac{2,29463}{T_K} \log T_K \right) \ell (P_a - 1) - \\ & - \left(\frac{0,002247006}{T_K} - \frac{0,10297}{T_K^2} - \frac{0,00076652}{T_K} \log T_K \right) \ell^2 (P_a - 1)^2 \end{aligned} \quad (4.14)$$

em que $\ell = 1,01325$.

A Equação 4.14 é válida para temperaturas entre 0 e 100 °C e para pressões entre 1 e 100 atm, o que corresponde exatamente à validade da Equação 4.3.

A Tabela 4.10 apresenta alguns valores para $K_{eq,(P)}/K_{eq,ref}$ a 25 °C e com a referência a 1 atm. Dentre os valores estão os reportados por Owen e Brinkley (1941) e também os obtidos com os softwares Multiscale[®] 6 (versão 7.1) e SUPCRT92⁷, além dos valores equivalentes calculados com a metodologia desenvolvida. A Equação 4.14 é válida até 100 atm, desta forma K_C a alta pressão foi calculado com a Equação 3.9, com $\log K_1$ e $\log K_2$ obtidos com as Equações Ap.B3 e Ap.B6 (vide Apêndice B), respectivamente, enquanto que $\log K_{eq}$ foi calculado com a metodologia proposta (Subseção 4.1.3).

Tabela 4.10. Valores de $K_{eq,(P)}/K_{eq,ref}$ obtidos da literatura, de softwares, e calculados com a equação proposta para a temperatura de 25 °C e com a referência a 1 atm.

P [atm]	200	400	600	800	1000
Owen e Brinkley (1941)	1,58	2,44	3,69	5,52	8,10
Multiscale [®]	1,64	2,75	4,74	8,38	15,17
SUPCRT92	1,63	2,59	4,06	6,22	9,40
Metodologia desenvolvida	1,59	2,43	3,63	5,31	7,60

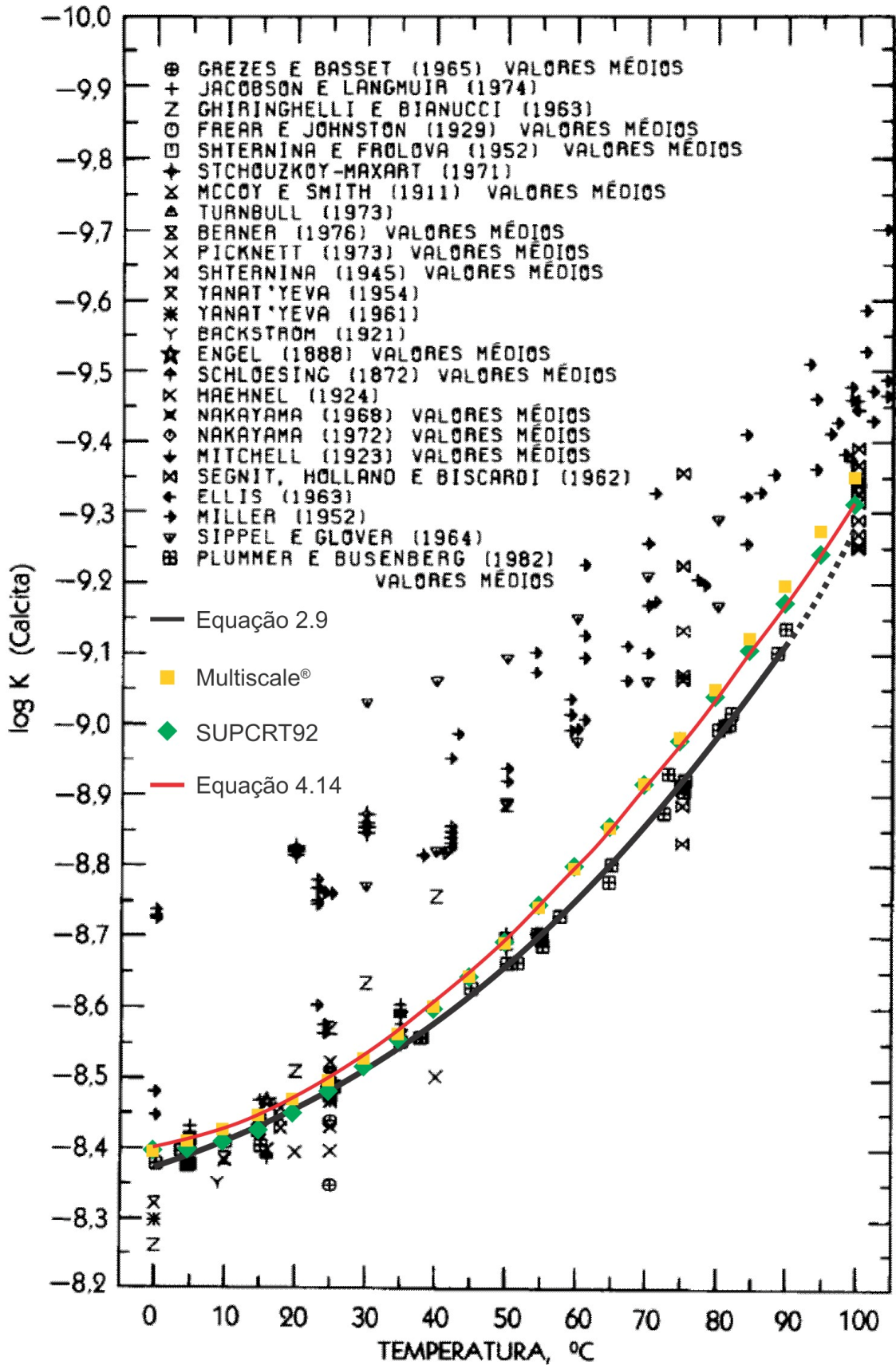
A Tabela 4.11 apresenta a constante de solubilidade da calcita a algumas pressões e temperaturas. Dentre os valores estão os reportados por MacDonald e North (1974) e também os obtidos através dos softwares Multiscale[®] e SUPCRT92, além dos valores equivalentes calculados com a Equação 4.14 para pressões menores que 100 atm, e com a metodologia proposta para as demais.

A Figura 4.4 é uma replicação da Figura 4.1, a qual apresenta uma comparação entre a curva obtida pela equação de Plummer e Busenberg (1982) (Equação 2.9) e diversos valores reportados da literatura pelos mesmos autores, na faixa de temperaturas de 0 a 100 °C e à pressão de 1 atm. A nova figura, no entanto, amplia a comparação ao incluir no mesmo diagrama os valores obtidos com os softwares Multiscale[®] (versão 7.1) e SUPCRT92, além da curva gerada pela nova equação proposta (Equação 4.14).

Tabela 4.11. Valores de K_{eq} ($\times 10^{-9}$) obtidos da literatura, de softwares, e os calculados com a metodologia proposta a diversas pressões e temperaturas.

T_C [°C]	P_a [atm]	MacDonald e North (1974)	Multiscale [®]	SUPCRT92	Metodologia desenvolvida
1	95	6,51	5,21	5,20	5,09 *
	260	10,44	8,40	8,07	–
	390	13,85	12,38	11,27	–
	590	22,95	23,03	18,49	–
	685	30,14	31,21	23,17	–
	795	39,01	44,72	29,92	–
	875	48,66	58,39	35,89	–
8	35	5,53	4,18	4,33	4,16 *
	185	8,37	6,28	6,41	–
	350	13,29	10,00	9,71	–
	505	17,27	15,74	14,13	–
	640	25,99	23,67	19,36	–
	815	39,52	40,89	28,77	–
23	45	4,93	3,66	3,80	3,65 *
	55	4,77	3,75	3,90	3,74 *
	200	6,96	5,40	5,56	–
	225	6,69	5,75	5,90	–
	300	8,03	6,99	7,06	–
	330	9,24	7,57	7,57	–
	405	10,77	9,24	8,99	–
	495	12,9	11,80	11,04	–
	510	13,5	12,29	11,43	–
	605	17,42	16,01	14,09	–
	640	18,91	17,68	15,24	–
	790	25,86	27,23	21,04	–
845	27,96	32,02	23,60	–	
25	25	4,11	3,39	3,52	3,37 *
	250	6,74	5,95	6,07	5,62
	410	9,94	9,04	8,79	7,87
	518	13,41	12,10	11,19	9,80
	690	20,74	19,54	16,29	13,70
	950	35,23	41,75	28,12	22,08

* calculados com a Equação 4.14



(PLUMMER; BUSENBERG, 1982) [adaptada]

Figura 4.4. Comparação da curva de $\log K_c$ proposta com diversos resultados experimentais.
 (As referências são de Plummer e Busenberg (1982).)

4.2 ESTIMATIVA DA SOLUBILIDADE DO CO₂ NA ÁGUA

Para simular a precipitação de calcita em condições de poço, será necessário conhecer o conteúdo de dióxido de carbono dissolvido na solução a fim de avaliar o *flash* de CO₂ da solução (Seção 3.2).

Considerando que a salmoura é composta exclusivamente por íons cálcio e bicarbonato (Seção 3.3), que a solução inicial do escoamento está saturada, e com isto a salinidade será pequena devido à baixa solubilidade da calcita, utilizou-se dados relativos à solubilidade do CO₂ na água pura. Estão disponíveis valores para soluções contendo NaCl, mas conforme demonstrado na Tabela 2.8, se a salinidade for baixa o erro será pequeno se for considerado que o solvente é a água pura.

Tendo em vista que a investigação do fenômeno da incrustação será realizada apenas às temperaturas de 40 °C, 70 °C e 100 °C, e a pressões de até 100 atm (Seção 3.3), somente foram obtidas equações para a solubilidade do CO₂ na água em função da pressão para essas temperaturas.

A Tabela 4.12 apresenta a molalidade do CO₂ dissolvido na água pura às temperaturas de 40 °C, 70 °C e 100 °C e a diversas pressões. Esses valores foram obtidos do software CO2SOL⁴. A partir de cada conjunto de dados foi realizada a regressão e obtida uma equação equivalente para cada temperatura. As Equações 4.15, 4.16 e 4.17 exprimem a concentração molal (mol/kg) do CO₂ dissolvido na água em função da pressão (em atm), para as temperaturas de 40 °C, 70 °C e 100 °C, respectivamente.

$$m_{\text{CO}_2(\text{aq})}(P_a, 40 \text{ °C}) = -363,7 - 135,35P_a - 0,185P_a^2 + 721,4\sqrt{P_a} - \frac{235}{P_a} + \frac{35,5}{P_a^2} + 57,69P_a \log(P_a) - 866,4 \log(P_a) \quad (4.15)$$

$$m_{\text{CO}_2(\text{aq})}(P_a, 70 \text{ °C}) = 77,37 + 8,271P_a - 0,033P_a^2 + 131,39\sqrt{P_a} - \frac{372,54}{P_a} + \frac{165,9}{P_a^2} - 0,687P_a \log(P_a) - 389,48 \log(P_a) \quad (4.16)$$

$$m_{\text{CO}_2(\text{aq})}(P_a, 100 \text{ }^\circ\text{C}) = 21,963 + 50,75P_a - 0,018P_a^2 - 215,4\sqrt{P_a} + \frac{238,67}{P_a} - \frac{95,425}{P_a^2} - 13,43P_a \log(P_a) + 362,8 \log(P_a) \quad (4.17)$$

As molalidades do CO₂ calculadas com as Equações 4.15 a 4.17 são apresentadas também na Tabela 4.12, assim como o desvio percentual do valor calculado em relação ao valor extraído do software. Destaca-se que o desvio mais expressivo (−0,17%) ocorre à temperatura de 40 °C e à pressão de 100 atm, mas, na média, o desvio é menor que 0,01%.

Tabela 4.12. Solubilidades do CO₂ na água pura extraídas do software CO2SOL, comparadas com solubilidades calculadas com as equações propostas, e os desvios associados.

P_a [atm]	40 °C			70 °C			100 °C		
	CO2SOL	Eq. 4.15	desvio	CO2SOL	Eq. 4.16	desvio	CO2SOL	Eq. 4.17	desvio
1	0,02269	0,02267	−0,11%	0,01036	0,01036	−0,02%	0,00054	0,00054	0,00%
5	0,11835	0,11847	0,11%	0,06920	0,06919	−0,02%	0,04418	0,04418	0,00%
10	0,23272	0,23292	0,09%	0,14030	0,14033	0,02%	0,09797	0,09792	−0,05%
15	0,34114	0,34165	0,15%	0,20866	0,20860	−0,03%	0,15016	0,15017	0,01%
20	0,44309	0,44375	0,15%	0,27429	0,27437	0,03%	0,20076	0,20072	−0,02%
25	0,53909	0,53959	0,09%	0,33721	0,33735	0,04%	0,24977	0,24967	−0,04%
30	0,62914	0,62945	0,05%	0,39742	0,39747	0,01%	0,29722	0,29709	−0,05%
35	0,71327	0,71352	0,04%	0,45488	0,45472	−0,03%	0,34312	0,34298	−0,04%
40	0,79151	0,79187	0,05%	0,50916	0,50919	0,01%	0,38747	0,38736	−0,03%
45	0,86394	0,86450	0,06%	0,56083	0,56093	0,02%	0,43031	0,43024	−0,02%
50	0,93059	0,93137	0,08%	0,60994	0,61003	0,01%	0,47165	0,47162	−0,01%
55	0,99153	0,99244	0,09%	0,65652	0,65655	0,00%	0,51151	0,51151	0,00%
60	1,04676	1,04764	0,08%	0,70059	0,70056	0,00%	0,54991	0,54991	0,00%
65	1,09629	1,09688	0,05%	0,74222	0,74212	−0,01%	0,58688	0,58684	−0,01%
70	1,14004	1,14008	0,00%	0,78144	0,78128	−0,02%	0,62243	0,62231	−0,02%
75	1,17783	1,17717	−0,06%	0,81829	0,81809	−0,02%	0,65660	0,65633	−0,04%
80	1,20924	1,20807	−0,10%	0,85282	0,85260	−0,03%	0,68894	0,68890	−0,01%
85	1,23340	1,23269	−0,06%	0,88509	0,88484	−0,03%	0,71982	0,72003	0,03%
90	1,24948	1,25096	0,12%	0,91514	0,91485	−0,03%	0,74941	0,74975	0,04%
95	1,26077	1,26281	0,16%	0,94304	0,94266	−0,04%	0,77775	0,77804	0,04%
100	1,27029	1,26815	−0,17%	0,96883	0,96830	−0,05%	0,80487	0,80494	0,01%

4.3 SIMULAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE CALCITA

Considerando que os cenários a serem investigados contemplam escoamentos isotérmicos a 40 °C, 70 °C e 100 °C, com diferenciais de pressão de 30 atm, 60 atm e 90 atm para cada temperatura, sendo em todos os casos a pressão inicial igual a 100 atm (Seção 3.3), foi necessário determinar individualmente a massa de calcita capaz de cristalizar da solução para cada um dos cenários.

De acordo com a metodologia proposta na Seção 3.3, dois fenômenos contribuem para a precipitação da calcita, as mudanças das condições termodinâmicas devido ao escoamento teórico, e o escape para a fase gasosa do CO₂ dissolvido na solução (*flash*).

Neste sentido as variáveis que influenciam a precipitação devem ser determinadas em três situações distintas: primeiro nas condições iniciais do escoamento teórico; em seguida nas condições finais sem considerar o *flash* do CO₂; e finalmente após o escape do CO₂.

4.3.1 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS NAS CONDIÇÕES INICIAIS

A Tabela 4.13 apresenta, para cada um dos cenários, as constantes de equilíbrio calculadas com a Equação 4.3, e as concentrações de CO₂ calculadas com as Equações 4.15 a 4.17 e convertidas para mol/L.

Tabela 4.13. Variáveis calculadas para as condições iniciais do escoamento.

Variáveis	100 atm / 100 °C	100 atm / 70 °C	100 atm / 40 °C
$K_{eq,ini}$	3,051E-06	1,009E-05	2,688E-05
$\log K_{eq,ini}$	-5,516	-4,996	-4,571
$[CO_{2(aq)}]_{ini}$ [mol/L]	0,77516	0,95101	1,26381

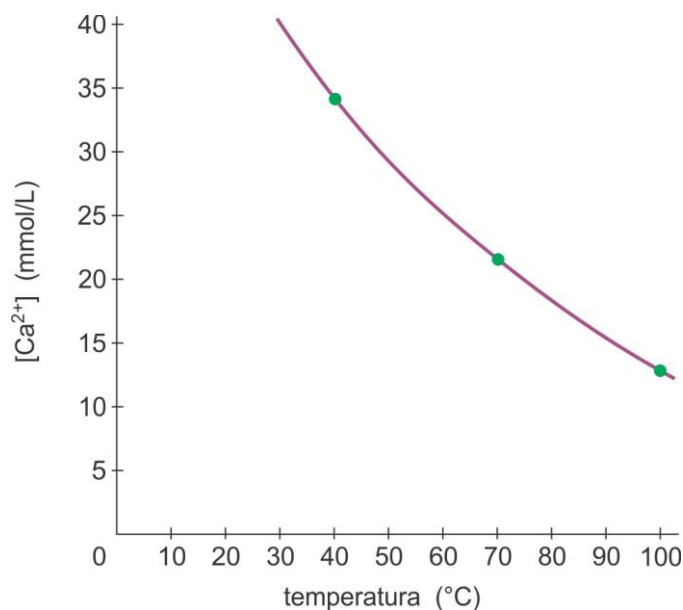
As variáveis $K_{eq,ini}$ e $[CO_{2(aq)}]_{ini}$ da Equação 3.12 já são conhecidos, mas para determinar a concentração de cálcio é necessário obter os valores dos coeficientes de atividade das espécies. A questão é que os coeficientes de atividade dependem da força iônica da solução, e esta, por sua vez, depende das concentrações de cálcio e de bicarbonato. Desta forma um processo iterativo teve de ser aplicado para encontrar essas variáveis, as quais estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 4.14. Variáveis obtidas do processo iterativo para as condições iniciais do escoamento.

Variáveis	100 atm / 100 °C	100 atm / 70 °C	100 atm / 40 °C
$\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{ini}}$	0,42537	0,38830	0,36081
$\gamma_{\text{HCO}_3^-, \text{ini}}$	0,80759	0,78939	0,77503
$\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq}), \text{ini}}$	1,01138	1,01690	1,02505
I_{ini} [mol/L]	0,038753	0,064807	0,102747
$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}}$ [mol/L]	0,012918	0,021602	0,034249
$[\text{HCO}_3^-]_{\text{ini}}$ [mol/L]	0,025835	0,043205	0,068498

Avaliando os dados da tabela, especialmente os coeficientes de atividade (γ), verifica-se a importância de não considerar a solução como ideal ainda que as forças iônicas sejam relativamente baixas. Caso isso procedesse, todos os coeficientes de atividade assumiriam o valor 1.

Em relação às concentrações de cálcio dissolvidas em solução, é notável a sua expressiva redução com o aumento da temperatura, o que corrobora com o reportado na literatura para a solubilidade da calcita. A confecção de um diagrama $[\text{Ca}^{2+}] \times T_C$ com os valores da Tabela 4.14 (Figura 4.5) confirma a expectativa quando o mesmo é comparado com o gráfico da Figura 2.34.

**Figura 4.5.** Relação entre a solubilidade da calcita (representada pela concentração de cálcio) e a temperatura (à pressão de 100 atm).

4.3.2 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS NAS CONDIÇÕES FINAIS ANTES DO *FLASH*

Para cada uma das condições iniciais foram considerados três diferenciais de pressão (30 atm, 60 atm e 90 atm), os quais levarão a solução para as pressões finais de 70 atm, 40 atm e 10 atm.

Em cada condição final, antes do *flash* de CO₂, a solução deve cristalizar todo o conteúdo de calcita necessário (X_{TM}) para que a mesma retorne à condição de equilíbrio, e desta forma deverá satisfazer à Equação 3.14 ou 3.15.

As concentrações iniciais de cálcio e de CO_{2(aq)} são conhecidas da subseção anterior, e as constantes de equilíbrio apresentadas na tabela abaixo foram novamente calculadas com a Equação 4.3.

Tabela 4.15. Variáveis calculadas para as condições finais do escoamento.

Variáveis		70 atm	40 atm	10 atm
100 °C	$K_{eq,fin}$	2,876E-06	2,712E-06	2,556E-06
	$\log K_{eq,fin}$	-5,541	-5,567	-5,592
70 °C	$K_{eq,fin}$	9,443E-06	8,837E-06	8,271E-06
	$\log K_{eq,fin}$	-5,025	-5,054	-5,082
40 °C	$K_{eq,fin}$	2,498E-05	2,321E-05	2,156E-05
	$\log K_{eq,fin}$	-4,602	-4,634	4,666

Para resolver a equação do 3º grau (Equação 3.15) e encontrar a raiz de interesse (X_{TM}), ainda é necessário determinar os coeficientes de atividade das espécies, os quais são dependentes da força iônica da solução, que depende das concentrações finais de cálcio e bicarbonato, que por sua vez dependem da quantidade de calcita que irá precipitar da solução (X_{TM}).

Mais uma vez um processo iterativo teve de ser aplicado, mas desta vez em associação com a fórmula de Cardano-Tartaglia para resolver a equação do 3º grau (Equação 3.16).

Todas as variáveis resultantes do processo iterativo são apresentadas na tabela a seguir. Com isto, a parcela da precipitação de calcita referente às mudanças

das condições termodinâmicas devido ao escoamento (X_{TM}) já são conhecidas para todos os cenários.

Tabela 4.16. Variáveis obtidas do processo iterativo para as condições finais do escoamento.

Variáveis		70 atm	40 atm	10 atm
100 °C	$\gamma_{Ca^{2+},fin}$	0,42732	0,42927	0,43122
	$\gamma_{HCO_3^-,fin}$	0,80851	0,80944	0,81035
	$\gamma_{CO_{2(aq)},fin}$	1,01115	1,01093	1,01071
	I_{fin} [mol/L]	0,037913	0,037092	0,036289
	$[Ca^{2+}]_{fin}$ [mol/L]	0,012638	0,012364	0,012096
	$[HCO_3^-]_{fin}$ [mol/L]	0,025276	0,024728	0,024193
	$[CO_{2(aq)}]_{fin}$ [mol/L]	0,775444	0,775717	0,775985
	X_{TM} [mmol/L]	0,279924	0,553646	0,821302
70 °C	$\gamma_{Ca^{2+},fin}$	0,39047	0,39264	0,39482
	$\gamma_{HCO_3^-,fin}$	0,79049	0,79159	0,79269
	$\gamma_{CO_{2(aq)},fin}$	1,01651	1,01614	1,01577
	I_{fin} [mol/L]	0,063220	0,061671	0,060161
	$[Ca^{2+}]_{fin}$ [mol/L]	0,021073	0,020557	0,020054
	$[HCO_3^-]_{fin}$ [mol/L]	0,042147	0,041114	0,040107
	$[CO_{2(aq)}]_{fin}$ [mol/L]	0,951542	0,952058	0,952562
	X_{TM} [mmol/L]	0,529108	1,045291	1,548847
40 °C	$\gamma_{Ca^{2+},fin}$	0,36292	0,36506	0,36723
	$\gamma_{HCO_3^-,fin}$	0,77616	0,77730	0,77846
	$\gamma_{CO_{2(aq)},fin}$	1,02441	1,02379	1,02318
	I_{fin} [mol/L]	0,099971	0,097269	0,094637
	$[Ca^{2+}]_{fin}$ [mol/L]	0,033324	0,032423	0,031546
	$[HCO_3^-]_{fin}$ [mol/L]	0,066648	0,064846	0,063091
	$[CO_{2(aq)}]_{fin}$ [mol/L]	1,264731	1,265632	1,266509
	X_{TM} [mmol/L]	0,925032	1,825882	2,703107

Avaliando mais uma vez as concentrações de cálcio a diferentes temperaturas e para cada pressão, observa-se a mesma tendência que a destacada na subseção anterior. No entanto, quando as concentrações de cálcio são avaliadas a diferentes

pressões e à mesma temperatura, observa-se o pequeno efeito da variável termodinâmica pressão na precipitação de calcita, seja qual for a temperatura de análise. Espera-se que a pressão afete a solubilidade do CO_2 , e este sim pode implicar em grande redução do cálcio em solução.

Destaca-se também a elevada concentração de CO_2 dissolvido na solução. As condições termodinâmicas que se apresentam não são suficientes para sustentar todo o dióxido de carbono aquoso, e assim o *flash* de CO_2 deve ocorrer para que a solução tenda ao equilíbrio.

4.3.3 CÁLCULO DAS VARIÁVEIS NAS CONDIÇÕES FINAIS APÓS O FLASH

Nessas condições a solução encontra-se em equilíbrio, mas o conteúdo de CO_2 dissolvido é maior do que a capacidade que a solução tem de mantê-lo na fase aquosa. Desta forma o excesso de CO_2 sofrerá o *flash* e o desequilíbrio se restabelecerá. Novamente a solução deverá cristalizar todo o conteúdo de calcita necessário (X_{FL}) para que a mesma retorne ao equilíbrio, e assim deverá satisfazer à Equação 3.19.

As constantes de equilíbrio para cada uma das condições finais já foram determinadas (Tabela 4.15). As concentrações finais de CO_2 dissolvido após o *flash* ($[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}$) são então calculadas com as Equações 4.15 a 4.17 e convertidas para mol/L, as quais são apresentadas na Tabela 4.17. As diferenças entre os conteúdos de CO_2 nas condições finais, antes e após o *flash* ($[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fin}} - [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}$), representam os teores de CO_2 gasoso ($[\text{CO}_{2(\text{g})}]_{\text{fsh}}$), também destacados na tabela.

Tabela 4.17. Conteúdos de CO_2 aquoso e gasoso após o *flash*.

Variáveis		70 atm	40 atm	10 atm
100 °C	$[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}$ [mol/L]	0,598424	0,371948	0,093886
	$[\text{CO}_{2(\text{g})}]_{\text{fsh}}$ [mol/L]	0,177019	0,403769	0,682099
70 °C	$[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}$ [mol/L]	0,766303	0,498753	0,137264
	$[\text{CO}_{2(\text{g})}]_{\text{fsh}}$ [mol/L]	0,185239	0,453305	0,815298
40 °C	$[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}$ [mol/L]	1,134680	0,787074	0,231202
	$[\text{CO}_{2(\text{g})}]_{\text{fsh}}$ [mol/L]	0,130051	0,478558	1,035307

Com os dados das Tabelas 4.15 e 4.17, as variáveis $K_{eq,fin}$ e $[CO_{2(aq)}]_{fsh}$ da Equação 3.19 já são conhecidos, e mais uma vez um processo iterativo teve de ser aplicado para encontrar as demais variáveis, as quais são apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 4.18. Variáveis obtidas do processo iterativo para as condições após o *flash* de CO_2 .

Variáveis		70 atm	40 atm	10 atm
100 °C	$\gamma_{Ca^{2+},fsh}$	0,44263	0,47184	0,54932
	$\gamma_{HCO_3^-,fsh}$	0,81566	0,82880	0,86091
	$\gamma_{CO_{2(aq)},fsh}$	1,01005	1,00816	1,00470
	I_{fsh} [mol/L]	0,034157	0,027666	0,015871
	$[Ca^{2+}]_{fsh}$ [mol/L]	0,011386	0,009222	0,005290
	$[HCO_3^-]_{fsh}$ [mol/L]	0,022771	0,018444	0,010581
70 °C	$\gamma_{Ca^{2+},fsh}$	0,40230	0,42755	0,49877
	$\gamma_{HCO_3^-,fsh}$	0,79641	0,80862	0,84038
	$\gamma_{CO_{2(aq)},fsh}$	1,01513	1,01246	1,00737
	I_{fsh} [mol/L]	0,057920	0,047585	0,027984
	$[Ca^{2+}]_{fsh}$ [mol/L]	0,019307	0,015862	0,009328
	$[HCO_3^-]_{fsh}$ [mol/L]	0,038614	0,031724	0,018656
40 °C	$\gamma_{Ca^{2+},fsh}$	0,36850	0,38799	0,45072
	$\gamma_{HCO_3^-,fsh}$	0,77913	0,78923	0,81936
	$\gamma_{CO_{2(aq)},fsh}$	1,02333	1,01964	1,01183
	I_{fsh} [mol/L]	0,095654	0,080425	0,048279
	$[Ca^{2+}]_{fsh}$ [mol/L]	0,031885	0,026808	0,016093
	$[HCO_3^-]_{fsh}$ [mol/L]	0,063769	0,053617	0,032186

Destaca-se que todas as observações realizadas nas subseções anteriores se repetem na tabela acima, exceto o comportamento da concentração de cálcio com a redução da pressão. Os dados da Tabela 4.18 revelam a expressiva diminuição da concentração de cálcio com a queda de pressão, diferentemente dos dados da Tabela 4.16, os quais apresentam pequena diminuição. Ou seja, a

despressurização afeta pouco a precipitação de calcita, mas afeta muito a solubilidade do CO_2 , e esta sim influencia consideravelmente a cristalização dos sais carbonáticos.

4.3.4 ESTIMATIVA DA MASSA DE CALCITA PRECIPITADA

As diferenças entre as concentrações de cálcio na solução antes e após o *flash* ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{fin}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{fsh}}$) representam os conteúdos de calcita que deixaram o sistema aquoso para cristalizar na forma de um sólido.

Estas são as parcelas relativas ao *flash* de CO_2 (X_{FL}), as quais são apresentadas na Tabela 4.19 juntamente com os conteúdos totais de calcita precipitadas (X_{TT}). Na mesma tabela também são reapresentadas as parcelas relativas às mudanças das condições termodinâmicas (X_{TM}) (vide Tabela 4.16), além dos percentuais de contribuição de cada parcela na precipitação total.

Tabela 4.19. Precipitação de calcita da solução (em mmol/L) com a discriminação da origem.

Precipitação		70 atm		40 atm		10 atm	
100 °C	X_{TM} [mmol/L]	0,279924	18%	0,553646	15%	0,821302	11%
	X_{FL} [mmol/L]	1,252202	82%	3,142108	85%	6,806148	89%
	X_{TT} [mmol/L]	1,532126		3,695754		7,627450	
70 °C	X_{TM} [mmol/L]	0,529108	23%	1,045291	18%	1,548847	13%
	X_{FL} [mmol/L]	1,766574	77%	4,695397	82%	10,72544	87%
	X_{TT} [mmol/L]	2,295682		5,740689		12,27429	
40 °C	X_{TM} [mmol/L]	0,925032	39%	1,825882	25%	2,703107	15%
	X_{FL} [mmol/L]	1,439290	61%	5,614518	75%	15,45274	85%
	X_{TT} [mmol/L]	2,364321		7,440400		18,15585	

Para facilitar a interpretação dos dados da tabela acima, e com o objetivo de melhorar a percepção da precipitação da calcita, a Tabela 4.20 foi elaborada considerando o escoamento teórico de um poço. A base de cálculo assume uma

vazão hipotética de 1.000 m³/dia, o que equivale a 1.000.000 L/dia. Tendo em vista que a massa molar da calcita é igual a 100,0869 g/mol, o conteúdo de calcita precipitado também pode ser expresso como a massa diária (Y) que cristaliza na corrente do poço em fluxo (em kg/dia).

Tabela 4.20. Precipitação de calcita da solução (em kg/dia) com a discriminação da origem.

Precipitação		70 atm		40 atm		10 atm	
100 °C	Y _{TM} [kg/dia]	28,02	18%	55,41	15%	82,20	11%
	Y _{FL} [kg/dia]	125,33	82%	314,48	85%	681,21	89%
	Y _{TT} [kg/dia]	153,35		369,90		763,41	
70 °C	Y _{TM} [kg/dia]	52,96	23%	104,62	18%	155,02	13%
	Y _{FL} [kg/dia]	176,81	77%	469,95	82%	1.073,48	87%
	Y _{TT} [kg/dia]	229,77		574,57		1.228,50	
40 °C	Y _{TM} [kg/dia]	92,58	39%	182,75	25%	270,55	15%
	Y _{FL} [kg/dia]	144,05	61%	561,94	75%	1.546,62	85%
	Y _{TT} [kg/dia]	236,64		744,69		1.817,16	

Destaca-se a relevante contribuição do *flash* de CO₂ na precipitação da calcita, em que, para os cenários investigados, contribui com 60 % a 90 % da precipitação total.

Também se pode observar a intensidade da precipitação em escala absoluta, em que, mesmo para o cenário menos agressivo, a cristalização de 150 kg diários de calcita é bastante expressiva. Considerando o pior cenário, a precipitação de 1.800 kg/dia pode ser extremamente danosa à garantia de escoamento.

Avaliando apenas a precipitação oriunda do *flash* de CO₂, nota-se uma tendência de aumento da intensidade com a diminuição da temperatura para as pressões finais de 10 atm e 40 atm. No entanto, para a pressão de 70 atm a tendência se mantém até 70 °C, mas se inverte a 40 °C. Isso se deve às propriedades do dióxido de carbono aquoso, como pode ser apreciado na Tabela 4.21, a qual apresenta as diferenças entre as molalidades do CO_{2(aq)} nos estados

inicial e final, de modo que as mesmas tendências observadas na Tabela 4.20 se repetem.

Tabela 4.21. Diferença entre as molalidades do CO₂ dissolvido a 100 atm e à pressão indicada.

$m_{\text{CO}_2(100 \text{ atm})} - m_{\text{CO}_2(P)}$	70 atm	40 atm	10 atm
100 °C [mol/kg]	0,1826	0,4176	0,7070
70 °C [mol/kg]	0,1870	0,4591	0,8280
40 °C [mol/kg]	0,1281	0,4763	1,0352

As mesmas tendências podem também ser observadas no diagrama abaixo, com as curvas referentes às Equações 4.15, 4.16 e 4.17, de onde se observa a menor inclinação do trecho entre 70 atm e 100 atm para a temperatura de 40 °C.

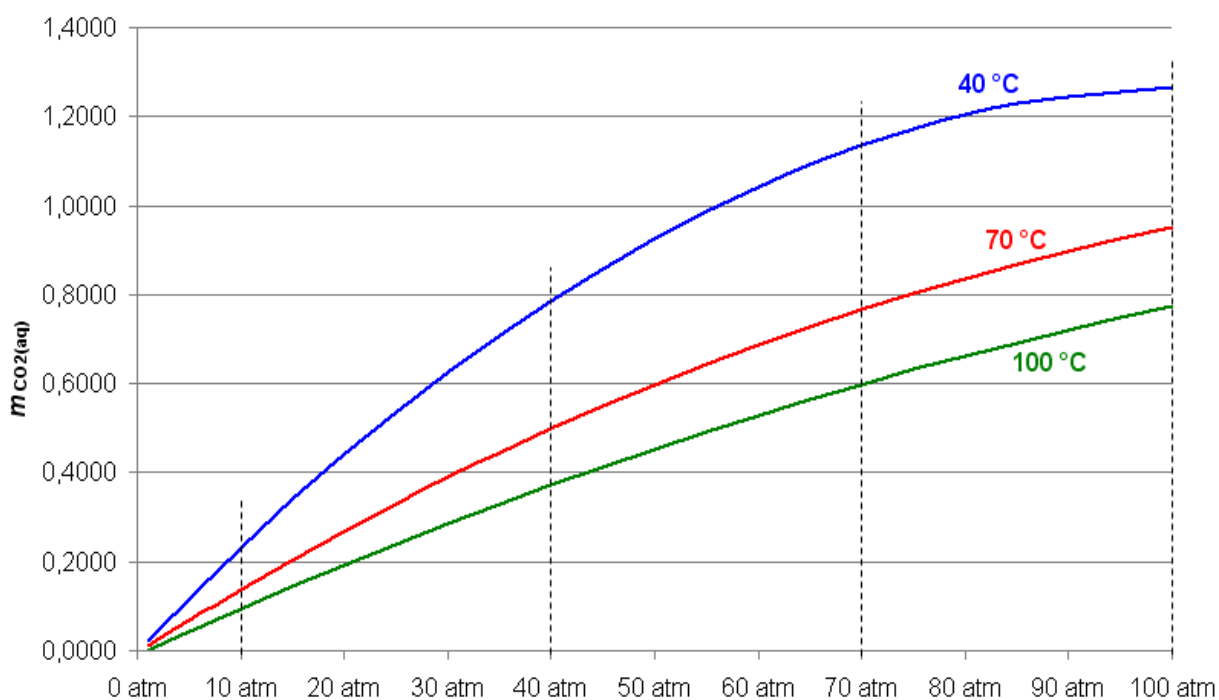


Figura 4.6. Molalidades do CO_{2(aq)} em função da pressão.

4.3.5 COMPARAÇÃO COM DADOS DE OUTRAS FONTES

Infelizmente, não há muito que comparar em termos da massa de calcita precipitada em virtude de não terem sido encontrados trabalhos na literatura que façam essa quantificação.

O software Multiscale[®], no entanto, reporta a massa diária de calcita precipitada (kg/dia) em função da vazão de fluido dada em m³/dia. Outra comparação foi realizada a partir de cálculos do Potencial de Precipitação de Carbonato de Cálcio (CCPP – Subseção 2.2.1.5), que resulta na concentração, em mg/L, de calcita precipitada, mas pode ser facilmente convertida para kg/dia.

Os dados para a configuração do Multiscale^{®6} (versão 7.1) são apenas as concentrações molares iniciais do cálcio, do bicarbonato (Tabela 4.14), e do CO_{2(aq)} (Tabela 4.13), além das pressões e temperaturas iniciais e finais, e também a vazão de 1.000 m³/dia. As concentrações iniciais em mol/L foram convertidas para mg/L (Tabela 4.22), e a pressões convertidas de atmosferas para bar.

Tabela 4.22. Concentrações iniciais para a configuração do Multiscale[®].

Variáveis	100 atm / 100 °C	100 atm / 70 °C	100 atm / 40 °C
[Ca ²⁺] _{ini} [mg/L]	517,7156	865,7829	1.372,6251
[HCO ₃ ⁻] _{ini} [mg/L]	1.576,3944	2.636,2263	4.179,5123
[CO _{2(aq)}] _{ini} [mg/L]	34.114,5695	41.853,5985	55.619,4762

Para a determinação do CCPP, foi utilizada a metodologia que considera o cálculo do carbonato total (CT) da solução. A técnica consiste em avaliar se concentrações conhecidas de íons cálcio e bicarbonato a determinadas condições termodinâmicas poderão gerar precipitados se levadas a outras condições termodinâmicas distintas.

Como o volume da solução altera com a mudança da pressão, as concentrações em mol/L serão afetadas, e por isto as concentrações iniciais de Ca²⁺ e HCO₃⁻ foram convertidas para mol/kg antes de serem levadas às novas condições termodinâmicas, quando então foram reconvertidas para mol/L (Tabela 4.23). As conversões foram realizadas através das massas específicas da água, calculadas com as Equações Ap.B9 e Ap.B10 (vide Apêndice B).

As concentrações de CO_{2(aq)} também foram tabuladas porque o pH foi estimado com a Equação 2.26, considerando que o CO₂ é o único gás da fase gasosa, a fração molar de CO_{2(g)} assume o valor unitário. Para o cálculo do pH também foi necessário calcular a força iônica da solução, obtida com a Equação 2.1.

O pH precisa ser determinado porque para o cálculo do CCPP deve-se conhecer a atividade do H^+ da solução, de modo que $pH = -\log \{H^+\}$.

As outras grandezas que precisam ser conhecidas para o cálculo do CCPP são os coeficientes de atividade do Ca^{2+} e do HCO_3^- , calculados com a equação proposta por Davies (1962) (Equação Ap.A1 – vide Apêndice A), além das constantes de equilíbrio K_c , K_w , K_1 e K_2 , calculadas, respectivamente, através das Equações 4.14, Ap.B8, Ap.B3 e Ap.B6.

Tabela 4.23. $[Ca^{2+}]_{ini}$, $[HCO_3^-]_{ini}$ e $[CO_{2(aq)}]_{ini}$ levadas de 100 atm para as pressões finais.

Precipitação		70 atm	40 atm	10 atm
100 °C	$[Ca^{2+}]_{ini}$ [mol/L]	0,012899	0,012880	0,012861
	$[HCO_3^-]_{ini}$ [mol/L]	0,025798	0,025760	0,025722
	$[CO_{2(aq)}]_{ini}$ [mol/L]	0,774042	0,772910	0,771769
70 °C	$[Ca^{2+}]_{ini}$ [mol/L]	0,021574	0,021544	0,021515
	$[HCO_3^-]_{ini}$ [mol/L]	0,043147	0,043089	0,043030
	$[CO_{2(aq)}]_{ini}$ [mol/L]	0,949739	0,948457	0,947165
40 °C	$[Ca^{2+}]_{ini}$ [mol/L]	0,034204	0,034158	0,034113
	$[HCO_3^-]_{ini}$ [mol/L]	0,068408	0,068317	0,068226
	$[CO_{2(aq)}]_{ini}$ [mol/L]	1,262145	1,260472	1,258789

Os resultados obtidos com o software Multiscale[®] (versão 7.1) com o CCPP e com a metodologia proposta estão sumarizados na Tabela 4.24, a qual apresenta ainda os desvios da metodologia proposta em relação ao software e à técnica do CCPP.

O desvio médio em relação ao software Multiscale[®] foi de $-0,67\%$, enquanto que em relação à técnica do CCPP foi de -29% . Embora desvios de até -34% possam ser observados, a metodologia desenvolvida é a única capaz de quantificar a contribuição do *flash* de CO_2 na precipitação da calcita, o que é bastante significativa, pois contribui com 60 a 90% da precipitação total (vide Tabelas 4.19 e 4.20).

Tabela 4.24. Comparativo da precipitação de calcita da solução (em kg/dia) com a metodologia desenvolvida em relação ao software Multiscale[®] (versão 7.1) e à técnica do CCPP.

Precipitação [kg/dia]		70 atm		40 atm		10 atm	
100 °C	Multiscale [®]	147,15	4%	362,11	2%	757,39	1%
	CCPP	224,07	-32%	419,82	-12%	745,20	2%
	Metodologia	153,35		369,90		763,41	
70 °C	Multiscale [®]	217,47	6%	549,01	5%	1.201,90	5%
	CCPP	349,48	-34%	686,89	-16%	1.239,78	-1%
	Metodologia	229,77		574,57		1.228,50	
40 °C	Multiscale [®]	321,20	-26%	824,72	-10%	1.791,55	1%
	CCPP	334,90	-29%	917,48	-19%	1.866,46	-3%
	Metodologia	236,64		744,69		1.817,16	

Torna-se difícil avaliar os desvios em relação ao Multiscale[®] por este ser um software comercial de código fechado, e desta forma não se tem informações a respeito das considerações utilizadas nos cálculos. O maior desvio ocorre a 40 °C quando da despressurização de 100 atm para 70 atm, e foi identificada exatamente neste ponto a inversão da tendência de contribuição do *flash* de CO₂ na precipitação (vide Tabelas 4.20 e 4.21, e Figura 4.6).

Em relação os resultados da aplicação da técnica do CCPP, os desvios apresentam-se na mesma ordem de grandeza quando são avaliados a diferentes temperaturas para cada diferencial de pressão. Para o diferencial em que a pressão final foi de 70 atm, os desvios foram de -32%, -34% e -29%. Para a pressão final de 40 atm, os desvios foram de -12%, -16% e -19%. E para 10 atm, os desvios foram de +2%, -1% e -3%.

A análise anterior identifica uma divergência sistêmica entre a metodologia desenvolvida e a técnica do CCPP. Isso pode ser devido ao fato de a técnica do CCPP ter sido implementada para sistemas abertos, os quais não ponderam o equilíbrio $\text{CO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})}$, o que é característico de sistemas fechados e pressurizados. De todo modo o efeito da pressão foi contabilizado nas constantes de equilíbrio, e o efeito do CO_{2(aq)} no cálculo do pH. Mas a parcela do CO₂ que sofre o *flash* e favorece a precipitação de calcita não pôde ser considerada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

As pesquisas comumente abstraem-se dos sistemas reais para alcançarem os resultados possíveis com os recursos disponíveis. Para o estudo de fenômenos num poço petrolífero, altas pressões, altas temperaturas, dezenas ou centenas de compostos em escoamento, e fluidos corrosivos são apenas alguns dos fatores que tanto podem elevar os custos de pesquisa a patamares quase proibitivos, quanto inviabilizar a investigação pela inexistência de tecnologias e/ou técnicas adequadas.

Neste contexto buscou-se modelar um sistema idealmente aquoso em fluxo, o qual pode ser aproximado para o escoamento de um poço geotérmico ou um poço petrolífero com altíssimo BSW (*basic sediment and water*) – 95%, por exemplo.

Os fenômenos diretamente relacionados à precipitação, como a nucleação e o crescimento dos cristais, são fortemente dependentes das condições de equilíbrio dos compostos na solução. Desta forma, a modelagem termodinâmica do equilíbrio químico pode ser considerada como uma das investigações mais primordiais e canônicas de qualquer estudo acerca da incrustação.

Um dos resultados obtidos refere-se exatamente ao equilíbrio químico da reação que se espera ocorrer nas condições de poço (reação da Equação 3.1 – reapresentada abaixo). Para esta reação a equação da constante de equilíbrio obtida em função da pressão e da temperatura (Equação 4.3 – reapresentada abaixo) tem validade de 1 a 100 atm e de 0 a 100 °C (273,15 a 373,15 K).



$$\log K_{\text{eq}}(P_a, T_K) = 118,7365 + 0,00216P_a - 0,0067T_K - 3,5 \times 10^{-6} P_a T_K - 41,951 \log(T_K) - \frac{5203,3}{T_K} \quad (4.3)$$

Adicionalmente foi avaliada a reação de dissociação da calcita (reação da Equação 3.8 – reapresentada abaixo), e também foi obtida a equação da sua constante de equilíbrio em função da pressão e da temperatura (Equação 4.14 – reapresentada abaixo), a qual tem validade de 1 a 100 atm e de 0 a 100 °C (273,15 a 373,15 K).



$$\begin{aligned} \log K_c(P_a, T_K) = & -48,33548 + 0,00216P_a - 3,5 \times 10^{-6}P_aT_K - \\ & - 0,04522T_K + 22,353317 \log T_K - \frac{594,51296}{T_K} + \\ & + \left(\frac{6,760039}{T_K} - \frac{322,37831}{T_K^2} - \frac{2,29463}{T_K} \log T_K \right) \ell(P_a - 1) - \\ & - \left(\frac{0,002247006}{T_K} - \frac{0,10297}{T_K^2} - \frac{0,00076652}{T_K} \log T_K \right) \ell^2(P_a - 1)^2 \end{aligned} \quad (4.14)$$

Para a obtenção das equações destacadas acima, os valores de diversas propriedades das espécies envolvidas foram extraídos da literatura. No entanto, para a calcita não foram encontrados os valores do volume molar nas condições termodinâmicas necessárias. Para suprir esta lacuna, duas equações para a obtenção do volume molar da calcita foram desenvolvidas, uma em função apenas da temperatura e a 1 atm (Equação 4.7 – rerepresentada abaixo), e outra em função da pressão e da temperatura (Equação 4.9 – rerepresenta abaixo). A primeira é válida até 2.000 K e a 1 atm, e a segunda de 25 a 500 °C e até 10.000 bar.

$$\begin{aligned} V_{\text{calcita}}^{\circ}(T_K) = V_{\text{ref}}^{\circ} \left[1 + 3,955 \times 10^{-5}(T_K - T_{K,\text{ref}}) - 4,35 \times 10^{-10}(T_K^2 - T_{K,\text{ref}}^2) + \right. \\ \left. + 2,9667 \times 10^{-13}(T_K^3 - T_{K,\text{ref}}^3) - 7,14 \times 10^{-4}(\sqrt{T_K} - \sqrt{T_{K,\text{ref}}}) + \right. \\ \left. + 0,1176 \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_{K,\text{ref}}} \right) - 2,395 \left(\frac{1}{T_K^2} - \frac{1}{T_{K,\text{ref}}^2} \right) + 1,12 \times 10^{-3} \ln \left(\frac{T_K}{T_{K,\text{ref}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{calcita}}^{\circ}(P_b, T_C) = 36,9365 + 36,9365 \times 10^{-9} \left[-383118 + 12,222,2T_C + \right. \\ \left. + 18,28T_C^2 - 0,7339P_bT_C - 2,193,483P_b - 0,05414P_b^2 \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

A partir da Equação 4.3 foi possível desenvolver uma técnica que permite estimar a massa de calcita precipitada de uma solução aquosa. Os resultados obtidos foram comparados aos reportados pelo software comercial Multiscale® (versão 7.1), apresentando um desvio médio absoluto menor que 1%.

Com a Equação 4.14 foi possível aplicar a técnica do CCPP (*Calcium Carbonate Precipitation Potential*), o que permitiu mais uma comparação para corroborar a metodologia desenvolvida. Não foram localizados na literatura registros com aplicações desta técnica a outros sistemas que não os sujeitos à pressão atmosférica. Com isto acredita-se que esta tenha sido uma aplicação pioneira na indústria do petróleo, sendo ainda possível estender a sistemas geotérmicos.

A grande vantagem da metodologia desenvolvida frente ao software Multiscale[®] e à técnica do CCPP, é a possibilidade de avaliar a origem da precipitação. Ou seja, é possível discriminar a precipitação que é oriunda das mudanças das condições termodinâmicas, da parcela que é proveniente do escape de CO₂ da solução (*flash*). Avaliando os resultados, verifica-se o efeito significativo do *flash* de CO₂, o qual contribui com 60 a 90% da precipitação da calcita.

Cabe destacar que tanto o software Multiscale[®], quanto a técnica do CCPP, e também a metodologia desenvolvida, desconsideram a possibilidade de a solução apresentar-se no estado de supersaturação. De forma mais abrangente destaca-se que os fenômenos relacionados à cinética química são negligenciados, e apenas são ponderados aqueles relacionados à termodinâmica.

Considerando a revisão bibliográfica e o estudo ora realizado, o comportamento da solubilidade da calcita em função da salinidade apresenta duas tendências bem distintas, como pode ser observado na Figura 2.33. A crescente solubilidade da calcita de baixas a médias forças iônicas é explicada devido à formação de pares de íons e complexos. Para a decrescente solubilidade de médias a elevadas salinidades, sugere-se que o efeito da solubilidade do CO₂ seja preponderante, uma vez que este gás passa a ser em torno de 50% menos solúvel quando 300.000 ppm de NaCl são adicionados à água pura (vide Tabela 2.8).

Cabe ressaltar o efeito imperativo do dióxido de carbono na precipitação carbonática, seja no início ou no fim da exploração de um campo petrolífero, seja no reservatório, no poço ou nas instalações de superfície. A rigor todas as variáveis atuam simultaneamente quando da produção dos fluidos de um reservatório de petróleo, mas a despressurização proporciona efeitos notórios, uma vez que afeta não somente a solubilidade da calcita, mas também a solubilidade e a pressão parcial do CO₂, que conseqüentemente afetam o pH da salmoura, e todas as variáveis em conjunto influenciam a precipitação da calcita.

Em reservatórios intactos, rocha, fluidos e espécies dissolvidas estabeleceram entre si uma condição de equilíbrio após milhares de anos de interação. Com isso é esperado que o índice de incrustação seja nulo ($SI = 0$) nessas condições, conforme também salientou Guan (2010). Após a perfuração de um poço e o início da produção dos fluidos, a despressurização proporcionada pelo escoamento no sentido Reservatório → Poço → Tanque, tende a tornar os equipamentos de superfície mais susceptíveis à precipitação da calcita.

À medida que a produção ocorre e a despressurização do reservatório avança, o potencial de precipitação no poço tende a aumentar. Em campos maduros, a exacerbada diminuição da pressão experimentada pelos reservatórios proporcionará as condições adequadas à deposição na própria formação. Como imperativamente afirmaram Børeng e outros (2003), a precipitação carbonática será mais severa no futuro com a redução da pressão do reservatório.

Algumas importantes questões operacionais também puderam ser observadas, dentre as quais se destacam:

- 🔧 O aumento do CO_2 na corrente gasosa é um forte indicativo de que a precipitação carbonática pode estar ocorrendo. A realização periódica da análise de cromatografia do gás para o acompanhamento da evolução do CO_2 pode sugerir paradas programadas, evitando assim intervenções (*workovers*) para limpeza e desobstrução de dutos ou equipamentos bloqueados por incrustações, atenuando então as perdas de produção;
- 🔧 Boas práticas de transporte, acondicionamento, manuseio e instalação dos tubos empregados na produção petrolífera (revestimento, colunas de produção, linhas de urgência, coleta e exportação, *pipelines*, dentre outros), são importantes para evitar avarias, surgimento precoce de corrosão, cordões de solda protuberantes, ou outros sítios de nucleação desnecessários, retardando assim a formação das incrustações.

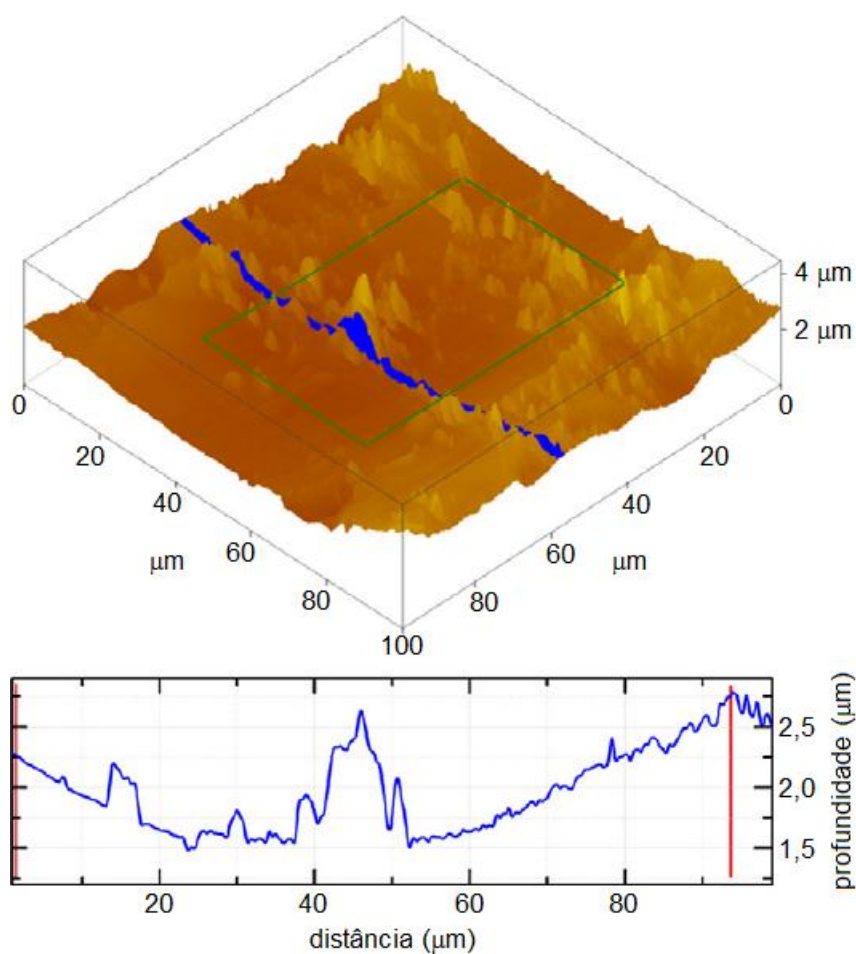
Tratando ainda dos sítios de nucleação, sugere-se que a própria rugosidade dos tubos mencionados anteriormente pode ser propícia ao trapeamento de partículas sólidas. Do ponto de vista do tamanho dos cristais, uma célula unitária de calcita tem dimensões sub nanométricas (Tabela 2.4). Contudo, ao atingir o raio crítico e efetivar a nucleação, um cristal de calcita pode alcançar a ordem de algumas dezenas de nanômetros, como os observados na Figura 2.24.

A Tabela 5.1 relaciona a rugosidade de alguns metais, ressaltando que todas são de ordem micrométrica, ou seja, dispõem de espaço suficiente para acomodar cristais como os de calcita. A Figura 5.1 exemplifica o aspecto em uma superfície de cobre, em que uma imagem de microscópio (AFM) e seu correspondente perfil revelam as dimensões das imperfeições superficiais do material.

Tabela 5.1. Rugosidade absoluta da superfície de alguns metais.

Material	Rugosidade Absoluta (μm)
Cobre	1,5
Aço inox	30
Aço forjado	45
Aço carbono (novo)	20 ~ 50
Aço carbono (levemente corroído)	50 ~ 150
Aço carbono (moderadamente corroído)	150 ~ 1.000
Aço carbono (danosamente corroído)	1.000 ~ 3.000

(NEUTRIUM, 2013) [adaptada]



(WON; PENKOV; KIM, 2013) [adaptada]

Figura 5.1. Imagem de AFM e correspondente perfil da rugosidade de uma superfície de cobre.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos acerca da precipitação carbonática oriunda dos processos intrínsecos à exploração petrolífera ainda serão bastante demandados. A prevenção, a mitigação, e a resiliência da incrustação por calcita ainda oferecerão nichos de pesquisa e desenvolvimento por muitos anos. Algumas questões são iminentes, as quais são destacadas na sequência.

5.1.1 MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO NOS RESERVATÓRIOS

Conforme discutido anteriormente, se a precipitação carbonática estiver ocorrendo nos poços, a continuidade da produção e a maturação do campo tornarão a deposição nos reservatórios bastante provável.

Toda a modelagem termodinâmica desenvolvida pode ser ampliada para as condições de reservatórios. Para isto deverão ser consideradas, pelo menos, pressões de até 1.000 atm e temperaturas de até 200 °C. Em casos muito extremos, 2.000 atm e 260 °C podem ser requeridos.







5.1.2 A PRECIPITAÇÃO E A INCRUSTAÇÃO SOB A ABORDAGEM COLOIDAL

A precipitação mineral não é suficiente para garantir que ocorrerá incrustação de material sólido no sistema de produção. Para que isso aconteça o precipitado deve experimentar meios que o transportem até as paredes da tubulação, ou ainda até o meio rochoso que circunda os condutos de fluxo do reservatório. Além disso, devem existir forças de adesão entre as partículas e a superfície candidata à incrustação.

Nos reservatórios em particular, os cristais podem crescer o suficiente para tamponar as gargantas dos poros (dano à formação), não dependendo, neste caso, das forças adesivas. As dimensões dos cristais são comparadas às gargantas dos poros dos reservatórios, embora existam formações com poros de dimensões sub nanométricas a milimétricas (ARCHIE, 1952; CHOQUETE; PRAY, 1970; NELSON, 2009; BALLESTEROS; MARTÍN; TALEGÓN, 2010), e até mesmo as grandes cavernas de formações carbonáticas vulgares (NAIR, 2008).

A dinâmica dos fluidos é um dos fatores que mais influenciam o crescimento cristal (Subseção 2.2.3.4). Embora a ação da engenharia na formação rochosa seja um pouco restrita, a forma como a drenagem é planejada pode interferir no escoamento dos fluidos no meio poroso, podendo assim atuar sobre a dinâmica do crescimento cristal.

Relativo aos mecanismos pelos quais os cristais podem alcançar as paredes de um duto, Collins (2002) afirma existirem os seguintes:

-  movimento das partículas causado por forças eletrostáticas;
-  deposição devido a forças gravitacionais;
-  deposição causada por dispersão cisalhante e forças cisalhantes;
-  difusão Browniana;
-  transporte devido a forças inerciais;
-  difusão turbulenta (regime turbulento).

Todos os mecanismos são dependentes do tamanho dos cristais e do regime de fluxo. Partículas de dimensões menores que 1 μm , por exemplo, são pouco influenciadas por forças gravitacionais, mas podem sofrer difusão Browniana em regimes de escoamento laminar.

A química dos colóides tem como base a definição do tamanho das partículas. Elimelech e outros (1995) defendem que partículas coloidais são aquelas que possuem pelo menos uma de suas dimensões menor que 1 micrômetro. No senso comum, colóides são partículas nanométricas, pois têm dimensões entre 1 nm e 1.000 nm (1 μm).

Uma das principais características da abordagem coloidal é a presença da dupla camada elétrica gerada em torno das partículas. Moléculas neutras dispersas na solução iônica tendem a adsorver íons (ou cátions, ou ânions), formando a primeira camada elétrica próxima à sua superfície. Íons de carga oposta à da primeira camada (contraíons) são atraídos devido à ação da força eletrostática, formando então a segunda camada elétrica. Nas imediações da segunda camada elétrica forma-se uma “espessa” camada difusa até a solução de concentração padrão (“*bulk solution*”), com predominância de contraíons sobre os coíons.

A Figura 5.2 ilustra a dupla camada elétrica gerada ao redor de uma partícula de iodeto de prata (AgI) – pouco solúvel – numa solução contendo iodeto de potássio (KI) muito solúvel. Os coíons Γ^- formam a primeira camada elétrica, enquanto os contraíons K^+ formam a segunda camada elétrica.

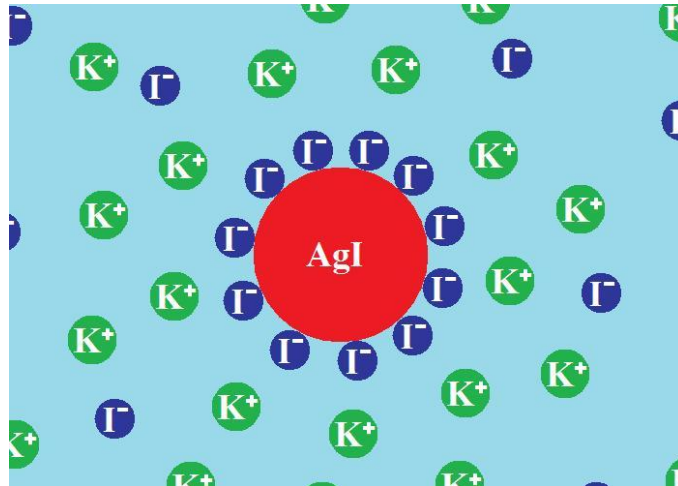


Figura 5.2. Ilustração da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula de iodeto de prata.

O carbonato de cálcio tem comportamento similar ao exemplificado anteriormente (ELIMELECH et al., 1995), mas há complicações causadas pela reação do carbonato para formar HCO_3^- e H_2CO_3 , dependendo do pH (THOMPSON; POWNALL, 1989).

A principal característica da dupla camada elétrica é a repulsão que as camadas externas proporcionam quando duas partículas idênticas dispersas na solução se aproximam. Contudo, as partículas tendem a ser atraídas umas pelas outras devido às forças de van der Waals.

O balanço entre as forças repulsivas e atrativas é a base para a definição da estabilidade coloidal (ELIMELECH; O'MELIA, 1990), conhecida como Teoria DLVO, desenvolvida independentemente por Derjaguin e Landau (1941) e por Verwey e Overbeek (1948). A rigor, outras forças atrativas e repulsivas contribuem para a estabilidade coloidal, e a inclusão desses efeitos implicou o desenvolvimento da Teoria DLVO Estendida (XDLVO) (GIESE; VAN OSS, 2002).

A agregação entre partículas ocorre quando o balanço resulta em forças atrativas. Heteroagregação é o caso em que partículas diferentes se unem. Um caso extremo de heteroagregação ocorre quando uma partícula adere a uma superfície, como a parede de um duto, por exemplo (ELIMELECH et al., 1995).

Neste sentido, propõe-se o aprofundamento do estudo da teoria dos colóides, com o objetivo de modelar a agregação de partículas de calcita e sua adesão às paredes dos poços. Para tanto se podem tomar como base alguns trabalhos abordando a Teoria DLVO e XDLVO encontrados na literatura.

Citando alguns, Adomeit e Renz (1996) realizaram a análise teórica e compararam com resultados experimentais da deposição de partículas de dióxido de silício (SiO_2) de 800 nm às paredes de trocadores de calor. Brant e Childress (2004) utilizaram a Teoria XDLVO para avaliar a incrustação de partículas de sílica (SiO_2) de 5 μm , e de poliestireno ($(\text{C}_8\text{H}_8)_x$) de 5,26 μm , em membranas de nanofiltração e de osmose reversa.

Čerović e outros (2009) realizaram experimentos para a deposição de partículas de hematita (Fe_2O_3) de 320 nm. Wang e outros (2012) realizaram experimentos para a precipitação e cristalização de partículas nanométricas de carbonato de cálcio amorfo. Zhang e outros (2012) modelaram usando a Teoria DLVO e validaram experimentalmente a agregação de nanopartículas em dispersões aquosas.

Destaca-se o trabalho de Eskin, Ratulowski e Akbarzadeh (2011), em que a modelagem da deposição de partículas em fluxo turbulento num tubo vertical foi realizada. O transporte das partículas às paredes do tubo foi modelado com o movimento Browniano, difusão turbulenta e turboforese. O modelo contempla uma condição de contorno para a probabilidade de a partícula aderir à superfície, de modo que esta condição pode ser obtida de experimentos, como exemplificaram os autores.

5.1.3 INIBIÇÃO DA INCRUSTAÇÃO POR CAMPOS ELETROMAGNÉTICOS

O controle de incrustações nos campos petrolíferos utilizando métodos físicos foi originalmente desenvolvido para o tratamento de água (RZEZNIK et al., 2008). O tratamento físico de água é um método não-químico para mitigar a incrustação mineral (TIJING et al., 2010), ou seja, não emprega produtos químicos, como os inibidores de incrustação. O tratamento físico tem como princípio a aplicação de campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos sobre o fluido a se tratado, os

quais podem ser realizados por magnetos permanentes, bobinas de indução, e eletrodos de alta voltagem (CHO et al., 2004a).

As Figuras 5.3 e 5.4 ilustram os arranjos básicos de dispositivos baseados em magnetos permanentes, enquanto a Figura 5.5 apresenta o esquema simplificado de uma bobina de indução.

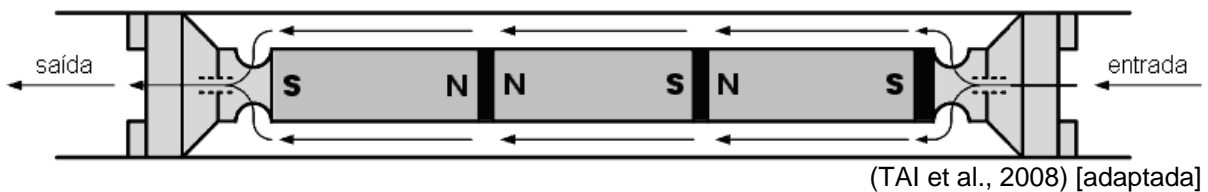


Figura 5.3. Esquema de um aparato para tratamento de água com magnetos internos.

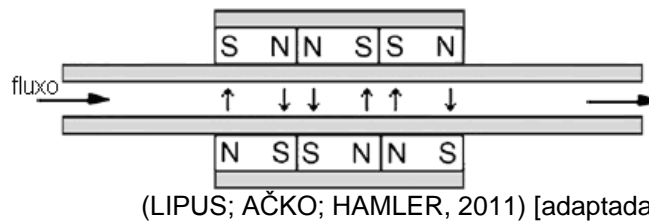


Figura 5.4. Esquema de um aparato para tratamento de água com magnetos externos.

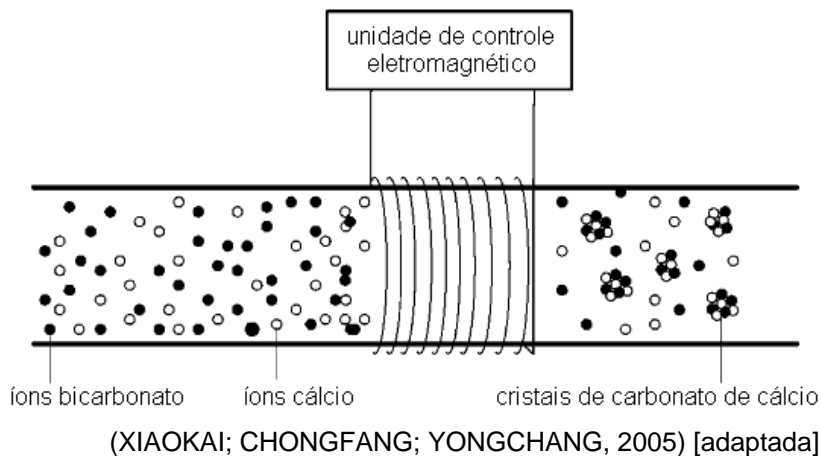


Figura 5.5. Esquema de um aparato para tratamento de água com uma bobina de indução.

Em relação ao tratamento de incrustações, os dispositivos tendem a cristalizar os íons minerais, formando núcleos na solução sujeita a campos elétricos ou magnéticos (CHO et al., 2004b). Esses núcleos são partículas coloidais de tamanho submicrométrico (HIEMENZ, 1986). Com a continuidade da aplicação do campo externo os núcleos vão crescendo, e desta forma aumenta a possibilidade de adesão às paredes do duto. Como o crescimento é muito rápido a adesão é fraca; e

após atingir certo tamanho a partícula sofrerá a ação da força de cisalhamento devido ao escoamento, sendo então carregada pelo fluxo de fluido (CHO et al., 2004b).

Conforme demonstrado por Spielman e Friedlander (1974) e por Adamczyk e Weroński (1999), o vetor fluxo de massa (\mathbf{J}) relativo às partículas coloidais pode ser dada por:

$$\bar{\mathbf{J}} = -\bar{D} \left(\frac{\bar{\nabla} q}{k_B T_K} + \frac{\bar{\nabla} f}{k_B T_K} \right) N \quad (5.1)$$

em que \mathbf{D} está relacionado à difusão de partículas, N é a concentração local de partículas, q é a parte química do potencial de partícula, e f é o potencial de forças externas. Adamczyk e Weroński (1999) destacam que as interações específicas entre partículas estão contidas em q , e em f estão inclusos os efeitos dos campos gravitacional e magnético. Ou seja, a teoria dos colóides prevê que campos externos podem afetar a interação e a deposição de partículas.

Com esta visão ainda bem ampla, sugere-se o estudo do eletromagnetismo para prevenir incrustação em condições de pressão e temperatura dos poços de petróleo, e o estudo da utilização de campo magnético na prevenção e mitigação de incrustações nos equipamentos de superfície e em poço.

Citando alguns trabalhos relevantes, Mwaba, Gu e Golriz (2007) aplicaram campos magnéticos a soluções supersaturadas de sulfato de cálcio (CaSO_4) e verificaram alterações na morfologia e no crescimento cristal. Shahryari e Pakshir (2008) aplicaram campos eletromagnéticos e verificaram a diminuição de deposição de carbonato de cálcio em trocadores de calor.

5.1.4 APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE CFD NA INCRUSTAÇÃO

A Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*) é uma técnica que permite a modelagem e simulação de diversos fenômenos, dentre os quais estão os relacionados à precipitação e incrustação de sais inorgânicos. Escoamento turbulento, transporte de espécies e reações químicas, aplicação de campos externos, injeção e interação de partículas, e

reações químicas, são apenas alguns dos fenômenos possíveis de serem modelados com esta ferramenta.

Uma das grandes vantagens do emprego desta técnica é a possibilidade de investigação sob as mais diversas e severas condições, como as altas temperaturas de poços e reservatórios de petróleo, o que muitas vezes tornam-se indisponíveis experimentalmente.

A investigação do fenômeno da incrustação em geral ainda é incipiente por meio do uso das técnicas de CFD. Direcionando a busca na literatura para a incrustação inorgânica o acervo é ainda menor, e quando se trata de carbonato de cálcio, é quase inexistente.

Tendo em vista a disponibilidade de softwares comerciais, e até mesmo de softwares livres com excelentes recursos, os quais permitem a modelagem e a simulação computacional, sugere-se a investigação da incrustação e até mesmo a avaliação dos efeitos eletromagnéticos sobre a deposição mineral por meio de CFD.

Citando alguns trabalhos relevantes, Ahmadi e Chen (1998) e Hossaim, Naser e Imteaz (2011), estudaram a dispersão e a deposição de partículas em dutos; os primeiros, em tubulações horizontais usando um modelo analítico de difusão turbulenta, e os últimos, em dutos com uma expansão súbita e sob regime de fluxo turbulento. Losurdo (2009) também deu contribuição relevante ao estudo da deposição de partículas usando CFD, em que considerou a reologia viscoelástica nos modelos de impacto das partículas.

Jassim, Abdi e Muzychka (2008) investigaram a deposição de hidratos em *pipelines*, com o objetivo de identificar onde a ocorrência de bloqueio seria mais provável, além de estudar os efeitos de alguns parâmetros, como a geometria do orifício pelo qual o fluido escoar, composição do gás, comportamento do gás real, e condições de contorno no sítio de aglomeração. Também era objetivo do trabalho validar os resultados numéricos com dados experimentais obtidos da literatura. Outros pesquisadores também deram atenção à modelagem da formação de hidratos, como Andersen (2007), Balakin (2010) e Lo (2011).

Simulações de deposição de asfaltenos em *pipelines* submarinos foram realizadas por Zhu e outros (2010). O trabalho focou a investigação da taxa de deposição e a influência deste tipo de incrustação nas propriedades de fluxo. Geometria de fluxo, velocidade de escoamento do óleo pesado, pressão e temperatura foram consideradas na análise do problema.

Relativo à incrustação de sais inorgânicos, o mais amplamente estudado foi o sulfato de bário (BaSO_4). Bałdyga e Orciuch (2001), e Bałdyga, Jasińska e Orciuch (2003), simularam a precipitação e aglomeração em dutos, contando ainda com um aporte experimental, e avaliaram o tamanho médio das partículas, a distribuição de concentração do número de partículas, e a evolução do volume médio dos cristais, tudo em função do número de Reynolds.

A precipitação da barita (BaSO_4) ainda foi avaliada nos mais diversos dispositivos: Wei e Garside (1997), Marchisio e outros (2001), Marchisio, Barresi e Garbero (2002), Marchisio, Rivautella e Barresi (2006), e Gavi e outros (2007, 2010) investigaram o fenômeno em diferentes tipos de reatores; Jaworski e Nienow (2003), Vicum (2005), Wang e outros (2006, 2007), Cheng e outros (2009), e Zhang e outros (2009) avaliaram o fenômeno em tanques agitados; e finalmente, Öncül, Sundmacher e Thévenin (2005), Öncül e outros (2006), e Öncül (2010) deram ênfase aos misturadores de tubos coaxiais.

Leybros e outros (2012) realizaram experimentos e modelaram a precipitação de óxido de zinco (ZnO) em um reator de síntese de água supercrítica. O objetivo do uso da técnica de CFD era avaliar as condições que resultavam no tamanho de partícula e na morfologia desejadas para a zincita (ZnO).

Moguel e outros (2010) também realizaram experimentos com modelagem da precipitação, mas para o carbonato de bário (BaCO_3) e em um reator de leito fluidizado. Embora a witherita (BaCO_3) seja também um mineral carbonático, o estudo não abordou o efeito da pressão do sistema e do CO_2 dissolvido na solução, variáveis fundamentais para a modelagem da precipitação carbonática em condições de poço.

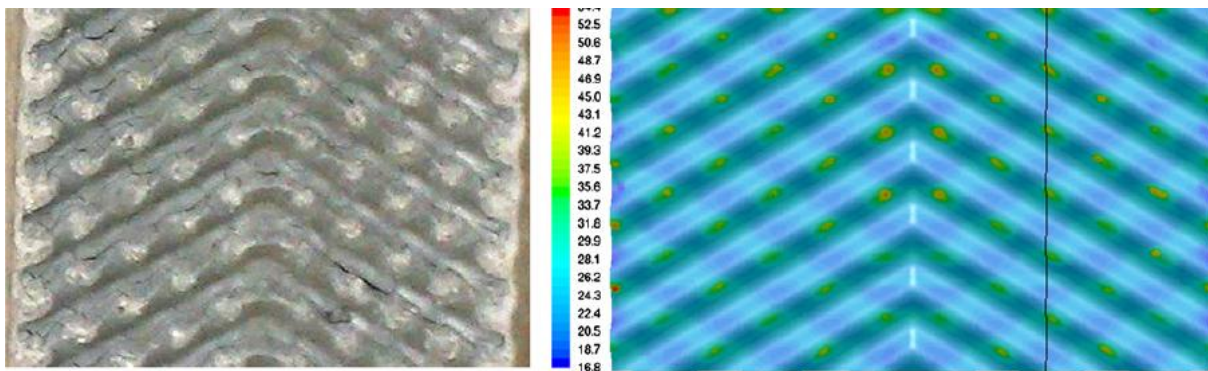
A simulação computacional do fenômeno da precipitação para o carbonato de cálcio (CaCO_3) é muito recente. Em 2001 e depois em 2003, Rigopoulos e Jones realizaram experimentos em um reator de coluna de bolhas e fizeram a modelagem do equipamento considerando a nucleação e o crescimento das partículas de CaCO_3 , mas utilizaram CFD apenas para resolver a hidrodinâmica (RIGOPOULOS; JONES, 2001, 2003).

Gierycz (2012) descreveu a compêndio o equacionamento envolvido na simulação do crescimento cristal de carbonato de cálcio em alguns tipos de reatores. A abordagem contemplou, dentre outras coisas, o nascimento (nucleação), morte,

agregação, crescimento, quebra e precipitação de partículas. O destaque vai para a cristalização da calcita em tubulações, e também para a descrição do trabalho de Rigopoulos e Jones (2003) com o reator de coluna de bolhas.

Utilizando a teoria XDLVO (*Extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) para estudar o fenômeno da adesão de material particulado em superfícies, Ojaniemi e outros (2008) e Johnsen e Johansen (2009), modelaram a deposição de partículas submicrométricas de CaCO_3 em uma superfície aquecida de aço.

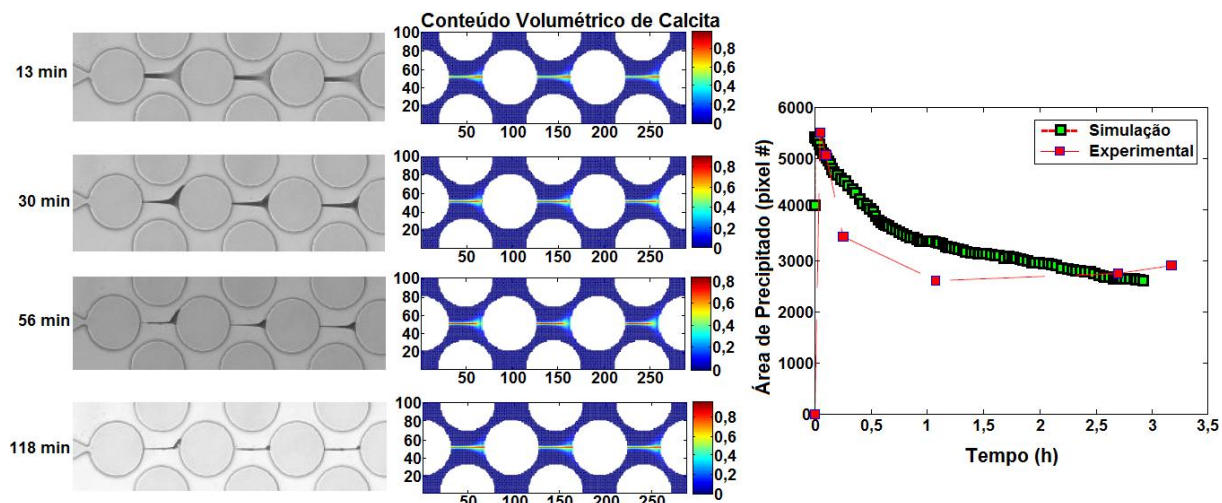
Ojaniemi e outros (2012) efetivamente simularam a incrustação de calcita em trocadores de calor. A adesão de partículas à superfície foi modelada com a abordagem coloidal, utilizando um coeficiente de transferência de massa da teoria XDLVO. Os resultados obtidos foram excelentes, principalmente quando comparados ao experimento realizado pelos mesmos autores (Figura 5.6).



(OJANIEMI et al., 2012)

Figura 5.6. Distribuição de depósitos na superfície de um trocador de calor (esquerda: experimental – direita: simulação em CFD com resultados em $\text{g/m}^2/\text{dia}$).

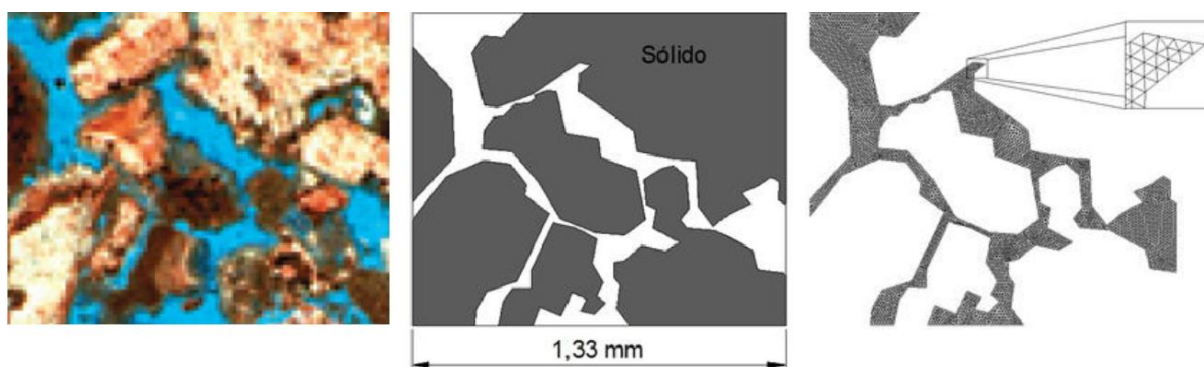
Simulações num ambiente petrolífero foram realizadas por poucos. Yoon e outros (2010) apreciaram o escoamento e a precipitação em escala de reservatórios com o objetivo de avaliar a mudança na permeabilidade. Para tanto desenvolveram um aparato experimental em que o meio poroso era representado por um pacote de grãos de $300 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os pesquisadores utilizaram cloreto de cálcio (CaCl_2) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) como reagentes para obter a calcita. Imagens foram obtidas a determinados intervalos de tempo nas corridas experimentais. O aparato foi modelado para a simulação em CFD, e os resultados obtidos foram excelentes (Figura 5.7).



(YOON et al., 2010)

Figura 5.7. Experimento (esquerda) e simulação (centro) em um meio poroso formado por micropartículas. À direita a comparação do experimental com o simulado.

Barros (2012) também abordou a precipitação carbonática em condições de reservatórios, e da mesma forma que Yoon e outros (2010), avaliaram o impacto da incrustação na permeabilidade do meio poroso. O autor simulou um meio poroso hipotético formado por elipses e, adicionalmente, modelou uma lâmina petrográfica real de uma formação carbonática (Figura 5.8). As simulações ponderaram o local da incrustação em relação ao poço, e o principal resultado foi a comprovação de que o potencial de precipitação carbonática na região próxima ao poço (*near well*) é muito mais acentuado que na extensão do reservatório.



(BARROS, 2012) [adaptada]

Figura 5.8. Fotomicrografia de uma lâmina petrográfica de formação carbonática (esquerda), geometria gerada para o meio rochoso (centro), e malha gerada para o meio poroso (direita).

Pereira e outros (2012) avaliaram a influência do regime de escoamento no equilíbrio e na precipitação de carbonatos, assim como a modelagem de sua incrustação ao longo de um duto horizontal em condições de poço. Os resultados obtidos destacaram não só a influência da pressão do sistema no equilíbrio químico que rege a precipitação, mas também o efeito da turbulência e do campo gravitacional sobre a incrustação de carbonato nas paredes do poço.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMCZYK, B.; WEROŃSKI, P. **Application of the DLVO theory for particle deposition problems**. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 83, p. 137-226, 1999.
- ADOMEIT, P.; RENZ, U. **Deposition of fine particles from a turbulent liquid flow: experiments and numerical predictions**. *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, No. 13, pp. 3491-3503, 1996.
- AGGARWAL, P. K.; GUNTER, W. D.; KHARAKA, Y. K. **Effect of pressure on aqueous equilibria**. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II* (D. C. Melchior and R. L. Basset), Chap. 7, p. 87-101. American Chemical Society: Washington DC, 1990.
- AHMADI, G.; CHEN, Q. **Dispersion and deposition of particles in a turbulent pipe flow with sudden expansion**. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 29, No. 9, p. 1097-1116, 1998.
- AKINFIEV, N. N.; DIAMOND, L. W. **Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 4, pp. 613-627, 2003.
- AKINFIEV, N. N.; DIAMOND, L. W. **Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa**. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 295, Issue 1, pp. 104-124, 2010.
- AL-HASHEM, A.; CAREW, J.; AL-BORNO, A. **The synergistic effect of corrosion, scale, and biocide inhibitors on the corrosion rate of L-80 steel in seawater**. *Corrosion 2003*. Paper No. 3241. NACE International: Houston, 2003.
- AL-JALLAL, I. A. **Diagenetic effects on reservoir properties of the permian Khuff Formation in Eastern Saudi Arabia**. Society of Petroleum Engineers, SPE 15745, Fifth SPE Middle East Oil Show, Manama, Bahrain, 7-10 March, 1987.
- AL NASSER, W. N.; SHAIKH, A. A.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. **Determining calcium carbonate scale kinetics by online technique**. *Particulate Systems Analysis 2008*, 113, 2008a.
- AL NASSER, W. N.; SHAIKH, A.; MORRIS, C.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. **Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique**. *Chemical Engineering Science*, 63, p. 1381-1389. Elsevier, 2008b.
- AL-RAWAJFEH, A. E. **Simultaneous desorption-crystallization of CO₂-CaCO₃ in multi-stage flash (MSF) distillers**. *Chemical Engineering and Processing, Process Intensification*, 47, p. 2262-2269, 2008.
- AL-RAWAJFEH, A. E.; AL-SHAMAILEH, E. M. **Assessment of tap water resources quality and its potential of scale formation and corrosivity in Tafila Province, South Jordan**. *Desalination*, 206, p. 322-332, 2007.
- AL-SAEED, A.; CHANDRA, R.; AL-MAI, N.; AL-AWADI, M.; DASHTI, Q. **Corrosion monitoring, root cause analysis and selection criteria for future well completion design in deep HPHT sour wells**. Society of Petroleum Engineers, SPE 154994, SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Corrosion, Aberdeen, United Kingdom, 28-29 May, 2012.
- ALBERTY, R. A. **Standard transformed formation properties of carbon dioxide in aqueous solutions at specified pH**. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, No. 276, p. 11028-11034, 1995.
- ALEXANDER, G. B.; HESTON, W. M.; ILLER, R. K. **The solubility of amorphous silica in water**. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 58 (6), p. 453-455, June, 1954.
- ALI, S. A. **Fluid selection for deepwater completions – New frontiers bring new fluid related challenges**. Society of Petroleum

- Engineers, SPE 108788, SPE Distinguished Lecturer Series, 2005.
17. ALIMI, F.; TLILI, M.; BEN AMOR, M.; GABRIELLI, C.; MAURIN, G. **Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation**. *Desalination*, 206, p. 163-168, 2007.
 18. ANDERSEN, H. **Computational study of heat transfer in subsea deadlegs for evaluation of possible hydrate formation**. [Master Thesis]. Telemark University College, Porsgrunn, Norway, 2007.
 19. ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. **Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, No. 22, p. 53-66. Elsevier, 1999.
 20. ANDREASSEN, J.-P. **Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite— nano-aggregation or crystal growth?** *Journal of Crystal Growth*, 274, p. 256-264, 2005.
 21. ANDREASSEN, J.-P. **Growth and aggregation phenomena in precipitation of calcium carbonate**. [Dr. Thesis]. Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2001.
 22. AKBARZADEH, K.; RATULOWSKI, J.; ESKIN, D.; DAVIES, T. **The importance of wax-deposition measurements in the simulation and design of subsea pipelines**. *Society of Petroleum Engineers, SPE Projects, Facilities & Construction*, P. 49-57, June, 2010.
 23. ARCHIE, G. E. **Classification of carbonate reservoir rocks and petrophysical considerations**. *AAPG Bulletin*, v. 36, No. 2, p. 278-298, 1952.
 24. ASADI, M.; KHOSHKOO, R. H. **Investigation into fouling factor in compact heat exchanger**. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, Vol. 2, No. 3, pp. 238-249, March, 2013.
 25. ASANO, T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ, H. L.; TSUCHIHASHI, L.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water reuse – Issues, technologies, and applications**. 1st Edition. McGraw-Hill: New York, 2006.
 26. AUERBACH, M. H.; REIMER, R. A.; OLANDER, R. G.; RAPIER, P. M. **A calcium carbonate scale inhibitor for direct-contact binary geothermal service**. *Society of Petroleum Engineers, Journal of Petroleum Technology (JPT)*, P. 1546-1552, August, 1983.
 27. BABUSHKIN, V. I.; MATVEYEV, G. M.; MCHEDLOV-PETROSSYAN, O. P. **Thermodynamics of silicates**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
 28. BAKER, D. K.; VLIET, G. C.; LAWLER, D. F. **Experimental apparatus to investigate calcium carbonate scale growth rates**. *United Engineering Foundation*, Banff, Canada, 1999.
 29. BALAKIN, B. V. **Experimental and theoretical study of the flow, aggregation and deposition of gas hydrate particles**. [PhD Dissertation]. University of Bergen, Bergen, Norway, 2010.
 30. BAŁDYGA, J.; ORCIUCH, W. **Barium sulfate precipitation in a pipe — an experimental study and CFD modeling**. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 2435-2444. Elsevier, 2001.
 31. BAŁDYGA, J.; JASIŃSKA, M.; ORCIUCH, W. **Barium Sulfate Agglomeration in a Pipe – An Experimental Study and CFD Modeling**. *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 23, Issue 3, p. 334-340, 2003.
 32. BALLESTEROS, E. M.; MARTÍN, M. C.; TALEGÓN, J. G. **Role of porosity in rock weathering processes: A theoretical approach**. *Cadernos do Laboratorio Xeológico de Laxe*, Vol. 35, pp. 147-162, 2010.
 33. BANDURA, A. V.; LVOV, S. N. **The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density**. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 35, No. 1, p. 15-30, 2006.
 34. BARBERO, J. A.; HEPLER, L. G.; MCCURDY, K. G. TREMAINE, P. R. **Thermodynamics of aqueous carbon dioxide and sulfur dioxide: Heat capacities, volumes, and the temperature dependence of ionization**. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 61, p. 2509-2519, 1983.

35. BARKER, K. M.; NEWBERRY, M. E.; YIN, Y. R. **Paraffin salvation in the oilfield**. Society of Petroleum Engineers, SPE 64995, 2001 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA, 13–16 February, 2001.
36. BARROS, W. Q. **Estudo do impacto da incrustação inorgânica na permeabilidade de meios porosos carbonáticos**. [Projeto de Graduação]. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), São Mateus, 2012.
37. BATZLE, M.; WANG, Z. **Seismic properties of pore fluids**. *Geophysics*, Vol. 57, No. 11, p. 1396-1408. Society of Exploration Geophysicists, 1992.
38. BEASLEY, C. J.; FIDUK, J. C.; BIZE, E.; BOYD, A.; FRYDMAN, M.; ZERILLI, A.; DRIBUS, J. R.; MOREIRA, J. L. P.; PINTO, A. C. P.; **Brazil's presalt play**. *Oilfield Review*, p. 28-37, Autumn, 2010.
39. BECK, R.; ANDREASSEN, J.-P. **The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate**. *Journal of Crystal Growth*, 312, p. 2226-2238, 2010.
40. BELLARBY, J. **Well completion design**. *Developments in Petroleum Science* (56). Oxford: Elsevier B. V., 2009.
41. BERNER, R. A. **Activity coefficients of bicarbonate, carbonate, and calcium ions in sea water**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 29, p. 947–965, 1965.
42. BESTOUGEFF, M. A.; BYRAMJEE, R. J. **Chemical constitution of asphaltenes**. *Asphaltenes and Asphalts*, 1 (T. F. Yen, G. V. Chilingarian), C. 3, p. 67-94. Elsevier, 1994.
43. BISCHOFF, J. L.; FITZPATRICK, J. A.; ROSENBAUER, R. J. **The solubility and stabilization of ikaite (CaCO₃·6H₂O) from 0° to 25°C: Environmental and paleoclimatic implications for thinolite tufa**. *The Journal of Geology*, v. 101, p. 21-33, 1993.
44. BETHKE, C. M. **Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling**. Cambridge University Press, 2008.
45. BLANDAMER, M. J.; ENGBERTS, J. B. F. N.; GLEESON, P. T.; REIS, J. C. R. **Activity of water in aqueous systems; A frequently neglected property**. *Chemical Society Review*, 34, p. 440-458. The Royal Society of Chemistry, 2005.
46. BØRENG, R.; SCHMIDT, T.; VIKANE, O.; TAU, L. A.; DYBDAHL, B.; DALE, T. I.; THOWSEN, O. **Downhole measurement of pH in oil & gas applications by use of a wireline tool**. Society of Petroleum Engineers, SPE 82199, SPE European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands, 13–14 May, 2003.
47. BOTA, G. M.; QU, D.; NESIC, S.; WOLF, H. A. **Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature**. Corrosion 2010 Conference & Expo. Paper No. 10353. Houston, TX: NACE International, 2010.
48. BRADLEY, D. J.; PITZER, K. S. **Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye–Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar**. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 12, p. 1599-1603. American Chemical Society, 1979.
49. BRAGG, W. L. **The structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays**. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Vol. 89, No. 610, p. 248-277, 1913.
50. BRAGG, W. L. **The structure of aragonite**. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Vol. 105, No. 729, p. 16-39, 1924.
51. BRANKLING, D.; BAYMAN, M.; JENVEY, N. **Formation and control of the vaterite scale polymorph of calcium carbonate in the galley field development**. Society of Petroleum Engineers, SPE 68304, SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 January, 2001.
52. BRANT, J. A.; CHILDRESS, A. E. **Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces**. *Journal of Membrane Science*, Vol. 241, p. 235–248, 2004.

53. BREČEVIĆ, L.; KRALJ, D. **On Calcium carbonates: From fundamental research to application of amorphous calcium carbonate.** *Croatica Chemica Acta*, 80 (3-4), p. 467-484. 2007.
54. BREČEVIĆ, L.; NIELSEN, A. E. **Solubility of amorphous calcium carbonate.** *Journal of Crystal Growth*, v. 98, p. 504-510. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1989.
55. BREČEVIĆ, L.; NIELSEN, A. E. **Solubility of calcium carbonate hexahydrate.** *Acta Chemica Scandinavica*, v. 47, p. 668-673. Belgium: The University of Chicago Press, 1993.
56. BURGOT, J.-L. **Ionic equilibria in analytical chemistry.** Springer, 2012.
57. CALDWELL, D. H.; LAWRENCE, W. B. **Water softening and conditioning problems: Solution by chemical equilibrium methods.** *Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 3, p. 535-548, 1953.
58. CAREW, J.; TUCK, J.; AL-HASHEM, A. **Field study of corrosion and scale inhibitors in oilfield gathering centers of Kuwait.** NACEExpo 2006 – 61st Annual Conference & Exposition. Paper No. 6396. Houston, TX: NACE International, 2006.
59. ČEROVIĆ, L.; LEFÈVRE, G.; JAUBERTIE, A.; FÉDOROFF, M.; MILONJIĆ, S. **Deposition of hematite particles on polypropylene walls in dynamic conditions.** *Journal of Colloids and Interface Science*, Vol. 330, p. 284-291, 2009.
60. CHANDRA, V. **Fundamental of natural gas: An international perspective.** Tulsa: PennWell Corporation, 2008.
61. CHEN, T.; CHEN, P.; MONTGOMERIE, H.; HAGEN, T.; EKPENI, H. **Development of environmentally friendly calcium carbonate scale inhibitor for HTHP squeeze applications in the oil and gas field water treatment.** Corrosion Conference & Expo 2011. Paper No. 11389. Houston, TX: NACE International, 2011.
62. CHEN, C.-T.; FINE, R. A.; MILLERO, F. J. **The equation of state of pure water determined from sound speeds.** *Journal of Chemical Physics*, Vol. 66, Issue 5, p. 2142-2144, 1977.
63. CHEN, Y.; XIANBING, J.; WANG, X. **Microwave-assisted synthesis of spheroidal vaterite CaCO₃ in ethylene glycol–water mixed solvents without surfactants.** *Journal of Crystal Growth*, 312, p. 3191-3197, 2010.
64. CHENG, J.; YANG, C.; MAO, Z.-S.; ZHAO, C. **CFD modeling of nucleation, growth, aggregation, and breakage in continuous precipitation of barium sulfate in a stirred tank.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, No. 15, p. 6992–7003, 2009.
65. CHILINGAR, G. V.; MOURHATCH, R.; AL-QAHTANI, G. D. **The fundamentals of corrosion and scaling for petroleum and environmental engineers.** Houston: Gulf Publishing Company, 2008.
66. CHO, Y. I.; LEE, S.H.; KIM, W.; SUH, S. **Physical water treatment for the mitigation of mineral fouling in cooling-tower water applications.** 2003 ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications, Santa Fe, New Mexico, USA, Vol. RP1, Paper 4, p. 20-31, 2004a.
67. CHO, Y. I.; FRIDMAN, A. F.; LEE, S. H.; KIM, W. T. **Physical water treatment for fouling prevention in heat exchangers.** *Advances in Heat Transfer*, Vol. 38, p. 1-72, 2004b.
68. CHOQUETTE, P. W.; PRAY, L. C. **Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates.** *AAPG Bulletin*, v. 54, No. 2, p. 207-250, 1970.
69. CLARK, I. D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in hydrogeology.** CRC Press, 2007.
70. CLARKSON, J. R.; PRICE, T. J.; ADAMS, C. J. **Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88(2), p. 243-249. 1992.
71. CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for examination of water and wastewater.** 20th ed.. American Public Health Association: Washington, DC, 1999.

72. CLUFF, C. B. **Portable swimming pool reverse osmosis systems**. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, Vol. 1, No. 1, p. 21-24. JSPSI, 1995.
73. COLEYSRAW, E. E.; CRUMP, G.; GRIFFITH, W. P. **Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite**. Spectrochimica Acta, Part A, v. 59, p. 2231-2239. Elsevier B. V., 2003.
74. COLLINS, A. G. **Geochemistry of oilfield waters**. Developments in Petroleum Science (1). Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1975.
75. COLLINS, I. E. **A new model for mineral scale adhesion**. Society of Petroleum Engineers, SPE 74655, SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 January, 2002.
76. COTO, B.; MARTOS, C.; PEÑA, J. L.; RODRÍGUEZ, L.; PASTOR, G. **Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 324, p. 1-7, 2012.
77. COWAN, J. C.; WEINTRITT, D. J. **Water-formed scale deposits**. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1976.
78. CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. **Fighting scale—removal and prevention**. Oilfield Review, p. 30-45, Autumn, 1999.
79. DAVIES, C. W. **Ion association**. Washington: Butterworths, 1962.
80. DAVIES, M.; SCOTT, P. J. B. **Oilfield water technology**. Houston, TX: NACE International, 2006.
81. DAYALAN, E.; DE MORAES, F. D.; SHADLEY, J. R.; SHIRAZI, S. A.; RYBICKI, E. F. **CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions**. Corrosion 98. Paper No. 51. Houston, TX: NACE International, 1998.
82. DE VILLIERS, J. P. R. **Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite**. The American Mineralogist, Vol. 56, p. 758-767, 1971.
83. DE YOREO, J. J.; VEKILOV, P. **Principles of crystal nucleation and growth**. Biomineralization (P. M. Dove, J. J. De Yoreo, S. Weiner), C. 3, p. 57-93. Mineralogical Society of America, Washington: 2003.
84. DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. Fifteenth Edition. McGraw-Hill: New York, 1979.
85. DELHEZ, É. J. M.; HEEMINK, A. W.; DELEERSNIJDER, É. **Residence time in a semi-enclosed domain from the solution of an adjoint problem**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 61, p. 691-702, 2004.
86. DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L. D. **Theory of the stability of strongly charged lyophobic soils and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes**. Acta Physicochimica U.R.S.S., Vol. XIV, No. 4, pp. 633-662, 1941.
87. DIAMOND, L. W.; AKINFIEV, N. N. **Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling**. Fluid Phase Equilibria, 208, p. 265–290, 2003.
88. DIRKSEN, J. A.; RING, T. A. **Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology**. Chemical Engineering Science, Volume 46, No. 10, p. 2389-2427, 1991.
89. DRUMMOND, S. E. **Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation**. [Ph.D. Thesis]. Pennsylvania State University, 1981.
90. DUAN, Z.; SUN, R. **An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar**. Chemical Geology, Vol. 193, p. 257-271, 2003.
91. DUAN, Z.; LI, D. **Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite**. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, p. 5128-5145, 2008.

92. DUEDALL, I. W.; WEYL, P. K. **The partial equivalent volumes of salts in seawater.** *Limnology and Oceanography*, Vol. 12, Issue 1, p. 52-59, 1967.
93. DYER, S. J.; WILLIAMS H. L.; GRAHAM, G. M.; CUMMINE, C.; MELVIN, K B.; HAIDER, F.; GABB, A. E.. **Simulating calcium naphthenate formation and mitigation under laboratory conditions.** Society of Petroleum Engineers, SPE 100632, 2006 SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, United Kingdom, 31 May–1 June, 2006.
94. EDEN, B.; LAYCOCK, P. J.; FIELDER, M. **Oilfield reservoir souring.** OTH 92 385. Health and Safety Executive, 1993.
95. ELIMELECH, M.; O'MELIA, C. R. **Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers.** *American Chemical Society. Langmuir*, Vol. 6, No. 6, p. 1153-1163, 1995.
96. ELIMELECH, M.; GREGORY, J.; JIA, X.; WILLIAMS, R. A. **Particle deposition and aggregation: Measurement, modeling and simulation.** Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 1995.
97. ELLIS, A. J. **The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures.** *American Journal of Science*, Vol. 261, No. 3, p. 259-267, 1963.
98. ELLIS, A. J.; MCFADDEN, I. M. **Partial molal volumes of ions in hydrothermal solutions.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 36, pp. 413-426, 1972.
99. ERNO, B. P.; CHRIEST, J.; MILLER, K. A. **Carbonate scale formation in thermally stimulated heavy-oil wells near Lloydminster, Saskatchewan.** Society of Petroleum Engineers, SPE 21548, International Thermal Operations Symposium, Bakersfield, USA, 7–8 February, 1991.
100. ESEOSA, A.; ATUBOKIKI, A. J. **Prediction and monitoring of oilfield carbonate scales using Scale Check®.** Society of Petroleum Engineers, SPE 150797, Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Abuja, Nigeria, 30 July–3 August, 2011.
101. ESKIN, D.; RATULOWSKI, J.; AKBARZADEH, K. **Modeling of particle deposition in a vertical turbulent pipe flow at a reduced probability of particle sticking to the wall.** *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, p. 4561-4572, 2011.
102. EVANS, R. **Factors influencing sulphide scale generation associated with waterflood induced reservoir souring.** Society of Petroleum Engineers, SPE 68337, 3rd SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 January, 2001.
103. FARHADINIA, M. A.; BRYANT, S. L.; SEPEHRNOORI, K.; DELSHAD, M. **Development of a reservoir simulator for souring predictions.** Society of Petroleum Engineers, SPE 118951, 2009 SPE Reservoir Simulation Symposium, Woodlands, USA, 2–4 February, 2009.
104. FEASEY, N. D.; JORDAN, M. M.; BUDGE, M.; ROBB, M. **Development and deployment of improved performance “green” combined scale/corrosion inhibitor for subsea and topside application, North Sea Basin.** Society of Petroleum Engineers, SPE 100355, 2006 SPE Oilfield Corrosion Symposium, Aberdeen, United Kingdom, 30 May, 2009.
105. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Á.; PIETRO, M.; PUTNIS, A.; LÓPEZ-ANDRÉS, S. **Concentric zoning patterns in crystallizing (Cd,Ca)CO₃ solid solutions from aqueous solutions.** *The Mineralogical Society. Mineralogical Magazine*, Vol. 63(3), pp. 331-343, June, 1999.
106. FLATEN, E. M.; WATTERUD, G.; ADREASSEN, J.-P.; SEIERSTEN, M. **Precipitation of iron and calcium carbonate in pipelines at varying MEG contents.** Society of Petroleum Engineers, SPE 114089, 2008 SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, United Kingdom, 28-29 May, 2008.
107. FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. **Formation, removal and inhibition of inorganic scale in**

- the oilfield environment.** Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers (SPE Books), 2008.
108. FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M.; VENKATESAN, R. **Organic deposits in oil and gas production.** Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers (SPE Books), 2010.
109. FRIEDMAN, G. M.; SCHULTZ, D. J. **Precipitation of vaterite (CaCO₃) during oil field drilling.** Mineralogical Magazine, Vol. 58, p. 401-408, 1994.
110. FU, B.; MCMAHON, A. J.; BLAKLEY, K. **The controversy of CO₂ solubility in water.** Corrosion 98. Paper No. 39. Houston, TX: NACE International, 1998.
111. GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; FRANCY-CHAUSSON, H.; THERY, P.; TRAN, T. T. M.; TLILI, M. **Electrochemical water softening: Principle and application.** Desalination, 201, p. 150-163, 2006.
112. GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; POINDESSOUS, G.; ROSSET, R. **Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process.** Journal of Crystal Growth, 200, p. 236-250, 1999.
113. GAVI, E.; RIVAUTELLA, L.; MARCHISIO, D. L.; VANNI, M.; BARRESI, A. A.; BALDI, G. **CFD modeling of nano-particle precipitation un confined impinging jet reactors.** Chemical Engineering Research and Design, Vol. 88, p. 1182-1193, 2010.
114. GAVI, E.; MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; OLSEN, M. G.; FOX, R. O. **Turbulent precipitation in micromixers: CFD simulation and flow field validation.** Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 85 (A5), p. 735-744, 2007.
115. GEBAUER, D.; VÖLKEL, A; CÖLFEN, H. **Stable prenucleation calcium carbonate clusters.** Science, Vol. 322, No. 5905, p. 1819-1822, 19 December, 1998.
116. GEBBIE, P. **Water stability – What does it mean and how do you measure it?** 63rd Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, p. 51-58. Brauer College: Warrnambool, 2000.
117. GIERYCZ, P. **Simulation of CaCO₃ crystal growth in Multiphase Reaction.** Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation (N. Kolesnikov), Ch. 24, p. 555-578. InTech, 2012.
118. GIESE, R. F.; VAN OSS, C. J. **Colloid and surface properties of clays and related minerals.** New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
119. GILLET, P.; MCMILLAN, P.; SCHOTT, J.; BADRO, J.; GRZECHNIK, A. **Thermodynamic properties and isotopic fractionation of calcite from vibrational spectroscopy of ¹⁸O-substituted calcite.** Pergamon. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, No. 18, pp. 3471-3485, 1996.
120. GOLDSZAL, A.; HURTEVENT, C.; ROUSSEAU, G. **Scale and naphthenate inhibition in deep-offshore fields.** Society of Petroleum Engineers, SPE 74661, SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, United Kingdom, 30-31 January, 2002.
121. GOMEZ, J. D.; WILSON, J. L. **Residence time distribution in dynamically changing hydrologic systems.** Hydrology Program, New Mexico Tech, December, 2009.
122. GONZALEZ, M. R.; PASSADE-BOUPAT, N.; BASCOUL, P.; BARAKA-LOKMANE, S.; HURTEVENT, C. **Selection of anti-scale and anti-corrosion products: how to avoid interactions?** Society of Petroleum Engineers, SPE 155235, SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30-31 May, 2012.
123. GRAF, D. E. **Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates.** The American Mineralogist, Vol. 46, p. 1283-1316, 1961.
124. GRAHAM, G. M.; STALKER, R.; MCINTOSH, R. **The impact of dissolved iron on the performance of scale inhibitors under carbonate scaling conditions.** Society of Petroleum Engineers, SPE 80254, SPE

- International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA, 5–7 February, 2003.
125. GUAN, H. **Carbonate scaling prediction: The importance of valid data input.** Corrosion 2010 Conference & Expo. Paper No. 10132. Houston, TX: NACE International, 2010.
 126. GUÐMUNDSSON, O. **Detection of fouling in heat exchangers.** [M.Sc. Dissertation]. Faculty of Engineering, University of Iceland, Reykjavik, 2008.
 127. HAAR, L.; GALLAGHER, J. S.; KELL, G. S. **Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in S.I. units.** NBS/NRC, Hemisphere Pub. Co.: Washington D.C., 1984.
 128. HAVRE, T. E. **Formation of calcium naphthenate in water/oil systems, naphthenic acid chemistry and emulsion stability.** [Dr. Thesis]. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002.
 129. HEINRICH, J. **Determination of crystallization kinetics using in situ measurement techniques and model-based experimental design & analysis.** [PhD Dissertation]. Zentrum für Ingenieurwissenschaften, der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
 130. HELGESON, H. C.; DELANY, J. M.; NESBITT, H. W.; BIRD, D. K. **Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.** American Journal of Science, Vol. 278-A, 1978.
 131. HELGESON, H. C.; KIRKHAM, D. H. **Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties.** American Journal of Science, Vol. 274, p. 1199-1261, 1974.
 132. HELLEVANG, H. **Interactions between CO₂, saline water and minerals during geological storage of CO₂.** [PhD Dissertation]. University of Bergen, Bergen, Norway, 2006.
 133. HIEMENZ, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry.** 2nd Edition. Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
 134. HILL, P. G. **A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H₂O.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 19, No. 5, p. 1233-1274, 1990.
 135. HOAG JR., R. B. **Hydrogeochemistry of springs near the Eustis Mine, Quebec.** [PhD Dissertation]. Department of Geological Sciences, McGill University, Montreal, 1975.
 136. HOLM, T. R.; SCHOCK, M. R. **Computing SI and CAPP using spreadsheet programs.** Journal of the American Water Works Association, Vol. 90, No. 7, p. 80-89. AWWA: Denver, 1998.
 137. HOSSAIN, A.; NASER, J.; IMTEAZ, M. **Extended analytical turbulent diffusion model for particle dispersion and deposition in a horizontal pipe: comparison with CFD simulation.** Environmental Modeling & Assessment, v. 16, p. 295-311. Springer, 2011.
 138. IAPWS. **Revised release on the IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam.** The International Association for the Properties of Water and Steam: Lucerne, 2007.
 139. IPS. **Engineering standard for process design of gas sweetening units.** Reviewed from Original Edition (Dec 1997). IPS-E-PR-551. Iranian Petroleum Standards, 2005.
 140. ISLAM, M. R. **Role of asphaltenes on oil recovery and mathematical modeling of asphaltene properties.** Asphaltenes and Asphalts, 1 (T. F. Yen, G. V. Chilingarian), C. 11, p. 249-298. Elsevier, 1994.
 141. JASSIM, E.; ABDI, M. A.; MUZYCHKA, Y. **A CFD-based model to locate flow restriction induced hydrate deposition in pipelines.** Offshore Technology Conference, OTC 19190, Houston, USA, 5–8 May, 2008.
 142. JAWORSKI, Z.; NIENOW, A. W. **CFD modelling of continuous precipitation of barium sulphate in a stirred tank.** Chemical Engineering Journal, Vol. 91, p. 167–174, 2003.

143. JEE, J.-G.; LEE, S.-H.; CHA, S. K. **The pressure effect on the activity coefficient of sodium chloride and bromide ions.** Bulletin of the Korean Chemical Society, Vol. 7, No. 3, p. 163-166, 1986.
144. JIMÉNEZ-LÓPEZ, C.; CABALLERO, E.; HUERTAS, F. J.; ROMANEK, C. S. **Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C.** Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65, No. 19, p. 3219–3231, 2001.
145. JOHNSON, S. G.; JOHANSEN, S. T. **Deposition modeling from multi-phase dispersed flow—a boundary layer wall function approach.** Heat Exchanger Fouling and Cleaning VIII – 2009, EURO THERM. Seminar no. 86, Schladming, Áustria, 2009.
146. JOHNSON, E. E. **Ground water and wells: A reference book for the water-well industry.** Johnson Division, UOP Inc., St. Paul, Minnesota, 1966.
147. JOHNSON, D.; MCATEER, G.; ZUK, H. **The safe processing of high naphthenic acid content crude oils – refinery experience and mitigation studies.** Corrosion 2003. Paper No. 3645. Houston, TX: NACE International, 2003.
148. KAASA, B.; ØSTVOLD, T. **Alkalinity in oil field waters. What alkalinity is and how it is measured.** Society of Petroleum Engineers, SPE 37277, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA, 18–21 February, 1997.
149. KAASA, B.; ØSTVOLD, T. **Prediction of pH and mineral scaling in waters with varying ionic strength containing CO₂ and H₂S for 0<T(°C)<200 and 1<P(BAR)<500.** Corrosion 1998. Paper No. 62. Houston, TX: NACE International, 1998.
150. KAASA, B.; SANDENGEN, K.; ØSTVOLD, T. **Thermodynamic predictions of scale potential, pH and gas solubility in glycol containing systems.** Society of Petroleum Engineers, SPE 95075, SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 11–12 May, 2005.
151. KAN, A. T.; TOMSON, M. B. **Scale prediction for oil and gas production.** Society of Petroleum Engineers, SPE Journal, p. 362-378, June, 2012.
152. KANIA, J. **Geochemical interpretation of thermal fluids from low-temperature wells in Stykkishólmur, W-Iceland and Pырzyce, NW-Poland.** Geothermal Training Programme, Reports 2003, Number 13. Kraków: The United Nation University, 2003.
153. KELL, G. S. **The density, thermal expansivity and compressibility of liquid water from 0 to 150 °C and 0 to 1 kilobar: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale.** Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 20, No. 1, p. 97–105, 1975.
154. KELLERMEIER, M.; MELERO-GARCÍA, E.; GLAAB, F.; KLEIN, R.; DRECHSLER, M.; RACHEL, R.; GARCÍA-RUIZ, J. M.; KUNZ, W. **Stabilization of amorphous calcium carbonate in inorganic silica-rich environments.** Journal of American Chemical Society, Vol. 132, No. 50, p. 17859-17866, 2010.
155. KENNEDY, W. A.; JESSEN, F. **Geochemical hydrodynamics of oil and gas accumulation.** Society of Petroleum Engineers, SPE 1584, 41st Annual Fall Meeting of Society Petroleum Engineers of AIME, Dallas, USA, 2–5 October, 1966.
156. KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of mineralogy.** 21st Edition – after J. D. Dana. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1993.
157. KOBE, S.; DRAŽIĆ, G.; CEFALAS, A. C.; SARANTOPOULOU, E.; STRAŽIŠAR, J. **Nucleation and crystallization of CaCO₃ in applied magnetic fields.** Crystal Engineering, 5, p. 243-253, 2002.
158. KOH, C. A.; SLOAN, E. D.; SUM, A. L.; WU, D. T. **Fundamentals and applications of gas**

- hydrates**. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, v. 2, p. 237-257. Annual Reviews, 2011.
159. KOHLER, N.; COURBIN, G.; ROPITAL, F., **Static and dynamic evaluation of calcium carbonate scale formation and inhibition**. Society of Petroleum Engineers, SPE 68063, SPE European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands, 21–22 May, 2001.
160. KOKAL, S. L. **Crude oil emulsions**. Petroleum Engineering Handbook (L. W. Lake), vol. 1, p. 533-570. Society of Petroleum Engineers, 2006.
161. KOKAL, S.; AL-DAWOOD, N.; FONTANILHA, J.; AL-GHAMDI, A. NASR-EL-DIN, H.; AL-RUFAIE, Y. **Productivity decline in oil wells related to asphaltene precipitation and emulsion blocks**. Society of Petroleum Engineers, SPE 87088, SPE Production & Facilities, p. 247-256, November, 2000.
162. KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G. **Asphaltenes: The cholesterol of petroleum**. Society of Petroleum Engineers, SPE 29789, SPE Middle East Oil Show, Bahrain, 11–14 March, 1995.
163. KOKAL, S.; WINGROVE, M. **Emulsion separation index: From laboratory to field case studies**. Society of Petroleum Engineers, SPE 63165, 2000 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, USA, October, 2000.
164. KOTLAR, H. Kr., SELLE, O. M.; KRISTENSEN, M. H. **Formation damage due to fines stabilized water-in-oil emulsions: A possible mechanism of plugging in the near well bore area?** Society of Petroleum Engineers, SPE 31117, SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, USA, 14–15 February, 1996.
165. KOUTSOUKOS, P. G.; CHEN, T. **Calcium carbonate: Polymorph stabilization in the presence of inhibitors**. The Science and Technology of Industrial Water (Zahid Amjad), C. 4, p. 61-79. CRC Press, 2010.
166. KRALJ, D.; BREČEVIĆ, L. **Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate**. Colloids and Surfaces – A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 96, p. 287-293. Elsevier, 1995.
167. KRUPKA, K. M.; CANTRELL, K. J.; MCGRAIL, B. P. **Thermodynamic data for geochemical modeling of carbonate reactions associated with CO₂ sequestration – Literature review**. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2010.
168. KUTTY, P. C. M.; NOMANI, A. A.; AL-SULAMI, S. **Simple experimental method to determine CaCO₃ precipitation tendency in desalinated water**. Presented to the First Gulf Water Conference, p. 685-708, Dubai, October, 1992.
169. LABES-CARRIER, C.; RØNNINGSEN, H. P.; KOLNES, J.; LEPORCHER, E. **Wax deposition in North Sea gas condensate and oil systems: Comparison between operational experience and model prediction**. Society of Petroleum Engineers, SPE 77573, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, USA, 29 September–2 October, 2002.
170. LAHAV, O. SALOMONS, E., OSTFELD, A. **Chemical stability of inline blends of desalinated, surface and ground waters: the need for higher alkalinity values in desalinated water**. Desalination, 239, p. 334–345, 2009.
171. LANGELIER, W. F. **The analytical control of anti-corrosion water treatment**. Journal of American Water Works Association, 1936.
172. LANGMUIR, D. **Stability of calcite based on aqueous solubility measurements**. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 32, p. 835-881, 1968.
173. LANGMUIR, D. **The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania**. Geochimica et Cosmochimica Acta, 35, p. 1023-1045, 1971.
174. LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1997.
175. LARSON, T. E.; BUSWELL, A. M. **Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations**. Circular No. 22. Department of Registration and Education, State Water Survey Division, Urbana, Illinois, 1943.

176. LCN (London Centre for Nanotechnology). **Asphaltene aggregation in the presence of laponite clay**. Disponível em: <<http://www.london-nano.com/research-and-facilities/highlight/asphaltene-aggregation-in-the-presence-of-laponite-clay>>. Acesso em: 19 de outubro de 2012.
177. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **The activity coefficient of strong electrolytes**. The Journal of American Chemical Society, VOL. XLIII, p. 1112-1154, 1921.
178. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the free energy of chemical substances**. New York: McGraw-Hill Book Co., 1923.
179. LEYBROS, A.; PIOLET, R.; ARIANE, M.; MUHR, H.; BERNARD, F.; DEMOISSON, F. **CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor**. The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 70, p. 17-26, 2012.
180. LI, D.; DUAN, Z. **The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O–CO₂–NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl**. Chemical Geology, 244, p.730-751, 2007.
181. LI, J.; DUAN, Z. **A thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃–CaSO₄ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to halite saturation**. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, p. 4351-4376, 2011.
182. LI, J.; LIU, J.; YANG, T.; XIAO, C. **Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR**. Water Research, 41, p. 4595-4610, 2007.
183. LIN, G.; ZHENG, M.; BAI, Z.; ZHAO, X. **Effect of temperature and pressure on the morphology of carbon dioxide corrosion scales**. Corrosion Science Section. Corrosion–June 2006, Vol. 62, No. 6, p. 501-508. NACE International, 2006.
184. LIPUS, L. C.; AČKO, B.; HAMLER, A. **Electromagnets for high-flow water processing**. Chemical Engineering and Processing, Vol. 50, p. 952-958, 2011.
185. LIPUS, L. C.; DOBERSEK, D. **Influence of magnetic field on the aragonite precipitation**. Chemical Engineering Science, Vol. 62, p. 2089 – 2095, 2007.
186. LO, S. **CFD modeling of hydrate formation in oil-dominated flows**. Offshore Technology Conference, OTC 21509, Houston, USA, 2-5 May, 2011.
187. LOSURDO, M. **Particle tracking and deposition from CFD simulations using a viscoelastic particle model**. University of Rome, Rome, Italie, 2009.
188. LOEWENTHAL, R. E.; EKAMA, G. A.; MARAIS, G. v. R. **STASOFT: A user-friendly interactive computer program for softening and stabilization of municipal waters**. Water SA, Vo. 14, No. 3, p. 159-162, 1988.
189. LOWN, D. A.; THIRSK, H. R.; WYNNE-JONES, L. **Effect of pressure on ionization equilibria in water at 25 °C**. Transactions of the Faraday Society, 64, p. 2073-2080, 1968.
190. LUCIA, F. J.; RUPPEL, S. C. **Characterization of diagenetically altered carbonate reservoirs, South Cowden Grayburg Reservoir, West Texas**. Society of Petroleum Engineers, SPE 36650, 1996 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Colorado, USA, 5–9 October, 1996.
191. LYNN, J. D.; NASR-EL-DIN, H. A.; HASHEM, M. K. **Iron phosphonate stabilized emulsion and formation damage during an adsorption squeeze treatment for scale mitigation**. Society of Petroleum Engineers, SPE 73718, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, USA, 20–21 February, 2002.
192. LYONS, W. C.; PLISGA, G. J. **Standard handbook of petroleum & natural gas engineering**. 2nd Edition. Burlington: Gulf Professional Publishing/Elsevier, 2005.
193. MACDONALD, R. W.; NORTH, N. A. **The effect of pressure on the solubility of CaCO₃, CaF₂,**

- and SrSO_4 in water. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 52, p. 3181-3186, 1974.
194. MACKAY, E. J.; JORDAN, M. M.; TORABI, F. **Predicting brine mixing deep within the reservoir, and the impact on scale control in marginal and deepwater developments.** Society of Petroleum Engineers, SPE 73779, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, USA, 20–21 February, 2002.
 195. MALDONADO, B.; ARRAZOLA, A.; MARTON, B. **Ultradeep HP/HT completions: Classification, design methodologies, and technical challenges.** Offshore Technology Conference, OTC 17927, Houston, USA, 1–4 May, 2006.
 196. MANOV, G. G.; BATES, R. G.; HAMER, W. J.; ACREE, S. F. **Values of the constants in the Debye-Hückel equation for activity coefficients.** *Journal of American Chemical Society*, Vol. 65, No. 9, p. 1765-1767, 1943.
 197. MARCHISO, D. L.; FOX, R. O.; BARRESI, A. A.; GARBERO, M.; BALDI, G. **On the simulation of turbulent precipitation in a tubular reactor via computational fluid dynamics (CFD).** *Trans IChemE*, Vol. 79, Part A, p. 998-1004, November, 2001.
 198. MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; GARBERO, M. **Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation.** *AICHE Journal*, Vol. 48, No 9, p. 2039-2050, September, 2002.
 199. MARCHISIO, D. L.; RIVAUTELLA, L.; BARRESI, A. A. **Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation.** *AICHE Journal*, Vol. 52, No 5, p. 1877-1887, May, 2006.
 200. MARION, G. M.; KARGEL, J. S.; CATLING, D. C.; JAKUBOWSKI, S. D. **Effects of pressure on aqueous chemical equilibria at subzero temperatures with applications to Europa.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 2, pp. 259–274, 2005.
 201. MARKGRAF, S. A.; REEDER, R. J. **High-temperature structure refinements of calcite and magnesite.** *American Mineralogist*, Vol. 70, p. 590-600, 1985.
 202. MARKUS, Y. **The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 4. Ionic volumes in water at 0–100 °C.** *Journal of Physical and Chemical B*, Vol. 113, No. 30, p. 10285-10291, 2009.
 203. MARSHALL, W. L.; FRANCK, E. U. **Ion product of water substance, 0–1000°C, 1–10,000 bars: New international formulation and its background.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. Vol. 10, No. 2, p. 295-304, 1981.
 204. MATAS, J.; GILLET, P.; RICARD, Y.; MARTINEZ, I. **Thermodynamic properties of carbonates at high pressures from vibrational modeling.** French INSU-CNRS Programme Terre Profonde, 2000.
 205. MAZZULLO, S. J.; CHILINGARIAN, G. V.; BISSELL, H. J. **Carbonate rock classifications.** *Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analyses, Part I* (G. V. Chilingarian, S. J. Mazzullo, H. H. Rieke), C. 2, p. 59-108. Elsevier Science Publishers B. V.: Netherlands, 1992.
 206. MELIKHOV, I. V.; BERDONOSOVA, D. G. **Factors in the physicochemical activity of solids in heterogeneous systems.** *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Vol. 38, No. 3, pp. 255–273, 2004.
 207. MELVIN, K.; CUMMINE, C.; YOULES, J.; WILLIAMS, H. L.; GRAHAM, G. M.; DYER, S. J. **Optimising calcium naphthenate control in Blake Field.** Society of Petroleum Engineers, SPE 114123, SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, UK, 28–29 May, 2008.
 208. MERDHAH, A. B. M. B. **The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water.** [Master Thesis]. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2007.
 209. MERDHAH, A. B. B.; YASSIN, A. A. M. **Solubility of common oil field scales of injection water and high-barium concentration and high-salinity formation**

- water.** Jurnal Teknologi, 50(F), Jun 2009, p. 67-77. Universiti Teknologi Malaysia, 2009.
210. MERDHAH, A. B. B.; YASSIN, A. A. M. **Study of scale formation in oil reservoir during water injection—A review.** Marine Science & Technology Seminar 2007. February 22–23, 2007.
211. MERRILL, D. T.; SANKS, R. L. **Corrosion control by deposition of CaCO₃ films: A practical approach for plant operators.** Journal of American Water Works Association (AWWA), Vol. 70, N. 1, p. 12-18, 1978.
212. MILLERO, F. J. **The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater.** Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 46, pp. 11-22, 1982.
213. MILLERO, F. J. **Physical chemistry of natural waters.** Wiley-Interscience Series in Geochemistry: New York, 2001a.
214. MILLERO, F. **Speciation of metals in natural waters.** American Chemical Society, Geochemical Transactions, 8, 2001b.
215. MILLERO, F. J.; HUANG, F. **Molal volumes and compressibilities of salts in seawater.** Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 104, pp. 19-28, 2013.
216. MILLERO, F. J. **The marine inorganic carbon cycle.** Chemical Reviews, Vol. 107, No. 2, p. 308-341. American Chemical Society, 2007.
217. MINDAT. **Calcite.** Disponível em: <<http://www.mindat.org/min-859.html>>. Acesso em: 01 de janeiro de 2013.
218. MOGUEL, L. F.; MUHR, H. DIETZ, A.; PLASARI, E. **CFD simulation of barium carbonate precipitation in a fluidized bed reactor.** Chemical Engineering Research and Design, Vol. 88, p. 1206–1216, 2010.
219. MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; SHARIF, A.; GHALAMBOR, A.; IZADPANA, M. R.; MOTAIE, E. **Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection.** Society of Petroleum Engineers, SPE 80406, 5th International Oilfield Scale Symposium and Exhibition, Aberdeen, United Kingdom, 29–30 January, 2003.
220. MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; SHARIF, A. **Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection.** Society of Petroleum Engineers, SPE 86524, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, USA, 18–20 February, 2004.
221. MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S.; LÜTTGE, A. **Calcium carbonate formation and dissolution.** Chemical Review, Vol. 107, No. 2, p. 342-381, 2007.
222. MUCCI, A. **The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure.** American Journal of Science, Vol. 283, p. 780-799, 1985.
223. MUHAMMAD, M.; MCFADDEN, J.; CREEK, J. **Asphaltene precipitation from reservoir fluids: Asphaltene solubility and particle size vs. pressure.** Society of Petroleum Engineers, SPE 80263, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA, 5–8 January, 2003.
224. MURRAY, J. W. **Activity scales and activity corrections.** Chemical Oceanography, Chapter 6. University of Washington, 2004.
225. MWABA, M. G.; GU, J.; GOLRIZ, M. R. **Effect of magnetic field on calcium sulfate crystal morphology.** Journal of Crystal Growth, Vol. 303, p. 381-386, 2007.
226. NAIR, N. G. **Measurement and Modeling of Multiscale Flow and Transport through Large-Vug Cretaceous Carbonates.** [Dr. Thesis]. The University of Texas at Austin, 2008.
227. NANCOLLAS, G. H.; SAWADA, K. **Formation of scales of calcium carbonate polymorphs: The influence of magnesium ion and inhibitor.** Society of Petroleum Engineers of AIME, Journal of Petroleum Technology (JPT), p. 645-652, March, 1982.

228. NASR-EL-DIN, H. A.; AL-HUMAIKAN, A. Y. **Iron sulfide scale: Formation, removal and prevention**. Society of Petroleum Engineers, SPE 68315, 2001 SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 January, 2001.
229. NASR-EL-DIN, H. A.; AL-SAIARI, H. A.; AL-HAJJI, H. H.; SAMY, M.; GARCIA, M.; FRENIER, W.; SAMUEL, M. **A single-stage acid treatment to remove and mitigate calcium carbonate scale in sandstone and carbonate reservoirs**. Society of Petroleum Engineers, SPE 87454, 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 26–27 May, 2004.
230. NASR-EL-DIN, H. A.; AL-SAIARI, H. A.; AL-RUWAILY, A. -A. A.; AL-GAMBER, S. D. **Field application of emulsified scale inhibitor treatment to mitigate calcium carbonate scale in horizontal wells**. Society of Petroleum Engineers, SPE 100456, 2006 SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, United Kingdom, 30 May–1 June, 2006.
231. NEHRKE, G. **Calcite precipitation from aqueous solution: Transformation from vaterite and role of solution stoichiometry**. [Doctor Proefschrift]. Universiteit Utrecht, Faculteit Geowetenschappen, No. 273. Nederland, 2007.
232. NELSON, P. H. **Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales**. AAPG Bulletin, v. 93, No. 3, pp. 239-340, 2009.
233. NEUTRIUM. **Absolute roughness of pipe material**. Disponível em: <http://neutrium.net/fluid_flow/absolute-roughness>. Acesso em: 4 de agosto de 2013.
234. NGUYEN, D. A.; IWANIW, M. A.; FOGLER, H. S. **Kinetics and mechanism of the reaction between ammonium and nitrite ions**. Chemical Engineering Science, 58, p. 4351-4362. Elsevier, 2003.
235. NIA, M. G.; RAHIMI, H.; SOHRABI, T.; NASERI, A.; TOFIGHI, H. **Potential risk of calcium carbonate precipitation in agricultural drain envelopes in arid and semi-arid areas**. Agricultural Water Management, 97, p. 1602-1608. Elsevier, 2010.
236. NISHIYAMA, R.; MUNEMOTO, T.; FUKUSHI, K. **Formation condition of monohydrocalcite from $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ solutions**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 100, p. 217-231. Elsevier, 2013.
237. ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. **Simplified calculation of CaCO_3 saturation at high temperatures and pressures in brine solutions**. Society of Petroleum Engineers, Journal of Petroleum Technology (JPT), P. 1583-1590, July, 1982.
238. ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. **A discussion of calcium carbonate scaling problems and solutions with respect to produced brines**. Society of Petroleum Engineers, SPE 19763, 64th Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, USA, 8–11 October, 1989.
239. OEHLERICH, M.; MAYR, C. C.; GRIESSHABER, E.; LÜCKE, A.; OECKLER, O. M.; OHLENDORF, C.; SCHMAHL, W. W.; ZOLITSCHKA, B. **Ikaite precipitation in a lacustrine environment – implications for palaeoclimatic studies using carbonates from Laguna Potrok Aike (Patagonia, Argentina)**. Quaternary Science Reviews, 2012.
240. OEHLERICH, M. B.; SÁNCHEZ-PASTOR, N.; MAYR, C.; KREMER, B.; GRIESSHABER, E.; SCHMAHL, W. W.; LÜCKE, A.; OHLENDORF, C.; ZOLITSCHKA, B. **On the study of natural and synthetic ikaite crystals**. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, n. 11, p. 135-135, septiembre 2009.
241. OGINO, T.; SUZUKI, T.; SAWADA, K. **The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2757-2767. Pergamon Journals Ltd., 1987.
242. OJANIEMI, U.; RIIHIMÄKI, M.; MANNINEN, M.; PÄTTIKANGAS, T. **Wall function model for particulate fouling applying XDLVO theory**. Chemical Engineering Science, Vol. 84, p. 57–69, 2012.

243. OJANIEMI, U.; PÄTTIKANGAS, T.; RIIHIMÄKI, M.; MANNINEN, M. **CFD model for particulate fouling—modelling particle adhesion on surface with XDLVO theory**. 6th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries, CFD08-067, SINTEF/NTNU, Trondheim, Norway, 10-12 June, 2008.
244. OLLIVIER, B.; MAGOT, M. **Petroleum microbiology**. Washington, USA: ASM Press, 2005.
245. ÖNCÜL, A. A. **Simulation of interacting populations in inhomogeneous flows using reduced models**. [PhD Dissertation]. Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2010.
246. ÖNCÜL, A. A.; SUNDMACHER, K.; THÉVENIN, D. **Numerical investigation of the influence of the activity coefficient on barium sulphate crystallization**. Chemical Engineering Science, Vol. 60, p. 5395–5405, 2005.
247. ÖNCÜL, A. A.; SUNDMACHER, K.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; THÉVENIN, D. **Numerical and analytical investigation of barium sulphate crystallization**. Chemical Engineering Science, Vol. 61, p. 652–664, 2006.
248. OREN, S.; BIRNHAK, L.; LEHMANN, O.; LAHAV, O. **A different approach for brackish-water desalination, comprising acidification of the feed-water and CO_{2(aq)} reuse for alkalinity, Ca²⁺ and Mg²⁺ supply in the post treatment stage**. Separation and Purification Technology, 89, p. 252–260, 2012.
249. OWEN, B. B.; BRINKLEY, S. R. JR. **Calculation of the effect of pressure upon ionic equilibria in pure water and in salt solutions**. Chemical Reviews, 29, p. 461-474, 1941.
250. OXTOBY, D W. **Nucleation of the first-order phase transitions**. American Chemical Society, Accounts of Chemical Research, Vol. 31, No. 2, p. 91-97, 1998.
251. PANKRATZ, L. B.; STUVE, J. M.; GOKCEN, N. A. **Thermodynamic data for mineral technology**. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 677, 1984.
252. PARK, B. D.; ELKINS, J. G.; FINKLEA, S. R. **A single treatment controls scale, emulsions, and corrosion from the producing formation to the disposal sand**. Society of Petroleum Engineers, SPE 2602, 44th Annual Fall Meeting of SPE of AIME, Denver, USA, 28 September–1 October, 1969.
253. PARKER, V. B.; WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the alkaline earth elements (elements 92 through 97 in the standard order of arrangement)**. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards/NBS, Technical Note 270-6, 1971.
254. PARKHURST, D. L. **Ion-association models and mean activity coefficients of various salts**. Chemical Modeling of Aqueous Systems II (D. C. Melchior and R. L. Bassett), Chap. 3, p. 30-43. American Chemical Society: Washington DC, 1990.
255. PARSHALL, J. **Presalt propels Brazil into oil's front ranks**. Journal of Petroleum Technology (JPT), p. 40-44, April, 2010.
256. PAULY, H. **"Ikaite" a new mineral from Greenland**. Short Papers and Notes. v. 16, p. 263-264. Arctic, 1963.
257. PEREIRA, F. A. R.; BARROS, W. Q.; COSMO, R. P; MARTINS, A. L. **Modelagem e simulação da precipitação e incrustação carbonática em condições de poço**. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP, IBP1988_12, Anais da Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2012.
258. PETROBRAS. **Conexão Pravap: Gerenciamento de águas – um desafio da indústria do petróleo**. Ano 4, número 15. Mercadoes Redação e Roteiro, 2004.
259. PETROBRAS. **Conexão Pravap: Gerenciamento de águas imprime novo rumo ao Pravap**. Ano 5, número 17, Edição Especial. Mercadoes Redação e Roteiro, 2005a.

260. PETROBRAS. **Conexão Pravap: Simulação numérica 3D permite prever formação de H₂S, analisa incertezas e permite ajuste de histórico.** Ano 5, número 21. Mercadores Redação e Roteiro, 2005b.
261. PETROBRAS. **Conexão Pravap: Incrustações salinas são objeto de pesquisa na PETROBRAS.** Ano 6, número 28. Mercadores Redação e Roteiro, 2006.
262. PETROBRAS. **A riqueza que vem do mar.** Revista PETROBRAS. Ano 14, N°. 141, Outubro, 2008a.
263. PETROBRAS. **Revitalização do Campo de Lagoa Parda (Projeto REGALP) – Avaliação do potencial de incrustação.** CT TRA058/2008. GENPES: Rio de Janeiro, março, 2008b.
264. PETROBRAS. **Informe Pravap: Pravap conclui ciclo de pesquisas na área de incrustações salinas.** Ano 7, Edição 39, Agosto, 2012.
265. PIETRO, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Á.; PUTNIS, A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. **Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO₃, Ba(SO₄,CrO₄), (Ba,Sr)SO₄, and (Cd,Ca)CO₃ solid solutions from aqueous solutions.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 3383-3397. Elsevier Science, 1997.
266. PIMENTEL, C.; PINA, C. M.; GNECCO, E. **Epitaxial growth of calcite crystals on dolomite and kutnahorite (104) surfaces.** *Crystal Growth & Design*, Vol. 13, p. 2557-2563, 2013.
267. PITZER, K. S.; PELPER, J. C.; BUSEY, R. H. **Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, Vol. 13, No. 1, p. 1-102, 1984.
268. PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. **The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, p. 1011-1040. Elsevier Science, 1982.
269. PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. **Data on the crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at 34 °C and CO₂ partial pressures of 0.101, 0.0156 and 0.00102 atmospheres.** Open-File Report 99-247. Reston: US Geological Survey, 1999.
270. POOL, K. H.; RANEY, P. J.; SHANNON, D. W. **Calcite solubility in simulated geothermal brines.** Richland: Pacific Northwest Laboratory, 1987.
271. POTS, B. F. M.; HENDRIKSEN, E. L. J. A. **CO₂ corrosion under scaling conditions – The special case of top-of-line corrosion in wet gas pipelines.** *Corrosion 2000*. Paper No. 31. Houston, TX: NACE International, 2000.
272. QUAN, Z.; CHEN, Y.; MA, C. **Heat mass transfer of fouling process of calcium carbonate on heat transfer surface.** *Sci China Ser E-Tech Sci*, v. 51, n. 7, p. 882-889, Jul. 2008.
273. RAGHURAMAN, B.; O'KEEFE, M.; ERIKSEN, K. O.; TAU, L. A.; VIKANE, O.; GUSTAVSON, G.; INDO, K. **Real-Time Downhole pH Measurement Using Optical Spectroscopy.** Society of Petroleum Engineers, SPE Reservoir Evaluation & Engineering, p. 302-311, June, 2007.
274. RAYMOND, J.; WILLIAMS-JONES, A. E.; CLARK, J. R. **Mineralization associated with scale and altered rock and pipe fragments from the Berlín geothermal field, El Salvador; implications for metal transport in natural systems.** *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 145, p. 81-96. Elsevier, 2005.
275. RENARD, F.; GUNDERSEN, E.; HELLMANN, R.; COLLOMBET, M.; GUEN, Y. L. **Numerical modeling of the effect of carbon dioxide sequestration on the rate of pressure solution creep in limestone: preliminary results.** *Oil & Gas Science and Technology*, 60, p. 381-399, 2005.
276. RIGOPOULOS, S.; JONES, A. **Dynamic modelling of a bubble column for particle formation via a gas-liquid reaction.** *Chemical*

- Engineering Science, Vol. 56, No. 25, p. 6177-6184, 2001.
277. RIGOPOULOS, S.; JONES, A. **Modeling of semibatch agglomerative gas-liquid precipitation of CaCO₃ in a bubble column reactor**. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 42, No. 25, p. 6567-6575, 2003.
278. ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S.; FISHER, J. R. **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures**. Reprinted with corrections. U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 1979.
279. ROUSSEAU, G.; ZHOU, H.; HURTEVENT, C. **Calcium carbonate and naphthenate mixed scale in deep-offshore fields**. Society of Petroleum Engineers, SPE 68307, SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 January, 2001.
280. ROSENBERG, Y. O.; REZNIK, I. J.; ZMORANAHUM, S.; GANOR, J. **The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant**. Desalination, 208, p. 207-220. Elsevier, 2012.
281. ROSSUM, J. R.; MERRILL, D. T. **An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes**. Journal of American Water Works Association (AWWA), Vol. 75, No. 2, p. 95-100, 1983.
282. RUNHAM, G.; SMITH, C. **Successful naphthenate scale and soap emulsion management**. Society of Petroleum Engineers, SPE 121522, 2009 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, USA, 20–22 April, 2009.
283. RZEZNIK, L.; JUNKE, M.; STEFANINI, D.; CLARK, M.; LAURETTI, P. **Two year results of a breakthrough physical water treating system for the control of scale in oilfield applications**. Society of Petroleum Engineers, SPE 114072, 2008 SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, United Kingdom, 28–29 May, 2008.
284. SANDERS, L.; HU, X.; MAVREDAKI, E.; EROINI, V.; BARKER, R.; NEVILLE, A. **Combined inhibitors – A new experimental method for a simultaneous assessment of scale and corrosion phenomena**. Society of Petroleum Engineers, SPE 155462, SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 May, 2012.
285. SARAC, S. **Experimental investigation and modeling of naphthenate soap deposition kinetics in petroleum reservoirs**. [Master Thesis]. Mewbourne School of Petroleum and Geological Engineering, University of Oklahoma, Norman, 2007.
286. SATMAN, A.; UGUR, Z.; ONUR, M. **The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance**. Geothermics, Vol. 28, p. 425-444, 1999.
287. SAWYER; MCCARTY, PARKIN, **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. 5th Edition, McGraw-Hill, 2003.
288. SCHLUMBERGER. **Oilfield glossary**. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/Display.cfm?Term=sludge>>. Acesso em: 2 de setembro de 2012.
289. SEGNI, E. R.; HOLLAND, H. D.; BISCARDI, C. J. **The solubility of calcite in aqueous solutions—I: The solubility of calcite in water between 75° and 200° at CO₂ pressures up to 60 atm**. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 26, pp. 1301-1331, 1962.
290. SHAHRYARI, A.; PAKSHIR, M. **Influence of a modulated electromagnetic field on fouling in a double-pipe heat exchanger**. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 203, p. 389-395, 2008.
291. SHEPHERD, A. G. **A mechanistic analysis of naphthenate and carboxylate soap-forming systems in oilfield exploration and production**. [Dr Thesis]. Heriot-Watt University, 2008.
292. SHI, W.; LU, H.; ZHANG, N.; FAN, C.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. **Modeling the thermodynamic properties of common**

- minerals at high temperature, pressure and salinity with complex ions.** Society of Petroleum Engineers, SPE 155045, SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 May, 2012.
293. SHOCK, E. L.; HELGESON, H. C. **Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52. pp. 2009-2036., 1988.
294. SIEGEL, J. A. **Particulate fouling of HVAC heat exchangers.** [PhD Dissertation]. Graduate Division, University of California, Berkeley, 2002.
295. SIMPSON, L. J. **Electrochemically generated CaCO₃ deposits on iron studied with FTIR and Raman spectroscopy.** *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 16-17, p.2543-2547, 1998.
296. SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P. V.; KALLEVIK, H. **The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions.** *Asphaltenes, Heavy Oils, and Pre-troleumics* (O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshal), c. 21, p. 549-587. Springer, 2007.
297. SLOAN, D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. **Natural gas hydrates in flow assurance.** Burlington: Gulf Professional Publishing/Elsevier, 2011.
298. SMART, N. R.; RANCE, P.; PRITCHARD, A. M. **Laboratory investigation of naphthenic acid corrosion under flowing conditions.** *Corrosion* 2002. Paper No. 2484. Houston, TX: NACE International, 2002.
299. SMITH, J. K.; YUAN, M.; LOPEZ, T. H.; MEANS, M.; PRZYBYLINSKI, J. L. **Real-time and in-situ detection of calcium carbonate scale in a west Texas oilfield.** Society of Petroleum Engineers, SPE Production & Facilities, p. 94-99, May, 2004.
300. SMYTH, J. R.; BISH, D. L. **Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals.** Allen & Unwin: Boston, 1988.
301. SÖHNEL, O.; MULLIN, J. W. **Precipitation of calcium carbonate.** *Journal of Crystal Growth*, Vol. 60, Issue 2, p. 239-250, 1982.
302. SPAN, R.; WAGNER, H. **A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, Vol. 25, No. 6, p. 1509-1596, 1996.
303. SPEIGHT, J. G. **Natural gas: A basic handbook.** Houston: Gulf Professional Publishing, 2007.
304. SPIELMAN, L. A.; FRIEDLANDER, S. K. **Role of the electrical double layer in particle deposition by convective diffusion.** *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 46, no. 1, p. 22-31, 1974.
305. STÁHL, G.; PÁTZAY, G.; WEISER, L.; KÁLMÁN, E. **Study of calcite scaling and corrosion process in geothermal systems.** *Geothermics*, 29, p. 105-119, 2000.
306. STIFF, JR. H. A.; DAVIS, L. E. **A method for predicting the tendency of oil field waters to deposit calcium carbonate.** *Petroleum Transactions, AIME*, v. 195, p. 213-216, 1952.
307. SUN, S. T. **Dolomite reservoirs: porosity evolution and reservoir characteristics.** *AAPG Bulletin*, v. 79, No. 2, p. 186-204, 1995.
308. TAHERI, A.; MASOUDI, R.; ZAHEDZADEH, M.; ATAEI, A. R.; FAKHRI, H. **Simulation and experimental studies of mineral scale formation effects on performance of an Iranian carbonate oil reservoir under water injection.** Society of Petroleum Engineers, SPE 113109, SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, United Kingdom, 28–29 May, 2008.
309. TAI, C. Y.; CHANG, M.-C.; SHIEH, R. J.; CHEN, T. G. **Magnetic effects on crystal growth rate of calcite in a constant-composition environment.** *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, p. 3690-3697, 2008.
310. TAI, C. Y.; CHEN, F.-B. **Polymorphism of CaCO₃ precipitated in a constant-composition**

- environment.** AIChE Journal, Vol. 44, No. 8, p. 1790-1798, 1998.
311. TAI, C. Y.; CHEN, P.-C. **Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate.** AIChE Journal, Vol. 41, No. 1, p. 68-77, 1995.
312. TANGER, J. C.; HELGESON, H. C. **Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes.** American Journal of Science, Vol. 288, p. 19-98, 1988.
313. TANTAYAKOM, V.; FOGLER, H. S.; CHAROENSISITHAVORN, P.; CHAVADEJ, S. **Kinetic study of scale inhibitor precipitation in squeeze treatment.** Crystal Growth & Design, Vol. 5, Issue 1, p. 329-335, 2005.
314. TEMKAR, P. M.; HARWOOD, J.; SCHOLZE, R. J. **Calcium carbonate scale dissolution in water stabilized by carbon dioxide treatment.** US Army Construction Engineering Research Laboratory, USACERL TR N-90/01. US Army Corps of Engineers: Champaign, 1990.
315. THAUER, R. K.; BADZIONG, W. **Respiration with sulfate as electron acceptor.** Diversity of Bacterial Respiratory Systems (G. J. Knowles), vol. 2., p. 65-85. CRC Press, 1980.
316. THAWER, R.; NICOLL, D. C. A.; DICK, G. **Asphaltene deposition in production facilities.** Society of Petroleum Engineers, SPE Production Engineering, p. 475-480, November, 1990.
317. THOMAS, J. F.; TRUSSELL, R. R. **Computer application to water conditioning calculations.** Journal of the American Water Works Association, Vol. 62, No. 4, p. 245-248. AWWA: Denver, 1970.
318. THOMPSON, D. W.; POWNALL, P. G. **Surface electrical properties of calcite.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 131, n. 1, p. 74-82, 1989.
319. THOMSEM, K. **Electrolyte solutions: Thermodynamics, crystallization, separation methods.** DTU Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2009.
320. THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. **Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems.** Chemical Engineering Science, Vol. 54, p. 1787-1802, 1999.
321. TIJING, L. D.; KIM, H. Y.; LEE, D. H.; KIM, C. S.; CHO, Y. I. **Physical water treatment using RF electric fields for the mitigation of CaCO₃ fouling in cooling water.** International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 53, p. 1426-1437, 2010.
322. TOMSON, M. B.; ODDO, J. E. **A new saturation index equation to predict calcite formation in gas and oil production.** Society of Petroleum Engineers, SPE 22056. Unsolicited. 1991.
323. TOMSON, M. B.; KAN, A. T.; FU, G.; CONG, L. **Measurement of total alkalinity and carboxylic acid and their relation to scaling and corrosion.** Society of Petroleum Engineers, SPE Journal, P. 103-110, March, 2006.
324. TRACY, S. L.; FRANÇOIS, C. J. P.; JENNINGS, H. M. **The growth of calcite spherulites from solution - I. Experimental design techniques.** Journal of Crystal Growth, v. 193, p. 374-381. Elsevier Science B.V., 1998.
325. TRACY, S. L.; WILLIAMS, D. A.; JENNINGS, H. M. **The growth of calcite spherulites from solution - II. Kinetics of formation.** Journal of Crystal Growth, v. 193, p. 382-388. Elsevier Science B.V., 1998.
326. TRUESDELL, A. H.; JONES, B. F. **WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters.** Journal of Research of the U.S. Geological Survey, Vol. 2, No. 2, p. 233-248, 1974.
327. TRUSSELL, R. R. **Spreadsheet Water Conditioning.** Journal of the American Water Works Association, Vol. 90, No. 6, p. 70-81. AWWA: Denver, 1998.
328. TURNER, M. S.; SMITH P. C. **Controls on soap scale formation, including naphthenate soaps – drivers and mitigation.** Society of Petroleum Engineers, SPE 94339, SPE International

- Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 11–12 May, 2005.
329. UEMATSU, M.; FRANCK, E. U. **Static dielectric Constant of water and steam.** Journal of Physical Chemistry Reference Data, Vol. 9, No. 4, p. 1291-1306, 1980.
330. UNIVERSITY OF COLORADO. **Chapter 2. Symmetry and groups, and crystal structures.** Disponível em: <<http://ruby.colorado.edu/~smyth/G30102.html>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2013.
331. VAN DER HOEVEN, M. **Global energy trends: Focus on oil and gas.** International Energy Agency (IEA), International Seminar: “The Future of Energy”, Mexico City, 29 February, 2012.
332. VDOVIČ, N.; KRALJ, D. **Electrokinetic properties of spontaneously precipitated calcium carbonate polymorphs; the influence of organic substances.** Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 161, p. 499-505, 2000.
333. VERDOES, D.; KASHCHIEV, D.; VAN ROSMALEN, G. M. **Determination of nucleation and growth rates from induction times and unseeded precipitation of calcium carbonate.** Journal of Crystal Growth, 118, p. 401-413. Elsevier Science Publishers: North-Holland, 1992.
334. VERWEY, E. J. W.; Overbeek, J. TH. G.; **Theory of the stability of lyophobic colloids: The interaction of sol particles having an electric double layer.** Amsterdam: Elsevier Publishing Company, Inc., 1948.
335. VETTER, O. J. **Oilfield scale – Can we handle it?** Society of Petroleum Engineers, SPE 9879, Journal of Petroleum Technology (JPT), p. 1402-1408, December, 1976.
336. VETTER, O. J.; BENT, M.; KANDARPA, V.; SALZMAN, D.; WILLIAMS, R. **Three-phase PVT and CO₂ partitioning.** Society of Petroleum Engineers, SPE 16351, SPE California Regional Meeting, Ventura, USA, 8–10 April, 1987a.
337. VETTER, O. J.; FARONE, W. A. **Calcium carbonate scale in oilfield operations.** Society of Petroleum Engineers, SPE 16908, 62nd Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, USA, 27–30 September, 1987.
338. VETTER, O. J.; FARONE, W. A.; VEITH, E.; LANKFORD, S. **Calcium carbonate scale considerations: A practical approach.** Society of Petroleum Engineers, SPE 17009, SPE Production Technology Symposium, Lubbock, USA, 16–17 November, 1987b.
339. VETTER, O. J.; KANDARPA, V. **Prediction of CaCO₃ scale under downhole conditions.** Society of Petroleum Engineers, SPE 8991, SPE Fifth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, California, USA, 28–30 May, 1980.
340. VICUM, L. **Investigation of the influence of turbulent mixing on precipitation processes carried out in stirred tank reactors.** [PhD Dissertation]. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2005.
341. VILLAFÁFILA-GARCÍA, A.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. **Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model. Part II. Carbonate-scaling minerals.** Geothermics, Vol. 35, p. 239-284, 2006.
342. WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; HALOW, I.; PARKER, V. B.; BAILEY, S. M.; SCHUMM, R. H. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Part 1. Tables for the first twenty-three elements in the standard order of arrangement.** U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards/NBS, Technical Note 270-1, 1965.
343. WAGNER, W.; KRUSE, A. **Properties of water and steam. The industrial standard IAPWS-IF97 for the thermodynamic properties and supplementary equations for other properties: Tables Based on These Equations.** Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1998.
344. WAGNER, W.; KRETZSCHMAR, H.-J. **International steam tables. Properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97: Tables, algorithms, diagrams,**

- and **CD-ROM electronic steam tables**. Second edition. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008.
345. WALSH, J.; MCELHINEY, J. MAXWELL, S.; BURGER, E. DAVIS, R. **Adoption of a process to prevent souring associated with seawater waterflooding in the Ursa-Princess fields, deepwater Gulf of Mexico**. Society of Petroleum Engineers, SPE 113317, 2008 SPE International Oilfield Corrosion Conference, Aberdeen, United Kingdom, 27 May, 2008.
346. WALY, T. K. A. **Minimizing the use of chemicals to control scaling in SWRO: Improved prediction of the scaling potential of calcium carbonate**. Taylor & Francis Group, LLC, 2011.
347. WANG, C.-F.; HSU, M.-H.; KUO, A. Y. **Residence time of the Danshuei River estuary, Taiwan**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 60, p. 381-393, 2004.
348. WANG, X.; ECONOMIDES, M. **Advanced natural gas engineering**. Houston: Gulf Publishing Company, 2009.
349. WANG, Z.; MAO, Z.; YANG, C.; SHEN, X. **Computational fluid dynamics approach to the effect of mixing and draft tube on the precipitation of barium sulfate in a continuous stirred tank**. Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 14, No. 6, p. 713-722, December, 2006.
350. WANG, Z.; ZHANG, Q.; YANG, C.; MAO, Z.-S.; SHEN, X. **Simulation of barium sulfate precipitation using CFD and FM-PDF modeling in a continuous stirred tank**. Chemical Engineering & Technology, Vol. 30, No. 12, p. 1642-1649, 2007.
351. WANG, Y.-W.; KIM, Y.-Y.; STEPHENS, C. J.; MELDRUM, F. C.; CHRISTENSON, H. K. **In situ study of the precipitation and crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC)**. Crystal Growth & Design, Vol. 12, p. 1212-1217, 2012.
352. WEBMINERAL. **Calcite Mineral Data**. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Calcite.shtml>>. Acesso em: 01 de janeiro de 2013.
353. WEI, H.; GARSIDE, J. **Application of CFD modeling to precipitation systems**. Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE, v. 75, part A, p. 219-227, 1997.
354. WESTIN, K.-J. ; RASMUSON, Å. C. **Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid**. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 282, p. 370-379, 2005.
355. WHITE, W. M. **Geochemistry**. Wiley-Blackwell, 2013.
356. WILLIAMS, H.; DYER, S.; GRAHAM, G. **Understanding the factors influencing the formation and control of calcium naphthenate solids and stabilized emulsions using novel laboratory flow rig**. Society of Petroleum Engineers, SPE 106499, 2007 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA, 28 February-2 March, 2007.
357. WOJTOWICZ, J. A. **Calcium carbonate precipitation potential**. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, Vol. 2, No. 2, p. 51-57. JSPSI, 1996.
358. WOJTOWICZ, J. A. **Factors affecting precipitation of calcium carbonate**. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, Vol. 3, No. 1, p. 18-23. JSPSI, 1998a.
359. WOJTOWICZ, J. A. **The thermodynamic basis of the saturation index**. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, Vol. 3, No. 1, p. 35-36. JSPSI, 1998b.
360. WOJTOWICZ, J. A. **The carbonate system in swimming pool water**. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, Vol. 4, No. 1, p. 54-59. JSPSI, 2001.
361. WOLERY, T. J.; JOVE-COLON, C. F. **Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems**. ANL-WIS-GS-000003 REV 01. Las Vegas: Sandia National Laboratories, 2007.

362. WON, M.-S.; PENKOV, O. V.; KIM, D.-E. **Durability and degradation mechanism of graphene coatings deposited on Cu substrates under dry contact sliding.** *Carbon*, Vol. 54, p. 472-481, 2013.
363. WONG, J. E.; PARK, N. **Effect of corrosion inhibitor active components on the growth of iron carbonate scale under CO₂ conditions.** Corrosion 2008 Conference & Expo. Paper No. 08345. Houston, TX: NACE International, 2000.
364. WOO, G. T.; GARBIS, S. J.; GRAY, T. C. **Long-term control of paraffin deposition.** Society of Petroleum Engineers, SPE 13126, 59th Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, USA, 16–19 September, 1984.
365. WORLD ECONOMIC FORUM. **The global energy architecture performance index report 2013.** Ref 271112. Prepared in collaboration with Accenture. December, 2012.
366. WSAA. **Assessing the Likelihood of Aqueous Corrosion.** Information and Guidance Note, Issue 2, TN8, p. 1-6. Water Service Association of Australia, Melbourne, 2008.
367. WU, T.-C.; SHEN, A. H.; WEATHERS, M. S.; BASSET, W. A.; CHOU, I.-M. **Anisotropic thermal expansion of calcite at high pressures.** *American Mineralogist*, Vol. 80, p. 941-946, 1995.
368. WU, Z.; DAVIDSON, J. H.; FRANCIS, L. F. **Effect of water chemistry on calcium carbonate deposition on metal and polymer surfaces.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, p. 176-187, 2010.
369. WYLDE, J. J.; ALLEN, G. C.; COLLINS, I. R. **A surface sensitive study of the influence of corrosion inhibitor on chemical scale inhibition.** Society of Petroleum Engineers, SPE 74677, SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, United Kingdom, 30–31 January, 2002.
370. XIAOKAI, X.; CHONGFANG, M.; YONGCHANG, C. **Investigation on the electromagnetic anti-fouling technology for scale prevention.** *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 28, No. 12, p. 1540-1545, 2005.
371. YAMAMOTO, K.; AL-ZINATI, O.; OTTINGER, G.; EDWARDS, E.; KOMPANIK, G.; AL-AMERI, M. B. **Permeability characterization of a high-K dolomitized interval: A case study from an early cretaceous carbonate reservoir of a giant oil field, offshore Abu Dhabi, United Arab Emirates.** Society of Petroleum Engineers, SPE 148254, SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 9–11 October, 2011.
372. YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. **Introduction.** *Asphaltenes and Asphalts*, 1 (T. F. Yen, G. V. Chilingarian), c. 1, p. 1-6. Elsevier, 1994.
373. YOON, H.; WERTH, C. J.; DEHOFF, K.; VALOCCHI, A. J.; DEWERS, T. **Mixing-induced calcite precipitation and dissolution kinetics in micromodel experiments.** American Geophysical Union, Fall Meeting 2010, H13B-0959 Poster, 2010.
374. ZHANG, Y.; DAWE, R. **The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water.** *Applied Geochemistry*, Vol. 13, p. 177-184. Elsevier Science Ltd., 1998.
375. ZHANG, Q.; MAO, Z.-S.; YANG, C.; ZHAO, C. **Numerical simulation of barium sulfate precipitation process in a continuous stirred tank with multiple-time-scale turbulent mixer model.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, No. 1, p. 424–429, 2009.
376. ZHANG, W.; CRITTENDEN, J.; LI, K.; CHEN, Y. **Attachment efficiency of nanoparticle aggregation in aqueous dispersions: Modeling and experimental validation.** *Environmental Science & Technology*, Vol. 46, p. 7054-7062, 2012.
377. ZHU, H.; JING, J.; LI, Q.; YU, X.; CHEN, J. **Simulation of asphaltene deposition in submarine pipelines by CFD.** Society of Petroleum Engineers, SPE 130949, CPS/SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition, Beijing, China, 8–10 June, 2010.

APÊNDICE A:

CÁLCULOS DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

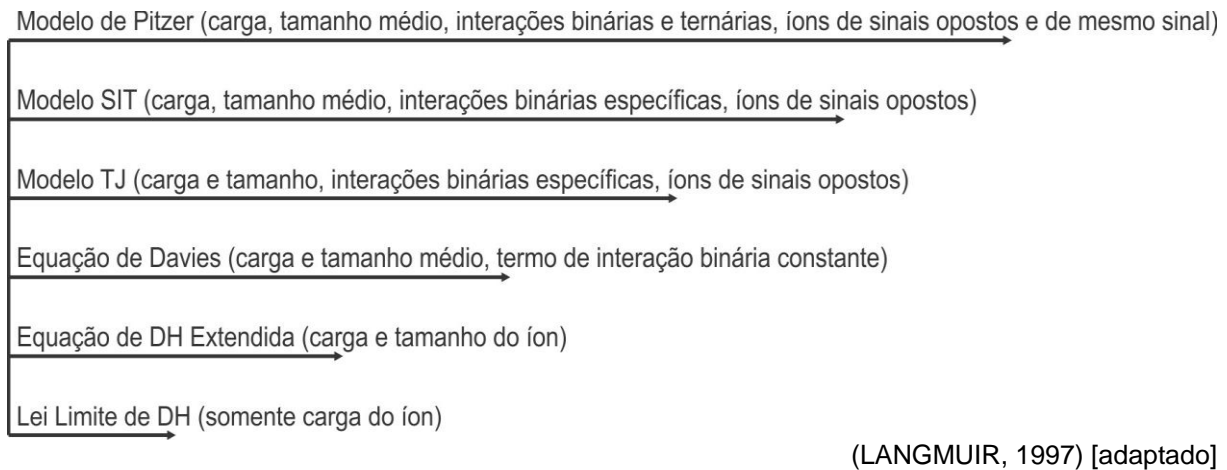
Os cálculos dos coeficientes de atividade dos íons, $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ e $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$, podem ser realizados através de uma das formas estendidas da equação de Debye-Hückel (Equação Ap.A1), proposta por Davies (1962). Há na literatura diversas formas estendidas da equação de Debye-Hückel, mas a de Davies (1962) é extremamente simples, pois leva em consideração apenas um parâmetro, e já foi aplicada ao carbonato de cálcio por Nancolas e Sawada (1982) e por Vdovič e Kralj (2000).

$$-\log \gamma_i = A^* z^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right] \Rightarrow \gamma_i = 10^{\left(A^* z^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right] \right)} \quad (\text{Ap.A1})$$

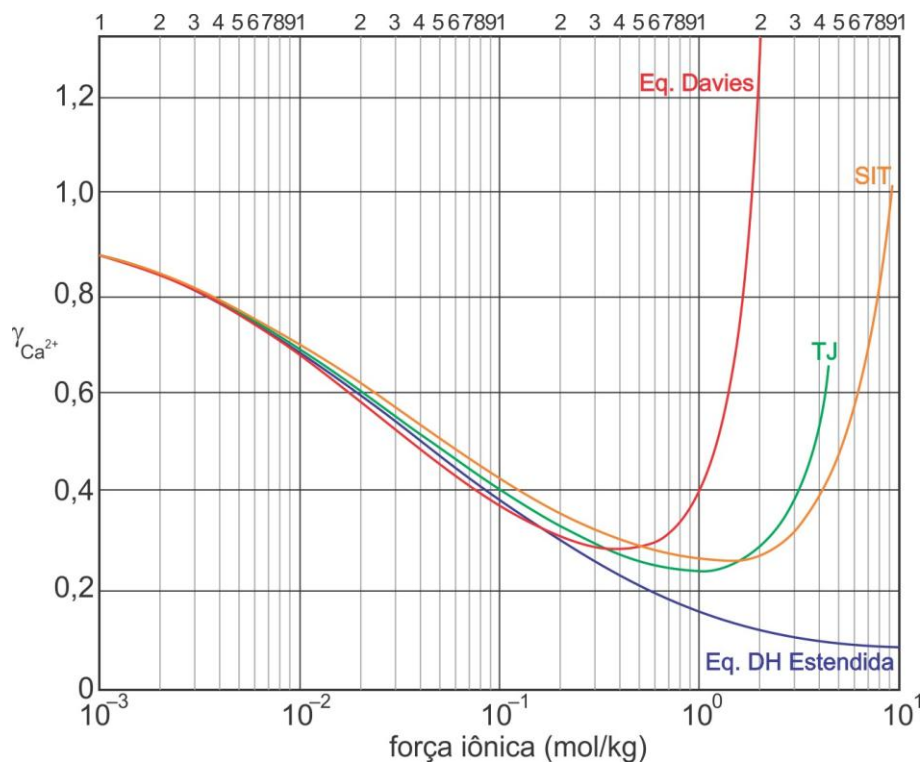
A equação considera a força iônica molar da solução, I (calculada pela Equação 2.1); a constante de Debye-Hückel, A^* (calculada pela Equação Ap.A3 ou obtida do Anexo B); e a valência do íon estudado, z . Como a valência para o Ca^{2+} vale +2 e para o CO_3^{2-} vale -2, os coeficientes de atividade serão iguais segundo a equação de Davies (1962), ou seja, $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$, mas em termos reais a desigualdade avulta-se à medida que aumenta a força iônica da solução.

A equação é válida para $I < 0,5$ M, embora White (2013) afirme que a equação de Davies (1962) seja mais precisa para muitas soluções com força iônica entre 0,1 e 1,0 M. Para soluções com força iônica superior a 1,0 M, White (2013) descreve detalhadamente em seu livro diversos métodos para estimar a atividade das espécies.

A escolha da metodologia para determinar o coeficiente de atividade dependerá, principalmente, da força iônica da solução. Calcular o coeficiente de atividade dos íons com um modelo mais acurado pode ser fundamental para a obtenção de resultados mais reais. Langmuir (1997) resumizou alguns dos principais modelos para determinação do coeficiente de atividade disponíveis na literatura, o que pode ser observado no esquemático abaixo. O autor também comparou os resultados de alguns desses modelos para o coeficiente de atividade do Ca^{2+} , plotado na Figura Ap.A1.



em que DH significa Debye-Hückel, TJ representa Truesdell-Jones, e SIT (*Specific Ion Interaction Theory*) é a Teoria de Interação Específica de Íons de Bronsted-Guggenheim-Scatcherd (LANGMUIR, 1997).



(LANGMUIR, 1997) [adaptada]

Figura Ap.A1. Coeficiente de atividade do cálcio a diversas forças iônicas.

Destaca-se ainda a simples equação de Truesdell e Jones (1974), e os resultados satisfatórios até aproximadamente 2 molal – e em alguns casos até 3,5 molal (LANGMUIR, 1997). Esta equação assume forma semelhante à equação de

Davies (1962), uma vez que também é uma forma estendida da equação de Debye-Hückel, contudo com mais parâmetros, conforme observado abaixo:

$$\log \gamma_i = \left(\frac{-A^* z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B^* a_i^* \sqrt{I}} + b_i^* I \right) \Rightarrow \gamma_i = 10^{\left(\frac{-A^* z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B^* a_i^* \sqrt{I}} + b_i^* I \right)} \quad (\text{Ap.A2})$$

em que A^* e B^* são constantes de Debye-Hückel calculados pelas Equações Ap.A3 e Ap.A4, respectivamente (HELGESON; KIRKHAM, 1974); a_i^* e b_i^* são parâmetros específicos de cada íon. Valores de A^* , B^* , a_i^* e b_i^* , estão tabulados no Anexo B.

$$A^* \equiv \frac{e^3}{\ln(10)} \sqrt{\frac{2\pi N_A \rho}{1000(\varepsilon k_B T_K)^3}} \quad (\text{Ap.A3})$$

$$B^* \equiv e \sqrt{\frac{8\pi N_A \rho}{1000 \varepsilon k_B T_K}} \times 10^{-16} \quad (\text{Ap.A4})$$

em que e é a carga eletrônica absoluta ($e = 4,80289 \times 10^{-10}$ esu); N_A é o número de Avogadro ($N_A = 6,02252 \times 10^{23}$ mol⁻¹); T_K é a temperatura (em kelvins); k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38054 \times 10^{-16}$ erg/K); ρ é a massa específica da solução (em g/cm³), e pode ser aproximada para a massa específica da água ou calculada pelas equações Ap.B9 a Ap.B13; e ε é a constante dielétrica da solução, geralmente a água, e pode ser calculada pela expressão Ap.A5 de Bradley e Pitzer (1979), ou pela expressão Ap.A6 de Uematsu e Franck (1980). A^* é expresso em (kg/mol)^{0,5}, e B^* em (kg/mol)^{0,5}/cm.

$$\varepsilon = 342,79 \exp(9,469 \times 10^{-7} T_K^2 - 5,0866 \times 10^{-3} T_K) + \left(\frac{3.115,9}{T_K - 182,89} - 2,0525 \right) \ln \left(\frac{2,1417 T_K + \frac{4.214.200}{T_K} - 8.032,5 + P_b}{2,1417 T_K + \frac{4.214.200}{T_K} - 7.032,5} \right) \quad (\text{Ap.A5})$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon = 1 + & \left[\frac{7,62571}{(T_K / 298,15)} \right] \rho + \\
& + \left[\frac{244,003}{(T_K / 298,15)} - 140,569 + \frac{27,7841}{(298,15 / T_K)} \right] \rho^2 + \\
& + \left[-\frac{96,2805}{(T_K / 298,15)} + \frac{41,7909}{(298,15 / T_K)} - \frac{10,2099}{(298,15 / T_K)^2} \right] \rho^3 + \\
& + \left[-\frac{45,2059}{(T_K / 298,15)^2} + \frac{84,6395}{(T_K / 298,15)} - 35,8644 \right] \rho^4
\end{aligned} \tag{Ap.A6}$$

em que ρ é a massa específica da água (g/cm^3). A Equação Ap.A5 é válida até 2.000 bar para temperaturas entre 0 e 70 °C, e até 5.000 bar para temperaturas entre 70 e 350 °C. A Equação Ap.A6 é válida de 25 a 550 °C, e para massas específicas até 1.150 kg/m^3 , o que equivale a aproximadamente 500 MPa (5.000 bar).

O coeficiente de atividade do CO_2 aquoso, $\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}$, pode ser obtido com a expressão proposta por Drummond (1981) (Equação Ap.A7), ou pelo modelo desenvolvido por Duan e Sun (2003) (Equação Ap.A8).

$$\ln \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} = 10^{-3} I \left(\frac{255.900}{T_K} + 1,2806 T_K - 1.031,2 + \frac{1,606 T_K - 444,5}{I + 1} \right) \tag{Ap.A7}$$

$$\ln \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} = 10^{-6} \left[2Par_3 \sum_{\text{cátions}} (m_{\text{cátions}}) + Par_4 \sum_{\text{cátions}} \sum_{\text{ânions}} (m_{\text{cátions}} m_{\text{ânions}}) \right] \tag{Ap.A8}$$

em que $m_{\text{cátions}}$ e $m_{\text{ânions}}$ são as concentrações molares (mol/kg) dos íons dissolvidos na solução, e Par_3 e Par_4 são parâmetros da Equação Ap.A8 e são obtidos com as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
Par_3 = & -411.370,585 + 607,632013 T_K + \frac{97.534.770,8}{T_K} - \\
& - \frac{23.762,2469 P_b}{T_K} + \frac{17.065,6236 P_b}{630 - T_K} + 14,1335834 T_K \ln P_b
\end{aligned} \tag{Ap.A9}$$

$$Par_4 = 336,389723 - 19,829898T_K + \frac{2.122,2083P_b}{T_K} - \frac{5.248,73303P_b}{630 - T_K} \quad (\text{Ap.A10})$$

A Equação Ap.A7 tem validade de 20 a 400 °C e de 0 a 6,5 mol/kg. A Equação Ap.A8 é válida às temperaturas de 0 a 260 °C, às pressões de 0 a 2.000 bar, e às forças iônicas de 0 a 4,3 mol/kg.

Para a água, o coeficiente de atividade é igual à sua própria atividade, ou seja, $\gamma_{H_2O} = \{H_2O\}$ (HELLEVANG, 2006), e pode ser calculado pelo modelo b-ponto de Helgeson (1969).

$$\log \gamma_{H_2O} = \frac{MM_{H_2O}}{1.000} \left(-\frac{\sum m_e}{\ln 10} + \frac{2}{3} A^* I \sqrt{I} Par_5 - \dot{B} I^2 \right) \quad (\text{Ap.A11})$$

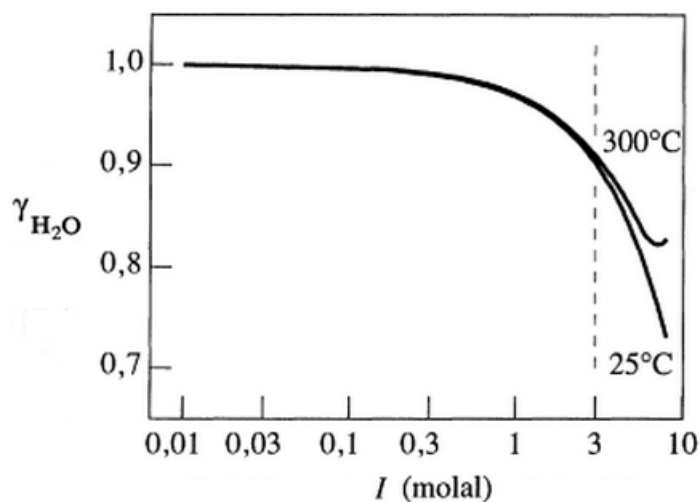
em que m_e é a concentração molar de todas as espécies dissolvidas na solução, exceto a própria água; MM_{H_2O} é a massa molar da água; A^* é a constante de Debye-Hückel (calculada pela Equação Ap.A3); Par_5 é apenas um parâmetro da equação (calculado pela Equação Ap.A12 abaixo); e \dot{B} é o parâmetro que dá nome ao modelo (calculado pela Equação Ap.13 abaixo).

$$Par_5 = \frac{3,0}{4B^* \sqrt{I}} \left[1 + 4B^* \sqrt{I} - \frac{1}{1 + 4B^* \sqrt{I}} - 2 \ln(1 + 4B^* \sqrt{I}) \right] \quad (\text{Ap.A12})$$

$$\dot{B} = -3,2603 \times 10^{-11} T_K^4 + 4,87313 \times 10^{-8} T_K^3 - 2,73898 \times 10^{-5} T_K^2 + 6,9044 \times 10^{-3} T_K - 0,616616 \quad (\text{Ap.A13})$$

em que B^* , na Equação Ap.A12, é a constante de Debye-Hückel, e pode ser calculada pela Equação Ap.A4. O modelo b-ponto é mais adequado para soluções em que o NaCl domina a salinidade da solução, mas resulta valores satisfatórios quando outros sais estão presentes. Blandamer e outros (2005) apresentam um modelo bastante acurado (não apresentado), porém um pouco complexo, para determinar a atividade da água condicionada por diversos fatores.

Não é incomum encontrar trabalhos considerando a atividade da água igual à unidade, mas se a solução tiver força iônica elevada, esta aproximação pode levar a resultados seriamente errados. A figura abaixo mostra a variação do coeficiente de atividade da água em função da força iônica molal (mol/kg).



(BETHKE, 2008) [adaptada]

Figura Ap.A2. Coeficiente de atividade da água a 25 e 300 °C em função da força iônica.

Em consideração ao carbonato de cálcio, diversos autores adotam como premissa que a atividade dos sólidos é igual a um, e justificam que esta é uma definição (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008; BURGOT, 2012). Explicações acerca deste fato podem ser obtidas dos trabalhos de Clark e Fritz (1997), Melikhov e Berdonosova (2004), e Brugot (2012), os quais se complementam.

O efeito da pressão no coeficiente de atividade das espécies pode ser contabilizado pela equação seguinte (MILLERO, 2007; MILLERO; HUANG, 2013), a qual é bastante semelhante à expressão de van 't Hoff para considerar o efeito da pressão na constante de equilíbrio (Equação 2.17).

$$\ln \frac{\gamma_{e,(P)}}{\gamma_{e,ref}} = \left(V_{e,ref}^{\#} - V_{e,ref}^{\circ} \right) \frac{P}{RT_K} - \left(\kappa_{e,ref}^{\#} - \kappa_{e,ref}^{\circ} \right) \frac{P^2}{2RT_K} \quad (\text{Ap.A14})$$

em que $\gamma_{e,(P)}$ é o coeficiente de atividade da espécie na pressão desejada; $\gamma_{e,ref}$ é o coeficiente de atividade conhecido da espécie nas condições de referência; $V_{e,ref}$ e $\kappa_{e,ref}^{\circ}$ são, respectivamente, o volume molar e a compressibilidade molar da espécie

na água pura e nas condições de referência; e $V_{e,ref}^{\#}$ e $\kappa_{e,ref}^{\#}$ são, respectivamente, o volume molar e a compressibilidade molar da espécie na solução salina e nas condições de referência.

A obtenção dos valores de $V_{e,ref}^{\#}$ e $\kappa_{e,ref}^{\#}$ é extremamente difícil, então a aplicação da Equação Ap.A14 é quase inviável. No entanto, dados obtidos da literatura mostram que o efeito da pressão é considerável apenas quando é muito alta a diferença de pressão. A Tabela Ap.A1, que é uma compilação dos dados de Pitzer, Peiper e Busey (1984), mostra um comparativo para o coeficiente de atividade do complexo NaCl° (cloreto de sódio aquoso).

Tabela Ap.A1. Efeito da pressão no coeficiente de atividade do NaCl° (aquoso) a 100 °C.

P_b (bar)	0,1 mol/kg	1 mol/kg	6 mol/kg
1	0,746	0,622	0,868
200	0,750	0,629	0,889
400	0,753	0,636	0,909
1.000	0,762	0,656	0,963

Jee, Lee e Cha (1986) desenvolveram uma metodologia para calcular o coeficiente de atividade dos íons sódio, cloreto e brometo. A Tabela Ap.A2 é uma compilação dos valores do trabalho desses autores. A inspeção da tabela e uma análise dos valores indicam que, para uma diferença de 100 bar, o coeficiente de atividade varia menos que 3%.

Tabela Ap.A2. Efeito da pressão no coeficiente de atividade dos íons Na^+ , Cl^- e Br^- .

γ_i	1 bar	10 bar	100 bar	1000 bar	2500 bar
Na^+	0,908	0,906	0,890	0,723	0,464
Cl^-	0,890	0,890	0,884	0,786	0,520
Br^-	0,904	0,904	0,899	0,808	0,549

Tendo em vista as Tabelas Ap.A1 e Ap.A2, é bastante razoável considerar desprezível o efeito da pressão no coeficiente de atividade para diferenciais de até 100 atm.

APÊNDICE B:

EQUAÇÕES DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO K_1 , K_2 E K_w

Equações para a determinação das constantes de equilíbrio – ou constantes de dissociação ou ionização – K_1 , K_2 e K_w , respectivamente das reações das Equações 2.34, 2.35 e 2.36.

A primeira e a segunda constantes de dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), K_1 e K_2 , podem ser determinadas com as Equações Ap.B1 a Ap.B6 abaixo, sendo que as Equações Ap.B1 e Ap.B4 são de Oddo e Tomson (1982), as Equações Ap.B2 e Ap.B5 são um aprimoramento das anteriores, e foram desenvolvidas por Tomson e Oddo (1991), e as Equações Ap.B3 e Ap.B6 são resultados do trabalho de Li e Duan (2007).

$$\log K_1 = -6,41 + 1,594 \times 10^{-3} T_F - 3,52 \times 10^{-6} T_F^2 + 3,07 \times 10^{-5} P_p + 0,4772 \sqrt{I} - 0,1180I \quad (\text{Ap.B1})$$

$$\log K_1 = -6,39 + 1,198 \times 10^{-3} T_F - 7,94 \times 10^{-6} T_F^2 + 3,53 \times 10^{-5} P_p + 1,067 \sqrt{I} - 0,599I \quad (\text{Ap.B2})$$

$$\begin{aligned} \ln K_1 = & 233,5159304 - \frac{11.974,38348}{T_K} - 36,50633536 \ln T_K + \quad (\text{Ap.B3}) \\ & + \left(-\frac{45,08004597}{T_K} + \frac{2.131,318848}{T_K^2} + \frac{6,714256299}{T_K} \ln T_K \right) (P_b - P_b^{\text{sat}}) + \\ & + \left(\frac{0,008393915212}{T_K} - \frac{0,4015441404}{T_K^2} - \frac{0,001240187350}{T_K} \ln T_K \right) (P_b - P_b^{\text{sat}})^2 \end{aligned}$$

$$\log K_2 = -10,61 + 4,97 \times 10^{-3} T_F - 13,31 \times 10^{-6} T_F^2 + 2,624 \times 10^{-5} P_p + 1,166 \sqrt{I} - 0,3466I \quad (\text{Ap.B4})$$

$$\log K_2 = -10,70 + 5,19 \times 10^{-3} T_F - 11,29 \times 10^{-6} T_F^2 + 3,57 \times 10^{-5} P_p + 1,332 \sqrt{I} - 0,496I \quad (\text{Ap.B5})$$

$$\begin{aligned}
\ln K_2 = & -151,1815202 - 0,0886955777T_k - \\
& - \frac{1.362,259146}{T_k} + 27,79798156 \ln T_k + \\
& + \left(-\frac{29,51448102}{T_k} + \frac{1.389,015354}{T_k^2} + \frac{4,419625804}{T_k} \ln T_k \right) (P_b - P_b^{\text{sat}}) + \\
& + \left(\frac{0,003219993525}{T_k} - \frac{0,1644471261}{T_k^2} - \frac{0,0004736672395}{T_k} \ln T_k \right) (P_b - P_b^{\text{sat}})^2
\end{aligned} \tag{Ap.B6}$$

em que $P_b^{\text{sat}} = 1$ bar para temperaturas menores que 100 °C (373,15 K), ou igual à pressão de saturação da água para temperaturas maiores que 100 °C. A pressão de saturação da água pode ser obtida pela simples Equação de Antoine de 1888, ou pelo modelo proposto por Wagner e Kruse (WAGNER; KRUSE, 1998; IAPWS, 2007; WAGNER; KRETZSCHMAR, 2008), equacionado abaixo:

$$P_b^{\text{w,sat}} = 10 \left[\frac{2C}{-B + \sqrt{(B^2 - 4AC)}} \right]^4 \tag{Ap.B7}$$

$$\begin{aligned}
A &= g^2 + 1.167,0521452767g - 724.213,16703206 \\
B &= -17,073846940092g^2 + 12.020,824702470g - 3.232.555,0322333 \\
C &= 14,915108613530g^2 - 4.823,2657361591g + 405.113,40542057 \\
g &= T_k - \frac{0,23855557567849}{T_k - 650,17534844798}
\end{aligned}$$

A determinação da constante de ionização da água, K_w , pode ser realizada com o modelo de Bandura e Lvov (2006) (não apresentado), ou pela equação de Marshall e Franck (1981), apresentada abaixo, e que tem validade de 0 a 1.000 °C e de 1 a 10.000 bar:

$$\begin{aligned}
\log K_w = & -4,098 - \frac{3.245,2}{T_k} + \frac{223.620}{T_k^2} - \frac{39.840.000}{T_k^3} + \\
& + \left(13.957 - \frac{1.262,3}{T_k} + \frac{856.410}{T_k^2} \right) \log \rho_w
\end{aligned} \tag{Ap.B8}$$

em que ρ_w é a massa específica do solvente (em g/cm³), geralmente a água, e pode ser determinada pelas equações de Chen, Fine e Millero (1977), Equações Ap.B9 e Ap.B10, válidas às temperaturas de 0 a 100 °C e às pressões de 1 a 1.000 atm. A Equação Ap.B9 determina a massa específica da água a 1 atm a qualquer temperatura na faixa de validade, e a Equação Ap.B10 considera o efeito da pressão.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_C) = & 0,99983952 + 6,78826 \times 10^{-5} T_C - 9,08659 \times 10^{-6} T_C^2 + \\ & 1,02213 \times 10^{-7} T_C^3 - 1,35439 \times 10^{-9} T_C^4 + 1,47115 \times 10^{-11} T_C^5 - \\ & 1,11663 \times 10^{-13} T_C^6 + 5,04407 \times 10^{-16} T_C^7 - 1,00659 \times 10^{-18} T_C^8 \end{aligned} \quad (\text{Ap.B9})$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_a, T_C) = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_C)}{\left(1 - \frac{1,01325(P_a - 1)}{k_w}\right)} \quad (\text{Ap.B10})$$

$$\begin{aligned} k_w &= k'_w + 1,01325A'(P_a - 1) + 1,01325^2B'(P_a - 1)^2 \\ k'_w &= 19652,17 + 148,183 T_C - 2,29995 T_C^2 + 0,01281 T_C^3 - \\ & \quad - 4,91564 \times 10^{-5} T_C^4 + 1,0355310^{-7} T_C^5 \\ A' &= 3,26138 + 5,223 \times 10^{-4} T_C + 1,324 \times 10^{-4} T_C^2 - \\ & \quad - 7,655 \times 10^{-7} T_C^3 + 8,584 \times 10^{-10} T_C^4 \\ B' &= 7,2061 \times 10^{-5} - 5,8948 \times 10^{-6} T_C + 8,699 \times 10^{-8} T_C^2 - \\ & \quad - 1,01 \times 10^{-9} T_C^3 + 4,322 \times 10^{-12} T_C^4 \end{aligned}$$

em que k_w é o módulo volumétrico secante da água na temperatura e pressão de interesse, k'_w é o inverso da compressibilidade isotérmica de referência da água, A' e B' são parâmetros da equação.

Outra equação que permite o cálculo da massa específica da água em função da pressão e da temperatura foi derivada por Batzle e Wang (1992) (Equação Ap.B11). Adicionalmente os autores ainda apresentam uma equação para contabilizar o efeito do conteúdo de NaCl na forma da salinidade da solução (σ , em ppm), sendo possível assim determinar a massa específica da salmoura (ρ_{sal}) (Equação Ap.B12).

$$\begin{aligned} \rho_{\text{H}_2\text{O}}(P_M, T_C) = 1 + & (-80T_C - 3,3T_C^2 + 0,00175T_C^3 + 489P_M - \\ & - 2T_C P_M + 0,016T_C^2 P_M - 1,3 \times 10^{-5} T_C^3 P_M - \\ & - 0,333P_M^2 - 0,002T_C P_M^2) \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (\text{Ap.B11})$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{sol}}(P_M, T_C, \sigma) = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma & (6,68 \times 10^5 + 0,44\sigma + 80T_C + 300P_M - \\ & - 3,3 \times 10^{-3} \sigma T_C - 2,4 \times 10^{-3} \sigma P_M + \\ & + 3T_C^2 - 13T_C P_M + 4,7 \times 10^{-5} \sigma T_C P_M) \times 10^{-12} \end{aligned} \quad (\text{Ap.B12})$$

em que as massas específicas são obtidas em g/cm³. Batzle e Wang (1992) alertam que a Equação Ap.B12 é limitada para soluções com NaCl, e podem apresentar erros consideráveis se outros sais estiverem presentes, particularmente aqueles que produzem íons divalentes.

Hellevang (2006) considera ainda o conteúdo de CO₂ aquoso dissolvido na água ou na salmoura, e assim a massa específica da solução (ρ_{sol}), em g/cm³, com ou sem NaCl, pode ser obtida com a equação abaixo:

$$\rho_{\text{sol}}([\text{CO}_2]_{(\text{aq})}) = \rho + \frac{[\text{CO}_2]_{(\text{aq})}}{1.000} (MM_{\text{CO}_2} - \rho V_{\text{CO}_2}^{\circ}) \quad (\text{Ap.B13})$$

em que $[\text{CO}_2]_{(\text{aq})}$ é a concentração molar (mol/L) de dióxido de carbono dissolvido na solução, MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂ (44,0095 g/mol), e $V_{\text{CO}_2}^{\circ}$ é o volume molar do CO₂ aquoso, em cm³/mol, e pode ser obtido com a Equação 4.15.

Equações adicionais para determinar a massa específica da água podem ser obtidas do trabalho de Kell (1975), ou da equação de estado formulada por Hill (1990). Haar, Gallagher e Kell (1984) também publicaram as propriedades da água em forma de tabelas, mas a precisão fica comprometida devido ao reduzido número de casas decimais.

ANEXO A:

DEPÓSITOS ENCONTRADOS EM SISTEMAS AQUOSOS

A tabela abaixo relaciona diferentes compostos encontrados nos mais diversos tipos de depósitos formados por sólidos dissolvidos na água. A tabela foi extraída de Cowan e Weintritt (1976), mas tem como fonte “*Manual on Water*, 3rd ed., ASTM, STP-442, 1969”.

Tabela An.A1. Compostos encontrados em depósitos de sistemas aquosos.

(continua)

<i>Acmite</i>	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$
<i>Ammonium bicarbonate</i>	NH_4HCO_3
<i>Analcite</i>	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Anhydrite</i>	CaSO_4
<i>Ankerite</i>	$\text{CaCO}_3(\text{Fe, Mg, Mn})\text{CO}_3$
<i>Aragonite</i>	CaCO_3
<i>Atacamite</i>	$\text{CuCl}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_4$
<i>Azurite</i>	$2\text{CuCO}_3\cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
<i>Barite</i>	BaSO_4
<i>Bayerite</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Bloedite</i>	$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot \text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Boehmite</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Bornite</i>	Cu_5FeS_4
<i>Brochantite</i>	$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
<i>Brucite</i>	$\text{Mg}(\text{OH})_4$
<i>Bunsenite</i>	NiO
<i>Burkeite</i>	$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
<i>Calcium oxalate monohydrate</i>	$\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Calcium phosphate (dibasic)</i>	CaHPO_4
<i>Calcium pyrophosphate</i>	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
<i>Calcium sodium phosphate</i>	CaNaPO_4
<i>Calcium sulfate</i>	CaSO_4
<i>Calcite</i>	CaCO_3
<i>Calcium aluminate</i>	$3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>Cancrinite</i>	$4\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CO}_2\cdot 9\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Celestite</i>	SrSO_4
<i>Cementite</i>	Fe_3C
<i>Cerrucite</i>	PbCO_3
<i>α Chalcocite</i>	$\alpha \text{ Cu}_2\text{S}$
<i>β Chalcocite</i>	$\beta \text{ Cu}_2\text{S}$
<i>Chalcopyrite</i>	CuFeS_2
<i>Copper</i>	Cu
<i>Copper aluminate</i>	CuAlO_2
<i>Corundum</i>	$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$
<i>Covellite</i>	CuS

Tabela An.A1. Compostos encontrados em depósitos de sistemas aquosos.

(continuação)

<i>Cristoballite</i>	SiO ₂
<i>Cuprite</i>	Cu ₂ O
<i>Delafossite</i>	Cu ₂ O·Fe ₂ O ₃
<i>Dolomite</i>	CaCO ₃ ·MgCO ₃
<i>Fayalite</i>	2FeO·SiO ₂
<i>Ferrous bicarbonate</i>	Fe(HCO ₃) ₂
<i>Ferrous sulfate monohydrate</i>	FeSO ₄ ·H ₂ O
<i>Ferrous sulfate quadrahydrate</i>	FeSO ₄ ·4H ₂ O
<i>δ Ferric oxide</i>	δ Fe ₂ O ₃
<i>β Ferric oxide monohydrate</i>	β Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O
<i>Fluorite</i>	CaF ₂
<i>Foshagite</i>	5CaO·3SiO ₂ ·3H ₂ O
<i>Forsterite</i>	2MgO·SiO ₂
<i>Gaylussite</i>	CaCO ₃ ·Na ₂ CO ₃ ·5H ₂ O
<i>Gehlenite</i>	3CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
<i>Gibbsite</i>	γ Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
<i>Glauconite</i>	K ₂ (MgFe) ₂ Al ₆ (Si ₄ O ₁₀) ₃ (OH) ₁₂
<i>Goethite</i>	α Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O
<i>Gypsum</i>	CaSO ₄ ·2H ₂ O
<i>Gyrolite</i>	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O
<i>Halite</i>	NaCl
<i>Hemihydrate</i>	CaSO ₄ ·½H ₂ O
<i>Hematite</i>	Fe ₂ O ₃
<i>Hydromagnesite</i>	4MgO·3CO ₂ ·4H ₂ O
<i>Hydrotalcite</i>	MgCO ₃ ·5Mg(OH) ₂ ·2Al(OH) ₃ ·4H ₂ O
<i>Hydroxyapatite</i>	Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆
<i>Hydrozincite</i>	2ZnCO ₃ ·3Zn(OH) ₂
<i>Iron</i>	Fe
<i>Lazurite</i>	3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2Na ₂ S
<i>Lead</i>	Pb
<i>Lepidocrocite</i>	γ Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O
<i>Libethenite</i>	4CuO·P ₂ O ₅ ·H ₂ O
<i>Maghemite</i>	γ Fe ₂ O ₃
<i>Magnesia</i>	MgO
<i>Magnesium chloride hydrate (basic)</i>	MgCl ₂ ·5Mg(OH) ₂ ·8H ₂ O
<i>Magnesium hydroxyphosphate</i>	3Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·Mg(OH) ₂
<i>Magnesite</i>	MgCO ₃
<i>Magnetite</i>	Fe ₃ O ₄
<i>Malachite</i>	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
<i>Meta halloysite</i>	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·xH ₂ O
<i>Meta thenardite</i>	Na ₂ SO ₄ l
<i>Montmorillonite</i>	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O·nH ₂ O
<i>Mullite</i>	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
<i>Muscovite</i>	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH ₂ F) ₂
<i>Natrolite</i>	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ ·2H ₂ O
<i>Nontronite</i>	H ₄ (Al, Fe) ₂ Si ₂ O ₉
<i>Noselite</i>	4Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·SO ₃

Tabela An.A1. Compostos encontrados em depósitos de sistemas aquosos.

(conclusão)

<i>Oldhamite</i>	CaS
<i>Olivine</i>	2(Mg, Fe)O·SiO ₂
<i>Para sepiolite</i>	2MgO·3SiO ₂ ·2H ₂ O
<i>Paratacamite</i>	γ CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂
<i>Pectolite</i>	Na ₂ O·4CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O
<i>Periclase</i>	MgO
<i>Portlandite</i>	Ca(OH) ₂
<i>Pyrrhotite</i>	FeS
<i>Quartz</i>	SiO ₂
<i>Sepiolite</i>	2MgO·3SiO ₂ ·2H ₂ O
<i>Serpentine</i>	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O
<i>Siderite</i>	FeCO ₃
<i>Smithsonite</i>	ZnCO ₃
<i>Sodium disilicate</i>	β Na ₂ Si ₂ O ₅
<i>Sodium metasilicate</i>	Na ₂ SiO ₃
<i>Sphalerite</i>	β ZnS
<i>Syngenite</i>	K ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ ·H ₂ O
<i>Talc</i>	3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O
<i>Tenorite</i>	CuO
<i>Teschemacherite</i>	NH ₄ HCO ₃
<i>Thenardite</i>	Na ₂ SO ₄ V
<i>Thermonatrite</i>	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O
<i>Troilite</i>	FeS
<i>Trona</i>	3Na ₂ O·4CO ₂ ·5H ₂ O
<i>Vermiculite</i>	(Mg, Fe) ₃ (Al, Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O
<i>Vivianite</i>	Fe ₃ (PO) ₂ ·8H ₂ O
<i>Wedellite</i>	CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
<i>Wikeite</i>	Ca ₁₀ O[(Si, P, S)O ₄] ₆
<i>Willemite</i>	Zn ₂ SiO ₄
<i>Witherite</i>	BaCO ₃
<i>Whitlockite</i>	β Ca ₃ P ₂ O ₈
<i>Wollastonite</i>	β CaSiO ₃
<i>Wustite</i>	FeO
<i>Xonotlite</i>	5CaO·5SiO ₂ ·H ₂ O
<i>Zinc A</i>	ZnO·xH ₂ O
<i>B</i>	ZnO·yH ₂ O
<i>E</i>	ZnO·zH ₂ O
<i>Zincite</i>	ZnO
<i>Zincosite</i>	ZnSO ₄

(COWAN; WEINTRITT, 1976) [adaptada]

ANEXO B:

CONSTANTES DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

A tabela abaixo é uma compilação dos valores das constantes de Debye-Hückel, A^* e B^* , utilizadas nas Equações Ap.A1 e Ap.A2.

Tabela An.B1. Constantes de Debye-Hückel, A^* e B^* , a diferentes temperaturas.

T_c °C	A^* [1] (kg/mol) ^{0,5}	B^* [1] $\times 10^{-8}$ (kg/mol) ^{0,5} /cm	A^* [2] (kg/mol) ^{0,5}	B^* [2] $\times 10^{-8}$ (kg/mol) ^{0,5} /cm
0	0,4913	0,3247	0,4883	0,3241
5	0,4943	0,3254	0,4921	0,3249
10	0,4976	0,3261	0,4960	0,3258
15	0,5012	0,3268	0,5000	0,3266
18	—	—	0,5025	0,3271
20	0,5050	0,3275	0,5042	0,3273
25	0,5092	0,3283	0,5085	0,3281
30	0,5135	0,3291	0,5130	0,3290
35	0,5182	0,3299	0,5175	0,3297
38	—	—	0,5202	0,3302
40	0,5231	0,3307	0,5221	0,3305
45	0,5282	0,3316	0,5270	0,3314
50	0,5336	0,3325	0,5319	0,3321
55	0,5392	0,3334	0,5371	0,3329
60	0,5450	0,3343	0,5425	0,3338
65	0,5511	0,3352	0,5480	0,3346
70	0,5574	0,3362	0,5537	0,3354
75	0,5639	0,3371	0,5596	0,3363
80	0,5706	0,3381	0,5658	0,3372
85	0,5776	0,3391	0,5722	0,3380
90	0,5848	0,3401	0,5788	0,3390
95	0,5922	0,3411	0,5857	0,3399
100	0,5998	0,3422	0,5929	0,3409
105	0,6077	0,3432	—	—
110	0,6158	0,3443	—	—
115	0,6242	0,3454	—	—
120	0,6328	0,3465	—	—
125	0,6416	0,3476	—	—
130	0,6507	0,3487	—	—
135	0,6601	0,3498	—	—
140	0,6697	0,3510	—	—
145	0,6796	0,3521	—	—
150	0,6898	0,3533	—	—
155	0,7003	0,3545	—	—
160	0,7111	0,3556	—	—
165	0,7222	0,3568	—	—
170	0,7336	0,3580	—	—
175	0,7454	0,3592	—	—
180	0,7575	0,3605	—	—
185	0,7700	0,3617	—	—
190	0,7829	0,3629	—	—
195	0,7862	0,3642	—	—
200	0,8099	0,3655	—	—

[1] HELGESON; KIRKHAM, 1974; [2] MANOV et al., 1943

A tabela abaixo é uma compilação dos valores dos parâmetros de Truesdell-Jones, a^* e b^* , utilizados na Equação Ap.A2.

Tabela An.B2. Parâmetros de Truesdell-Jones para diversos íons.

Íon	a^* [1]	b^* [1]	a^* [2]	b^* [2]
	$\times 10^8$ cm		$\times 10^8$ cm	
H ⁺			4,78	0,24
Li ⁺			4,76	0,20
Na ⁺	4,0	0,075	4,32	0,06
K ⁺	3,5	0,015	3,71	0,01
Cs ⁺			1,81	0,01
Mg ⁺	5,5	0,20	5,46	0,22
Ca ²⁺	5,0	0,165	4,86	0,15
Sr ²⁺			5,48	0,11
Ba ²⁺			4,55	0,09
Al ³⁺			6,65	0,19
Mn ²⁺			7,04	0,22
Fe ²⁺			5,08	0,16
Co ²⁺			6,17	0,22
Ni ²⁺			5,51	0,22
Zn ²⁺			4,87	0,24
Cd ²⁺			5,80	0,10
Pb ²⁺			4,80	0,01
Cu ²⁺			5,24	0,21
OH ⁻			10,65	0,21
F ⁻			3,46	0,08
Cl ⁻	3,5	0,015	3,71	0,01
ClO ₄ ⁻			5,30	0,08
CO ₃ ⁼	5,4	0		
HCO ₃ ⁻	5,4	0		
SO ₄ ⁼	5,0	-0,04	5,31	-0,07

[1] TRUESDELL; JONES, 1974; [2] PARKHURST, 1990

Eng. Rafael de Paula Cosmo
rpcosmo@gmail.com