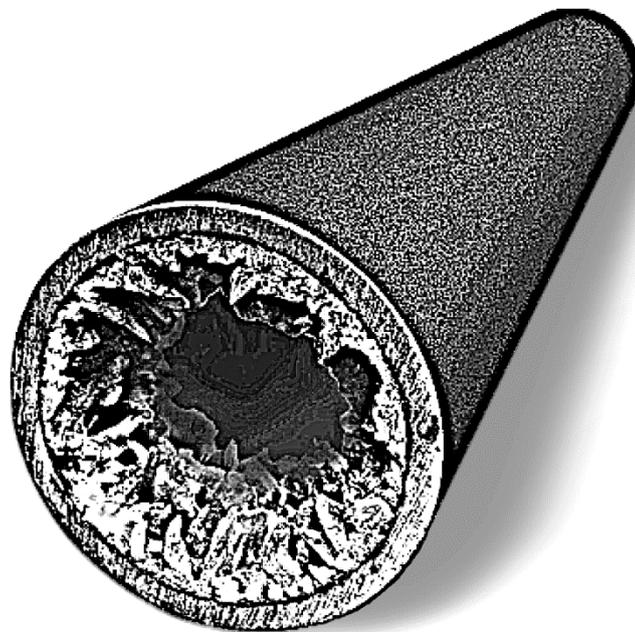




**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**RAFAEL DE PAULA COSMO**



**A FASE OLEOSA E A DEGASEIFICAÇÃO DO CO<sub>2</sub>  
NA PRECIPITAÇÃO DE CaCO<sub>3</sub>: IMPLICAÇÕES,  
MODELAGEM, SIMULAÇÃO NUMÉRICA,  
VALIDAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE  
PROTÓTIPO EXPERIMENTAL**

**VITÓRIA – ES  
NOVEMBRO/2022**





**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**RAFAEL DE PAULA COSMO**

**A FASE OLEOSA E A DEGASEIFICAÇÃO DO CO<sub>2</sub>  
NA PRECIPITAÇÃO DE CaCO<sub>3</sub>: IMPLICAÇÕES,  
MODELAGEM, SIMULAÇÃO NUMÉRICA,  
VALIDAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE  
PROTÓTIPO EXPERIMENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

Coorientador: Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel  
Pereira

**VITÓRIA - ES  
NOVEMBRO/2022**



Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

C834f Cosmo, Rafael de Paula, 1978-  
A fase oleosa e a degaseificação do CO<sub>2</sub> na precipitação de CaCO<sub>3</sub> : implicações, modelagem, simulação numérica, validação e desenvolvimento de protótipo experimental / Rafael de Paula Cosmo. - 2022.  
161 f. : il.

Orientador: Edson José Soares.  
Coorientador: Fabio de Assis Ressel Pereira.  
Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Carbonato de cálcio. 2. Precipitação (Química). 3. Petróleo. 4. Dióxido de carbono. 5. Termodinâmica. 6. Geoquímica. I. Soares, Edson José. II. Pereira, Fabio de Assis Ressel. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621

---

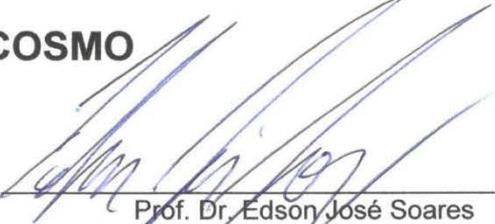
**Imagem da capa:** Imagem alterada. Original extraída de [Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A., King, G. \(1999\)](#) . **Fighting scale-removal and prevention**. Oilfield Review, p. 30-45, Autumn, 1999.  
Imagem original vide [Figura 1.1](#), página 22.

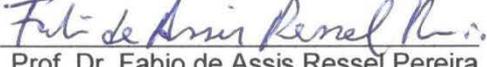


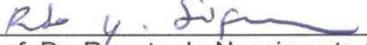
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**A FASE OLEOSA E A DEGASEIFICAÇÃO DO CO<sub>2</sub> NA PRECIPITAÇÃO DE  
CACO<sub>3</sub>: IMPLICAÇÕES. MODELAGEM, SIMULAÇÃO NUMÉRICA,  
VALIDAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO EXPERIMENTAL”**

**RAFAEL DE PAULA COSMO**

  
Prof. Dr. Edson José Soares  
Orientador - PPGEM/UFES

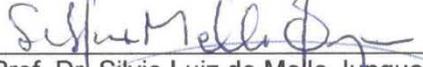
  
Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira  
Coorientador - UFES

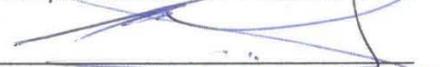
  
Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira  
Examinador Interno - PPGEM/UFES

  
Dr. Andre Leibsohn Martins  
Examinador Externo - Petrobras

  
Prof. Dr. Cláudio Dariva  
Examinador Externo - UNIT

  
Dra. Rosane Alves Fontes  
Examinadora Externa - Petrobras

  
Prof. Dr. Silvio Luiz de Mello Junqueira  
Examinador Externo - PPGEM/UTFPR

  
Dr. Wagner Aldeia  
Examinador Externo - IPT

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Vitória (ES), 21 de novembro de 2022.

## RESULTADOS ALCANÇADOS

Esta tese resultou na publicação de um artigo em congresso e de dois artigos em periódicos indexados:

Cosmo, R.P., Maciel, R.S., Fejoli, R.F., Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Ribeiro, D.C., Martins, A.L., Ferreira, M.V.D. (2020). **Study of precipitation of CaCO<sub>3</sub> crystals by photomicroscopy.** ABCM, Encit 2020, ENC-2020-0630, 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, November 16-20, 2020 (Online).

Cosmo, R.P., Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Ferreira, E.G. (2022). **Addressing the root cause of calcite precipitation that leads to energy loss in geothermal systems.** Geothermics, Vol. 98, 102272. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102272>

Cosmo, R.P., Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Martins, A.L. (2022). **Modeling and validation of the CO<sub>2</sub> degassing effect on CaCO<sub>3</sub> precipitation using oilfield data.** Fuel, Vol. 310(B), 122067. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122067>

E ainda na submissão do seguinte artigo, o qual, até o fechamento deste documento, se encontrava em processo de revisão por pares no periódico indexado Petroleum Exploration and Development:

Cosmo, R.P., Rinaldi, R. (in memoriam), Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Martins, A.L. **The oil phase and CO<sub>2</sub> degassing in CaCO<sub>3</sub> precipitation: implications, modeling, numerical simulation, validation, and experimental prototype development.**

Também proporcionou à UFES e à Petrobras um **registro de propriedade intelectual** sob a inscrição BR 10 2021 013401-1, tendo o pedido de patente sido depositado e aceito pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI). <http://revistas.inpi.gov.br/pdf/Patentes2647.pdf>

A Petrobras conferiu ao autor, Rafael de Paula Cosmo, o **Prêmio Inventor 2022** pelo desenvolvimento do “Sistema de avaliação da precipitação, adesão e incrustação inorgânica” que resultou no depósito de pedido de patente.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que este trabalho chegasse ao final com qualidade, por menor que tenha sido a colaboração. Dedico menção especial de agradecimento em cada parágrafo a seguir a algumas pessoas e instituições que estiveram mais próximas nesta intensa e entusiasmante jornada.

Ao professor Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira, coorientador, com quem comecei a trabalhar há quase 12 anos em um projeto de graduação e há mais de 10 anos compartilhamos a “saga” do carbonato de cálcio. Já se foram uma graduação, mestrado, dois projetos de pesquisa e, agora, doutorado.

Ao orientador, professor Dr. Edson José Soares, por não me deixar entrar em minha zona de conforto, obrigando-me a crescer cada vez mais e, ao mesmo tempo, pela confiança em me deixar conduzir, em muitas ocasiões, da forma como eu entendia ser a mais apropriada.

Ao Gregg Kleinberg, da Pax-it!, pela imensa paciência e disponibilidade para desenvolver, conjuntamente, o equipamento de fotomicroscopia adequado e exclusivo para este projeto. Por terminar as mais de 100 mensagens de e-mail em mais de dois anos de desenvolvimento com a seguinte frase: *“I welcome any further questions you may have for me”*.

Ao genial Roberto Rinaldi (*in memoriam*), da Metalúrgica Metalquim, que encarou o desafio de projetar e construir um equipamento que ninguém conseguiu chegar à solução final. Foi o único, dentre as 23 empresas consultadas, incluindo líderes mundiais de mercado, que disse: *“Eu faço”*. E ele fez. Uma pena não estar aqui para ver mais essa obra de arte que ajudastes a conceber.

Ao competente e dedicado Marco Riera, da Metalúrgica Metalquim, que acabou se tornando um amigo, que nunca nos deixou recuar do projeto perfeito por falta de recursos, pela atenção em atender todas as solicitações realizáveis, por não medir e envidar esforços gigantescos na condução do projeto, execução, comissionamento e entrega da unidade experimental.

A toda equipe da Metalúrgica Metalquim, na figura do Luis Eduardo Rinaldi representando a equipe de projetos, na figura do Alexandre de França representando a equipe de fábrica, e, não poderia deixar de ser citado, ao projetista, e agora laboratorista, Henry Lobão, pela condução dos experimentos preliminares com carbonato de cálcio para validação do equipamento ora construído.

À Petrobras, na figura do engenheiro e consultor Dr. André Leibsohn Martins, por ter, mais uma vez, confiado e deprecado nossa equipe para conduzir pesquisas de tamanha relevância e importância para a empresa. Sentimo-nos deveras honrados e orgulhosos, salientando que as pesquisas são importantes também para nós.

À Universidade Federal do Espírito Santo pelo quinto diploma. Já são mais de duas décadas aproveitando-me da grandiosidade dessa instituição de ensino em uma jornada que começou no milênio passado. Será que chegamos ao final? Se chegamos, certamente um final muitíssimo feliz!!!



## RESUMO

Precipitação e incrustação são problemas recorrentes em muitos processos que manejam água. Na produção de petróleo, particularmente, tais ocorrências são críticas devido à inxequibilidade ou à extrema dificuldade de remediação da precipitação ou remoção da incrustação. Isso se deve às condições operacionais adversas: altas pressões e temperaturas; ação de gases corrosivos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S; salinidade elevada; e sistema confinado em meio rochoso. Os reservatórios carbonáticos do Pré-Sal se notabilizam pelo elevado teor de CO<sub>2</sub> em seus fluidos, com esse gás ácido sendo uma variável que afeta diversas etapas do processo exploratório. A relação entre CO<sub>2</sub> e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) é evidente na reação  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_{3(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$ . A perda de carga inerente à produção degaseifica o CO<sub>2</sub> (CO<sub>2(aq)</sub> → CO<sub>2(g)</sub>), o que desloca o equilíbrio para a direita e implica na formação do CaCO<sub>3(s)</sub>. Uma revisão aplicada do papel do CO<sub>2</sub> na precipitação, considerando as fases água, óleo e gás, foi realizada com dados de campo do Pré-Sal. Assim como o CO<sub>2</sub> aquoso, o CO<sub>2</sub> oleoso degaseifica (CO<sub>2(o)</sub> → CO<sub>2(g)</sub>) e também implica em mais CaCO<sub>3</sub>, com o particionamento do CO<sub>2</sub> entre as fases governando o fenômeno. Um procedimento experimental desenvolvido para quantificar o CaCO<sub>3</sub> que precipita diretamente devido à variação de pressão e temperatura, e o que precipita indiretamente devido ao escape do CO<sub>2</sub>, permite estimar o peso da degaseificação do CO<sub>2</sub> na precipitação de CaCO<sub>3</sub>. Esse procedimento foi simulado numericamente com o software MultiScale™ para o sistema H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>, indicando que o escape de CO<sub>2</sub> contribui com 55% a 93% da precipitação. Foram investigados cinco ativos de produção de energia geotérmica (sem óleo) ao redor do mundo que relatam problemas com a precipitação carbonática. Como resultado, o *flash* de CO<sub>2</sub> contribui com 66% a 93%. Em simulações com dados reais de um poço do Pré-Sal (com óleo), a contribuição foi de 65% para a condição de operação do poço com um BSW (*basic sediments and water*) de 35%. Simulações cobrindo o BSW de 0% a 100% mostraram um comportamento *sui generis* da influência do CO<sub>2</sub>, coincidindo com problemas operacionais de muitos campos petrolíferos, podendo ajudar a explicar suas causas ainda incógnitas. Um protótipo experimental foi projetado e construído para que brevemente esse procedimento seja realizado. Além disso, a unidade permitirá a pesquisa de outros fenômenos relacionados à garantia de escoamento. A fim de validar o equipamento, alguns experimentos qualitativos foram realizados, como: incrustação em *gravel pack*; formação de hidratos a 5 °C e 108 bar; precipitação de CaCO<sub>3</sub> na presença de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, salinidade de 107 mil ppm, e óleo do Pré-Sal de 29 °API, a 95 °C e 104 bar, com captura de fotomicrografias *in situ* de cristais (calcita, aragonita e vaterita); dentre outros.

**Palavras-chave:** Precipitação de CaCO<sub>3</sub>, degaseificação de CO<sub>2</sub>, influência do óleo na precipitação, estudos de caso, desenvolvimento de protótipo experimental, fotomicrografias, polimorfos do CaCO<sub>3</sub>, experimentos qualitativos.

## ABSTRACT

Precipitation and scaling are recurring problems in many water-handling processes. In oil production, particularly, such occurrences are critical due to the infeasibility or extreme difficulty of remedying precipitation or removing scale. This is due to adverse operating conditions: high pressures and temperatures; the action of corrosive gases such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S; high salinity; and a confined system in a rocky medium. Pre-Salt carbonate reservoirs are notable for the high CO<sub>2</sub> content in their fluids, with this acid gas being a variable affecting several stages of the exploitatory process. The relationship between CO<sub>2</sub> and calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) is evident in the reaction  $Ca^{2+}_{(aq)} + 2 HCO_3^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O + CaCO_{3(s)} + CO_{2(aq)}$ . The pressure drop inherent to the production degasses the CO<sub>2</sub> (CO<sub>2(aq)} → CO<sub>2(g)}</sub>), which shifts the equilibrium to the right and implies the formation of CaCO<sub>3(s)}</sub>. An applied review of the role of CO<sub>2</sub> in precipitation, considering the water, oil and gas phases, was carried out with field data from the Pre-Salt. Likewise for the aqueous, the oily CO<sub>2</sub> degasses (CO<sub>2(o)}</sub> → CO<sub>2(g)}</sub>) and also implies more CaCO<sub>3</sub>, with the partitioning of the CO<sub>2</sub> between phases governing the phenomenon. An experimental procedure developed to quantify the CaCO<sub>3</sub> that precipitates directly due to pressure and temperature variation, and that which precipitates indirectly due to the escape of CO<sub>2</sub>, allows the estimation of the weight of the CO<sub>2</sub> degassing in CaCO<sub>3</sub> precipitation. This procedure was numerically simulated with MultiScale™ software for the H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> system, indicating that CO<sub>2</sub> escape contributes with 55% to 93% of precipitation. Five geothermal energy production assets (without oil) around the world reporting problems with carbonate precipitation have been investigated. As a result, the CO<sub>2</sub> flash contributes with 66% to 93%. In simulations with real data from a Pre-Salt well (with oil), the contribution was 65% for the operating condition of the well with a BSW (basic sediments and water) of 35%. Simulations covering the BSW from 0% to 100% showed a “sui generis” behavior of the influence of CO<sub>2</sub>, coinciding with operational problems in many oil fields, and may help to explain their still unknown causes. An experimental prototype was designed and built to briefly perform this procedure. In addition, the unit will allow the research of several other phenomena related to flow assurance. In order to validate the equipment, some qualitative experiments were carried out, such as: scaling in gravel pack; formation of hydrates at 5 °C and 108 bar; precipitation of CaCO<sub>3</sub> in the presence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, salinity of 107,000 ppm, and Pre-Salt oil of 29 °API, at 95 °C and 104 bar, with the capture of “in situ” photomicrographs of crystals (calcite, aragonite, and vaterite); among others.</sub>

**Keywords:** CaCO<sub>3</sub> precipitation, CO<sub>2</sub> degassing, influence of oil on precipitation, case studies, experimental prototype development, photomicrographs, CaCO<sub>3</sub> polymorphs, qualitative experiments.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Incrustação de $\text{CaCO}_3$ em uma coluna de produção de petróleo (Crabtree <i>et al.</i> , 1999). .....	22
<b>Figura 1.2.</b> Nascente efervescente (rica em $\text{CO}_2$ ) ao longo do Rio Marsyandi, Tibete. A fonte (55 °C) é cercada por extensos depósitos de travertino ( $\text{CaCO}_3$ ) (Evans <i>et al.</i> , 2008). .....	23
<b>Figura 1.3.</b> A província petrolífera do Pré-Sal (Petrobras, 2008 – adaptada). .....	25
<b>Figura 1.4.</b> Diagrama de distribuição do ácido carbônico para a água pura a 25 °C e 1 bar. ....	30
<b>Figura 1.5.</b> Diagrama de distribuição do ácido carbônico para variações de temperatura. ....	32
<b>Figura 1.6.</b> Diagrama de distribuição do ácido carbônico para variações de pressão. ....	33
<b>Figura 1.7.</b> Diagrama de distribuição do ácido carbônico para variações de salinidade. ....	33
<b>Figura 1.8.</b> Diagrama de distribuição do ácido carbônico para condições reais do Pré-Sal da Tabela 1.1. ....	34
<b>Figura 1.9.</b> Diagrama de fases do $\text{CO}_2$ e locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração). ....	37
<b>Figura 1.10.</b> Diagrama de fases para o fluido de composição conforme a Tabela 1.6 (adaptado de Arinelli <i>et al.</i> , 2017) e locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração). ....	38
<b>Figura 1.11.</b> Diagrama de fases para o fluido de composição conforme a Tabela 1.7 (adaptado de Elias Jr. e Trevisan, 2016) e locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração). ..	40
<b>Figura 1.12.</b> Diagrama de fases da água, a influência das espécies dissolvidas na curva de ebulição e os locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração). .....	40
<b>Figura 1.13.</b> Comparação entre a polaridade relativa do petróleo com o seu °API (dados obtidos de Brüning, 1990 e Brüning, 1992). .....	42
<b>Figura 1.14.</b> Geometria das ligações entre os átomos de algumas moléculas para a identificação de sua polaridade. As cargas parciais são denotadas por $\delta^+$ (menos eletronegativo) e $\delta^-$ (mais eletronegativo). .....	43
<b>Figura 1.15.</b> Coeficientes de particionamento do $\text{CO}_2$ (Ness e Sorbie, 2020 – adaptada). .....	49
<b>Figura 1.16.</b> Fenômenos da precipitação e incrustação de $\text{CaCO}_3$ segundo Cosmo (2013) [adaptada]. .....	51
<b>Figura 1.17.</b> Fenômenos da precipitação e incrustação de $\text{CaCO}_3$ em um escoamento sem óleo. ....	51
<b>Figura 1.18.</b> Principais fenômenos da precipitação e incrustação de $\text{CaCO}_3$ em um escoamento de petróleo. ....	51
<b>Figura 2.1.</b> Metodologia da abordagem de Cosmo (2013). .....	55

<b>Figura 2.2.</b> Procedimento para obter a massa total de $\text{CaCO}_3$ precipitada ( $X_T$ ).....	57
<b>Figura 2.3.</b> Procedimento para obter a massa de $\text{CaCO}_3$ precipitada devido ao <i>flash</i> de $\text{CO}_2$ ( $X_{FL}$ ).....	57
<b>Figura 3.1.</b> Modelo de equilíbrio adotado pelo MultiScale™ (MultiScale, 2010 – adaptada). .....	59
<b>Figura 3.2.</b> Modelo numérico adotado pelo MultiScale™. À esquerda, o procedimento para o cálculo dos Mínimos Locais. À direita, o procedimento para o cálculo dos Mínimos Globais (MultiScale, 2010 – adaptada). .....	60
<b>Figura 3.3.</b> Tela de configuração do MultiScale™. Na coluna à esquerda, as poucas formas de interferir no modelo numérico. Na coluna à direita, apenas a seleção do que será reportado ao final de uma simulação (MultiScale, 2010). .....	62
<b>Figura 4.1.</b> Influência do BSW no peso que o efeito da degaseificação do $\text{CO}_2$ desempenha na precipitação de $\text{CaCO}_3$ . .....	78
<b>Figura 4.2.</b> Comparativo entre as tendências de formação de carbonato de cálcio e de naftenato de cálcio em função do BSW. .....	79
<b>Figura 4.3.</b> Precipitação de carbonato de cálcio em função do BSW para três diferentes condições de reservatório (adaptado de McCartney, 2020). .....	80
<b>Figura 5.1.</b> Fluxograma da unidade experimental considerando as interfaces com o laboratório e com diversos elementos auxiliares. ....	84
<b>Figura 5.2.</b> Sistemas de produção de fluido gelado (à esquerda) e de fluido quente (à direita)....	85
<b>Figura 5.3.</b> Impelidor auto-dispersor de gás com eixo oco. ....	86
<b>Figura 5.4.</b> Gaiola de cupons com 4 elementos em aço 1020 e com 4 elementos em aço inox 316L (à esquerda) e o dispositivo desmontado junto com mais cupons para a identificação de suas partes (à direita). ....	87
<b>Figura 5.5.</b> Imagem frontal da janela de $\phi 56$ mm (esquerda) e de perfil ressaltando sua espessura de 29 mm (direita).....	88
<b>Figura 5.6.</b> Perfil de velocidade adimensional para a configuração com o impelidor posicionado acima das janelas de visualização (Souza, 2020 – adaptada). .....	89
<b>Figura 5.7.</b> Dispositivo para avaliação do reator por estudos de hidrodinâmica via PIV. À esquerda, com a base do reator abaulada à semelhança do reator de aço. À direita, com a base plana à semelhança da ASTM. ....	89
<b>Figura 5.8.</b> Configurações possíveis do impelidor e da gaiola de cupons no reator: (1) impelidor no fundo; (2) impelidor acima das janelas; e (3) com a gaiola de cupons.....	90
<b>Figura 5.9.</b> Painel elétrico de força e comando, incluindo a tela <i>touch screen</i> e a IHM do peagômetro. ....	91

<b>Figura 5.10.</b> Tela inicial da IHM da unidade experimental.....	92
<b>Figura 5.11.</b> Sistema de aquisição de imagens por fotomicroscopia. ....	94
<b>Figura 5.12.</b> Fotomicroscopia sendo aplicada em um sistema atmosférico (Cosmo <i>et al.</i> , 2020). ....	94
<b>Figura 5.13.</b> Técnicas de iluminação e captura de imagens (Panckow <i>et al.</i> , 2017 – adaptada).....	95
<b>Figura 5.14.</b> Ring LED Light A5351FA036 Techniquip, centralizador e lente objetiva Mitutoyo M Plan Apo 10X. ....	96
<b>Figura 5.15.</b> Anteparos e suportes dos anteparos que podem ser inseridos no reator frente às janelas de visualização. ....	97
<b>Figura 5.16.</b> Garrafa de seção quadrada adaptada para avaliação do sistema de fotomicroscopia. ....	97
<b>Figura 5.17.</b> Dispositivo elaborado para confinar o fluido em curto espaço a fim de avaliar a qualidade das imagens. ....	98
<b>Figura 5.18.</b> Técnica de iluminação incorporando uma fonte de luz no ocular do microscópio. Dentro do reator se vê a convergência do foco de luz correspondente à distância focal da lente objetiva. ....	98
<b>Figura 5.19.</b> Imagens obtidas por reflexão, transflexão (reflexão + transmissão) e transmissão, na ordem da esquerda para a direita. Observam-se os cristais romboédricos característicos de calcita, agulhas identificadoras de aragonita e vaterita dendrítica. ....	99
<b>Figura 5.20.</b> Protótipo do visor dinâmico construído com lâminas de microscopia e gabinete produzido em impressora 3D (esquerda) e o visor dinâmico para 100 bar e 100 °C (direita). ....	99
<b>Figura 5.21.</b> Projeto da unidade experimental montada em <i>skid</i> . ....	100
<b>Figura 5.22.</b> Equipamento fornecido pela Metalquim e instalado na UFES.....	100
<b>Figura 5.23.</b> Infraestrutura assessória para o funcionamento do equipamento.....	101
<b>Figura 5.24.</b> Tanque pulmão de água fria, com aproximadamente 45 litros de água e 2 litros de fluido de radiador. Nessa oportunidade, mesmo sem a tampa, alcançou 3 °C.....	102
<b>Figura 5.25.</b> Comparativo visual da solução dentro do reator pressurizado a 60 bar apenas com CO <sub>2</sub> (esquerda) e com um adicional de pressão a 100 bar através da injeção de N <sub>2</sub> (direita).....	103
<b>Figura 5.26.</b> Comparativo visual da solução dentro do reator pressurizado a 100 bar com CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> (esquerda-acima) e algumas capturas com a contagem de tempo após a completa degaseificação. ....	104
<b>Figura 5.27.</b> Situação final do eixo, da gaiola, dos cupons e do interior do reator bastante incrustados com carbonato de cálcio após o ensaio qualitativo.....	105
<b>Figura 5.28.</b> Nanofiltro com coletor de amostra para a medição indireta do CaCO <sub>3</sub> precipitado. ....	109

<b>Figura 5.29.</b> Método gráfico para determinar a “cinética da reação”.....	110
<b>Figura 5.30.</b> Conjunto de elementos sob análise, da esquerda para a direita (sentido do fluxo de fluido): sinterizado de 5 mm de espessura simulando o <i>gravel pack</i> , tela e suporte da tela (conjunto de telas <i>premium</i> ).....	112
<b>Figura 5.31.</b> Condição final dos elementos da <a href="#">Figura 5.30</a> após o ensaio. ....	113
<b>Figura 5.32.</b> <i>Screen-holder</i> projetado para realizar ensaios com telas e <i>liners</i> reais em formato tubular.....	114
<b>Figura 5.33.</b> Imagem de cristais de hidrato em uma amostra de sedimento obtida com microscópio eletrônico de varredura (USGS, 2015).....	115
<b>Figura 5.34.</b> À esquerda, o início da formação de hidratos de CO <sub>2</sub> . Ao centro, quando o sistema alcançou o equilíbrio a 5 °C e 60 bar. À direita, quando a pressão do sistema estava sendo aliviada. ....	116
<b>Figura 5.35.</b> Imagens microscópicas de hidratos de CO <sub>2</sub> capturadas <i>in situ</i> a 5 °C e 60 bar.....	116
<b>Figura 5.36.</b> Imagens macroscópica (esquerda) e microscópica (direita) de hidratos de metano capturadas <i>in situ</i> à temperatura de 5 °C e pressão 108 bar. ....	117
<b>Figura 5.37.</b> Plugue de hidrato de CO <sub>2</sub> formado na serpentina do reator (esquerda) e plugue de hidrato de metano sendo extraído de uma câmara de <i>pig</i> (direita – imagem obtida de <a href="#">Koh et al., 2011</a> ). ....	117
<b>Figura 5.38.</b> Ensaio de injeção da água do mar. a) Solução de BaCl <sub>2</sub> antes da mistura. b) Solução imediatamente após a mistura de BaCl <sub>2</sub> com água do mar. c) Solução 14 horas após a mistura.....	118
<b>Figura 5.39.</b> Pequenos cristais de barita (BaSO <sub>4</sub> ) aderidos ao vidro da janela de visualização lateral quase que instantaneamente à injeção da água do mar no reator contendo uma solução de BaCl <sub>2</sub> .....	120
<b>Figura 5.40.</b> Incrustação de cristais de barita após 14 horas de ensaio. À esquerda, evidenciando que a adesão não ocorre preferencialmente nos sítios de nucleação. À direita, formando alguns aglomerados maiores.....	120
<b>Figura 5.41.</b> Cupons e anteparos após os ensaios sem campo (esquerda) e com campo magnético (direita). ....	122
<b>Figura 5.42.</b> Fotomicrografias obtidas nos ensaios sem campo (esquerda) e com campo magnético (direita). ....	123
<b>Figura 5.43.</b> Ensaios (1) e (2) realizados na expectativa de que fossem obtidos os mesmos polimorfos que <a href="#">Kawano et al. (2009)</a> , conforme os pontos originais do gráfico (diagrama adaptado de <a href="#">Kawano et al., 2009</a> ). ....	126

<b>Figura 5.44.</b> Imagens dos polimorfos correspondentes aos pontos (a), (b), (c) e (d) da <a href="#">Figura 5.40</a> . A barra de escala mede 20 $\mu\text{m}$ ( <a href="#">Kawano et al., 2009</a> ). .....	126
<b>Figura 5.45.</b> Início da nucleação de vateritas esferulíticas ocorrendo em ranhuras na face interna da janela de visualização, as quais se tornaram sítios preferenciais de incrustação. ....	127
<b>Figura 5.46.</b> Marcha do tempo em um dos experimentos realizados por <a href="#">Kawano et al. (2009)</a> evidenciando o início da cristalização ( <i>start of crystallization</i> ) e o declínio do produto da atividade das espécies ( <a href="#">Kawano et al., 2009</a> ). .....	127
<b>Figura 5.47.</b> Vaterita dendrítica (esquerda) e calcita (direita) após duas horas do início do Ensaio (1).....	128
<b>Figura 5.48.</b> Formação de cristais de calcita imediatamente após a mistura das soluções de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{CaCl}_2$ a 75 °C.....	128
<b>Figura 5.49.</b> Cristais de aragonita identificados após 90 minutos de ensaio a 75 °C.....	129
<b>Figura 5.50.</b> Cristais de vaterita identificados após duas horas de ensaio a 75 °C.....	129
<b>Figura 5.51.</b> Dissolução de aragonitas no ensaio em que o $\text{CO}_2$ foi utilizado para pressurizar o sistema. ....	131
<b>Figura 5.52.</b> Potencial de precipitação no ensaio com injeção de $\text{N}_2$ (azul) e no ensaio com injeção de $\text{CO}_2$ (verde) (diagrama adaptado de <a href="#">Kawano et al., 2009</a> ). .....	133
<b>Figura 5.53.</b> Distinção do aspecto das soluções nos ensaios com injeção de $\text{N}_2$ e com injeção de $\text{CO}_2$ . ....	134
<b>Figura 5.54.</b> “Teste branco” para balizar o ensaio com óleo, em que são observadas calcitas, complexos de aragonitas, “agulhas” de aragonita desassociadas dos complexos e uma vaterita dendrítica.....	135
<b>Figura 5.55.</b> Cristais de calcita e aragonita em conjunto com gotas de óleo a 60 °C e 0 $\text{bar}_g$ .....	136
<b>Figura 5.56.</b> Cristais de calcita, aragonita e vaterita em conjunto com gotas de óleo do Pré-Sal observados em suas condições <i>in situ</i> a 60 °C e 50 $\text{bar}_g$ . ....	137
<b>Figura 5.57.</b> Observação da concentração de sais na interface água-óleo, tanto no reator pressurizado (esquerda), quanto no béquer à pressão atmosférica (direita). .....	138
<b>Figura 5.58.</b> Cristais de $\text{CaCO}_3$ precipitados a partir de uma salmoura de elevada salinidade, na presença de óleo do Pré-Sal, após a despressurização da fase gasosa formada por $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ a 95 °C e 104 bar. ....	140
<b>Figura 5.59.</b> Observação de cristais de $\text{CaCO}_3$ provavelmente molhando o óleo e alterando a sua reologia. ....	140
<b>Figura 5.60.</b> Comparativo entre a fotomicroscopia e difração de raios laser ( <a href="#">Cosmo et al., 2020</a> ). .....	141

<b>Figura 5.61.</b> Visualização de emulsão formada pela mistura de água e vaselina (um derivado do petróleo).....	142
<b>Figura 5.62.</b> Emulsão água óleo estabilizada por carbonato de cálcio.....	143
<b>Figura 5.63.</b> Emulsão estabilizada por gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outros finos (Lynn <i>et al.</i> , 2002).....	143
<b>Figura 5.64.</b> Núcleos artificiais ( $\phi 1,5''$ ) produzidos pela equipe do Laboratório de Geotecnia da UFES.....	144
<b>Figura 5.65.</b> Projeto de equipamento para a investigação da ação de produtos químicos em ensaios em linha.....	145

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1.</b> Pressão, temperatura, tendência precipitação de $\text{CaCO}_3$ (SR = razão de saturação / SI = índice de saturação) e pH para um poço de petróleo com produção de $3.300 \text{ m}^3/\text{dia}$ (adaptado de <a href="#">Bezerra et al., 2013</a> ).....	26
<b>Tabela 1.2.</b> Valores de $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ do trabalho de <a href="#">Li e Duan (2007)</a> para gerar os diagramas das <a href="#">Figuras 1.5, 1.6 e 1.7</a> .....	32
<b>Tabela 1.3.</b> Valores de $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ do trabalho de <a href="#">Li e Duan (2007)</a> para gerar os gráficos da <a href="#">Figura 1.8</a> .....	33
<b>Tabela 1.4.</b> Valores de LSI e a tendência de precipitação ou dissolução do $\text{CaCO}_3$ , proposto por <a href="#">Langelier (1936)</a> , e os valores equivalentes de SR e SI para a tendência de precipitação dos sais mais comuns nos campos petrolíferos. ....	36
<b>Tabela 1.5.</b> Propriedades críticas de algumas espécies encontradas em reservatórios de petróleo ( <a href="#">Brunner, 1994</a> ). ....	38
<b>Tabela 1.6.</b> Composição do gás utilizado por <a href="#">Arinelli et al. (2017)</a> para construir o diagrama de fases da <a href="#">Figura 1.10</a> .....	38
<b>Tabela 1.7.</b> Composição do óleo vivo utilizado por <a href="#">Elias Jr. e Trevisan (2016)</a> para construir o diagrama de fases apresentado na <a href="#">Figura 1.11</a> , em que C10+ é o agrupamento das frações mais pesadas.....	39
<b>Tabela 1.8.</b> Parâmetros de solubilidade de Hansen (dados obtidos de <a href="#">Hansen, 2000</a> ).....	44
<b>Tabela 1.9.</b> Parâmetros de solubilidade de Hansen para alguns solventes e solubilidade do $\text{CO}_2$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a 1 atm de pressão parcial de $\text{CO}_2$ nesses solventes (dados obtidos de <a href="#">Williams, 2007</a> ). ....	44
<b>Tabela 1.10.</b> Solubilidade do $\text{CO}_2$ na água pura (0 ppm), em salmoura (até 300.000 ppm como NaCl), e o erro em negligenciar a salinidade e considerar a solubilidade em água pura ( $100 \text{ }^\circ\text{C} / 100 \text{ bar}$ ). ....	46
<b>Tabela 2.1.</b> Resultados obtidos por <a href="#">Cosmo (2013)</a> para uma vazão teórica de $1.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ . ....	55
<b>Tabela 3.1.</b> Softwares termodinâmicos e estudos realizados para a indústria do petróleo. ....	58
<b>Tabela 4.1.</b> Condições iniciais da água para a análise do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ . ....	64
<b>Tabela 4.2.</b> Seção do relatório com a razão de saturação e a precipitação para a primeira parte. ....	65
<b>Tabela 4.3.</b> Conteúdo de $\text{CO}_2$ para a segunda parte do procedimento no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ .....	65
<b>Tabela 4.4.</b> Seção do relatório com a razão de saturação e a precipitação para a segunda parte. ....	66

<b>Tabela 4.5.</b> Resultados obtidos neste trabalho para uma vazão teórica de 1.000 m <sup>3</sup> /dia considerando o sistema H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> –CaCO <sub>3</sub> .....	66
<b>Tabela 4.6.</b> Comparação dos resultados deste trabalho com os de <a href="#">Cosmo (2013)</a> para o sistema H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> –CaCO <sub>3</sub> .....	67
<b>Tabela 4.7.</b> Composição da água do aquífero Malm ( <a href="#">Wanner et al., 2017</a> ).....	68
<b>Tabela 4.8.</b> Composição das fases reportada pelo MultiScale™ após a primeira parte do procedimento para o caso do aquífero Malm.....	69
<b>Tabela 4.9.</b> Composição da fase gasosa reportada pelo MultiScale™ após a primeira parte do procedimento para o caso do aquífero Malm.....	70
<b>Tabela 4.10.</b> Composição da água do poço AH-1, campo de Ahuachapán ( <a href="#">Dennis et al., 1990</a> ). .....	71
<b>Tabela 4.11.</b> Composição da água do poço T9, campo de Tuzla ( <a href="#">Topcu et al., 2019</a> ). .....	72
<b>Tabela 4.12.</b> Composição da água do poço IC-09, campo de Chingshui ( <a href="#">Lu et al., 2020b</a> ). .....	73
<b>Tabela 4.13.</b> Composição da água do poço Nsz-3, na Hungria ( <a href="#">Pátzay et al., 2003</a> ). .....	74
<b>Tabela 4.14.</b> Composição da água de formação do Pré-Sal para o estudo de caso real.....	75
<b>Tabela 4.15.</b> Composição do óleo de um reservatório do Pré-Sal para o estudo de caso real. ....	75
<b>Tabela 4.16.</b> Influência do BSW no peso que o efeito da degaseificação do CO <sub>2</sub> desempenha na precipitação de CaCO <sub>3</sub> (representado como CO <sub>2</sub> ↗). .....	77
<b>Tabela 5.1.</b> Condições iniciais da água para a análise do sistema H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> –CaCO <sub>3</sub> .....	107
<b>Tabela 5.2.</b> Composição da água do mar do Espírito Santo (obtida de <a href="#">Silva e Cosmo, 2013</a> ), como referência para a água captada do mar de Vitória (objeto do ensaio), e de diversas outras localidades como referência para comparação. ....	119
<b>Tabela 5.3.</b> Medidas das massas aderidas aos anteparos nos ensaios sem campo e com campo magnético.....	122
<b>Tabela 5.4.</b> Ensaios para avaliação dos polimorfos observados em diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. ....	125

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

### **SIGLAS:**

3D – três dimensões

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

API – American Petroleum Institute

ASME – American Society of Mechanical Engineers

ASTM – American Society for Testing and Materials

BSW – *basic sediment and water* (percentual de sedimentos e água no óleo)

CAPEX – *capital expenditure* (custos de investimento)

CCPP – *calcium carbonate precipitation potential* (potencial de precipitação de carbonato de cálcio)

CCU – *carbon capture and utilization* (captura e utilização de carbono)

CFD – *computational fluid dynamics* (dinâmica dos fluidos computacional)

CLP – controlador lógico programável

DIC – *dissolved inorganic carbon* (carbono inorgânico dissolvido)

DIN – Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão de Normatização)

DLC – *diamond-like carbon* (carbono tipo diamante)

EDTA – (ácido) etilenodiamino tetra-acético

EOR – *enhanced oil recovery* (recuperação avançada de petróleo)

EWI – *extended well test* (teste de longa duração)

FPSO – *floating, production, storage and offloading* (navio flutuante de produção, armazenamento e descarga)

GNV – gás natural veicular

HPHT – *high pressure/high temperature* (alta pressão/alta temperatura)

IHM – interface homem-máquina

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial

ISO – International Organization for Standardization (Organização Internacional para Padronização)

LSI – *Langelier saturation index* (índice de saturação de Langelier)

OPEX – *operational expenditure* (custos operacionais)

LPLT – *low pressure/low temperature* (baixa pressão/baixa temperatura)

MEG – monoetilenoglicol

MPMT – *medium pressure/medium temperature* (média pressão/média temperatura)  
NBR – Norma Brasileira  
NI – notificação de invenção  
NR – Norma Regulamentadora  
PIV – *particle image velocimetry* (velocimetria por imagem de partículas)  
PLC – *programmable logic controller* (controlador lógico programável)  
ppm – partes por milhão  
PR – Peng-Robinson (equação de estado de Peng-Robinson)  
PSV – *pressure safety valve* (válvula de segurança de pressão)  
PVT – pressão–volume–temperatura  
RAO – razão água-óleo  
RGA – razão gás-água  
RGO – razão gás-óleo  
SARA – Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos  
SI – *saturation index* (índice de saturação)  
SR – *saturation ratio* (razão de saturação)  
SRK – Soave-Redlich-Kwong (equação de estado de Soave-Redlich-Kwong)  
TCP/IP – *transmission and control protocol/internet protocol* (protocolo de controle de transmissão/  
protocolo de internet)  
TLD – teste de longa duração  
TSD – total de sólidos dissolvidos  
uamc – unidade arbitrária em massa de calcita  
uava – unidade arbitrária em volume de água  
VNC – *virtual network computing* (computação em rede virtual)

### **SÍMBOLOS:**

[ ] – concentração da espécie química em questão  
{ } – atividade da espécie química em questão  
 $\alpha$  – fração de uma espécie portadora de carbono  
 $\delta$  – parâmetros de solubilidade da teoria de Hildebrand e de Hansen  
 $\delta^+$  – carga parcialmente positiva de um átomo em uma ligação química – menos eletronegativo [C]  
 $\delta^-$  – carga parcialmente negativa de um átomo em uma ligação química – mais eletronegativo [C]  
 $\phi$  – diâmetro [mm ou pol.]

$A$  – alcalinidade [mg/L]  
 $AP$  – *activity product* (produto de atividade das espécies químicas)  
 $C$  – carbono [mg/L]  
 $C_p$  – capacidade calorífica a pressão constante [J/K]  
 $C_v$  – capacidade calorífica a volume constante [J/K]  
 $D$  – coeficiente de distribuição  
 $f$  – símbolo de função  
 $K$  – coeficiente de particionamento  
 $K$  – constante de equilíbrio, de solubilidade, de dissociação, ou de ionização  
 $k_H$  – constante de Henry [mol/m<sup>3</sup>.Pa]  
 $P$  – pressão [Mpa, bar ou atm]  
 $P$  – coeficiente de particionamento  
 $pK$  – o mesmo que  $-\log K$   
 $pH$  – potencial hidrogeniônico  
 $T$  – temperatura [°C ou K]  
 $X$  – precipitação de CaCO<sub>3</sub> [kg/dia ou mg/L]  
 $Z$  – fator de compressibilidade

### **SUBESCRITOS:**

(aq) – aquoso  
(g) – gasoso  
(o) – oleoso  
(s) – sólido  
<sub>0</sub> – hidratação do CO<sub>2</sub>  
<sub>1</sub> – 1<sup>a</sup> constante de dissociação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
<sub>2</sub> – 2<sup>a</sup> constante de dissociação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
<sub>a</sub> – ácido ou atm  
<sub>A</sub> – água  
<sub>A</sub> – aragonita  
<sub>c</sub> – calcita  
<sub>c</sub> – crítico  
<sub>c</sub> – carbonato de cálcio

c – calcita

d – dispersão

EQ – equilíbrio

ext – externo

FL – *flash*

g – *gage* (manômetro – indicativo de pressão manométrica em distinção à pressão absoluta)

h – hidratação do CO<sub>2</sub>

hb – pontes de hidrogênio (*hydrogen bonds*)

H – Hildebrand

i – inicial

int – interno

K – kelvin

o – óleo

p – polaridade

P,T – pressão e temperatura

T – total

v – vaterita

w – água (*water*)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	MOTIVAÇÃO .....	19
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.2.1	Um preâmbulo sobre a precipitação de carbonato de cálcio e a influência do CO <sub>2</sub> .....	21
1.2.2	A província petrolífera do Pré-Sal.....	25
1.2.3	Termodinâmica de solução aquosa.....	26
1.2.4	Constantes de equilíbrio, pH, carbono dissolvido e alcalinidade.....	27
1.2.5	Diagramas de Bjerrum para as espécies carbônicas .....	29
1.2.6	Razão de saturação (SR) e Índice de Incrustação (SI) .....	35
1.2.7	Diagramas de fases.....	37
1.2.8	Solubilidade do CO <sub>2</sub> no óleo.....	41
1.2.9	Solubilidade do CO <sub>2</sub> na água.....	46
1.2.10	Comportamento <i>flash</i> e particionamento do CO <sub>2</sub> .....	47
1.2.11	Epítome da seção.....	50
1.3	PROPOSTA .....	52
<b>2</b>	<b>ABORDAGEM TEÓRICA.....</b>	<b>53</b>
2.1	A ABORDAGEM DE COSMO (2013) .....	53
2.2	NOVA MODELAGEM PROPOSTA.....	55
<b>3</b>	<b>ABORDAGEM NUMÉRICA.....</b>	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS.....</b>	<b>64</b>
4.1	SISTEMA H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> –CaCO <sub>3</sub> .....	64
4.2	SISTEMAS GEOTÉRMICOS REAIS .....	67
4.2.1	Caso #1: A Bacia de Molasse, na Baviera, sul da Alemanha .....	67
4.2.2	Caso #2: O campo geotérmico de Ahuachapán, El Salvador.....	70
4.2.3	Caso #3: O campo geotérmico de Tuzla, noroeste da Turquia.....	71
4.2.4	Caso #4: O campo geotérmico de Chingshui, norte de Taiwan.....	72
4.2.5	Caso #5: O poço Nagyszénás-3, sudeste da Hungria.....	74
4.3	ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL.....	75
<b>5</b>	<b>PROTÓTIPO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>82</b>
5.1	O EQUIPAMENTO .....	82

5.1.1	Subsistemas da unidade experimental.....	83
5.1.2	Interface Homem-Máquina (IHM) .....	92
5.1.3	Sistema de aquisição de imagens por fotomicroscopia .....	94
5.2	ADEQUAÇÕES DO ESPAÇO FÍSICO .....	101
5.3	COMISSIONAMENTO, PRÉ-OPERAÇÃO E PARTIDA.....	102
5.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA MODELAGEM PROPOSTA.....	106
5.4.1	Preparação do ensaio.....	106
5.4.2	Precipitação da massa total de $\text{CaCO}_3$ ( $X_T$ ) .....	108
5.4.3	Precipitação da massa de $\text{CaCO}_3$ devido ao <i>flash</i> de $\text{CO}_2$ ( $X_{FL}$ ) .....	108
5.4.4	Medição do $[\text{Ca}]_{\text{inicial}}$ e das massas precipitadas ( $X_T$ e $X_{FL}$ ) .....	109
5.5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS QUALITATIVOS PRELIMINARES .....	111
5.5.1	Simulação de um <i>gravel pack</i> incrustado com $\text{CaCO}_3$ .....	111
5.5.2	Formação de clatratos de gás (hidratos) .....	114
5.5.3	Precipitação de sulfato de bário a partir da injeção pressurizada de água do mar ..	118
5.5.4	Avaliação da precipitação e incrustação com aplicação de campo magnético.....	121
5.5.5	Avaliação do diagrama de polimorfos do carbonato de cálcio .....	124
5.5.6	Avaliação da presença do $\text{CO}_2$ na formação de $\text{CaCO}_3$ .....	131
5.5.7	Avaliação da precipitação carbonática na presença de $\text{CO}_2$ e de óleo do Pré-Sal... 134	
5.5.8	Avaliação da precipitação carbonática com alta salinidade, $\text{CO}_2$ óleo e gás metano .....	138
5.6	PROPOSTAS DE EXPERIMENTOS QUE PODEM SER REALIZADOS .....	141
5.6.1	Distribuição do diâmetro de partículas.....	141
5.6.2	Crescimento e aglomeração de partículas .....	142
5.6.3	Formação de emulsão água-óleo .....	142
5.6.4	Emulsões estabilizadas por sais .....	142
5.6.5	Investigação em meios porosos.....	143
5.6.6	Incrustação em diferentes superfícies.....	144
5.6.7	Injeção de produtos químicos.....	144
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO .....</b>	<b>146</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>149</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e os resultados de parte de uma pesquisa iniciada em 2011, a qual tem por objetivo a investigação dos fenômenos envolvidos na precipitação e incrustação salina e também em formas para a sua mitigação e remediação. Diversas atividades industriais que manejam água enfrentam esse problema, mas a produção de petróleo e gás é, sem dúvidas, a que impõe os maiores desafios para a investigação dos fenômenos.

No contexto das precipitações salinas, os carbonatos se destacam pela estreita relação que apresentam com a termodinâmica e a cinética do  $\text{CO}_2$ , escopo em que se insere esta parte da pesquisa, ou seja, com foco na nucleação dos cristais carbonáticos que se formam em solução aquosa, porém, com a interação com as fases gasosa e oleosa. A motivação da abordagem deste trabalho é apresentada na [Seção 1.1](#). Na [Seção 1.2](#) é realizada uma revisão bibliográfica expandida e aplicada, isto é, dados reais de campo são empregados para confirmar a estreita relação entre a precipitação carbonática e o  $\text{CO}_2$ , o que dá suporte à proposta de desenvolvimento desta tese, a ser detalhada na [Seção 1.3](#).

## 1.1 MOTIVAÇÃO

A exploração e a exploração de petróleo são atividades que requerem conhecimento multidisciplinar. Isso, em grande parte, se deve às condições operacionais adversas de algumas partes do processo: alta pressão, alta temperatura, salinidade elevada, presença de gases corrosivos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , sistema confinado em um meio rochoso e que, em alguns casos, está a quilômetros de profundidade em relação ao nível do mar e localizado a quilômetros de distância do continente, dentre muitas outras variáveis desafiadoras.

Em geral, o entendimento de qualquer parte do processo de produção de petróleo se inicia com uma visão sistêmica, mas o seu pleno desenvolvimento e entendimento requer foco em uma visão holística, sob o risco de construção de ideias que, em muitos casos, não serão a expressão do sistema em sua plenitude. Nesse contexto, as investigações dos fenômenos relacionados à garantia de escoamento demandam análises o mais próximo quanto possível das condições operacionais reais dos sistemas de produção.

A problemática da precipitação e incrustação carbonática se enquadra na discussão anterior, em que algumas soluções para o problema podem impactar a produção de petróleo mais do que o próprio problema estabelecido. Com isso se buscam desenvolver protótipos que permitam realizar ensaios que se aproximem das condições adversas ora mencionadas. Quando não se conseguem

realizar experimentos nas condições requeridas, é preciso ter em mente que os resultados não estarão errados simplesmente pelo fato de não coincidirem com o esperado para o sistema real. Os resultados serão sempre condizentes com as condições ensaiadas.

Por exemplo: a calcita, um dos polimorfos do  $\text{CaCO}_3$ , é comumente a forma mais encontrada sob as condições de produção de petróleo (Vetter, 1976; Zhang e Dawe, 1998; Chen *et al.*, 2011). Experimentos realizados sob condições diversas das reais podem gerar um dos outros polimorfos anidros do  $\text{CaCO}_3$  (aragonita e vaterita), ou até mesmo uma das fases hidratadas (carbonato de cálcio amorfo, monohidrocalcita e ikaita —  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Isso coincide com o relato de alguns grupos de pesquisa, em que a ausência do  $\text{CO}_2$  — traduzido pelo alto pH — e a dificuldade em elevar a pressão e a temperatura, implicam na formação de  $\text{CaCO}_3$  especialmente como aragonita e vaterita (Tai e Chen, 1998; Boyjoo *et al.*, 2014; Rivera e Gerven, 2020).

Foi com esse pensamento que o nosso grupo de pesquisa tem se empenhado desde 2011 na busca por melhor compreender o fenômeno e avaliar a influência do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Na fase inicial da pesquisa consideramos um estado de pseudo-equilíbrio do sistema simplificado  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ , em que a termodinâmica é desenvolvida em torno desse estado fisicamente inexecutável. O objetivo era separar e quantificar a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  devido diretamente à variação da pressão e da temperatura, da parte que é devido indiretamente ao efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  da solução.

A modelagem termodinâmica desenvolvida é válida apenas para pressões até 100 bar e temperaturas até 100 °C. Nessas condições é possível constatar, através de resoluções analíticas, que a degaseificação do  $\text{CO}_2$  contribui com 61% a 89% da precipitação de  $\text{CaCO}_3$  (veja Cosmo (2013) com os principais resultados publicados em Cosmo *et al.* (2019)). Mesmo considerando um estado de pseudo-equilíbrio, em um sistema simplificado  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ , e sob condições de pressão e temperatura limitadas, esse foi o primeiro trabalho de que se tem registros na literatura com essa abordagem, ou seja, quantificar o peso da exsolução do  $\text{CO}_2$  na precipitação carbonática.

A continuidade da pesquisa exige que as limitações mencionadas sejam superadas. Por exemplo, é fundamental o desenvolvimento de um procedimento baseado na viabilidade experimental, ou seja, que não se utilize um artifício fisicamente inexecutável, como um estado de pseudo-equilíbrio. Além disso, é importante ampliar o sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  para considerar, pelo menos, elevadas salinidades (como  $\text{NaCl}$ ), mas, preferencialmente, a interação com outras espécies inorgânicas ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e outras) e orgânicas (óleo e gás). A ampliação da faixa de pressão e temperatura, embora seja requerida, muitas vezes esbarra em limitações impostas por recursos específicos requeridos em um protótipo experimental, podendo não ser possível transpor os limites esperados mesmo com o emprego de materiais e metalurgias mais nobres.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção contém uma revisão expandida e aplicada da literatura. A abordagem do papel do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  é feita através do desenvolvimento de equações, em que dados reais de um campo do Pré-Sal são empregados para gerar tabelas e gráficos. A discussão em torno desse desenvolvimento apoia a implementação de uma estratégia para quantificar o conteúdo de  $\text{CaCO}_3$  que precipita devido à liberação do  $\text{CO}_2$  das fases aquosa e oleosa (a ser discutida no [Capítulo 2](#)). Para um conteúdo mais geral e mais amplo, sugerem-se livros sobre hidrogeoquímica e também sobre química analítica e físico-química, como [Morse e Mackenzie \(1990\)](#), [Laidler e Meiser \(1999\)](#), [IAEA e UNESCO \(2000\)](#), [De Vivo \*et al.\* \(2018\)](#) e [Middelburg \(2019\)](#).

### 1.2.1 Um preâmbulo sobre a precipitação de carbonato de cálcio e a influência do $\text{CO}_2$

Processos que manejam água comumente enfrentam problemas com a precipitação de sais carbonáticos quando o meio aquoso apresenta certa dureza (teores de cálcio e magnésio). Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) estão presentes, pois ocorrem da dissociação do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) — originado da dissolução do  $\text{CO}_2$  na água ( $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ). As dissociações do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  liberam  $\text{H}^+$ , definindo o pH do sistema. Uma solução mais ácida apresenta maior concentração de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ante os íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , tendendo a manter dissolvidos os cátions metálicos, como o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Por outro lado, quanto menos ácido estiver o meio aquoso, maior a tendência de precipitação desses sais, sobretudo o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Na produção de petróleo, particularmente, esse problema pode ocorrer desde o teste de longa duração (TLD) até o fim da vida produtiva de um poço. Qualquer parte do sistema pode estar susceptível à incrustação, como o reservatório, a região próxima ao poço (*near well*), os canhoneados, os elementos de contenção de areia (*gravel packs* e telas *premium*), a coluna de produção ([Figura 1.1](#)), a árvore de natal, *chokes* e válvulas, *flowline* e *riser*, separadores submarinos ou de superfície, bombas, tanques, dentre outros.

Com o avanço da produção, os sistemas podem ficar tão ou mais impregnados que o ilustrado na [Figura 1.1](#), restringindo a área de fluxo ou mesmo tamponando-a por completo. Trata-se de um problema relacionado à garantia de escoamento, em que grandes equipes se dedicam a evitar ou atenuar seus efeitos. Os dispêndios relacionados à precipitação e à incrustação impactam diretamente os custos de investimento (do inglês, *capital expenditure* — CAPEX) e operacionais (do inglês, *operational expenditure* — OPEX) de um projeto. Nos piores casos, a produção pode cessar por completo, requerendo uma dispendiosa intervenção (*workover*), a qual geralmente é muito menos custosa do que a própria produção de petróleo perdida durante o período de inatividade.



**Figura 1.1.** Incrustação de  $\text{CaCO}_3$  em uma coluna de produção de petróleo (Crabtree *et al.*, 1999).

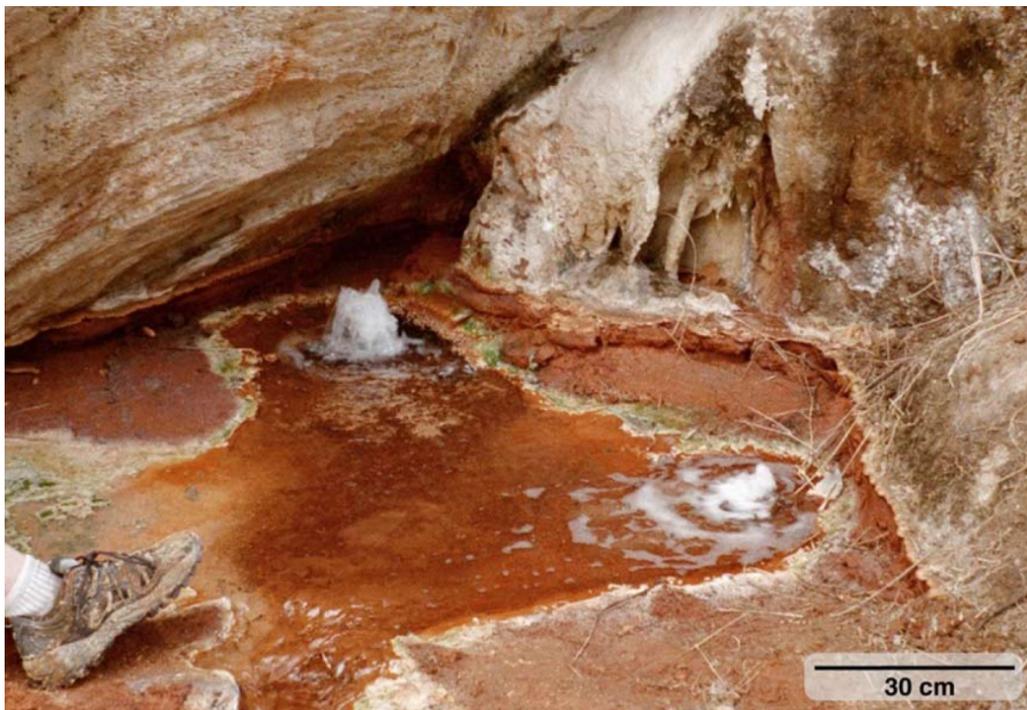
Sistemas ordinariamente com elevado teor de  $\text{CO}_2$  — como em muitos campos de petróleo e muitas províncias geotérmicas — são propícios à precipitação carbonática devido ao controle da acidez impresso pelo  $\text{CO}_2$ . Nessas atividades, os fluidos confinados e pressurizados no meio rochoso mantêm o  $\text{CO}_2$  dissolvido na água ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) e, se for o caso, também no óleo ( $\text{CO}_{2(\text{o})}$ ). A extração dos fluidos despressuriza o sistema, o que degaseifica o  $\text{CO}_2$  da água ( $\text{CO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$ ) e, se for o caso, também do óleo ( $\text{CO}_{2(\text{o})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$ ). O ácido carbônico se dissocia, fazendo com que os íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  dominem o meio aquoso, deixando-o menos ácido e mais favorável à precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Mesmo em sistemas com baixo teor de  $\text{CO}_2$  e levemente ou moderadamente pressurizados, há diversos estudos associando a sua degaseificação com a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Como exemplos: formação de banquisas de gelo (Papadimitriou *et al.*, 2004; Geilfus *et al.*, 2013); fontes subterrâneas de água quente como a da Figura 1.2 (Evans *et al.*, 2008); formação de estalagmites em cavernas (Frisia *et al.*, 2011); fontes subterrâneas de água fria (Peyraube *et al.*, 2014); dessalinização da água do mar por osmose reversa (Touati *et al.*, 2018); sistemas municipais de distribuição de água (Ketrane e Yahiaoui, 2021); dentre outros.

Há inúmeras pesquisas apontando a influência e a grande importância da exsolução do  $\text{CO}_2$  para a precipitação carbonática. Há diversos estudos com uma abordagem qualitativa. Mas a literatura ainda é muito insipiente quando se trata do enfoque quantitativo.

Fu *et al.* (2013) desenvolveram um modelo de transporte hidrogeoquímico unidimensional, o qual se baseia na termodinâmica de equilíbrio químico e que considera, adicionalmente, aspectos

temporais e espaciais da interação água-rocha-gás. Os autores simularam condições de precipitação carbonática do Campo de Miller, no Mar do Norte, que é caracterizado pelo alto teor de  $\text{CO}_2$ , pois contribui com 28%mol do gás liberado do petróleo produzido. Para uma mesma queda de pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de 60 bar, foi constatado que a degaseificação de  $\text{CO}_2$  desencadeia a formação de incrustação de calcita cerca de 12 vezes maior em relação ao caso que negligencia o *flash* de  $\text{CO}_2$ . Os mesmos autores ampliaram a modelagem para o sistema tridimensional (van Berk *et al.*, 2015), com uma nova investigação indicando que a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  é a mesma nos casos com e sem a degaseificação de  $\text{CO}_2$ , porém, com uma queda de pressão 5 vezes menor no primeiro caso.



**Figura 1.2.** Nascente efervescente (rica em  $\text{CO}_2$ ) ao longo do Rio Marsyandi, Tibete. A fonte ( $55\text{ }^\circ\text{C}$ ) é cercada por extensos depósitos de travertino ( $\text{CaCO}_3$ ) (Evans *et al.*, 2008).

Coelho *et al.* (2021) desenvolveram uma modelagem hidrogeoquímica unidimensional também para um poço de petróleo *offshore*, mas cujo o teor de  $\text{CO}_2$  é igual a 8,24%mol. O objetivo era investigar se a evaporação da água desempenhava um papel importante na precipitação carbonática, tal qual ocorre em poços de produção de condensado de gás. Os resultados mostraram que a evaporação é relevante apenas para cortes de água muito pequenos ( $< 1\%$ ), característicos das fases iniciais de produção, levando ao aumento da força iônica e à precipitação não só de calcita, mas também de halita, estando a dinâmica de dissolução e exsolução do  $\text{CO}_2$  intimamente envolvida. Esses resultados coincidem com diversos relatos de campo e com o que foi apurado neste trabalho, de modo que essa questão voltará a ser discutida na Seção 4.3.

Os estudos mencionados não investigam, de fato, os efeitos da degaseificação do CO<sub>2</sub>. [Cosmo \(2013\)](#) aplicou uma análise termodinâmica analítica em sistema aquoso (sem óleo) para quantificar a relação entre o CaCO<sub>3</sub> e o CO<sub>2</sub>. O autor idealizou um estado de pseudo-equilíbrio e desenvolveu a termodinâmica em torno desse estado. Nas próximas seções esse trabalho será mais bem discutido, pois é base para o desenvolvimento desta tese.

A discussão anterior é válida a precipitação do carbonato de cálcio, ou seja, para o estágio de nucleação dos cristais. Quando se trata de incrustação, ou seja, para o processo de adesão, é importante o conhecimento da morfologia cristalina.

O carbonato de cálcio pode precipitar na forma de três polimorfos cristalinos, também chamado de fases anidras — calcita, aragonita e vaterita — ou ainda formando outras três fases hidratadas — carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) (CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) e hexa-hidratado (hexahidrocalcita ou ikaita) (CaCO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>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 e Chen, 2010](#)). Contudo, mudanças em variáveis como temperatura, pH, força iônica, e/ou concentração dos íons afetam a supersaturação da solução, que é o fator mais importante para a formação do carbonato de cálcio e a transformação dos polimorfos ([Koutsoukos e Chen, 2010](#)).

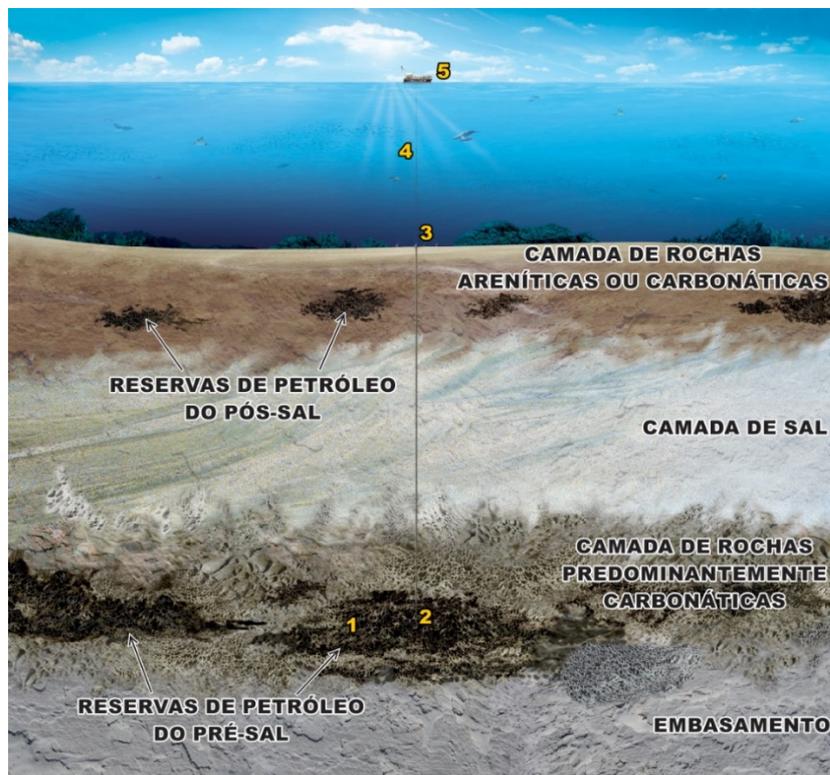
Sais de baixa solubilidade como o carbonato de cálcio tendem a formar fases metaestáveis ou precursores para as fases mais estáveis ([Andreassen, 2001](#)). Essas fases metaestáveis assumem várias estabilidades termodinâmicas que se manifestam como uma diferença na solubilidade a certas condições. O 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 e Vekilov, 2003](#); [Brečević e 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.

Os parâmetros mencionados anteriormente, como o pH, a solubilidade e a supersaturação, serão discutidos nas seções subsequentes, dada a importância para a matéria. Para uma discussão mais aprofundada sobre os polimorfos do carbonato de cálcio, consultar [Elfil e Roques \(2004\)](#), [Kawano et al. \(2009\)](#) e [Cosmo \(2013\)](#).

### 1.2.2 A província petrolífera do Pré-Sal

O *cluster* do Pré-Sal é um conjunto de reservatórios que se estende por uma grande faixa da costa brasileira (~800 km) de mais de 227.000 km<sup>2</sup>. Alguns reservatórios podem estar localizados a 350 km da costa em águas ultraprofundas acima de 2.500 m (Mariano *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2019). Os reservatórios de petróleo são predominantemente carbonáticos, localizados em profundidades totais de até 7.000 m e abaixo de uma ampla camada evaporítica de até 2.000 m (Figura 1.3). Acima da camada de sal, existem reservatórios *offshore* convencionais (carbonáticos ou areníticos) chamados de Pós-Sal.



**Figura 1.3.** A província petrolífera do Pré-Sal (Petrobras, 2008 – adaptada).

[1. Reservatório; 2. Canhoneados; 3. Árvore de natal; 4. Representando risers/flowlines; 5. FPSO.]

No final de 2021, a Petrobras noticiou a perfuração do poço mais profundo do Brasil com 7.700 m e pressões de cerca de 1.200 bar. A perfuração ocorreu a 145 km da costa do Espírito Santo, em lâmina d'água de 2.366 m com camada de sal de 4.850 m (Petrobras, 2021).

O óleo é normalmente volátil e contém uma quantidade significativa de CO<sub>2</sub> (até 20% ou mais), enquanto a fase gasosa pode chegar a 44% de CO<sub>2</sub> ou mais (Amaral *et al.*, 2018; Silva Neto *et al.*, 2020). O grau API é geralmente inferior a 30, mas pode alcançar os 32 °API (Fraga *et al.*, 2015). A relação gás-óleo fica entre 200 e 350 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. As águas são geralmente muito salinas (até 300.000 ppm) e tendem a formar vários sais incrustantes (Bezerra *et al.*, 2013).

A combinação de reservatórios carbonáticos, alto teor de CO<sub>2</sub> e águas supersalinas pode ser propícia para a formação de sais carbonáticos, principalmente CaCO<sub>3</sub>, conforme observado por [Rodrigues \*et al.\* \(2020\)](#). As pressões e temperaturas comumente observadas, do reservatório às instalações de superfície, são indicadas na [Tabela 1.1](#) (os locais apontados na tabela estão marcados na [Figura 1.3](#) apenas para ilustração). A grande perda de carga favorece a degaseificação do CO<sub>2</sub>, o que implica uma forte tendência para a precipitação do sal CaCO<sub>3</sub> (a ser discutida na [Seção 1.2.6](#)), assim como também está relacionada ao aumento do pH (a ser discutido na [Seção 1.2.5](#)) — ver também [Chaturvedi e Sharma \(2020\)](#).

**Tabela 1.1.** Pressão, temperatura, tendência precipitação de CaCO<sub>3</sub> (SR = razão de saturação / SI = índice de saturação) e pH para um poço de petróleo com produção de 3.300 m<sup>3</sup>/dia (adaptado de [Bezerra \*et al.\*, 2013](#)).

Locais	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	SR	SI*	pH*
1. Reservatório	472	136	1.0	0,00*	4,75*
2. Canhoneados	312	145	1.9	0,28*	4,91*
3. Árvore de natal	259	141	2.1	0,32*	4,93*
4. <i>Riser / flowline</i>	99	114	2.8	0,45*	5,09*
5. FPSO	66	99	3.0	0,48*	5,16*
6. Laboratório*	1*	25*	18.8*	1,27*	6,10*

Nota: Células marcadas com asterisco foram adicionadas à tabela original (a ser discutido nas próximas seções). Navio FPSO (unidade flutuante de produção, armazenamento e descarga).

### 1.2.3 Termodinâmica de solução aquosa

A reação simplificada de equilíbrio do sal carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) está relacionada aos seus íons formadores, cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):



Porém, para sistemas pressurizados, como no Pré-Sal, a consideração de outras espécies é necessária. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) dissolve na água formando uma espécie aquosa, a qual se combina com a própria água (H<sub>2</sub>O) para gerar o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ([Chaturvedi \*et al.\*, 2018](#)):



O ácido carbônico tem dois estágios de dissociação, o primeiro liberando íons bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e o segundo liberando íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):



Para sistemas pressurizados, é comum associar as Eqs. (1), (3), (4) e (5) para descrever o equilíbrio termodinâmico em uma forma mais direta, resultando em:



Mesmo que a reação na Eq. (6) seja a melhor opção para representar a formação do sal em um reservatório carbonático, a reação na Eq. (1) sempre ocorrerá se a dissolução do meio rochoso estiver ocorrendo.

As Eqs. (2) e (6) estão associadas a diferentes fenômenos — o primeiro com a formação do sal e o segundo com a mudança de fase. Alguns autores preferem combinar essas duas reações visando uma única equação que trate de todo o fenômeno, mas algumas informações relevantes se perdem nesse processo:



Nota: Para simplificação, em todos os casos anteriores e daqui em diante, o íon  $\text{H}^+$  não será representado em sua forma hidratada,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , resultante da reação de autoionização da água ( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ).

#### 1.2.4 Constantes de equilíbrio, pH, carbono dissolvido e alcalinidade

As constantes de equilíbrio das Eqs. (1) a (5) estão listadas abaixo na mesma sequência que as Eqs. (8) a (12), em que o símbolo de colchetes representa concentração molar (mol/L):

$$K_C = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], \quad (8)$$

em que a concentração de um sólido puro é igual a um, e o subscrito “C” identifica o  $\text{CaCO}_3$ ;

$$k_{\text{H},\text{CO}_2,\text{água}} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{CO}_{2(\text{g})}]} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{P_{\text{CO}_{2(\text{g})}}}, \quad (9)$$

em que  $k_{\text{H}}$  é a constante de Henry para o gás dissolvido na água, e  $P_{\text{CO}_2}$  é a pressão parcial;

$$K_h = K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}, \quad (10)$$

em que “h” identifica a hidratação do  $\text{CO}_2$  ou “0” para diferir da primeira e da segunda constantes de dissociação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , conforme segue:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; \quad (11)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}. \quad (12)$$

A dinâmica de nucleação do carbonato de cálcio (íons dissolvidos na solução convertendo-se em sólidos) depende fortemente do valor do pH, que será abordado nas seções seguintes, mas pode ser visto nas reações das Eqs. (4) e (5). Sempre que o ácido carbônico se dissocia, os íons  $\text{H}^+$  são liberados na solução. A concentração de  $[\text{H}^+]$  define o valor do pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]. \quad (13)$$

Para a água pura (salinidade igual 0 mg/L) o pH é igual 7,0 à temperatura de 25 °C e pressão de 1 bar. Juntamente com o valor do pH, a concentração total de carbono inorgânico dissolvido (DIC), ou carbono total ( $C_T$ ), será útil na discussão da seção a seguir e é definida como:

$$C_T = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (14)$$

A alcalinidade é a capacidade de uma solução de neutralizar um ácido. A alcalinidade total ( $A_T$ ) é a forma mais comum. Porém, para um sistema aquoso apenas saturado com carbonato de cálcio, é comum expressar a alcalinidade do carbonato ( $A_C$ ). Nesse caso,  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  são suprimidos porque são mínimos em comparação com os outros compostos:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{outros ânions}] - [\text{H}^+]; \quad (15)$$

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]; \quad (16)$$

em que o termo “[outros ânions]” se refere às concentrações de ânions dissociados de outros ácidos fracos, como silicato, borato e ácidos orgânicos (Trick *et al.*, 2018) e bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ) dissociado do  $\text{H}_2\text{S}$  (Hem, 1985). Especialmente para a geoquímica de solução aquosa de um reservatório de

petróleo, o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) pode ser o principal ácido fraco, que obviamente não estará presente em um sistema aquoso puramente carbonático.

### 1.2.5 Diagramas de Bjerrum para as espécies carbônicas

De acordo com [Oddo e Tomson \(1989\)](#), os valores típicos de pH no fundo do poço estão entre 4,0 e 5,5. Em separadores de superfície, os valores de pH medidos variam de 6,0 a 8,0. A construção de um diagrama do ácido carbônico será útil para entender a dinâmica da precipitação do  $\text{CaCO}_3$  e o papel do  $\text{CO}_2$  nas condições de produção de petróleo.

Seja  $\alpha$  a fração de uma espécie química portadora de carbono presente na solução, ou seja, para as espécies do ácido carbônico:

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{C_T}; \quad (17)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_T}; \quad (18)$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T}; \quad (19)$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}. \quad (20)$$

O objetivo é encontrar a função  $\alpha = f(\text{pH})$ . Começaremos com o  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ . Substituindo-se a Eq. (14) na Eq. (17):

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}, \quad (21)$$

e rearranjando:

$$\frac{1}{\alpha_{\text{CO}_2}} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}. \quad (22)$$

Introduzindo as constantes de equilíbrio das [Eqs. \(10\), \(11\) e \(12\)](#) e reorganizando:

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1 + K_0 + \frac{K_0 K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_0 K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}}. \quad (23)$$

Para cada constante de equilíbrio,  $pK = -\log K$ , ou ainda  $K = 10^{-pK}$ , e para o pH (Eq. (13)),  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ , e assim:

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1 + 10^{-pK_0} + 10^{\text{pH}-pK_0-pK_1} + 10^{2\text{pH}-pK_0-pK_1-pK_2}}. \quad (24)$$

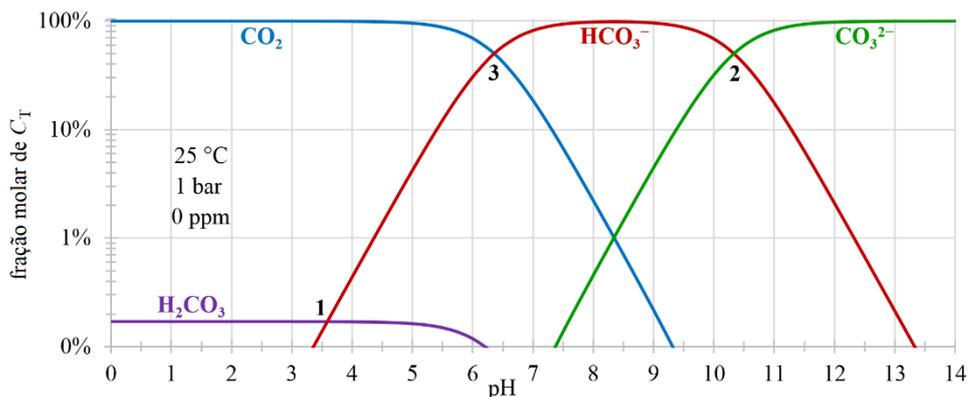
Conhecendo as constantes de equilíbrio, as quais podem ser encontradas na literatura, a fração de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  na solução depende apenas do valor do pH. Fazendo o mesmo para as outras espécies químicas portadoras de carbono:

$$\alpha_0 = \frac{10^{-pK_0}}{1 + 10^{-pK_0} + 10^{\text{pH}-pK_0-pK_1} + 10^{2\text{pH}-pK_0-pK_1-pK_2}}; \quad (25)$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{\text{pH}-pK_0-pK_1}}{1 + 10^{-pK_0} + 10^{\text{pH}-pK_0-pK_1} + 10^{2\text{pH}-pK_0-pK_1-pK_2}}; \quad (26)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{2\text{pH}-pK_0-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{-pK_0} + 10^{\text{pH}-pK_0-pK_1} + 10^{2\text{pH}-pK_0-pK_1-pK_2}}. \quad (27)$$

Observe que o denominador das Eqs. (24) a (27) é o mesmo, e o numerador de cada equação é uma parcela do denominador. Valores repetidamente encontrados na literatura para as constantes de equilíbrio são:  $pK_0 = 2,77$ ,  $pK_1 = 3,59$  e  $pK_2 = 10,33$ , os quais dizem respeito à água pura (0 ppm de sal) à temperatura de 25 °C e 1 bar de pressão. Substituindo os valores de  $pK$  nas Eqs. (24) a (27) e variando o valor do pH de 0 a 14, o gráfico de distribuição do ácido carbônico (também chamado de diagrama de Bjerrum) pode ser plotado como mostrado na Figura 1.4.

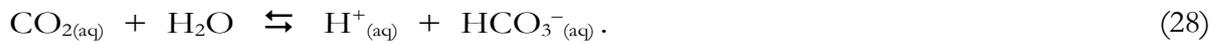


**Figura 1.4.** Diagrama de distribuição do ácido carbônico para a água pura a 25 °C e 1 bar.

O ponto 1 representa o equilíbrio entre o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e o  $\text{HCO}_3^-$  (reação da Eq. (4)). Esse equilíbrio ocorre a um  $\text{pH} = 3,59$ , que é exatamente o valor de  $\text{p}K_1$ . O conteúdo de carbono na solução como  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é o mesmo que o de  $\text{HCO}_3^-$ , em que ambos estão próximos de 0,17%. O restante (99,66%) está na forma de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ .

O ponto 2 representa o equilíbrio entre o  $\text{HCO}_3^-$  e o  $\text{CO}_3^{2-}$  (reação da Eq. (5)). Esse equilíbrio ocorre a um  $\text{pH} = 10,33$ , que é exatamente o valor de  $\text{p}K_2$ . O conteúdo de carbono na solução como  $\text{HCO}_3^-$  é o mesmo que o de  $\text{CO}_3^{2-}$ , em que ambos estão próximos a 50%.

Uma escala logarítmica foi usada para permitir a visualização da curva do  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Em baixos valores de  $\text{pH}$ , o conteúdo de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  é cerca de 600 vezes maior que o de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Na prática, o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é “oculto” pela combinação das Eqs. (3) e (4), resultando em:



A “nova” constante de equilíbrio  $\text{p}K_1$  será a soma de  $\text{p}K_0$  com o “antigo”  $\text{p}K_1$ . Por exemplo, para água pura a 25 °C e 1 bar,  $\text{p}K_0$  é igual a 6,36 (2,77 + 3,59).

O ponto 3 representa o equilíbrio entre o  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  e o  $\text{HCO}_3^-$  (reação da Eq. (28)). Esse equilíbrio ocorre a um  $\text{pH} = 6,36$ , que é o “novo” valor de  $\text{p}K_1$ . O conteúdo de carbono na solução como  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  é o mesmo que o de  $\text{HCO}_3^-$ .

Toda a discussão foi realizada para a água pura (sem sal) a 25 °C e 1 bar. No entanto, para sistemas reais, como o do Pré-Sal, o qual experimenta altas pressões, altas temperaturas e altas salinidades, os valores apropriados para as constantes de equilíbrio devem ser considerados. Nessas condições, os dados para  $\text{p}K_0$  (Eq. (3)) e o “antigo”  $\text{p}K_1$  (Eq. (4)) são um tanto escassos, ao contrário do “novo”  $\text{p}K_1$  (Eq. (28)). Assim, o mesmo desenvolvimento deve ser conduzido; no entanto, considerando as reações das Eqs. (28) e (5), e uma nova expressão para  $C_T$ , como:

$$C_T = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (29)$$

Com base nos procedimentos descritos anteriormente, as novas expressões para  $\alpha$  são:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_1} + 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}}; \quad (30)$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_1}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_1} + 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}}; \quad (31)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_1} + 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}} \quad (32)$$

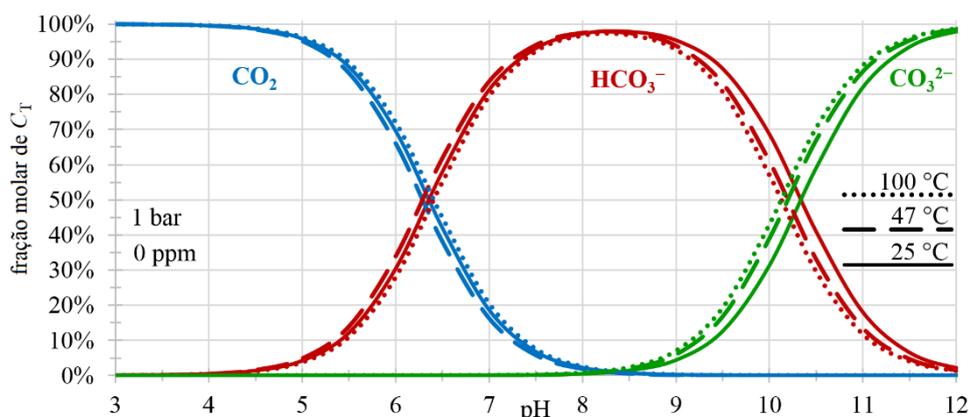
Importante ressaltar que a consideração da salinidade implica em efeitos no equilíbrio químico, em que quanto mais íons estiverem em solução, maior será a interação entre eles devido às forças de atração e repulsão. Isso geralmente implica um aumento na solubilidade de modo que as concentrações das espécies sejam multiplicadas por um fator geralmente menor que um, denominado coeficiente de atividade ( $\gamma$ ). A multiplicação entre o coeficiente de atividade de uma espécie e sua concentração é chamada de atividade, que é representada por chaves. Para uma espécie X,  $\{X\} = \gamma_x[X]$ . Cosmo (2013) faz uma discussão aprofundada sobre o tema.

As Eqs. (30) a (32) serão válidas se os valores de  $\text{p}K_1$  e  $\text{p}K_2$  considerarem o efeito salino, como realizado por Li e Duan (2007). A Tabela 1.2 apresenta os valores selecionados utilizados para gerar mais diagramas de distribuição do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Figuras 1.5, 1.6 e 1.7) para avaliar o efeito da temperatura, pressão e salinidade (em todos os casos, água pura a 25 °C e 1 bar é a referência).

**Tabela 1.2.** Valores de  $\text{p}K_1$  e  $\text{p}K_2$  do trabalho de Li e Duan (2007) para gerar os diagramas das Figuras 1.5, 1.6 e 1.7.

	25 °C	47 °C	100 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	1 bar	1 bar	1 bar	250 bar	500 bar	1 bar	1 bar
	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	150.000 ppm	300.000 ppm
$\text{p}K_1$	6,36	6,29	6,41	6,24	6,13	5,98	6,20
$\text{p}K_2$	10,34	10,19	10,12	9,74	8,18	9,43	9,64

Nota: As salinidades são representadas exclusivamente por NaCl.



**Figura 1.5.** Diagrama de distribuição do ácido carbônico para variações de temperatura.

Observe que os valores de  $\text{p}K_1$  e  $\text{p}K_2$  não são lineares, como pode ser verificado tanto na Tabela 1.2 quanto nas Figuras 1.5, 1.6 e 1.7. As variações parecem pequenas, mas a escala de pH é uma potência de 10.

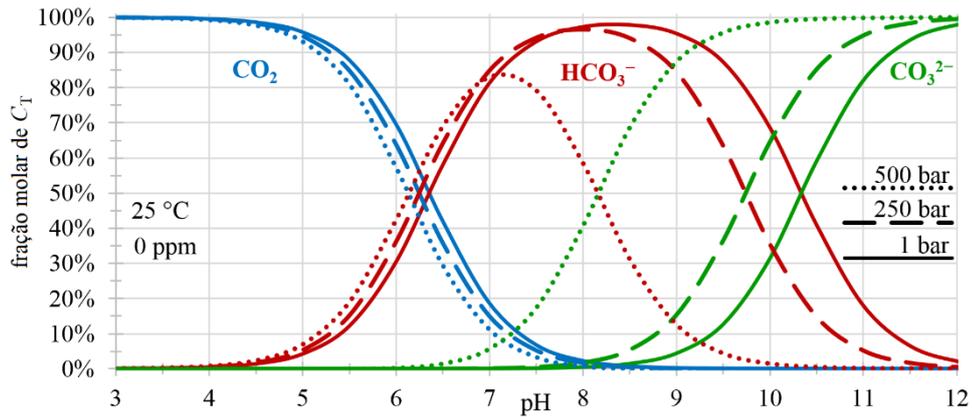


Figura 1.6. Diagrama de distribuição do ácido carbônico para variações de pressão.

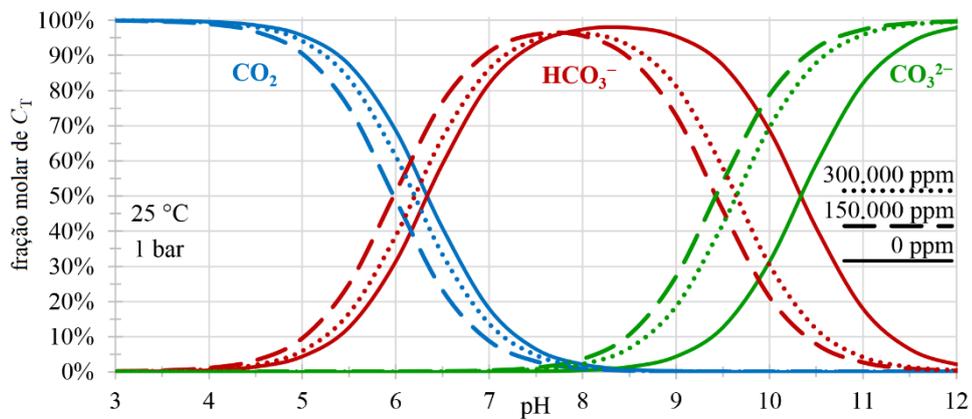


Figura 1.7. Diagrama de distribuição do ácido carbônico para variações de salinidade.

O efeito combinado da pressão, temperatura e salinidade é abordado no conjunto de diagramas da Figura 1.8 para as condições reais de produção do Pré-Sal da Tabela 1.1. Conforme discutido no início desta seção, o pH aumenta do reservatório para a superfície. Os valores distintos de pH na Figura 1.8 são os mesmos da Tabela 1.1. Eles foram estimados com o software MultiScale™ (a ser discutido no Capítulo 3). Para as constantes de equilíbrio, os valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  foram, novamente, derivados do trabalho de Li e Duan (2007). A Tabela 1.3 apresenta os valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  correspondentes aplicados para obter os diagramas da Figura 1.8.

Tabela 1.3. Valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  do trabalho de Li e Duan (2007) para gerar os gráficos da Figura 1.8.

Locais	$P$ (bar)	$T$ (°C)	$pK_1$	$pK_2$	pH
1. Reservatório	472	136	5,73	7,20	4,75
2. Canhoneados	312	145	5,81	7,83	4,91
3. Árvore de natal	259	141	5,83	8,02	4,93
4. Riser / flowline	99	114	5,88	8,58	5,09
5. FPSO	66	99	5,89	8,76	5,16
6. Laboratório*	1	25	6,17	9,60	6,10

Nota: Todos os valores de  $pK_1$  e  $pK_2$  para uma salinidade de 282.822 ppm como NaCl.

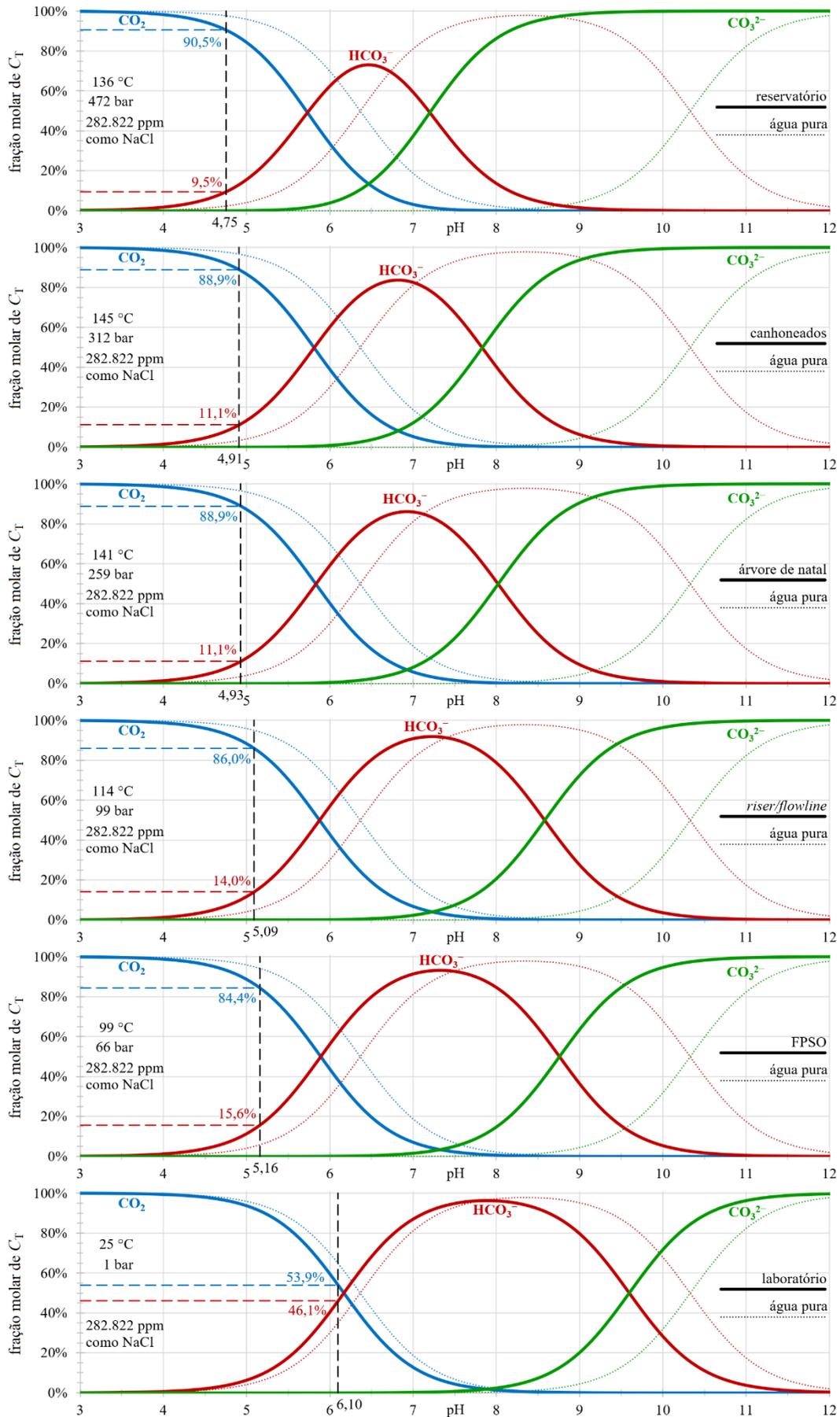


Figura 1.8. Diagrama de distribuição do ácido carbônico para condições reais do Pré-Sal da Tabela 1.1.

### 1.2.6 Razão de saturação (SR) e Índice de Incrustação (SI)

A razão de saturação, em inglês *saturation ratio* (SR), é uma maneira simples de identificar a propensão de uma solução para desenvolver um precipitado. Nessa razão, o numerador equivale à composição da solução (em mol/L) em relação às espécies que contribuem para a precipitação. O denominador representa o equilíbrio da solução por meio da constante de equilíbrio. Para o  $\text{CaCO}_3$  na produção de petróleo, ou seja, para a reação na Eq. (6), o SR pode ser indicado como:

$$\text{SR} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{HCO}_3^-\}^2/\{\text{CO}_{2(\text{aq})}\}}{K_{\text{EO}}}; \quad (33)$$

em que  $K_{\text{EQ}}$  é a constante de equilíbrio da Eq. (6), assim como  $K_C$  (Eq. (8)) é a constante de equilíbrio da Eq. (1). Para uma abordagem um pouco mais ampla do numerador e do denominador da Eq. (33), ver Duan e Li (2008), Segev *et al.* (2012) ou Cosmo (2013).

Se o numerador for maior que o denominador, o que indica que a razão é maior que a unidade ( $\text{SR} > 1$ ), haverá excesso de íons em solução para promover a precipitação. Se o numerador for igual ao denominador ( $\text{SR} = 1$ ), a solução estará em equilíbrio. Se o numerador for menor que o denominador ( $\text{SR} < 1$ ), a solução não precipitará e ainda tenderá a dissolver sais pré-existentes.

Outra forma de avaliar essa questão é por meio do índice de saturação, do inglês *saturation index* (SI), também comumente identificado como índice de incrustação (*scale index*) ou índice de estabilidade (*stability index*), dado por:

$$\text{SI} = \log \text{SR}. \quad (34)$$

Langelier (1936) estabeleceu um método para avaliar a deposição exclusivamente do carbonato de cálcio em sistemas municipais de distribuição de água. O índice de saturação de Langelier, do inglês *Langelier saturation index* (LSI), indica a tendência de precipitação ou dissolução do  $\text{CaCO}_3$ . Na indústria do petróleo, a proposta do autor se enquadra satisfatoriamente bem na tendência de precipitação dos sais mais comuns encontrados nos campos, sobretudo o  $\text{CaCO}_3$ . A Tabela 1.4 apresenta a proposta do autor e adiciona a correlação com os valores de SR e SI.

Outros índices lidam com a tendência de incrustação, como Ryznar, Larson, Larson-Skold, Puckorius e o potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , do inglês *calcium carbonate precipitation potential* (CCPP). Além disso, operadoras, empresas de serviço e pesquisadores obtêm diferentes números. Qualquer índice pode perder sentido na presença de outras variáveis, como a co-precipitação, compactação de areia, corrosão, acidificação e emulsificação. Esses números devem servir apenas como referência, cabendo ao profissional interpretá-los de acordo com o sistema como um todo.

**Tabela 1.4.** Valores de LSI e a tendência de precipitação ou dissolução do  $\text{CaCO}_3$ , proposto por Langelier (1936), e os valores equivalentes de SR e SI para a tendência de precipitação dos sais mais comuns nos campos petrolíferos.

LSI	Tendência de precipitação ou dissolução	SR	SI
3	precipitação extremamente severa	1.000	3
2	precipitação muito severa	100	2
1	precipitação severa	10	1
0,5	precipitação moderada	3,2	0,5
0,2	precipitação leve	1,6	0,2
0	água estável – sem precipitação/sem dissolução	1	0
-0,2	dissolução muito leve	0,6	-0,2
-0,5	dissolução leve	0,3	-0,5
-1	dissolução moderada	0,1	-1
-2	dissolução vigorosa	0,01	-2
-3	dissolução muito vigorosa	0,001	-3

Antes de retornar à discussão da [Figura 1.8](#), os valores com um asterisco na [Tabela 1.1](#) precisam ser esclarecidos. O SI é apenas o logaritmo dos valores de SR encontrados por [Bezerra et al. \(2013\)](#) ao simular com o software MultiScale™. Utilizando os mesmos dados apresentados pelos autores, simulações idênticas foram realizadas também com MultiScale™ para encontrar o valor do pH para cada local. O “laboratório” representa qualquer situação submetida às condições atmosféricas, como na titulação da salmoura para a determinação da composição da fase aquosa.

Considerando que a precipitação salina se deve exclusivamente à presença de água, [Bezerra et al. \(2013\)](#) relataram que a produção de  $3.300 \text{ m}^3/\text{dia}$  tem um BSW (*basic sediment and water*) de 0,5%, ou seja,  $3.283,5 \text{ m}^3/\text{dia}$  de óleo e  $16,5 \text{ m}^3/\text{dia}$  de água. Essas vazões permitem inferir que o campo provavelmente está no início de sua exploração.

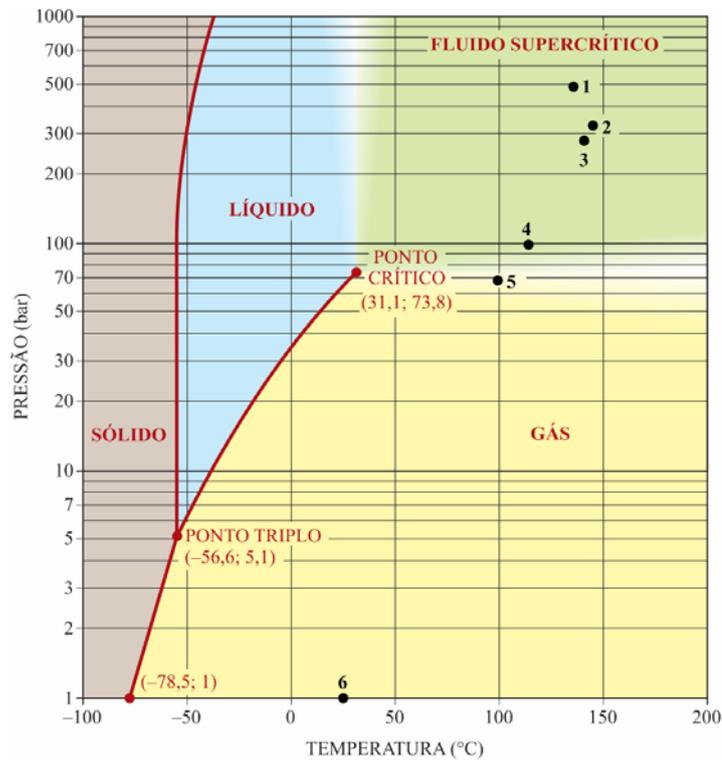
No início da vida produtiva de um campo, as pressões originais do reservatório são elevadas, o que mantém o  $\text{CO}_2$  dissolvido, implicando em um baixo valor de pH e favorecendo um baixo valor de SR e SI. Isso é observado no referido estudo de caso. A [Figura 1.8](#) apresenta um grande domínio de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{HCO}_3^-$  do reservatório ao FPSO. Na [Tabela 1.1](#), os valores de pH são baixos e os valores de SI indicam água estável a uma tendência de precipitação moderada.

O último gráfico da [Figura 1.8](#) corresponde a uma liberação massiva de  $\text{CO}_2$ . Isso implica no aumento do pH e do SI e, portanto, uma tendência severa de precipitação é esperada. Tal situação é observada em campos maduros quando a pressão original dos reservatórios cai e a tendência de precipitação aumenta.

Como observado na [Figura 1.8](#), em todas as partes de um sistema de produção de petróleo os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) não desempenham papel significativo. Isto é, as reações das [Eqs. \(6\) e \(2\)](#) representam mais adequadamente a precipitação de carbonato de cálcio do que a [Eq. \(1\)](#).

### 1.2.7 Diagramas de fases

O diagrama de fases do CO<sub>2</sub> é apresentado na [Figura 1.9](#). O CO<sub>2</sub> puro é praticamente considerado apenas em projetos de injeção desse gás, como para descarte geológico ([Kutchko et al., 2020](#); [Liu et al., 2020](#); [Zhang et al., 2020a](#)) ou recuperação avançada de petróleo ([Goodman et al., 2020](#); [Nazari et al., 2020](#), [Li et al., 2021](#)). Os locais apresentados nas [Tabelas 1.1](#) ou [1.3](#) são marcados na [Figura 1.9](#) apenas para ilustração.



**Figura 1.9.** Diagrama de fases do CO<sub>2</sub> e locais marcados das [Tabelas 1.1](#) ou [1.3](#) (apenas para ilustração).

Ao injetar CO<sub>2</sub> puro, o bombeamento ultrapassa a pressão crítica de 73,8 bar e, devido ao gradiente geotérmico, a temperatura crítica também é ultrapassada. Em condições de reservatório, principalmente após milhões de anos de interação entre os fluidos (hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub>, água e outros) e a própria rocha reservatório, o equilíbrio entre as espécies e as propriedades resultantes devem ser considerados. A [Tabela 1.5](#) compara as propriedades críticas de algumas espécies comumente encontradas em reservatórios de petróleo.

[Arinelli et al. \(2017\)](#), ao avaliarem a fase gasosa do reservatório do Pré-Sal do Campo de Libra, cuja composição é apresentada na [Tabela 1.6](#), construíram o diagrama de fases correspondente na [Figura 1.10](#). Novamente, os locais indicados nas [Tabelas 1.1](#) ou [1.3](#) foram marcados apenas para ilustração. Observe na [Tabela 1.6](#) o conteúdo muito alto de CO<sub>2(g)</sub> neste reservatório de gás do Pré-Sal.

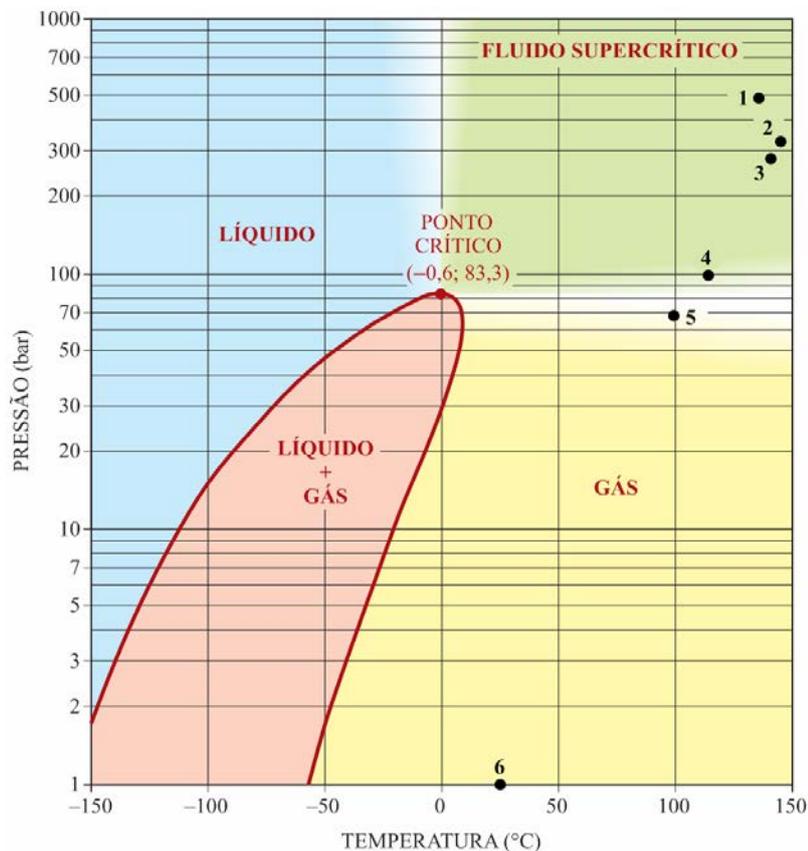
**Tabela 1.5.** Propriedades críticas de algumas espécies encontradas em reservatórios de petróleo (Brunner, 1994).

Espécies	Fórmula	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)
dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	31,1	73,8
nitrogênio	N <sub>2</sub>	-147,0	33,9
sulfeto de hidrogênio	H <sub>2</sub> S	100,2	89,4
metano	CH <sub>4</sub>	-82,8	46,0
etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32,3	48,8
propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96,65	42,5
isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	135,1	36,5
n-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	152,1	38,0
n-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	196,6	33,7
n-hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	234,4	30,1
n-heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	267,2	27,4
água	H <sub>2</sub> O	374,2	221,2

**Tabela 1.6.** Composição do gás utilizado por Arinelli *et al.* (2017) para construir o diagrama de fases da Figura 1.10.

Espécie	Concentração	Espécie	Concentração
CO <sub>2</sub>	44,741 %mol	i-C4	0,992 %mol
C1	41,667 %mol	n-C4	0,992 %mol
C2	6,94 %mol	i-C5	0,496 %mol
C3	3,97 %mol	n-C5	0,198 %mol

C1 = metano; C2 = etano; C3 = propano; i-C4 = isobutano; n-C4 = n-butano; i-C5 = isopentano; n-C5 = n-pentano.

**Figura 1.10.** Diagrama de fases para o fluido de composição conforme a Tabela 1.6 (adaptado de Arinelli *et al.*, 2017) e locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração).

Se o gás natural desse reservatório experimentar as condições dos locais assinalados na [Figura 1.10](#), o fluido do reservatório estará em um estado supercrítico. As substâncias nessa condição apresentam o comportamento de um gás e um líquido ([Lan et al., 2019](#)). A densidade é semelhante à da fase líquida, enquanto a viscosidade é próxima à do gás. O coeficiente de difusão é maior que o do líquido. A tensão superficial é próxima de zero — o fluido pode entrar em qualquer espaço maior do que as moléculas do fluido supercrítico ([Lan et al., 2019](#)).

Este trabalho tem como um dos objetivos avaliar a produção de óleo de um reservatório do Pré-Sal sujeito a incrustações de  $\text{CaCO}_3$ . A abordagem de [Elias Jr. e Trevisan \(2016\)](#) auxiliará no entendimento de algumas questões. Os autores realizaram uma análise PVT (pressão, volume e temperatura) de um óleo do Pré-Sal brasileiro, cujo campo está localizado na Bacia de Campos. A composição do óleo é apresentada na [Tabela 1.7](#) e o diagrama de fases correspondente se encontra na [Figura 1.11](#). Novamente, os locais indicados nas [Tabelas 1.1](#) ou [1.3](#) foram marcados apenas para ilustração, mas podem representar o “caminho” da produção de um óleo do Pré-Sal.

**Tabela 1.7.** Composição do óleo vivo utilizado por [Elias Jr. e Trevisan \(2016\)](#) para construir o diagrama de fases apresentado na [Figura 1.11](#), em que C10+ é o agrupamento das frações mais pesadas

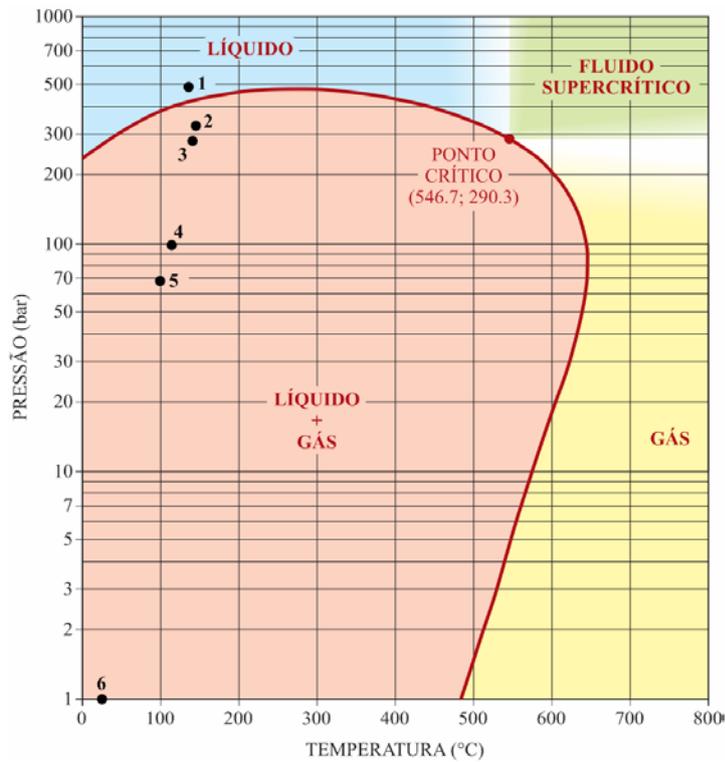
Espécie	Concentração	Espécie	Concentração
CO <sub>2</sub>	17,84%	i-C5	0,01%
N <sub>2</sub>	0,23%	n-C5	1,12%
C1	44,48%	C6	0,58%
C2	5,46%	C7	0,61%
C3	4,15%	C8	0,79%
i-C4	0,04%	C9	0,78%
n-C4	2,20%	C10+	21,71%

Nota: A cromatografia original possui 34 elementos (veja o artigo original).

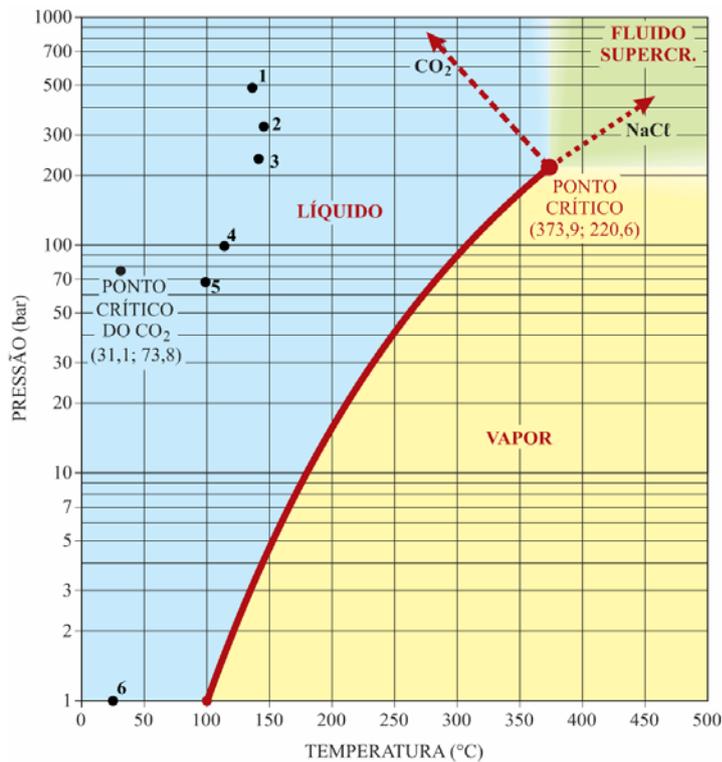
Importante ressaltar que o conteúdo de CO<sub>2(o)</sub> na [Tabela 1.7](#) é típico para diversos outros reservatórios de petróleo do Pré-Sal, podendo ser utilizado como referência para o objetivo central deste trabalho. Ou seja, quando o óleo flui, as frações mais voláteis são liberadas da solução. Parte do CO<sub>2</sub> dissolvido no óleo (CO<sub>2(o)</sub>) pode ser liberado para a fase gasosa (CO<sub>2(g)</sub>). Se houver presença de água, ou seja, se o BSW for maior que zero, o CO<sub>2(aq)</sub> também será liberado para a fase gasosa.

Em relação ao diagrama de fases da fase aquosa, a [Figura 1.12](#) mostra o comportamento para a água pura. Quando o CO<sub>2</sub> e os sais estão dissolvidos, o ponto crítico muda de posição, podendo favorecer a evaporação da água. Isso pode ser crítico para a precipitação mineral, como ocorre em campos de petróleo ([Bybee, 2006](#); [Abbasi et al., 2022](#); [Jiang et al., 2022](#)) e ativos geotérmicos ([Regenspurg et al., 2015](#); [Wanner et al., 2017](#)). O comportamento de fases do CO<sub>2</sub> na água é bastante diferente do CO<sub>2</sub> nos hidrocarbonetos, uma vez que não se forma um envelope de

fases, mas uma região de fluidos imiscíveis entre o ponto crítico do  $\text{CO}_2$  e o ponto crítico da água (Diamond, 2003 — ver também Duan *et al.*, 2003; Liebscher, 2010; Tsai *et al.*, 2016; Bakker, 2019).



**Figura 1.11.** Diagrama de fases para o fluido de composição conforme a Tabela 1.7 (adaptado de Elias Jr. e Trevisan, 2016) e locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração).



**Figura 1.12.** Diagrama de fases da água, a influência das espécies dissolvidas na curva de ebulição e os locais marcados das Tabelas 1.1 ou 1.3 (apenas para ilustração).

Diagramas de fases como os apresentados nesta seção podem ser construídos com alguns pacotes computacionais, como: Aspen HYSYS (Aspen Technology, Inc.); EES (F-Chart Software); Multiflash™ (KBC Advanced Technologies Limited); PVTsim (Calsep); ProMax® (Bryan Research & Engineering, LLC); REFPROP (NIST); WinProp (Computer Modeling Group LTD.); dentre outros.

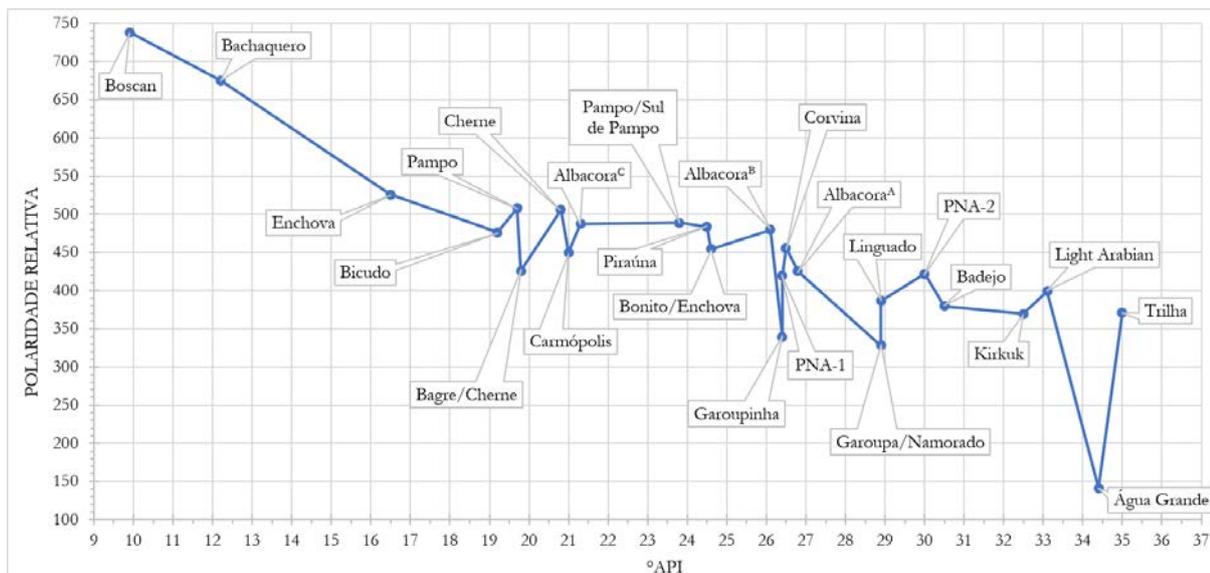
### 1.2.8 Solubilidade do CO<sub>2</sub> no óleo

Muitos estudos que abordam a solubilidade do CO<sub>2</sub> no óleo estão relacionados a diferentes atividades, como a recuperação avançada de petróleo (EOR), a captura e utilização de carbono (CCU), a redução da emissão de gases de efeito estufa ou o descarte de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo depletados e abandonados (Ren, 2020; Wang *et al.*, 2020; Hamza *et al.*, 2021; Nascimento *et al.*, 2021). Nesses casos, a dispersão e a difusividade do CO<sub>2</sub> no óleo competem com a solubilidade, mas as duas primeiras têm um efeito menor em comparação com a última (Dyer e Farouq Ali, 1989; Rostami *et al.*, 2017).

Análises experimentais evidenciam que o equilíbrio de solubilidade é alcançado em horas ou semanas (Dyer *et al.*, 1994; Sasaki *et al.*, 2013; Nguete *et al.*, 2016). Ou seja, a cinética de solubilização do CO<sub>2</sub> é muito rápida se comparada ao tempo de magnitude geológica para a formação de um reservatório de petróleo. Para pressões e temperaturas comuns dos reservatórios, o CO<sub>2</sub> supercrítico pode se tornar miscível no óleo e formar uma fase líquida única (Irawan *et al.*, 2012; Speight, 2014), especialmente em se tratando do petróleo parafínico a parafínico-naftênico do Pré-Sal (França *et al.*, 2021). O comportamento de fases do fluido geológico é equivalente ao apresentado nas Figuras 1.10 e 1.11.

Hidrocarbonetos (incluindo o metano, CH<sub>4</sub>) e CO<sub>2</sub> são não-eletrólitos. É bem conhecido como um não-eletrólito se solubiliza em outro. Isso está relacionado a forças interfaciais, caráter metálico, momento dipolo, ponte de hidrogênio e diferenças na intensidade das forças de van der Waals ou de London (Hildebrand e Scott, 1964; Laidler e Meiser, 1999; Zhang *et al.*, 2020b).

Em geral, a solubilidade de não-eletrólitos é governada pela polaridade (Hildebrand e Scott, 1964; Zhang *et al.*, 2020b). No entanto, considerando a classificação SARA dos petróleos vivos, as frações mais leves (saturados e aromáticos) são apolares, enquanto as frações mais pesadas (resinas e asfaltenos) são polares (Speight, 2014; Punase *et al.*, 2016). A interação mútua dentro das frações do petróleo bruto resulta em diferentes polaridades e densidades globais, como pode ser observado na Figura 1.13, derivada dos trabalhos de Brüning (1990) e Brüning (1992), cujas polaridades relativas de 25 óleos apresentam uma tendência de diminuição com o aumento do °API.



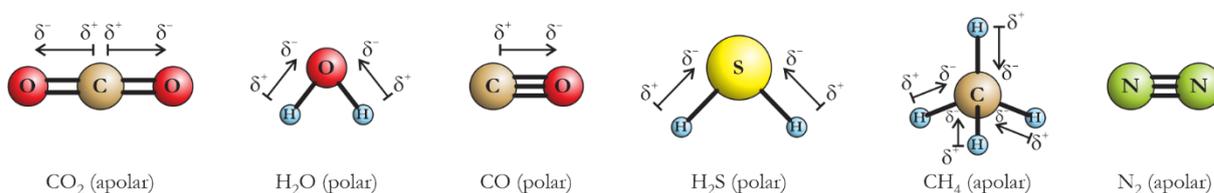
**Figura 1.13.** Comparação entre a polaridade relativa do petróleo com o seu °API (dados obtidos de Brüning, 1990 e Brüning, 1992).

É notória a capacidade do CO<sub>2</sub> em se dissolver de forma mais pronunciada em óleo mais leve do que em óleo mais pesado, mesmo o CO<sub>2</sub> sendo uma molécula apolar. As solubilidades do CO<sub>2</sub> nas parafinas n-butano, n-hexano e n-heptano, por exemplo, medidas por Ahmadi (2012), são 97,64, 86,37 e 77,99, respectivamente (nota: não foi divulgada a unidade utilizada pelo autor). O CO<sub>2</sub> é mais solúvel em óleo até mesmo que o próprio CH<sub>4</sub> (Sasaki *et al.*, 2013; Nguete *et al.*, 2016; Okolo *et al.*, 2019).

Quando uma substância (soluto) se dissolve em outra (solvente) ocorrem interações estabilizadoras denominada solvatação, em que tais interações geralmente envolvem forças eletrostáticas e forças de van der Waals, bem como efeitos quimicamente mais específicos, como a formação de pontes de hidrogênio (IUPAC, 1997). Os mecanismos que fazem com que o CO<sub>2</sub> seja tão solúvel em óleo ainda não são um consenso na ciência.

Uma regra geral para a solubilidade é resumida pela expressão “semelhante dissolve semelhante” (“*like dissolves like*”), como bem pontuam Wang *et al.* (2023). Desse modo, poderíamos esperar que o metanol e o etanol (ambos polares) não fossem tão bons solventes para o CO<sub>2</sub> quanto o parafínico n-hexano e os aromáticos n-benzeno e n-tolueno (todos apolares), o que não é verdade, pois todos apresentam solubilidades semelhantes para o CO<sub>2</sub> (Décultot *et al.*, 2019; Lay *et al.*, 2006). No entanto, tratando apenas da solubilidade do CO<sub>2</sub> no óleo, é bastante considerar sua maior capacidade em se dissolver em óleo mais leve (dotado de mais frações de saturados e aromáticos e, portanto, de maior °API) que em óleo mais pesado (dotado de mais frações de resinas e asfaltenos e, portanto, de menor °API).

A questão da solubilidade do  $\text{CO}_2$  no óleo é ainda controversa. O Dr. Charles Medom Hansen, a maior autoridade na matéria de solubilidade na atualidade e com publicações sobre o assunto há mais de 50 anos (Hansen, 1967), afirma que o  $\text{CO}_2$  é uma molécula polar (Hansen, 2000). O consenso na ciência é que o  $\text{CO}_2$  é uma molécula apolar, apesar de ser formada por duas ligações polares do tipo  $\text{C}=\text{O}$  (Shaya *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2022). Tais ligações estão alinhadas e são opostas, resultando em um momento quadrupolo (Amarasekera *et al.*, 1995; Khanh e Trung, 2018) de polaridade global nula de sua molécula (Figura 1.14). Fazendo um paralelo com a molécula de água, que também é formada por duas ligações polares opostas, mas do tipo  $\text{O}-\text{H}$  e desalinhas, essa apresenta uma polaridade global muito forte. Há outros exemplos de moléculas apolares em que a polaridade da ligação se cancela, como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{XeO}_4$ , dentre outras (Liu, 2021).



**Figura 1.14.** Geometria das ligações entre os átomos de algumas moléculas para a identificação de sua polaridade. As cargas parciais são denotadas por  $\delta^+$  (menos eletronegativo) e  $\delta^-$  (mais eletronegativo).

Para compostos orgânicos, os hidrocarbonetos ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) são sempre apolares. Isso se deve principalmente à pequena diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e de hidrogênio, tornando as ligações  $\text{C}-\text{H}$  tecnicamente não polares (Liu, 2021). Outros compostos orgânicos que contêm grupos funcionais com heteroátomos, como  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ , todos são moléculas polares (Liu, 2021). Speight (2014) classifica esses compostos como impurezas quando estão presentes no petróleo. Comumente essas impurezas se concentram na fração dos saturados, resultando no aumento da polaridade global do petróleo (Parkoso *et al.*, 2016).

Retomando a discussão acerca dos possíveis mecanismos de solvatação do óleo para dissolver o  $\text{CO}_2$ , Torralba-Calleja *et al.* (2013) e Zhang *et al.* (2020b) afirmam que a interação entre a molécula de  $\text{CO}_2$  e o solvente ocorre por forças de superfície não químicas, ou seja, pela interação de van der Waals, mais especificamente pelas forças de dispersão de London (Rojas e Farouq Ali, 1988; Carvalho *et al.*, 2016; Marcus, 2018). Embora a molécula de  $\text{CO}_2$  seja apolar, sua apreciável polarizabilidade e capacidade de aceitar ligações de hidrogênio de solventes doadores adequados, permitem sua solvatação por óleos leves (Marcus, 2018).

Considerando a teoria de solubilidade de Hildebrand (Hildebrand, 1936), que foi posteriormente aprimorada por Hansen (Hansen, 1967; Hansen, 2000), o parâmetro de solubilidade de um soluto ( $\delta_H$ ) é dado por

$$\delta_H^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2, \quad (35)$$

em que  $\delta_d$  é devido às forças de dispersão (forças de van der Waals, de caráter atômico),  $\delta_p$  é devido às interações dipolo-dipolo induzido (polaridade, de caráter molecular) e  $\delta_{hb}$  é devido às pontes de hidrogênio, do inglês *hydrogen bonds* (troca de elétrons, de caráter molecular). A [Tabela 1.8](#) apresenta os parâmetros de solubilidade de Hansen para alguns gases. A [Tabela 1.9](#) apresenta os parâmetros de solubilidade para alguns solventes e também a solubilidade do CO<sub>2</sub> nesses solventes líquidos a 25 °C e a 1 atm de pressão parcial de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 1.8.** Parâmetros de solubilidade de Hansen (dados obtidos de [Hansen, 2000](#)).

Gás	$\delta_H$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_d$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{hb}$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]
CO <sub>2</sub> dióxido de carbono	<b>16,62</b>	14,7	3,9	6,7
H <sub>2</sub> O água	<b>47,81</b>	15,5	16,0	42,3
CO monóxido de carbono	<b>12,50</b>	11,5	4,9	0,0
H <sub>2</sub> S sulfeto de hidrogênio	<b>20,71</b>	17,0	6,0	10,2
CH <sub>4</sub> metano	<b>14,00</b>	14,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> etano	<b>15,60</b>	15,6	0,0	0,0
N <sub>2</sub> nitrogênio	<b>11,90</b>	11,9	0,0	0,0

**Tabela 1.9.** Parâmetros de solubilidade de Hansen para alguns solventes e solubilidade do CO<sub>2</sub> a 25 °C e a 1 atm de pressão parcial de CO<sub>2</sub> nesses solventes (dados obtidos de [Williams, 2007](#)).

Solvente líquido	$\delta_H$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_d$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{hb}$ [Mpa <sup>1/2</sup> ]	Solub. do CO <sub>2</sub> [%mol]
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> pentano	<b>14,50</b>	14,5	0,0	0,0	<b>1,385</b>
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> hexano	<b>14,90</b>	14,9	0,0	0,0	<b>1,318</b>
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> octano	<b>15,30</b>	15,5	0,0	0,0	<b>1,328</b>
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> octano	<b>15,50</b>	15,5	0,0	0,0	<b>1,254</b>
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> nonano	<b>15,70</b>	15,7	0,0	0,0	<b>1,231</b>
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> decano	<b>15,70</b>	15,7	0,0	0,0	<b>1,204</b>
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> undecano	<b>16,00</b>	16,0	0,0	0,0	<b>1,148</b>
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> dodecano	<b>16,00</b>	16,0	0,0	0,0	<b>1,191</b>
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> tridecano	<b>16,40</b>	16,4	0,0	0,0	<b>1,175</b>
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> tetradecano	<b>16,20</b>	16,2	0,0	0,0	<b>1,171</b>
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> pentadecano	<b>16,80</b>	16,8	0,0	0,0	<b>1,167</b>
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> hexadecano	<b>16,30</b>	16,3	0,0	0,0	<b>1,161</b>
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ciclopentano	<b>16,50</b>	16,4	0,0	1,8	<b>0,491</b>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ciclo-hexano	<b>16,80</b>	16,8	0,0	0,2	<b>0,774</b>
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ciclo-heptano	<b>17,20</b>	17,2	0,0	0,0	<b>0,721</b>
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ciclo-octano	<b>17,50</b>	17,5	0,0	0,0	<b>0,688</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> benzeno	<b>18,51</b>	18,4	0,0	2,0	<b>0,880</b>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> tolueno	<b>18,16</b>	18,0	1,4	2,0	<b>1,010</b>
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> 1-metil naftaleno	<b>21,14</b>	20,6	0,8	4,7	<b>0,674</b>
H <sub>2</sub> O água	<b>47,81</b>	15,5	16,0	42,3	<b>0,060</b>

Quanto mais próximos forem os valores de  $\delta_H$  do soluto e do solvente, mais propício à solubilização estarão os compostos (Hansen, 2000). Comparando os valores das Tabelas 1.8 e 1.9, verifica-se que o  $\delta_H$  do  $\text{CO}_2$  (16,62  $\text{MPa}^{1/2}$ ) tem valor mais próximo dos compostos pertencentes às frações saturadas do petróleo, especialmente as parafinas — do pentano (14,50  $\text{MPa}^{1/2}$ ) ao hexadecano (16,30  $\text{MPa}^{1/2}$ ) — correspondendo a solubilidades maiores que 1%mol. Os saturados naftênicos — do ciclopentano (16,50  $\text{MPa}^{1/2}$ ) ao ciclooctano (17,50  $\text{MPa}^{1/2}$ ) — apesar de terem valores de  $\delta_H$  muito próximos ao do  $\text{CO}_2$ , dispõem de menos hidrogênio que os alcanos para realizarem as ligações (Marcus, 2018). Considerações semelhantes podem ser feitas para os aromáticos — do benzeno (18,51  $\text{MPa}^{1/2}$ ) ao 1-metil naftaleno (21,14  $\text{MPa}^{1/2}$ ).

Os valores de  $\delta_H$  para o  $\text{CH}_4$  (14,00  $\text{MPa}^{1/2}$ ) e para o  $\text{CO}_2$  (16,62  $\text{MPa}^{1/2}$ ) ajudam a explicar o fato de que o gás carbônico é mais solúvel em hidrocarbonetos que o próprio metano. Sasaki *et al.* (2013) comprovaram experimentalmente tal afirmação. De toda maneira, assim como o  $\text{CO}_2$ , o metano também se dissolve mais no óleo leve do que no mais pesado (Nguele *et al.*, 2016). A polarizabilidade molar do  $\text{CH}_4$  é de 6,54  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , enquanto a do  $\text{CO}_2$  é de 7,34  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , o que é 12,2% maior (Okolo *et al.*, 2019). A partir desses valores, Okolo *et al.* (2019) calcularam a constante atrativa de van der Waals necessária para determinar a magnitude das forças de London. Os cálculos dos autores resultaram em 0,230  $\text{kJ}^2/\text{mol}^2\text{Pa}$  para o  $\text{CH}_4$ , e 0,365  $\text{kJ}^2/\text{mol}^2\text{Pa}$  para o  $\text{CO}_2$ , o que é 58,7% maior.

Okolo *et al.* (2019) concordam com Nguele *et al.* (2016), o que confirma as observações de campo, em que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  é afetada pela composição do óleo e, conseqüentemente, pelo grau API. Conforme relatado por Simon e Graue (1965), Dyer e Farouq Ali (1989), e Emera e Sarma (2007), a solubilidade do  $\text{CO}_2$  aumenta com °API (o óleo é mais leve para um grau API mais elevado). Em termos de variáveis operacionais, a solubilidade do  $\text{CO}_2$  aumenta com a pressão e diminui com a temperatura (Welker e Dunlop, 1963; Simon e Graue, 1965; Emera e Sarma, 2007). Dyer e Farouq Ali (1989) afirmam que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  no óleo tem forte dependência da pressão e, em menor grau, da temperatura.

O conteúdo precedente apresentado nesta seção fornece elementos para ajudar a entender a origem do alto teor de  $\text{CO}_2$  (até 20% ou mais) presente no óleo dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal. O próprio ambiente rochoso (rochas majoritariamente de origem carbonática) fornece o  $\text{CO}_2$  quando associado à água, uma vez que o  $\text{CaCO}_3$  que constitui a rocha, uma vez dissolvido, libera  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ , o qual irá se reequilibrar entre as espécies  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  e  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Nas condições de pressão e temperatura dos reservatórios, o  $\text{CO}_2$  será o composto dominante (ver Figura 1.8). O óleo considerado leve (até 32 °API), por sua vez, possui elevadas frações de parafinas, o que é adequado para solubilizar as moléculas de  $\text{CO}_2$ .

### 1.2.9 Solubilidade do CO<sub>2</sub> na água

O assunto desta seção está muito bem estabelecido na literatura e apenas algumas questões são tratadas neste texto. Uma parte relevante dessa discussão foi previamente abordada nas Seções 1.2.3, 1.2.4, 1.2.5 e 1.2.7. É bastante observar a diferença de valores de  $\delta_H$  do CO<sub>2</sub> (16,62 MPa<sup>1/2</sup>) e da água (47,81 MPa<sup>1/2</sup>) nas Tabelas 1.8 e 1.9, assim como a baixíssima solubilidade do CO<sub>2</sub> na água, permitindo afirmar que o óleo é melhor solvente para o CO<sub>2</sub> que a água. Observações semelhantes são reportadas por Khosrokhavar *et al.* (2011).

No entanto, tal como acontece com a solubilidade no óleo, o aumento da pressão e a diminuição da temperatura favorecem uma maior dissolução de CO<sub>2</sub> na água (Diamond, 2003; Diamond e Akinfiyev, 2003). A formação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), apesar de comumente ser referenciada como solubilização do CO<sub>2</sub> na água, é uma reação química e não um processo de solvatação. A propósito, a solvatação pela água é designada como hidratação. Observando o diagrama de Bjerrum da Figura 1.4, nota-se que de todo o CO<sub>2</sub> presente na água pura (0 ppm de sal), a 25 °C, 1 atm e sob baixos valores de pH, menos de 0,2% reagiu para formar H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, enquanto mais de 99% encontra-se hidratado. Observações semelhantes são reportadas por Lam *et al.* (2015).

A salinidade da água também afeta a solubilidade do CO<sub>2</sub> (Khosrokhavar *et al.*, 2011) e, em muitos estudos, é erroneamente negligenciada. A solubilidade do CO<sub>2</sub> na salmoura pode ser calculada em uma ampla faixa de pressões, temperaturas e salinidades em termos de cloreto de sódio (denominado “como NaCl” — “as NaCl”), conforme trabalhos de Duan e Sun (2003) ou Akinfiyev e Diamond (2010). Por exemplo, a 100 °C e 100 bar, negligenciar uma salinidade de 100.000 ppm resultará em uma estimativa 28% menor. A Tabela 1.10 apresenta a magnitude do erro para salinidades negligenciadas de até 300.000 ppm (veja mais em Chaturvedi *et al.*, 2021).

**Tabela 1.10.** Solubilidade do CO<sub>2</sub> na água pura (0 ppm), em salmoura (até 300.000 ppm como NaCl), e o erro em negligenciar a salinidade e considerar a solubilidade em água pura (100 °C / 100 bar).

Solubilidade do CO <sub>2</sub>	0 ppm	1.000 ppm	2.600 ppm	10.000 ppm	100.000 ppm	300.000 ppm
mol/kg	0,8049	0,8016	0,7966	0,7747	0,5826	0,3692
Erro	-----	-0,4%	-1,0%	-3,8%	-28%	-54%

Nota: Os dados foram calculados com o trabalho de Akinfiyev e Diamond (2010).

As interações entre os íons e as moléculas de água são fortes o suficiente para superar a ligação iônica que mantém os íons na rede cristalina. Como resultado, os cátions e ânions são separados completamente, e cada íon é cercado por um aglomerado de moléculas de água (Liu, 2021). As cargas positivas e negativas dos íons atraem fortemente os sítios negativos e positivos, respectivamente, das ligações polares das moléculas de água (Roberts *et al.*, 1971). Tais atrações são

mais intensas que as interações entre as cargas parciais  $\delta^+$  e  $\delta^-$  do quadrupolo das moléculas de  $\text{CO}_2$ , fazendo com que, na presença de sais, a hidratação do  $\text{CO}_2$  seja menos pronunciada (Khosrokhavar *et al.*, 2011).

### 1.2.10 Comportamento *flash* e particionamento do $\text{CO}_2$

O “comportamento *flash*” ou “efeito *flash*” ocorre quando o gás dissolvido deixa as fases líquidas devido a uma despressurização expressiva. Nesses casos, é esperado que o fluido resfrie após o *flash*, como em uma câmara de expansão ou após o escape de  $\text{CO}_2$  de um cilindro industrial. Porém, isso não é observado nas Tabelas 1.1 ou 1.3, em que o petróleo que sai do reservatório e atravessa os canhoneados (Local 1 para Local 2) tem a temperatura aumentada para uma queda de pressão expressiva. Isso indica que, para fechar a Primeira Lei da Termodinâmica, ocorre uma expansão muito elevada — ou seja, provavelmente há uma considerável liberação de gás.

Em uma abordagem mais abrangente na produção de petróleo, o *flash* (degaseificação, evolução, liberação, emissão, expulsão, perda, lançamento, escape, remoção de bolhas ou exsolução, como encontrado na literatura) ocorre quando os fluidos a serem produzidos (óleo, gás e salmoura) escoam e a queda de pressão reduz a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa. Para tentar alcançar o equilíbrio, o  $\text{CO}_2$  dissolvido escapa das fases líquidas para a fase gasosa.

Conforme descrito nos tópicos anteriores, a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água e no óleo é uma função principalmente da pressão, embora a temperatura tenha um efeito um pouco mais pronunciado na solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água que no óleo. A solubilidade diminui devido à perda de carga, o que leva o  $\text{CO}_2$  dissolvido a deixar as fases aquosa e oleosa. Da mesma forma, frações de hidrocarbonetos mais leves (como metano, etano, propano, butano) também saem das fases líquidas. Isso torna o óleo mais pesado e mais polar, favorecendo a exsolução de mais  $\text{CO}_2$  da fase oleosa.

O comportamento instantâneo do  $\text{CO}_2$  dissolvido nas fases aquosa e oleosa pode ser descrito, respectivamente, por:



Antes do *flash*, a condição de equilíbrio para a fase aquosa é governada pela reação química da Eq. (2), e a constante de equilíbrio é dada pela Eq. (9). Para a fase oleosa, a reação e a constante de Henry estão, respectivamente, nas Eqs. (38) e (39).



$$k_{\text{H,CO}_2,\text{óleo}} = \frac{[\text{CO}_{2(o)}]}{[\text{CO}_{2(g)}]} = \frac{[\text{CO}_{2(o)}]}{P_{\text{CO}_{2(g)}}}. \quad (39)$$

O  $\text{CO}_2$  é solúvel em água em menor grau que em petróleos crus, conforme afirmam [Dyer e Farouq Ali \(1989\)](#). Corroborando com essa hipótese, [Tomson e Oddo \(1991\)](#) apresentaram valores para a constante de Henry nas mesmas condições termodinâmicas:  $k_{\text{H,CO}_2,\text{água}} = 0,25$  e  $k_{\text{H,CO}_2,\text{óleo}} = 0,76$ . Em outras palavras, 75,2% do  $\text{CO}_2$  dissolvido está presente no óleo, enquanto que 24,8% está presente na água, para as condições investigadas pelos autores.

Essa é mais uma evidência de que o  $\text{CO}_2$  realmente desempenha um papel importante na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Dessa forma, negligenciar a presença da fase oleosa iria atenuar a ação do  $\text{CO}_2$  que é o principal agente desse processo, e, portanto, levaria a análises e conclusões que podem não estar correspondendo à realidade.

Essa distribuição do  $\text{CO}_2$  nas fases gasosa, aquosa e oleosa é chamada de particionamento. Para cada estado termodinâmico os coeficientes de particionamento variam. Ou seja, à medida que os fluidos escoam, as condições termodinâmicas mudam e as concentrações de  $\text{CO}_2$  das três fases tendem a se reorganizar a cada instante. Isso implica que não ocorre apenas o *flash* do dióxido de carbono, mas a troca de  $\text{CO}_2$  entre a fase aquosa e a fase oleosa ( $\text{CO}_{2(aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(o)}$ ) pode acontecer. Além disso, o  $\text{CO}_{2(aq)}$  pode reagir com a água e formar as espécies  $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ ,  $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$  e  $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$  (ver [Seção 1.2.3](#)).

De acordo com [Vetter et al. \(1987\)](#), o comportamento de fases dos fluidos do reservatório ou dos fluidos produzidos, bem como os efeitos do particionamento do  $\text{CO}_2$  associados às várias fases, dependem das seguintes variáveis:

- a. Pressão e mudanças de pressão;
- b. Temperatura e mudanças de temperatura;
- c. Concentração do  $\text{CO}_2$  em qualquer uma das três fases fluidas potencialmente existentes no reservatório e em qualquer lugar no sistema, antes, durante e após o *flash* dos fluidos do reservatório;
- d. Composição da salmoura do reservatório (incluindo o pH), do óleo e do gás; e
- e. RAO (razão água-óleo), RGO (razão gás-óleo) e RGA (razão gás-água) sob qualquer conjunto de condições de pressão e temperatura.

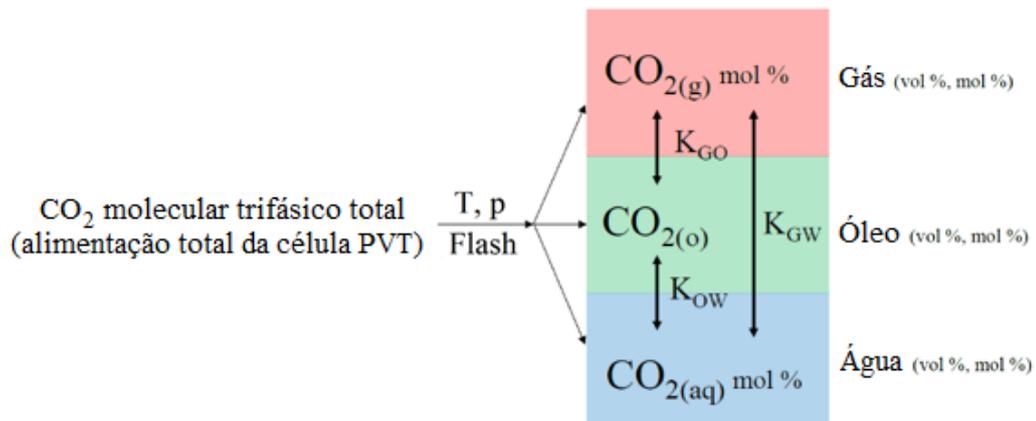
[Ness e Sorbie \(2020\)](#) ajudam a entender o coeficiente de particionamento com o esboço reproduzido na [Figura 1.15](#). Esse coeficiente — comumente referido como  $P$  ou  $K$  — é definido

como a razão das concentrações de um composto não ionizado em cada fase em equilíbrio (Kwon, 2002). Alguma confusão ocorre devido ao coeficiente de distribuição ( $D$ ), definido como a razão geral das formas ionizadas e não ionizadas em cada fase em equilíbrio (Kwon, 2002). Por exemplo, para óleo e água:

$$K_{OA} = \frac{[\text{CO}_{2(o)}]}{[\text{CO}_{2(aq)}]} ; \quad (40)$$

$$D_{OA} = \frac{[\text{CO}_{2(o)}]}{[\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} . \quad (41)$$

O coeficiente de particionamento gás/água é o inverso da constante de Henry dado pela Eq. (9), enquanto o coeficiente de particionamento gás/óleo é o inverso da constante de Henry dado pela Eq. (39). Tendo em vista que o  $\text{CO}_{2(o)}$  e o  $\text{CO}_{2(g)}$  não podem se ionizar em suas respectivas fases,  $K_{GO} = D_{GO}$ .



**Figura 1.15.** Coeficientes de particionamento do  $\text{CO}_2$  (Ness e Sorbie, 2020 – adaptada).

Segundo Kwon (2002), uma vez que o coeficiente de particionamento se refere apenas ao equilíbrio dos compostos não ionizados entre as fases, ele é independente do pH. Diversamente, o coeficiente de distribuição é dependente do pH devido ao grau de ionização na fase aquosa, o qual é afetado tanto pelo pH quanto pelo  $pK_a$  dos compostos.

Kan *et al.* (2019) observaram que o particionamento dos gases ácidos, como o  $\text{CO}_2$  (e também o  $\text{H}_2\text{S}$ , como no artigo original), entre os hidrocarbonetos e a fase aquosa, tem um efeito significativo na acidez, corrosão e tendência de incrustação da fase aquosa dentro da tubulação de produção.

### 1.2.11 Epítome da seção

A massa específica do óleo é menor nas condições do reservatório porque as frações de hidrocarbonetos mais leves permanecem liquefeitas. À medida que os fluidos escoam do reservatório em direção à superfície, o alívio de pressão permite que as frações mais leves de hidrocarbonetos saiam da fase oleosa. Além disso, o CO<sub>2</sub> dissolvido no óleo e na água escapa para a fase gasosa. Como resultado, a massa específica do óleo aumenta (correspondendo a uma diminuição do °API), sua polaridade aumenta e a capacidade do óleo de dissolver o CO<sub>2</sub> diminui.

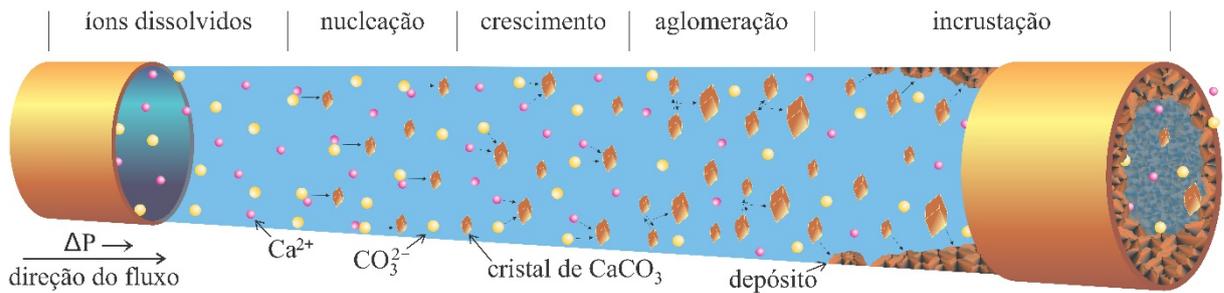
A discussão acima indica que o CO<sub>2</sub> dissolvido pode deixar a fase oleosa tanto pelo “efeito *flash*” (despressurização) quanto pela redução do °API (diminuição da capacidade do óleo de dissolver CO<sub>2</sub>). Enquanto a primeira causa favorece apenas a reação CO<sub>2(o)</sub> → CO<sub>2(g)</sub>, a segunda causa, além da reação anterior, pode favorecer também a reação CO<sub>2(o)</sub> → CO<sub>2(aq)</sub>.

Avaliando os resultados de [Ness e Sorbie \(2019\)](#) para o coeficiente de particionamento do CO<sub>2</sub> entre as fases oleosa e aquosa ( $K_{OA}$ ), quanto maior a massa específica do óleo (ou seja, quanto menor o °API), maior será o  $K_{OA}$ . Também pelo trabalho de [Tomson e Oddo \(1991\)](#) para as constantes de Henry, 75,2% do CO<sub>2</sub> dissolvido se encontrava no óleo e 24,8% na água, para as condições de investigação. Isso implica que, à medida que os fluidos escoam, o CO<sub>2</sub> degaseifica da fase oleosa ([Eq. \(37\)](#)) e da fase aquosa ([Eq. \(36\)](#)), o  $K_{OA}$  aumenta e há uma tendência do CO<sub>2</sub> aquoso migrar para a fase oleosa ([Eq. \(42\)](#)), o que favorece ainda mais a precipitação do CaCO<sub>3</sub>, que é um fenômeno que ocorre exclusivamente na fase aquosa e é potencializado pela perda do CO<sub>2</sub> aquoso (CO<sub>2(aq)</sub> → CO<sub>2(g)</sub>), sendo representado pela seguinte equação:



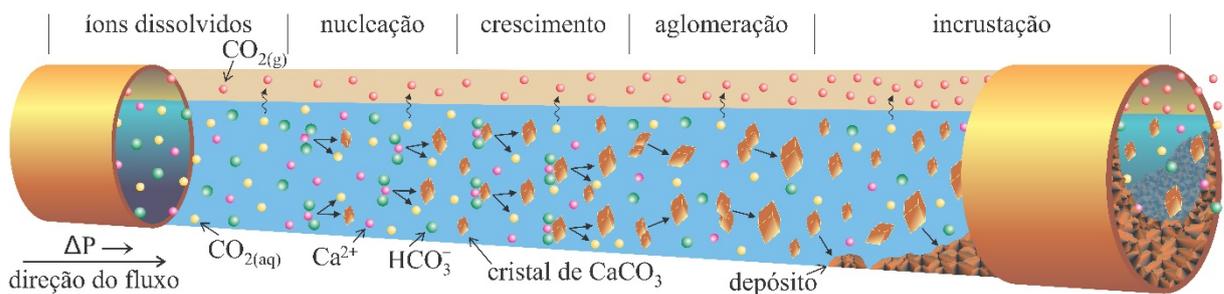
Observe que para cada mol de CaCO<sub>3</sub> que precipita, um mol de CO<sub>2</sub> aquoso é produzido ([Eq. \(6\)](#)). Para garantir o aumento do  $K_{OA}$ , mais CO<sub>2</sub> deve ser expelido da água em direção à fase gasosa ou oleosa.

A representação esquemática dos fenômenos discutidos ao longo de toda a seção é apresentada nas figuras a seguir. [Cosmo \(2013\)](#) iniciou com uma forma simplificada de abordar a problemática da precipitação e incrustação carbonática ([Figura 1.16](#)). Nessa modelagem não há a presença de hidrocarbonetos ou a consideração da fase gasosa, nem mesmo o gás que sai de solução devido ao *flash* de CO<sub>2(aq)</sub>. Apenas os íons livres em solução aquosa interagem para formar os cristais de carbonato de cálcio ao longo do escoamento em um duto (precipitação), os quais, posteriormente, aderem à superfície interna desse duto (incrustação).



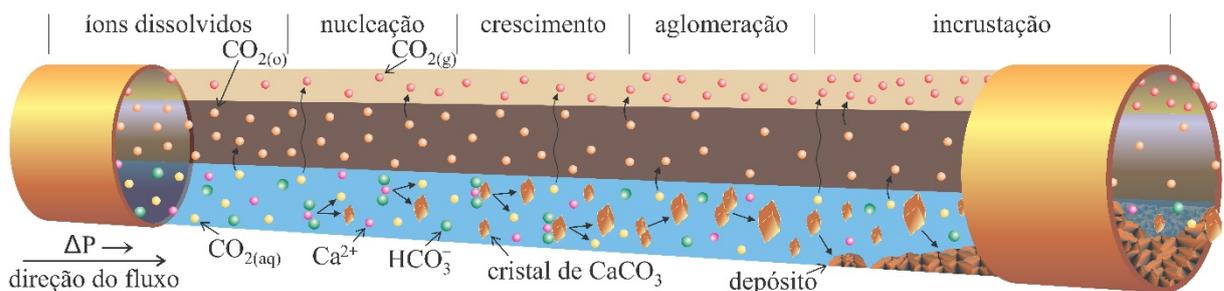
**Figura 1.16.** Fenômenos da precipitação e incrustação de  $\text{CaCO}_3$  segundo Cosmo (2013) [adaptada].

Incluir no modelo acima a fase gasosa e o  $\text{CO}_2$  dissolvido na água faz com que a complexidade do sistema aumente expressivamente (Figura 1.17). Ainda que continue sendo uma simplificação para o escoamento de petróleo, trata-se de uma situação real para muitos sistemas, como é o caso da produção de energia geotérmica, a ser discutida na Seção 4.2. Nesses casos, o escoamento sem óleo ocorre também a altas pressões, temperaturas e salinidades, estando propício à precipitação carbonática, sendo frequentemente relatado na literatura da área.



**Figura 1.17.** Fenômenos da precipitação e incrustação de  $\text{CaCO}_3$  em um escoamento sem óleo.

A Figura 1.18 é um esforço para consolidar, de forma sintetizada, a maior parte dos tópicos abordados neste capítulo. Evidente é a interação do  $\text{CO}_2$  entre as fases aquosa, gasosa e oleosa, assim como é notável que a precipitação e a incrustação salinas são fenômenos exclusivos da fase aquosa. A figura evidencia, no sentido do escoamento, o aumento do conteúdo de  $\text{CO}_{2(g)}$  para a diminuição dos conteúdos de  $\text{CO}_{2(o)}$  e  $\text{CO}_{2(aq)}$ , sendo acompanhados pela precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 1.18.** Principais fenômenos da precipitação e incrustação de  $\text{CaCO}_3$  em um escoamento de petróleo.

As Figuras 1.16, 1.17 e 1.18 mostram os principais fenômenos relacionados à precipitação e incrustação de um sal carbonático em escoamento em um duto. A etapa de nucleação corresponde ao surgimento dos cristais a partir dos íons dissolvidos. O crescimento ocorre quando novos cristais nucleiam sobre a superfície de um cristal previamente estabelecido. A aglomeração é a incorporação de um cristal ao outro devido às interações intermoleculares. A incrustação corresponde à etapa final, quando os cristais aderem a uma superfície (de um duto ou equipamento, por exemplo) ou mesmo quando os cristais nucleiam diretamente sobre a superfície.

### 1.3 PROPOSTA

O enfoque deste trabalho está na investigação dos efeitos da fase oleosa e do  $\text{CO}_2$  na etapa de nucleação dos cristais carbonáticos. Espera-se, com isso, fornecer subsídios para que a incrustação possa ser mitigada, principalmente, nos sistemas de produção de petróleo. Desse modo, propõe-se o **(a)** desenvolvimento de um procedimento experimental em que os fenômenos possam ser investigados sob as condições *in situ*. Se um procedimento pode ser realizado experimentalmente, seus resultados podem ser comparados com a termodinâmica quando bem conhecida, consolidada e estabelecida em livros, artigos e pacotes computacionais, como é o caso da precipitação de carbonato de cálcio no sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ .

A possibilidade de modelagem do procedimento experimental permite que pacotes termodinâmicos computacionais sejam utilizados para **(b)** simular numericamente o sistema simplificado  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ , com os resultados sendo comparados com os de Cosmo (2013), o qual idealizou um estado de pseudo-equilíbrio — estado esse experimentalmente inexequível.

Tendo em vista que os modernos pacotes computacionais preveem simulação em elevadas faixas de pressão e temperatura, a interação com diversos compostos aquosos comumente encontrados nos campos de petróleo, além de considerarem a presença e a interação com as fases óleo e gás, também serão realizadas **(c)** simulações com dados reais de sistemas geotérmicos (sem óleo) e **(d)** simulações de um poço do Pré-Sal variando a fração de água presente no óleo (BSW).

Mesmo com todas as etapas mencionadas acima, a comprovação, de fato, somente se dará por meio de ensaios laboratoriais. Dessa forma, será relatado o **(e)** desenvolvimento e implementação de um equipamento com recursos para investigar não apenas o efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , mas também diversos outros fenômenos relacionados à precipitação e incrustação carbonática, bem como à garantia de escoamento. Além disso, será descrito o **(f)** procedimento experimental que poderá ser utilizado para ensaiar, em um futuro próximo, o efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

## 2 ABORDAGEM TEÓRICA

Para melhor compreensão da teoria em torno do procedimento experimental que está sendo proposto, é necessário ter em mente a abordagem de [Cosmo \(2013\)](#), o qual se utilizou de um estado de pseudo-equilíbrio para estimar a contribuição da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

O desenvolvimento do presente trabalho ([Seção 2.2](#)) utilizará vários itens de nosso trabalho anterior ([Seção 2.1](#)). Embora o objetivo desta fase do projeto e deste trabalho seja realizar simulações termodinâmicas principalmente na presença de óleo ([Seção 4.3](#)), as fases futuras preveem experimentos de bancada ([Capítulo 5](#)). O procedimento descrito na [Seção 2.2](#) é válido tanto para as simulações quanto para os experimentos laboratoriais.

### 2.1 A ABORDAGEM DE COSMO (2013)

Para estimar o efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , a abordagem de [Cosmo \(2013\)](#) não considerou as fases oleosa e gasosa ou a presença de outros sais em solução. Em outras palavras,  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  é o sistema sob análise. A modelagem foi baseada no desacoplamento dos dois principais fenômenos termodinâmicos representados pelas [Eqs. \(6\)](#) e [\(2\)](#) — repetidas a seguir:



O evento que favorece a precipitação direta de uma massa de  $\text{CaCO}_3$  conforme a [Eq. \(6\)](#) foi chamado de “efeito termodinâmico”, uma vez que ocorre devido à variação da pressão e da temperatura (variáveis termodinâmicas). Quando o  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  passa ao estado gasoso ([Eq. \(2\)](#)), pelo princípio de Le Chatelier, o equilíbrio da [Eq. \(6\)](#) é deslocado para a direita, favorecendo a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Esse evento que favorece a precipitação indireta de uma massa de  $\text{CaCO}_3$  devido à [Eq. \(2\)](#), foi chamado de “efeito *flash*”. A soma dessas duas parcelas representa a massa total de  $\text{CaCO}_3$  precipitado da solução.

Todas as abordagens de modelagem de  $\text{CaCO}_3$ , incluindo pacotes termodinâmicos, calculam apenas a massa total precipitada. Mesmo considerando todas as simplificações propostas por [Cosmo \(2013\)](#), essa foi uma tentativa pioneira de quantificar o peso do efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Para tanto, serão apresentados os principais pontos deste trabalho, como os parâmetros comuns, nomenclatura, procedimentos de cálculo, dentre outros, pois serão os mesmos para a nova modelagem proposta (a ser discutida na [Seção 2.2](#)). Além da simplificação do sistema termodinâmico ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ ), essa abordagem também considerou o seguinte:

- Mudanças nas condições termodinâmicas de  $P$  e  $T$  são causadas por um fluxo isotérmico teórico em temperaturas e pressões representativas das condições de poços produtores;
- A solução inicial é composta apenas por  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  dissolvido, e íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  (também dissolvidos);
- Cada etapa da simulação começa com a solução em equilíbrio, ou seja, as espécies dissolvidas são ajustadas para garantir  $\text{SI} = 0$  (ou  $\text{SR} = 1$ );
- A solução nunca permanece em estado de supersaturação e, portanto, sempre retorna à condição de equilíbrio ( $\text{SI} = 0$ );
- Para que a solução alcance uma condição de pseudo-equilíbrio, uma quantidade de  $\text{CaCO}_3$  precipita como um sólido; essa é a parcela relacionada ao desequilíbrio termodinâmico de pressão e temperatura ( $X_{P,T}$ );
- A condição de pseudo-equilíbrio é um estado intermediário no qual os íons alcançam o equilíbrio, mas ocorre um desequilíbrio com o  $\text{CO}_2$ ;
- Na condição de pseudo-equilíbrio, o teor de  $\text{CO}_{2(aq)}$  é igual ao teor inicial adicionado da quantidade solubilizada, observando que para cada mol de  $\text{CaCO}_3$  precipitado devido a  $X_{P,T}$ , um mol de  $\text{CO}_2$  é dissolvido em solução de acordo com a estequiometria do balanço químico ([Eq. \(6\)](#));
- A diferença entre o teor de  $\text{CO}_{2(aq)}$  nas novas condições e a solubilidade teórica do  $\text{CO}_2$  nas mesmas condições é equivalente à quantidade de  $\text{CO}_2$  que se transforma em fase gasosa durante o *flash* (degaseificação do  $\text{CO}_2$ );
- Devido à exsolução, a concentração de  $\text{CO}_{2(aq)}$  diminui e a solução sofre outro desequilíbrio, exigindo novamente um mol de  $\text{CaCO}_3$  precipite como um sólido para cada mol de  $\text{CO}_2$  liberado; essa é a parte relacionada ao *flash* do  $\text{CO}_2$  ( $X_{FL}$ ).

O fluxograma da [Figura 2.1](#) ajuda a compreender melhor o procedimento proposto. A massa total de  $\text{CaCO}_3$  ( $X_T$ ) é a soma da porção atribuída às mudanças nas condições termodinâmicas de pressão e temperatura ( $X_{P,T}$ ) e a parte associada ao *flash* do  $\text{CO}_2$  ( $X_{FL}$ ):

$$X_T = X_{P,T} + X_{FL}. \quad (43)$$



Figura 2.1. Metodologia da abordagem de Cosmo (2013).

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.1, com a contribuição do *flash* de CO<sub>2</sub> entre 61% e 89%. A validação dos dados foi realizada apenas para os valores de  $X_T$ , para o qual existem diversas informações experimentais e abordagens termodinâmicas amplamente disponíveis na literatura. No entanto, as parcelas  $X_{P,T}$  e  $X_{FL}$  não puderam ser validadas e, portanto, o peso da degaseificação do CO<sub>2</sub> na precipitação de CaCO<sub>3</sub> não pôde ser de fato validada.

Tabela 2.1. Resultados obtidos por Cosmo (2013) para uma vazão teórica de 1.000 m<sup>3</sup>/dia.

Precipitação (kg/dia)		Despressurizações a partir de 100 atm e de SI = 0						
		$\Delta P = -30$ atm		$\Delta P = -60$ atm		$\Delta P = -90$ atm		
temperatura constante	100 °C	$X_{P,T}$	28,0	18%	55,4	15%	82,2	11%
		$X_{FL}$	125,3	82%	314,5	85%	681,2	89%
		$X_T$	<b>153,3</b>	-----	<b>369,9</b>	-----	<b>763,4</b>	-----
	70 °C	$X_{P,T}$	53,0	23%	104,6	18%	155,0	13%
		$X_{FL}$	176,8	77%	470,0	82%	1.073,5	87%
		$X_T$	<b>229,8</b>	-----	<b>574,6</b>	-----	<b>1.228,5</b>	-----
	40 °C	$X_{P,T}$	92,6	39%	182,8	25%	270,6	15%
		$X_{FL}$	144,1	61%	561,9	75%	1.546,6	85%
		$X_T$	<b>236,7</b>	-----	<b>744,7</b>	-----	<b>1.817,2</b>	-----

O ponto frágil dessa teoria é o estado de pseudo-equilíbrio (“equilíbrio” associado ao desequilíbrio do CO<sub>2</sub>). Isso não se deve à hipótese de as parcelas  $X_{P,T}$  e  $X_{FL}$  estarem erradas, mas porque experimentalmente o procedimento não pode ser repetido. Uma metodologia baseada na viabilidade experimental foi desenvolvida para contornar essa questão (apresentada na seção seguinte). Caso o procedimento possa ser, de fato, realizado em laboratório, as parcelas podem ser obtidas experimentalmente. Portanto, elas também podem ser calculadas pela termodinâmica convencional fartamente disponível na literatura, ou serem determinadas por pacotes termodinâmicos computacionais que incluem toda a teoria da literatura.

## 2.2 NOVA MODELAGEM PROPOSTA

A nova metodologia considera não apenas a termodinâmica, mas também a cinética, a técnica para medir o CaCO<sub>3</sub> precipitado e o procedimento para avaliar o peso da degaseificação do

CO<sub>2</sub> nessa precipitação. Esta seção tratará apenas da parte termodinâmica, a qual dará subsídios à abordagem numérica (Capítulos 3 e 4).

O procedimento experimental para medir o CaCO<sub>3</sub> e para avaliar a influência do CO<sub>2</sub> serão abordados no Capítulo 5 que trata da unidade experimental. A cinética será preliminarmente discutida na mesma oportunidade. Ressalta-se que a cinética depende muito das características do equipamento e do processo, algo que será mais facilmente entendido durante a operação da unidade experimental.

A termodinâmica da modelagem proposta é baseada na capacidade de a solução em atingir o equilíbrio ( $SI = 0$ ) mesmo que a solução esteja supersaturada ( $SI > 0$ ) ou subsaturada ( $SI < 0$ ). Considerando que a abordagem de Cosmo (2013) obtém as parcelas  $X_{P,T}$  e  $X_{FL}$  (em que o  $X_T$  é calculado:  $X_T = X_{P,T} + X_{FL}$ ), essa proposta mede os valores  $X_T$  e  $X_{FL}$  (em que o  $X_{P,T}$  é calculado:  $X_{P,T} = X_T - X_{FL}$ ).

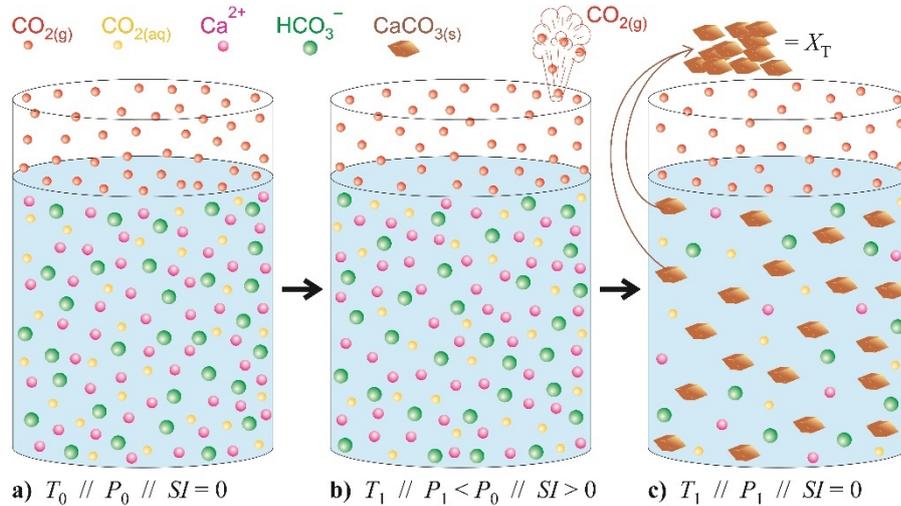
O procedimento experimental será realizado em reator aquecido e pressurizado. Um jarro (“*jar test*”) representa o processo de obtenção de  $X_T$  na Figura 2.2 e  $X_{FL}$  na Figura 2.3. A única premissa é que a solução deve começar na condição de equilíbrio termodinâmico de solução saturada ( $SI = 0$ ), o que é esperado em um reservatório de petróleo antes da perturbação imposta pela chegada da broca de perfuração do poço e do início da produção dos fluidos.

Na Figura 2.2-a, ambas as Eqs. (6) e (2) estão em equilíbrio e, portanto, a solução está saturada ( $SI = 0$ ). Na Figura 2.2-b, o escape do CO<sub>2</sub> gasoso desequilibra a Eq. (2), e a diminuição da pressão afeta a Eq. (6), resultando em uma solução supersaturada ( $SI > 0$ ). Para que o sistema volte ao estado de equilíbrio (para atingir  $SI = 0$ ), o excesso de CaCO<sub>3</sub> dissolvido deve precipitar como um sólido, conforme mostrado na Figura 2.2-c. Essa é a quantidade total de CaCO<sub>3</sub> precipitado ( $X_T$ ).

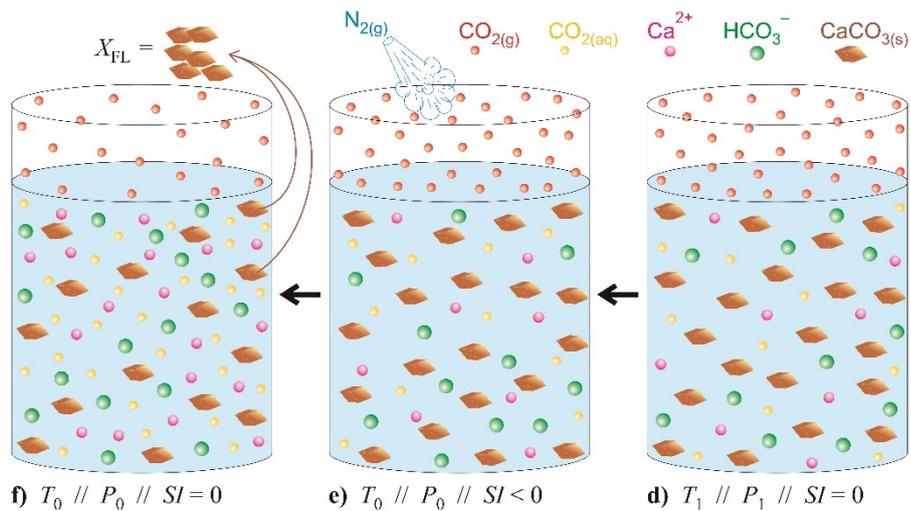
O jarro na Figura 2.3-d é o mesmo que o da Figura 2.2-c, mas considerando que o CaCO<sub>3</sub> precipitado deve permanecer no sistema. Na Figura 2.3-e, um gás inerte (por exemplo, N<sub>2</sub>) é injetado para atingir a pressão inicial ( $P_0$ ). Caso o procedimento não tenha sido isotérmico, a temperatura deve retornar ao estado inicial ( $T_0$ ) por aquecimento ou resfriamento do sistema. Nesse caso, a solução se encontra em um estado subsaturado ( $SI < 0$ ). Para que o sistema alcance o estado de equilíbrio novamente ( $SI = 0$ ), uma porção de CaCO<sub>3</sub> sólido deve se dissolver, ainda remanescendo CaCO<sub>3</sub> cristalizado em solução (Figura 2.3-f).

Como as condições termodinâmicas (pressão e temperatura) são as mesmas do início do experimento, o CaCO<sub>3</sub> precipitado restante na Figura 2.3-f é a porção devido ao *flash* de CO<sub>2</sub> ( $X_{FL}$ ) realizado na etapa correspondente à Figura 2.2-b. Uma vez que  $X_T$  e  $X_{FL}$  foram determinados (medidos), a porção devido às mudanças nas condições termodinâmicas de pressão e temperatura

$(X_{P,T})$  pode ser calculada  $(X_T - X_{FL})$ , bem como o peso da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  ( $X_{FL} \div X_T$ ).



**Figura 2.2.** Procedimento para obter a massa total de  $\text{CaCO}_3$  precipitada ( $X_T$ ).



**Figura 2.3.** Procedimento para obter a massa de  $\text{CaCO}_3$  precipitada devido ao *flash* de  $\text{CO}_2$  ( $X_{FL}$ ).

O restabelecimento das condições de pressão e temperatura — sob a hipótese de não-interferência no sistema reacional — por meio da injeção de um gás inerte (como o  $\text{N}_2$ , por exemplo), é válida uma vez que a solvatação do  $\text{CO}_2$  pela água (hidratação) é expressivamente maior que a do  $\text{N}_2$ . Sob condições atmosféricas (1 atm e 25 °C), a constante de Henry para o  $\text{CO}_2$  vale  $2,4 \times 10^{-4}$ , enquanto a do  $\text{N}_2$  vale  $6,4 \times 10^{-6}$  (Sander, 2015), ambas em mol/m<sup>3</sup>.Pa (concentração na fase aquosa por pressão parcial na fase gasosa na condição de equilíbrio). Ou seja, o  $\text{CO}_2$ , nas condições apresentadas, é 37,5 vezes mais solúvel na água que o  $\text{N}_2$ .

### 3 ABORDAGEM NUMÉRICA

A avaliação de processos industriais por meio de pacotes termodinâmicos é muito útil pelo fato de se obterem muitas informações antes mesmo do investimento nos equipamentos. Isso permite o aprimoramento do projeto e a resolução de alguns problemas que só viriam a ser conhecidos após a implantação do sistema. Essa técnica também foi utilizada para desenvolver e aprimorar o protótipo a ser descrito no [Capítulo 5](#).

Os pacotes termodinâmicos mais avançados destinados à avaliação da precipitação consideram a interação entre centenas de variáveis em uma solução aquosa. Alguns desses softwares tratam ainda da presença das fases de hidrocarbonetos (óleo e gás), com a fase gasosa podendo ser composta por diversos outros gases, como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, vapor d'água, dentre outros.

É bastante comum na indústria do petróleo avaliar a precipitação salina com um software dessa natureza. Como cada software fora previamente submetido a validações próprias, os resultados fornecidos se tornam uma boa referência para muitos sistemas reais. A [Tabela 3.1](#) apresenta alguns exemplos (apenas uma lista muito resumida de softwares e de estudos) aplicados apenas na indústria de petróleo.

**Tabela 3.1.** Softwares termodinâmicos e estudos realizados para a indústria do petróleo.

Software	Organização	Estudos
DownHole SAT™	French Creek Software, Inc.	<a href="#">Downs, 2011</a> <a href="#">Woodward et al., 2015</a> <a href="#">Azizi et al., 2018</a>
GWB ChemPlugin™	The Geochemist's Workbench®	<a href="#">Kazempour et al., 2012</a> <a href="#">Wang and Alvarado, 2016</a> <a href="#">Liu et al., 2019</a>
MultiScale™	Expro Petrotech ©	<a href="#">Dyer and Graham, 2002</a> <a href="#">Beck et al., 2013</a> <a href="#">Ramstad et al., 2020</a>
OKScale	Oklahoma University	<a href="#">Al Nasser and Al Salhi, 2013</a> <a href="#">Salman et al., 2007</a> <a href="#">Raju et al., 2011</a>
OLI ScaleChem OLI Analyzer	OLI Systems, Inc.	<a href="#">Ghoorah et al., 2014</a> <a href="#">Khormali et al., 2018</a> <a href="#">Drexler et al., 2020</a>
SCALEUP	Heriot-Watt University	<a href="#">Sorbie and Mackay, 2000</a> <a href="#">Hennessy and Graham, 2002</a> <a href="#">Chekani and Mackay, 2006</a>
SoftScalePitzer™	Brine Chemistry Consortium at Rice University	<a href="#">Tomson et al., 2009</a> <a href="#">Fan et al., 2011</a> <a href="#">Lu et al., 2020a</a> 156

A aplicação de um software para a investigação da precipitação salina não se limita aos campos petrolíferos. O GWB ChemPlugin™, por exemplo, foi utilizado na indústria geotérmica ([Rabbani et al., 2022](#)) e em processo de dessalinização da água do mar ([Lisitsin-Shmulevsky et al.,](#)

2020). Os softwares da OLI Systems, Inc. foram empregados em estudos de hidrometalurgia (Um e Hirato, 2014). O DownHole SAT™ também foi aplicado em ativos de produção geotérmica (Denny, 1994).

No presente trabalho o software MultiScale™ (<https://www.multiscale.no>) foi utilizado para avaliar a abordagem proposta. O pacote contém um modelo PVT completo para calcular o ponto de bolha e a distribuição de fases, especialmente para o CO<sub>2</sub> e para o H<sub>2</sub>S (MultiScale, 2010). Essa ferramenta abrange o que foi discutido na Seção 1.2 e, dessa forma, pode fornecer as respostas pretendidas no presente estudo.

O MultiScale™ calcula o equilíbrio em sistemas contendo água, gás, óleo e sólidos. Através da entrada, o usuário define temperatura, pressão e a concentração de cada composto (composição das fases). Reações de equilíbrio, balanços de massa, relações termodinâmicas e equilíbrio de fases são utilizadas para calcular a quantidade e a composição de cada fase. A primeira solução é realizada sem considerar qualquer precipitação. Se alguma solução estiver supersaturada, a precipitação é incluída e tudo é resolvido mais uma vez para obter o equilíbrio. Os resultados iniciais e de equilíbrio também são chamados de soluções locais e globais. A figura abaixo mostra uma visão geral esquemática do processo.

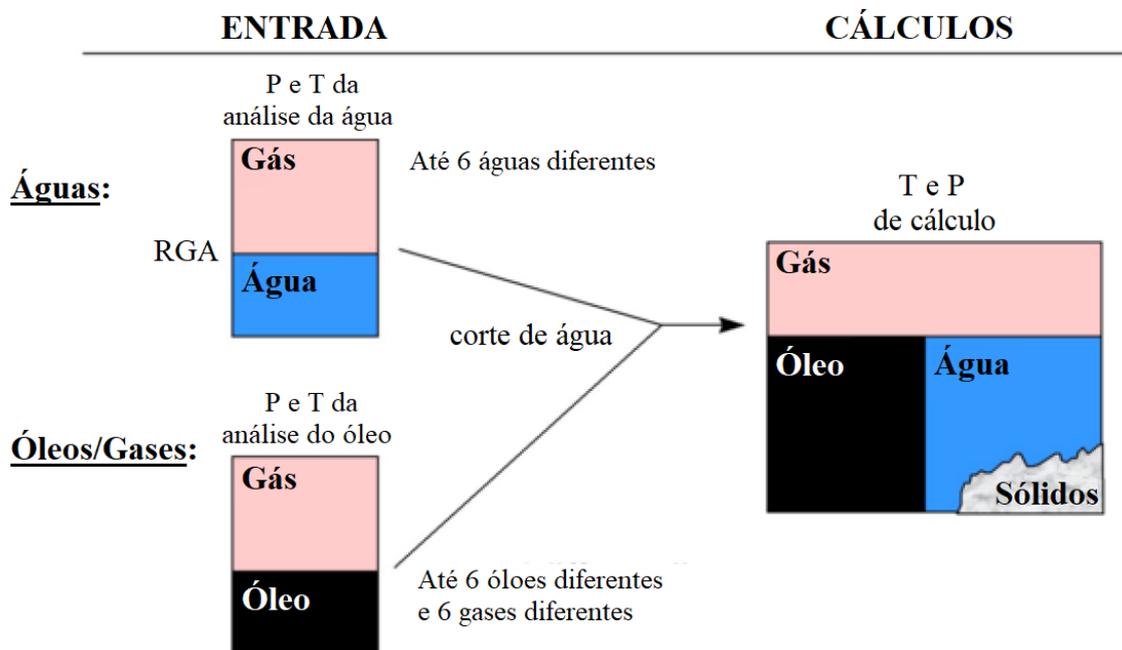
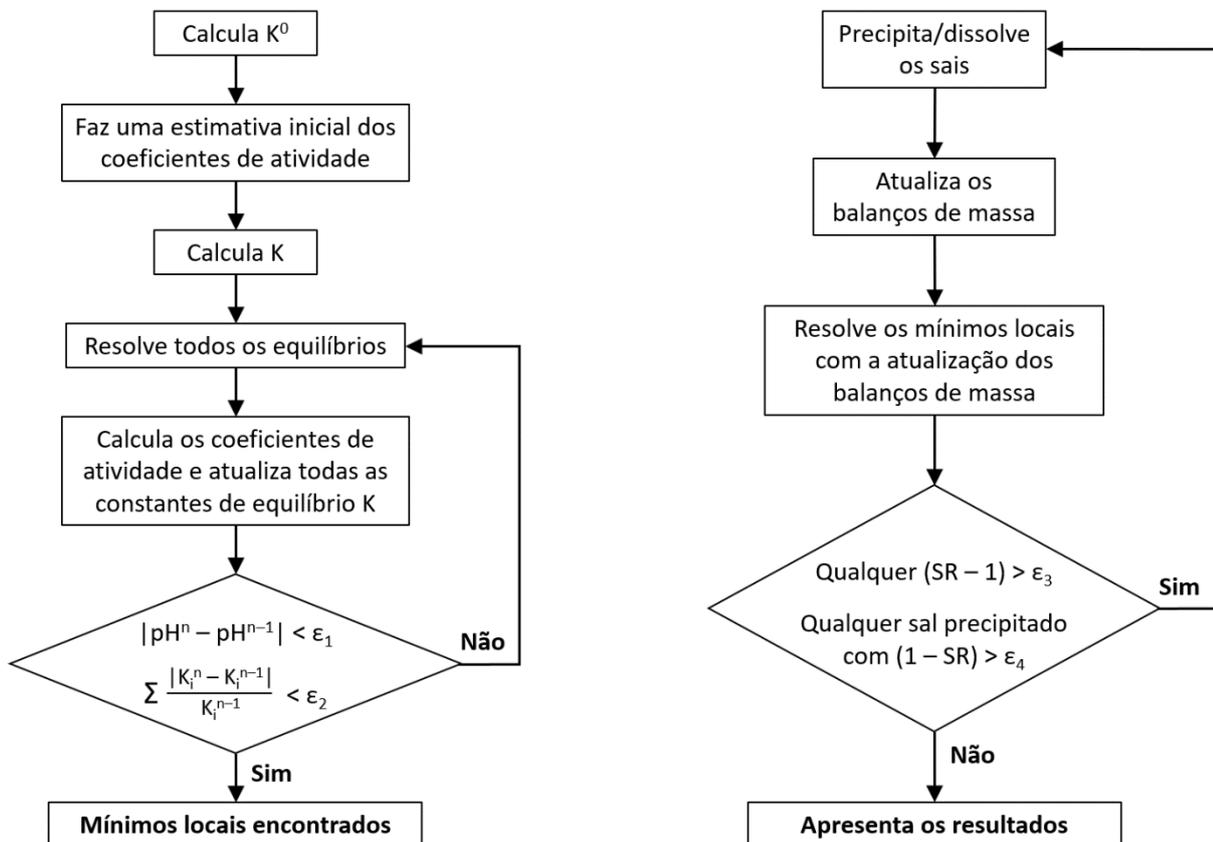


Figura 3.1. Modelo de equilíbrio adotado pelo MultiScale™ (MultiScale, 2010 – adaptada).

Como propriamente citado no manual do software, o modelo numérico do MultiScale™ é um pouco complexo. O esquema geral de cálculo é descrito a seguir e ilustrado nos fluxogramas da Figura 3.2:

1. Calcula as composições da água, óleo e gás a partir da entrada do usuário. A composição é multiplicada pela vazão para obter os vetores de fluxo de composição total.
2. Todos os arquivos de dados são lidos.
3. Todos os parâmetros que são apenas uma função da pressão e da temperatura são calculados (constantes de equilíbrio termodinâmico, constantes da equação de estado, etc.) Isso é feito apenas uma vez.
4. O *flash* da análise PVT é resolvido sem precipitação. Isso inclui o cálculo da composição e as quantidades de óleo, gás e água. Este é um procedimento iterativo em que os balanços de massa e as reações de equilíbrio são resolvidos e, com as estimativas da composição atualizadas, os coeficientes de fugacidade e os coeficientes de atividade são atualizados. Esses são os chamados Mínimos Locais, com o processo ilustrado no fluxograma à esquerda da [Figura 3.2](#).
5. Se qualquer sal estiver supersaturado, a processo de precipitação é incluído. Isso é feito primeiro precipitando o(s) sal(ais) e depois atualizando os Mínimos Locais. As quantidades de sais precipitados são então corrigidas e a iteração continua. Esses são os chamados Mínimos Globais, com o processo ilustrado no fluxograma à direita da [Figura 3.2](#).



**Figura 3.2.** Modelo numérico adotado pelo MultiScale™. À esquerda, o procedimento para o cálculo dos Mínimos Locais. À direita, o procedimento para o cálculo dos Mínimos Globais (MultiScale, 2010 – adaptada).

Ao final do processo, um relatório é apresentado com a memória dos dados de entrada e diversas informações relevantes das fases. Alguns dados, como o envelope de fases, não estão disponíveis. Nesses casos, o MultiScale™ gera internamente as informações para executar os cálculos da distribuição de fases. No entanto, após uma corrida, vários dados além da massa precipitada podem ser avaliados. Por exemplo:

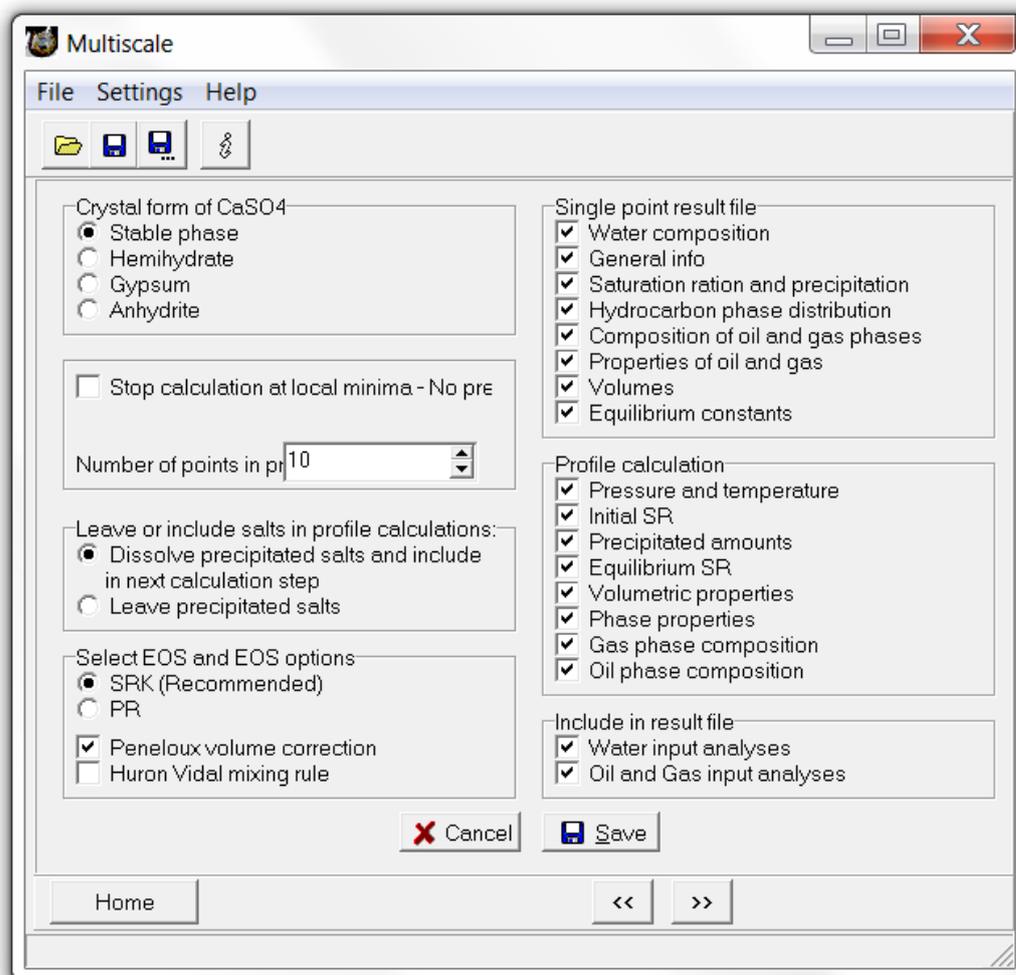
- a composição completa das fases aquosa, oleosa e gasosa, com cada coeficiente de atividade e fugacidade;
- a distribuição de fases de cada componente;
- as propriedades de fase, como volume, fator  $Z$ , densidade, peso molar médio, entropia, entalpia,  $C_p$ ,  $C_v$  e outros;
- constantes de equilíbrio, incluindo  $K_C$ ,  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_w$  e várias outras;
- dados gerais como pH, alcalinidade, força iônica, densidade e outros;
- razão de saturação (SR) dos sais que podem precipitar.

O software permite muito pouca margem de alteração de seus modelos de equilíbrio e numérico, como pode ser observado na tela de configuração da [Figura 3.3](#). Somente as opções na coluna à esquerda da figura dizem respeito à configuração dos modelos. As opções na coluna à direita da figura são apenas as escolhas de quais informações serão apresentadas no reporte da simulação.

O primeiro conjunto de opções à esquerda diz respeito à escolha da forma cristalina do sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) que deverá precipitar. Pode-se escolher que será a fase mais estável para as condições termodinâmicas da simulação, ou indicar que será o sulfato de cálcio anidro (anidrita), o hemi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ou o di-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , conhecido como gipsita). No presente estudo não foi verificada a precipitação de nenhum composto dessa natureza. Essa configuração pode ser relevante quando águas notadamente sulfatadas estão envolvidas no sistema de produção, especialmente no processo de recuperação secundária de petróleo que se utiliza da injeção de água do mar nos reservatórios, muito embora seja comum a sua dessulfatação antes da injeção.

O segundo conjunto de opções à esquerda corresponde a duas configurações bem distintas. Se a opção *“Stop calculation at local minima – No precipitation”* (“Parar os cálculos nos mínimos locais — Sem precipitação”) for selecionada, o procedimento de cálculo dos Mínimos Globais descrito na [Figura 3.2](#) não será executado. Não ocorrerá nenhuma precipitação e a solução, caso esteja supersaturada, se encontrará no maior estado de supersaturação possível. Em relação ao “número

de pontos no perfil”, pode ser escolhido um valor de 2 a 25. Trata-se de uma opção de simulação que, ao invés de ser escolhida uma pressão e uma temperatura de saída, é escolhida uma faixa de pressão e de temperatura, com o número de pontos nessa faixa podendo ser alterado de 2 a 25.



**Figura 3.3.** Tela de configuração do MultiScale™. Na coluna à esquerda, as poucas formas de interferir no modelo numérico. Na coluna à direita, apenas a seleção do que será reportado ao final de uma simulação (MultiScale, 2010).

O terceiro conjunto de opções à esquerda merece destaque, embora não tenha sido empregado no presente estudo. Isso diz respeito à dissolução ou não dos sais precipitados. Trata-se de uma forma bastante rude de interferir na cinética. Contudo, a escolha por deixar os sais precipitados requer o conhecimento muito preciso do processo. Ou seja, é mandatório saber a relação entre o tempo de residência do processo e o tempo da reação (cinética). Na modelagem proposta, especialmente na segunda parte do procedimento (Figura 2.3), é crucial que ocorra a dissolução do  $\text{CaCO}_3$  precipitado na primeira parte do procedimento (Figura 2.2).

O quarto e último conjunto de opções à esquerda diz respeito à solução das equações de estado. Duas equações de estado podem ser selecionadas para modelar as propriedades das fases

oleosa e gasosa. A equação padrão é a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK), mas também pode ser escolhida a equação de Peng-Robinson (PR). Conforme pontuado pelo próprio manual do usuário (MultiScale, 2010), as duas equações são bastante semelhantes e não fornecerão resultados significativamente diferentes.

Ainda referente ao último conjunto de configurações e também com base no manual do usuário (MultiScale, 2010), pode-se obter previsões de volume mais precisas com a “correção de volume de Peneloux”, de modo que essa escolha não alterará a composição de equilíbrio, apenas a previsão de volume e densidade. Em uma análise de sensibilidade, profissionais da área chegaram à conclusão de que a correlação de Peneloux fornece os melhores resultados, assim como a equação de SRK é mais apropriada que a de PR. O manual ainda traz que a “regra de mistura Huron-Vidal” dará, em alguns casos, melhores resultados para a solubilidade da água nas fases de óleo e gás. Isso é particularmente verdade quando o sistema de produção de petróleo está recebendo inibidores de hidrato (ver Epelle *et al.*, 2020), como metanol e monoetilenoglicol (MEG), o que não ocorre nos casos deste trabalho.

Em relação às simulações a serem apresentadas no [Capítulo 4](#), o procedimento descrito na [Figura 2.2](#) representa um ensaio em batelada equivalente a um escoamento teórico do MultiScale™, o qual fornece o valor de  $X_T$ . Por exemplo: em um ensaio qualquer, se for configurada a vazão de 1 m<sup>3</sup>/dia de água e o MultiScale™ fornecer como resultado a precipitação de 5 kg/dia de CaCO<sub>3(s)</sub>, isso será equivalente a uma batelada de 1 m<sup>3</sup> (1.000 L) de água gerando 5 kg de CaCO<sub>3(s)</sub>, ou ainda, 1 L de água gerando 5 g de CaCO<sub>3(s)</sub>.

Considerando que a etapa final da primeira parte do procedimento é igual à etapa inicial da segunda parte do procedimento (o conteúdo do jarro da [Figura 2.2-c](#) é igual ao conteúdo do jarro da [Figura 2.3-d](#)), não apenas a massa precipitada ( $X_T$ ) é importante; diversos outros dados de saída são cruciais para configurar o software para realizar o procedimento descrito na [Figura 2.3](#), o qual fornecerá o valor de  $X_{FL}$ . Nesse caso, a extração do gás CO<sub>2</sub> e a inclusão do gás N<sub>2</sub> foram calculadas manualmente.

Importante ressaltar que o MultiScale™, assim como muitos outros softwares dessa natureza, trata apenas a termodinâmica, ou seja, o equilíbrio químico será alcançado independentemente do tempo real que as reações precisam para ocorrer em sua plenitude e integralidade. Por esse motivo é comum a expressão que referencia o MultiScale™ como um “software de cinética infinita”.

## 4 RESULTADOS NUMÉRICOS

O primeiro conjunto de simulações foi realizado para avaliar a hipótese do estado de pseudo-equilíbrio idealizado por Cosmo (2013) em um sistema simplificado  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  (Seção 4.1). As outras análises numéricas tratam de sistemas reais que acusam a ocorrência da precipitação de carbonato de cálcio, sendo cinco ativos geotérmicos (sem óleo) (Seção 4.2) e um estudo de caso de um poço de produção de petróleo do Pré-Sal (Seção 4.3).

### 4.1 SISTEMA $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$

Para avaliar o sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ , as mesmas suposições adotadas por Cosmo (2013) (Seção 2.1) foram utilizadas para configurar o MultiScale™. Foi escolhida a vazão de água de  $1.000 \text{ m}^3/\text{dia}$  como base de cálculo.

A composição da água foi calculada manualmente seguindo o procedimento de Cosmo *et al.* (2019), em que o objetivo é manter a solução no equilíbrio químico da Eq. (6). A Tabela 4.1 apresenta as composições para todas as nove simulações, as quais foram agrupadas três-a-três, pois partem das mesmas condições de pressão e temperatura iniciais.

**Tabela 4.1.** Condições iniciais da água para a análise do sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ .

$P_{i,1}$ (atm)	$T_{i,1}$ (°C)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$ (mg/L)	$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ (mg/L)
100	40	1.282,865	3.906,079	56.156,51	0
100	70	870,360	2.650,082	43.049.35	0
100	100	525,228	1.599,221	35.660,91	0

Uma vez configurado o MultiScale™, é possível realizar a primeira parte do procedimento proposto (Figura 2.2). As simulações foram realizadas seguindo exatamente as mesmas escolhas de Cosmo (2013), em que a pressão inicial foi de 100 atm para todos os casos, enquanto as pressões finais foram de 10 atm, 40 atm e 70 atm (as quais irão gerar um  $\Delta P$  de 90 atm, 60 atm e 30 atm, respectivamente). Em relação às temperaturas, para cada perda de carga supramencionada, foram considerados três escoamentos isotérmicos teóricos a 40 °C, 70 °C e 100 °C.

Após a execução de cada simulação é gerado um relatório com os resultados termodinâmicos. Para o caso em que a temperatura do ensaio é 40 °C e a pressão final é 10 atm (10,1325 bar), por exemplo, a solução, que inicialmente estava saturada para o  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{SR} = 1$ ), ao ser submetida às condições finais ficou supersaturada ( $\text{SR} = 5,1214$ ) para a calcita ( $\text{CaCO}_{3\text{c}}$  — o “c” indica que o polimorfo é a calcita). Para que a solução retorne à desejada condição de saturação ( $\text{SR} = 1$ ), é necessário que sejam precipitados  $15,9845 \text{ mmol/kg}$  de  $\text{CaCO}_3$ , o que equivale a

1.568,7616 kg/dia (na base de vazão de 1.000 m<sup>3</sup>/dia — a conversão é realizada pelo software considerando também a massa molar do CaCO<sub>3</sub> de 100,09 g/mol e a massa específica da água, estimada pelo software para as condições termodinâmicas da simulação, mas que fica em torno de 1000 kg/m<sup>3</sup>). A [Tabela 4.2](#) apresenta a parte do relatório que mostra essas informações. A massa de 1.569,7616 kg/dia equivale à precipitação total ( $X_T$ ).

**Tabela 4.2.** Seção do relatório com a razão de saturação e a precipitação para a primeira parte.

SATURATION RATIO AND PRECIPITATION					
Salt	Init SR	Precipitation		Eq SR	
		mmol/kg	kg/day		
CaCO3c	5.1214	15.9845	1568.7616	1.0000	Calcite

\*Only salts with SR higher than 0.0001 are shown

Para a segunda parte do procedimento ([Figura 2.3](#)), tendo em vista que [Cosmo \(2013\)](#) não considerou o surgimento da fase gasosa, nenhum gás foi incluído para este conjunto de simulações (nas simulações de sistemas geotérmicos e para o estudo de caso do Pré-Sal, o surgimento da fase gasosa foi considerado). Dessa forma, a composição do CO<sub>2(aq)</sub> foi calculada manualmente de modo a garantir, mais uma vez, o equilíbrio do sistema (SR = 1) para cada par de pressão e temperatura. O conteúdo de CO<sub>2</sub> para cada uma das nove corridas da segunda parte do procedimento é indicado na [Tabela 4.3](#).

**Tabela 4.3.** Conteúdo de CO<sub>2</sub> para a segunda parte do procedimento no sistema H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>.

$P_{i,2}$ (atm)	$T_{i,2}$ (°C)	CO <sub>2(aq)</sub> (mg/L)	$P_{i,2}$ (atm)	$T_{i,2}$ (°C)	CO <sub>2(aq)</sub> (mg/L)	$P_{i,2}$ (atm)	$T_{i,2}$ (°C)	CO <sub>2(aq)</sub> (mg/L)
10	40	12.633	40	40	35.892	70	40	50.408
10	70	7.942	40	70	23.572	70	70	35.080
10	100	5.411	40	100	17.846	70	100	27.813

Considerando o fato de que a massa de carbonato de cálcio precipitada na primeira parte do procedimento proposto ([Figura 2.2-c](#)) não é removida para a realização da segunda parte do procedimento ([Figura 2.3-d](#)), todo o cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e todo o bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> — no MultiScale™ configurado como alcalinidade, ver [Seção 1.2.4](#)) permanecerão no sistema, estejam esses íons dissolvidos na solução, estejam eles como cristais de CaCO<sub>3</sub> (sólido). Como o software não permite incluir sólidos como um dado de entrada, foi bastante repetir as concentrações de cálcio e bicarbonato da [Tabela 4.1](#).

A corrida da segunda parte do procedimento requer a configuração das condições finais do escoamento teórico. Continuando com o exemplo do ensaio a 40 °C e 10 bar, tendo em vista que

a corrida é isotérmica, a temperatura não é alterada. Para o caso da pressão, o objetivo é retornar à condições termodinâmicas iniciais. Desta forma, a pressão deve ser elevada de 10 bar a até 100 bar. Uma vez realizada a simulação é gerado o relatório como o da [Tabela 4.4](#).

**Tabela 4.4.** Seção do relatório com a razão de saturação e a precipitação para a segunda parte.

SATURATION RATIO AND PRECIPITATION					
Salt	Init SR	Precipitation		Eq SR	
		mmol/kg	kg/day		
CaCO <sub>3c</sub>	4.1941	14.1888	1409.9009	1.0000	Calcite

\*Only salts with SR higher than 0.0001 are shown

Nesse caso a solução estava sabidamente supersaturada (SR = 5,1214, [Tabela 4.2](#)) no início (40 °C e 10 atm). Contudo, ao ter a pressão elevada a 100 atm, a supersaturação diminuiu em relação à calcita (SR = 4,1941). Ou seja, a solução apresenta um conteúdo de carbonato de cálcio precipitável equivalente a 14,1888 mmol/kg ou 1.409,9009 kg/dia (na base de 1.000 m<sup>3</sup>/dia de vazão). A massa de 1.409,9009 kg/dia equivale à precipitação que é devido ao *flash* de CO<sub>2</sub> ( $X_{FL}$ ).

Isso significa que a retomada das condições termodinâmicas fez dissolver 158,8607 kg/dia de CaCO<sub>3</sub> (1.568,7616 – 1.409,9009 =  $X_T - X_{FL}$ ). Essa é a parcela devido às mudanças das condições termodinâmicas de pressão e temperatura ( $X_{P,T}$ ). E, finalmente, pode ser determinado o peso da degaseificação do CO<sub>2</sub> na precipitação de CaCO<sub>3</sub>, que, para o cenário do exemplo em análise, é de 89,9% (1.409,9009 ÷ 1.568,7616 =  $X_{FL} ÷ X_T$ ).

Realizados os mesmos procedimentos para os outros oito cenários, os resultados são apresentados na [Tabela 4.5](#). Mais importante que os valores absolutos são os percentuais de  $X_{FL}$ . Do mesmo modo que [Cosmo \(2013\)](#) concluiu, os valores apresentados na tabela apontam para a importância majoritária do *flash* do CO<sub>2</sub> na precipitação de CaCO<sub>3</sub>, sobretudo para grandes diferenciais de pressão. A [Tabela 4.6](#) compara os percentuais de  $X_{FL}$  obtidos pelos dois trabalhos.

**Tabela 4.5.** Resultados obtidos neste trabalho para uma vazão teórica de 1.000 m<sup>3</sup>/dia considerando o sistema H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>.

Precipitação (kg/dia)			Despressurizações a partir de 100 atm e de SI = 0					
			$\Delta P = -30$ atm		$\Delta P = -60$ atm		$\Delta P = -90$ atm	
temperatura constante	100 °C	$X_{P,T}$	33,0	21%	53,5	14%	53,4	7%
		$X_{FL}$	124,9	79%	323,8	86%	721,2	93%
		$X_T$	<b>157,8</b>	-----	<b>377,3</b>	-----	<b>774,6</b>	-----
	70 °C	$X_{P,T}$	55,2	25%	92,1	17%	96,3	8%
		$X_{FL}$	165,0	75%	464,6	83%	1.115,3	92%
		$X_T$	<b>220,2</b>	-----	<b>556,6</b>	-----	<b>1.211,6</b>	-----
	40 °C	$X_{P,T}$	87,5	45%	152,2	25%	158,9	10%
		$X_{FL}$	105,2	55%	447,1	75%	1.409,9	90%
		$X_T$	<b>192,6</b>	-----	<b>599,3</b>	-----	<b>1.568,8</b>	-----

**Tabela 4.6.** Comparação dos resultados deste trabalho com os de [Cosmo \(2013\)](#) para o sistema H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>.

Peso da degaseificação de CO <sub>2</sub> na precipitação de CaCO <sub>3</sub>		Despressurizações a partir de 100 atm e de SI = 0			
		$\Delta P = -30$ atm	$\Delta P = -60$ atm	$\Delta P = -90$ atm	
temperatura constante	100 °C	<a href="#">Cosmo (2013)</a>	82%	85%	89%
		<i>este trabalho</i>	79%	86%	93%
	70 °C	<a href="#">Cosmo (2013)</a>	77%	82%	87%
		<i>este trabalho</i>	75%	83%	92%
	40 °C	<a href="#">Cosmo (2013)</a>	61%	75%	85%
		<i>este trabalho</i>	55%	75%	90%

Os resultados da presente metodologia estão em linha com a abordagem de [Cosmo \(2013\)](#), ou seja, o efeito da degaseificação do CO<sub>2</sub> pode, realmente, ter um papel relevante na precipitação do CaCO<sub>3</sub>. Além disso, a hipótese do estado de pseudo-equilíbrio adotada por [Cosmo \(2013\)](#) parece ter sido modelada de forma bastante robusta.

Nota: Os resultados desta seção foram também publicados em [Cosmo et al. \(2022a,2022b\)](#).

## 4.2 SISTEMAS GEOTÉRMICOS REAIS

Este conjunto de simulações visa avaliar a metodologia proposta em condições reais de campo para sistemas geotérmicos, os quais são bem representados na [Figura 1.17](#). Embora o objetivo da pesquisa seja tratar dos problemas de garantia de escoamento relacionados à incrustação carbonática na produção de petróleo, os sistemas geotérmicos se assemelham às condições laboratoriais que poderão ser ensaiadas com o protótipo experimental ([Capítulo 5](#)), pois, em princípio, a fase oleosa não deverá se fazer presente.

Tais sistemas podem incluir outros sais (além dos carbonáticos) e outros gases dissolvidos (além do CO<sub>2</sub>), como o metano ou mesmo o H<sub>2</sub>S. A viabilidade de aplicação dessa técnica depende fortemente da disponibilidade dos dados necessários, o que pode ser difícil de se obter para as condições severas dos aquíferos. Avaliamos cinco casos que relataram dados suficientes, mas a estratégia é válida para qualquer outro sistema que forneça as informações adequadas.

Em todas as simulações desta seção optamos por normalizar os valores absolutos da precipitação, em que “uamc” significa “unidade arbitrária em massa de calcita”, e “uava” significa “unidade arbitrária em volume de água”.

### 4.2.1 Caso #1: A Bacia de Molasse, na Baviera, sul da Alemanha

O aquífero Malm, dominado por carbonatos, foi explorado extensivamente na Bacia de Molasse, na Baviera, no sul da Alemanha. A grande quantidade de fraturas e a porosidade elevada

devido à carstificação durante o final do Cretáceo e o início do Cenozoico caracterizam o seu reservatório de água (Wanner *et al.*, 2017).

A equipe do professor Larry Diamond trabalhou intensamente para decodificar as causas da severa incrustação de  $\text{CaCO}_3$  em um sistema geotérmico desta província. O problema estava ocorrendo não apenas nos poços, mas também nas instalações de superfície da usina geotérmica de Kirchstockach (Wanner *et al.*, 2017).

Os pesquisadores observaram que a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  ocorria devido à descompressão linear e consequente exsolução de gás. Eles trataram o efeito da degaseificação como um todo, no qual o *flash* da água carrega também o  $\text{CO}_2$  para a fase gasosa. Quando a água evapora, as frações mais leves dissolvidas também evaporam, a concentração dos sais aumenta e é esperada a precipitação. Não avaliaremos os casos em que a água evapora. O objetivo é investigar o efeito da degaseificação de  $\text{CO}_2$  regido pela Eq. (36) e que geram implicações para a Eq. (6).

A condição inicial da simulação ocorre no aquífero Malm (localizado entre 3.300 e 3.900 m de profundidade) e a condição final definida na tomada da bomba localizada a 800 m de profundidade em um poço no campo. A pressão e a temperatura do aquífero são, respectivamente, 300 bar e 140 °C. Próximo à bomba de fundo de poço, a pressão é de 50 bar e a temperatura está próxima a 135 °C (5 a 6 °C de resfriamento devido à subida do fluido, conforme relatado pelos autores). A Tabela 4.7 apresenta a composição química da salmoura.

**Tabela 4.7.** Composição da água do aquífero Malm (Wanner *et al.*, 2017).

Componente	Concentração	Componente	Concentração
$\text{Na}^+$	117 mg/L	$\text{Cl}^-$	74,7 mg/L
$\text{K}^+$	16,9 mg/L	$\text{SO}_4^{2-}$	5,7 mg/L
$\text{Ca}^{2+}$	18,9 mg/L	$\text{F}^-$	3,8 mg/L
$\text{Mg}^{2+}$	2 mg/L	$\text{HCO}_3^-$	243 mg/kg
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	173 mg/kg	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$	7,8 mg/L

Os dados fornecidos pelos autores não se encontram na forma adequada para a configuração do MultiScale™. Desse modo, alguns ajustes foram necessários. Há dados em mg/L e em mg/kg. Optamos por inserir todos os dados em mg/L. Assim, em uma pré-execução, a densidade da salmoura relatada pelo MultiScale™ para o aquífero Malm é de 1,051 kg/L. Convertemos os valores do  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  e do  $\text{HCO}_3^-$  em mg/L (181,823 mg/L e 255,393 mg/L, respectivamente). Além disso, não há como inserir os valores do  $\text{HCO}_3^-$  e do  $\text{F}^-$ . O software utiliza a alcalinidade, que é a soma do  $\text{HCO}_3^-$  e do  $\text{F}^-$  (em que  $\text{F}^-$ , fluoreto, é o ânion do ácido fluorídrico, HF, que é um ácido fraco — consulte a Eq. (15)).

Da mesma forma, definimos como  $H_2S_{(aq)}$  o valor de  $HS^- + S^{2-}$ , uma vez que o bissulfeto ( $HS^-$ ) e o sulfeto ( $S^{2-}$ ) representam os dois graus de ionização em água do ácido poliprótico  $H_2S$ . Para os gases dissolvidos ( $CO_2$  e  $H_2S$ ) optamos por entrar com a concentração em %mol, uma vez que o MultiScale™ reporta a concentração final nessa unidade, o que será útil para a configuração da segunda parte do procedimento. Para essa conversão, adotamos para as massas molares do  $CO_2$  e do  $H_2S$  os valores de 44,01 g/mol e de 34,00 g/mol, respectivamente, tendo resultado 94,74%mol e 5,26%mol, respectivamente.

Antes de iniciar a simulação da primeira parte do procedimento (Figura 2.2), o MultiScale™ exige que se faça uma verificação do balanço de carga da solução. Não é esperado que um sistema aquoso esteja energizado, ou seja, pelo princípio da solução eletricamente neutra não pode haver excesso de íons positivos ou negativos. Desse modo, o programa ajusta o balanço ao incluir o  $Na^+$  ou o  $Cl^-$ . Neste caso a concentração de cloreto foi alterada de 74,7 mg/L para 80,208 mg/L. A caracterização apresentada pelos autores na Tabela 4.7 é proveniente de ensaios laboratoriais, os quais são realizados carregando consigo inúmeras incertezas.

Seguindo a primeira parte do procedimento (Figura 2.2), obtém-se como resultado uma quantidade de  $CaCO_3$  precipitado equivalente a 3,441 uamc/uava, que corresponde ao valor de  $X_T$ . Além desse valor, outras informações importantes são obtidas para a configuração da segunda parte do procedimento — a composição dos gases, tanto a que remanesce na fase aquosa quanto a que dá origem à fase gasosa. A Tabela 4.8 apresenta a composição das fases.

**Tabela 4.8.** Composição das fases reportada pelo MultiScale™ após a primeira parte do procedimento para o caso do aquífero Malm.

PHASE DISTRIBUTION					
	Mass rate kg/day	Oil	Phase distribution (%)		
			Gas	Aqueous	Solids
H2O	975922.8	0.000	0.123	99.877	0.000
CO2	58400.7	0.000	53.918	46.056	0.026
H2S	4935.5	0.000	25.634	74.366	0.000

Os dados indicam que 0,026% do  $CO_2$  está na forma de  $CaCO_{3(s)}$ . Como não há remoção de sólidos, esse valor deve ser incluído na fase aquosa para a segunda parte. Assim, de todo o  $CO_{2(aq)}$  inicial, 46,082% remanescem na fase aquosa. Desse modo, as proporções de  $CO_2$  e  $H_2S$ , que na configuração da primeira parte eram de 94,74%mol e 5,26%mol, passaram a ser de 91,78%mol e 8,22%mol, respectivamente. Para a composição da fase gasosa que é gerada, o MultiScale™ reporta os valores em %mol (Tabela 4.9). Esses valores são suficientes para configurar a corrente de gás que surge devido à despressurização, a qual fará parte da configuração da segunda parte do procedimento (Figura 2.3).

**Tabela 4.9.** Composição da fase gasosa reportada pelo MultiScale™ após a primeira parte do procedimento para o caso do aquífero Malm.

COMPOSITION AND FUGACITY COEFFICIENTS OF OIL AND GAS PHASE					
Component	Total	Oil		Gas	
	mol%	mol%	FugCoef	mol%	FugCoef
H2O	8.1257	No Oil		8.1257	0.7755
CO2	87.3323	No Oil		87.3323	0.9271
H2S	4.5420	No Oil		4.5420	0.8877

Seguindo a metodologia proposta na [Seção 2.2](#), o conteúdo de CO<sub>2</sub> gasoso foi substituído por N<sub>2</sub>. A execução da segunda parte do procedimento ([Figura 2.3](#)) resulta em 3,186 uamc/uava. Ou seja, a degaseificação do CO<sub>2</sub> contribui com 92,6% da precipitação de calcita. Esse resultado está de acordo com os dados da [Tabela 4.6](#) e corrobora com os relatos de [Wanner et al. \(2017\)](#).

#### 4.2.2 Caso #2: O campo geotérmico de Ahuachapán, El Salvador

A exploração no campo geotérmico de Ahuachapán começou em 1968, e a primeira usina entrou em operação em 1975 (Unidade I — a primeira usina geotérmica da América Central). O noroeste de El Salvador hospeda o campo em uma zona tectônica fraca onde ocorre o movimento de fluidos principalmente junto com um sistema de falhas ([Monterrosa e Montalvo López, 2010](#)).

O campo também enfrentou problemas com incrustação de calcita. Os dados deste estudo de caso são de [Dennis et al. \(1990\)](#). O poço AH-1 atinge o aquífero à profundidade de 1.100 m. A temperatura relatada pelos autores é de 222,9 °C, e a pressão de 63 bar foi inferida a partir de um diagrama no artigo. O trabalho investiga, entre outras coisas, a interface vapor-líquido, que está localizada a 600 m de profundidade. Inferindo a pressão e a temperatura da interface por meio de alguns diagramas, encontramos 21,3 bar e 114,9 °C, respectivamente. Investigamos a precipitação do carbonato de cálcio antes do início da evaporação da água (interface vapor-líquido).

A caracterização da salmoura a 1.100 m de profundidade tem mais de 20 compostos. A [Tabela 4.10](#) mostra uma caracterização simplificada. O trabalho original relatou algumas espécies com concentração inferior a 0,1 ppm. Outras espécies não são relevantes para a precipitação salina, além de serem esparsamente concentradas. Suprimimos esses compostos por estimarmos que eles não influenciarão a análise proposta.

Questões semelhantes discutidas para o estudo de caso anterior foram também tratadas nesta análise. A alcalinidade é a soma das concentrações de fluoreto e bicarbonato. Como não há outros gases dissolvidos na água, o CO<sub>2(aq)</sub> assumiu 100%mol. Há opção de entrar com as concentrações em mg/kg<sub>solvente</sub>, que é o mesmo que ppm, e, portanto, os valores da tabela foram inseridos diretamente no MultiScale™.

**Tabela 4.10.** Composição da água do poço AH-1, campo de Ahuachapán (Dennis *et al.*, 1990).

Componente	Concentração	Componente	Concentração
Na <sup>+</sup>	4.900 ppm	Fe <sup>2+</sup>	1,20 ppm
K <sup>+</sup>	650 ppm	Cl <sup>-</sup>	8.590 ppm
Ca <sup>2+</sup>	549 ppm	Br <sup>-</sup>	25,6 ppm
Mg <sup>2+</sup>	0,31 ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30,1 ppm
Ba <sup>2+</sup>	0,49 ppm	F <sup>-</sup>	0,85 ppm
Sr <sup>2+</sup>	5,32 ppm	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	31,7 ppm

Na tentativa inicial de execução da primeira parte do procedimento, o MultiScale™ reportou uma forte evaporação da água quando o sistema alcançou 21,3 bar e 114,9 °C. Como se trata do limite da interface vapor-líquido, decidimos por manter a pressão e reduzir gradativamente a temperatura, a qual estabilizou o sistema em 110,9 °C. Como estamos tratando de uma simulação numérica, com a utilização de equações de estado, formulações empíricas e outras aproximações, além de dados de campo obtidos a elevadas profundidades em épocas distantes, a acurácia pode ficar comprometida. No entanto, julgamos que a diferença de 4 °C é bastante razoável para o propósito, não desabonando o estudo de caso e permitindo a continuidade das análises.

Definidas as questões relativas à configuração do sistema geotérmico sendo estudado, a primeira parte do procedimento proposto (Figura 2.2) foi realizada a partir de 63 bar e 222,9 °C, chegando às condições finais de 21,3 bar e 110,9 °C, o que resultou em uma precipitação equivalente a 11,579 uamc/uava. As mesmas técnicas empregadas no caso anterior foram replicadas nesta análise para a configuração da segunda parte do procedimento (Figura 2.3), a qual resultou em 7,654 uamc/uava. Isso implica que o efeito da degaseificação de CO<sub>2</sub> contribui com 66,1% da precipitação da calcita, novamente aderente aos dados da Tabela 4.6.

#### 4.2.3 Caso #3: O campo geotérmico de Tuzla, noroeste da Turquia

O campo geotérmico de Tuzla é um dos ativos mais complexos entre os campos geotérmicos turcos em termos de litologia (Güleç e Hilton, 2016). Um fato notório é a intrusão de água do mar no reservatório do campo (Baba *et al.*, 2009). Seguindo o objetivo de nossa investigação, consideramos um reservatório de água quente sem recarga de água do mar.

A salmoura do campo pode exceder 60.000 ppm para o teor total de sólidos dissolvidos (como referência, 35.000 ppm é salinidade média dos mares e oceanos) em profundidades de até 1.100 m (Aksoy, 2014). O campo enfrenta problemas com depósitos de calcita em seus poços (Demir *et al.*, 2014). Os principais dados empregados neste estudo são provenientes do trabalho de Topcu *et al.* (2019), exceto para a pressão do reservatório. Como esse dado não foi encontrado na

literatura, inferimos o valor de 130 bar extraído do trabalho de [Akin e Kargi \(2019\)](#), especificamente do perfil de um poço no Campo Geotérmico Kızıldere (campo correlato), outro ativo também na Turquia.

Analizamos o poço T9, com sua composição a 173 °C apresentada na [Tabela 4.11](#). As condições da cabeça do poço relatadas por [Topcu et al. \(2019\)](#) são: temperatura de 149,1 °C e pressão variando de 3,61 a 3,74 bar. Essas condições resultam em uma evaporação completa, deixando de lado o propósito de nosso estudo. Com base nas mesmas justificativas e considerações apresentadas para o estudo de caso anterior e com o objetivo de superar esse problema, mantivemos a temperatura em 149,1 °C e utilizamos a pressão de 5,0 bar.

**Tabela 4.11.** Composição da água do poço T9, campo de Tuzla ([Topcu et al., 2019](#)).

Componente	Concentração	Componente	Concentração
Na <sup>+</sup>	19.280 ppm	Cl <sup>-</sup>	34.500 ppm
K <sup>+</sup>	220 ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 ppm
Ca <sup>2+</sup>	2.370 ppm	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2 ppm
Mg <sup>2+</sup>	110 ppm		

Na primeira parte do procedimento ([Figura 2.2](#)) obtivemos 47,55 uamc/uava e na segunda parte ([Figura 2.3](#)) encontramos 40,57 uamc/uava. Portanto, o efeito da degaseificação do CO<sub>2</sub> contribui com 85,3% da precipitação de calcita neste estudo de caso, o que, do mesmo modo, se alinha com os valores teóricos da [Tabela 4.6](#).

O estudo de [Topcu et al. \(2019\)](#) é subsequente ao de [Baba et al. \(2015\)](#), ambos realizados pela equipe do Professor Alper Baba. Conforme relatado no estudo mais antigo, eles pretendiam injetar ácido fórmico (ácido metanoico, HCOOH) na cabeça do poço para evitar incrustações na usina geotérmica. No estudo mais recente, eles substituíram o ácido fórmico por ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) por meio da injeção de CO<sub>2</sub> sob pressão (ver [Eq. \(3\)](#)). Com isso eles esperam, também, diminuir os problemas de corrosão causados pelo ácido fórmico.

Embora a equipe do professor Alper Baba pretendesse mitigar a incrustação salina a montante da cabeça do poço, argumentamos que a injeção de CO<sub>2</sub> no fundo do poço ou até mesmo no reservatório pode atenuar ou até prevenir as incrustações carbonáticas ao longo de todo o sistema a jusante do ponto de injeção. O relato de [Demir et al. \(2014\)](#) indica o problema no fundo do poço.

#### 4.2.4 Caso #4: O campo geotérmico de Chingshui, norte de Taiwan

O campo geotérmico de Chingshui, localizado a sudoeste da Planície de Ilan, tem uma área formada durante a extensão do arco posterior do Calha de Okinawa (*Okinawa Trough*), a qual abriga

a principal zona de ressurgência de água quente. Existem várias falhas nessa área, como três falhas principais — a Xiaonanao, a Chingshuishi e as falhas G — além de várias falhas normais subsidiárias com componentes de deslizamento (Lu *et al.*, 2018).

Uma usina geotérmica foi operada em Chingshui entre os anos de 1981 e 1993. Seu descomissionamento foi efetuado devido ao declínio contínuo da produção para níveis não econômicos (Zhang *et al.*, 2016). A despressurização que ocorreu no reservatório induziu a degaseificação do CO<sub>2</sub> e rapidamente criou incrustações de calcita. Esse processo pode ter desempenhado um papel fundamental no declínio significativo na produção de energia do campo (Lu *et al.*, 2020b).

A partir de 2007, a perfuração de dois novos poços e a reconstrução de três poços antigos deram origem a um parque recreativo de fontes termais em Chingshui (Hsieh *et al.*, 2021). Um desses poços antigos é o IC-09, objeto do presente estudo de caso. A composição geoquímica desse poço (Tabela 4.12) foi obtida a partir do trabalho de Lu *et al.* (2020b).

**Tabela 4.12.** Composição da água do poço IC-09, campo de Chingshui (Lu *et al.*, 2020b).

Componente	Concentração	Componente	Concentração
Na <sup>+</sup>	1.102 mg/L	Cl <sup>-</sup>	9,2 mg/L
K <sup>+</sup>	38,3 mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18,8 mg/L
Ca <sup>2+</sup>	6,96 mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.001 mg/L
Mg <sup>2+</sup>	1,74 mg/L	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	162 mg/L

Igualmente ao que foi realizado para os casos anteriores na avaliação e adequação dos dados, a alcalinidade total, que é igual a [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2.[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], resulta em 3.325 mg/L (ver Eq. (15)). A composição da Tabela 4.12 não atinge o equilíbrio de carga iônica. Devido à elevada precipitação de CaCO<sub>3</sub> no campo relatada na literatura, suspeitamos de uma subestimação do [Ca<sup>2+</sup>]. O MultiScale™ faria o balanço aumentando o [Na<sup>+</sup>], em vez disso optamos por mudar a alcalinidade por ser a espécie com maior concentração. O valor de equilíbrio foi 11,55% menor que o original, atingindo 2.975,8 mg/L.

Como não foram encontrados na literatura os dados de pressão e temperatura para o poço sob investigação (poço IC-09), utilizamos dados de poços correlatos com profundidades semelhantes, próximas a 2.000 m, como o IC-05, IC-12, IC-13 e IC-14. Inferimos, para fundo de poço, a pressão de 135 bar e a temperatura de 173 °C a partir dos estudos de Zhang *et al.* (2016) e Fan *et al.* (2005).

A análise do sistema foi realizada para as condições em superfície de 7 bar e 160 °C. Na primeira parte do procedimento (Figura 2.2) obtivemos 1,701 uamc/uava, e na segunda parte

(Figura 2.3) o conteúdo de calcita foi de 1,438 uamc/uava. Portanto, a degaseificação do CO<sub>2</sub> contribui com 84,5% da precipitação de calcita neste estudo de caso, também se enquadrando nos valores teóricos da Tabela 4.6.

#### 4.2.5 Caso #5: O poço Nagyszénás-3, sudeste da Hungria

A Bacia da Panônia abriga a área Fábiansbestyén-Nagyszénás, que faz parte da Grande Plataforma Húngara. A Bacia de Békés formou uma sub-bacia. O enchimento terciário da bacia é de 2.500 a 3.500 m de espessura. Debaxo de siltitos, areias e argilas do Terciário, há rochas do Cretáceo, Triássico, Permiano e Pré-cambriano (Baltassat *et al.*, 2009).

Em 1985, uma forte erupção de vapor e água ocorreu durante a exploração de hidrocarbonetos pelo poço Fáb-4 (Baltassat *et al.*, 2009). Esse poço, juntamente com o poço perfurado Nsz-3, confirmou o recurso geotérmico altamente pressurizado de média-alta entalpia, dando origem à província de energia geotérmica de Fábiansbestyén-Nagyszénás (Antics, 2000). O poço Nsz-3 alcança a profundidade total de 3.165 m, pressão de reservatório de 638 bar e temperatura de 190 °C (Antics, 2000). Os dados para este estudo de caso (Tabela 4.13) são de Pátzay *et al.* (2003).

**Tabela 4.13.** Composição da água do poço Nsz-3, na Hungria (Pátzay *et al.*, 2003).

Componente	Concentração		Componente	Concentração	
Na <sup>+</sup>	345,3	mmol/kg	Cl <sup>-</sup>	317,9	mmol/kg
Ca <sup>2+</sup>	1.335	mmol/kg	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,238	mmol/kg
Mg <sup>2+</sup>	0,335	mmol/kg	Alcalinidade	26	mmol/kg
CO <sub>2(aq)</sub>	70,11	%mol	CH <sub>4(aq)</sub>	29,89	%mol

De acordo com Pátzay *et al.* (2003), a incrustação no poço Nsz-3 ocorre principalmente devido à precipitação de calcita. Começa abaixo da profundidade do ponto de bolha em 1.079,3 m, com uma pressão de 230,3 bar e uma temperatura de 175,1 °C. Este estudo de caso foi simulado do reservatório (638 bar e 190 °C) até esse ponto (230,3 bar e 175,1 °C).

Na primeira parte do procedimento (Figura 2.2) obtivemos 8,156 uamc/uava, e na segunda parte (Figura 2.3) encontramos 6,408 uamc/uava. Portanto, o efeito da degaseificação do CO<sub>2</sub> contribui com 78,6% da precipitação de calcita neste estudo de caso, do mesmo modo condizendo com os valores teóricos da Tabela 4.6.

Nota: Os resultados desta seção foram também publicados em Cosmo *et al.* (2022a).

### 4.3 ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL

O conjunto de simulações a ser apresentado a seguir avalia a influência do corte de água (*water cut*), BSW, ou BS&W (*basic sediment and water*), sobre o peso que o *flash* do CO<sub>2</sub> desempenha na precipitação de CaCO<sub>3</sub>. Ou seja, a presença da fase oleosa será tratada daqui em diante. Embora os conceitos de corte de água e de BSW apresentem sutis diferenças, doravante serão tratados como equivalentes para facilitar as análises e a comparação com outros estudos.

Um poço produzindo 6.000 Sm<sup>3</sup>/dia com um BSW de 35% (2.100 Sm<sup>3</sup>/dia de salmoura e 3.900 Sm<sup>3</sup>/dia de óleo) apresenta incrustação de CaCO<sub>3</sub>. A pressão e a temperatura do local onde isso ocorre nas instalações de produção são de 272 bar e 79 °C, respectivamente. As condições-padrão, referenciada pela letra S (*standard*), são 1 atm (1,01325 bar ≈ 14,696 psi) e 20 °C (68 °F).

Esse poço produz a partir de um reservatório carbonático a uma pressão de 460,2 bar e à temperatura de 86,6 °C. As composições da água de formação e do óleo do reservatório são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 4.14 e 4.15.

**Tabela 4.14.** Composição da água de formação do Pré-Sal para o estudo de caso real.

Componente	Dado	Componente	Dado
Na <sup>+</sup>	50.800 mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40 mg/L
K <sup>+</sup>	3.700 mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.255 mg/L
Mg <sup>2+</sup>	821 mg/L	HCOO <sup>-</sup>	< 5,0 mg/L
Ca <sup>2+</sup>	6.728 mg/L	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	144 mg/L
Ba <sup>2+</sup>	27 mg/L	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	14 mg/L
Sr <sup>2+</sup>	3.097 mg/L	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	< 5,0 mg/L
Fe <sup>2+</sup>	< 0,1 mg/L	TSD (como NaCl)	186.917 mg/L
Cl <sup>-</sup>	113.278 mg/L	pH	7,0
Br <sup>-</sup>	500 mg/L		

**Tabela 4.15.** Composição do óleo de um reservatório do Pré-Sal para o estudo de caso real.

Componente	Dado	Componente	Dado
N <sub>2</sub>	0,24 %mol	C6	0,98 %mol
CO <sub>2</sub>	18,02 %mol	C7	1,15 %mol
C1	44,81 %mol	C8	1,85 %mol
C2	5,67 %mol	C9	1,67 %mol
C3	4,37 %mol	C10+	17,55 %mol
i-C4	0,73 %mol	m. molar C10+	342 g/mol
n-C4	1,71 %mol	m. esp. C10+	916 kg/Sm <sup>3</sup>
i-C5	0,45 %mol	ponto satur. (P)	385 bar
n-C5	0,80 %mol	ponto satur. (T)	95,5 °C

A caracterização do óleo do reservatório e a composição da água produzida são contextualizadas a partir dos dados reais de campo destacados por Elias Jr. e Trevisan (2016) e por

Bezerra *et al.* (2013). Drexler *et al.* (2020) e Mello *et al.* (2013) também ajudam a definir a faixa de condições típicas de campos petrolíferos como as implementadas nas simulações desta seção.

Na configuração do MultiScale™ para a corrente de água, o teor de ferro ( $\text{Fe}^{2+} < 0,1$ ) foi desprezado. Os teores de ácido fórmico ( $\text{HCOO}^- < 5,0$ ) e de ácido butírico ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- < 5,0$ ) foram estipulados como iguais a 4. Para estabelecer o balanço de cargas (condição de solução eletricamente neutra) o MultiScale™ ajustou o conteúdo do íon  $\text{Na}^+$  de 50.800 mg/L (Tabela 4.14) para 61.017,798 mg/L.

A caracterização do óleo de um reservatório, como a da Tabela 4.15, é o resultado de um procedimento realizado com uma célula PVT, em que o fluido é coletado no fundo do poço e confinado na célula antes de ser trazido à superfície, porém, com as análises acontecendo em laboratório (Freyss *et al.*, 1989; Tarek, 2016). O procedimento de análise requer a despressurização controlada da célula com o consequente desprendimento do gás dissolvido no óleo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , metano, etano, propano e outros). O óleo e o gás são separados e analisados de forma independente, com cada um tendo sua cromatografia/caracterização realizada separadamente, as quais refletirão suas características para a pressão e para a temperatura da análise.

Para que seja determinada a caracterização do óleo do reservatório (óleo submetido à pressão e temperatura *in situ*) são utilizadas técnicas de recombinação do óleo e do gás (Strong *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 2007). O trabalho de Arteaga (2020) é dedicado à recombinação do óleo do Pré-Sal que apresenta características singulares devido ao elevado teor de  $\text{CO}_2$ .

Importante destacar que a massa molar do decano é igual a 134,0 g/mol, enquanto sua massa específica é igual a 792,0 kg/ $\text{Sm}^3$ . Como o MultiScale™ permite apenas a configuração dos hidrocarbonetos até o C10, o óleo re combinado da Tabela 4.15 previu a soma de todas as frações “maiores” que o decano juntamente com o próprio decano (C10+), fornecendo a massa molar e a massa específica equivalentes da mistura dos hidrocarbonetos mais pesados. Outro destaque é o ponto de saturação do óleo que é obtido a partir da despressurização da célula PVT e é considerado pelo MultiScale™ para estimar o comportamento de fases do óleo.

Uma vez configurado o MultiScale™ para o caso base (35% BSW), foram executadas a primeira (Figura 2.2 – que determina  $X_T$ ) e a segunda (Figura 2.3 – que determina  $X_{FL}$ ) partes do procedimento proposto. Para a vazão bruta de 6.000  $\text{Sm}^2/\text{dia}$ , foram encontrados 497,3638 kg/dia ( $X_T$ ) e 325,0259 kg/dia ( $X_{FL}$ ), mostrando que o efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  contribui com 65,3% da precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Igualmente aos estudos de caso das províncias geotérmicas, os valores teóricos da Tabela 4.6 também ajudam a reforçar os resultados obtidos nesta análise.

A influência do BSW foi avaliada com a vazão bruta de 6.000  $\text{Sm}^3/\text{dia}$  sendo mantida constante, variando-se as vazões de água e de óleo. A Tabela 4.16 e a Figura 4.1 apresentam  $X_T$  e

o percentual de  $\text{CaCO}_3$  precipitado devido à degaseificação do  $\text{CO}_2$  (calculado como  $X_{\text{FL}} \div X_{\text{T}}$  e representado na tabela por  $\text{CO}_2\uparrow$ ) como uma função do BSW (conforme discutido anteriormente, equivalente ao corte de água). É importante ressaltar que esses resultados correspondem apenas a uma análise termodinâmica. Fenômenos relativos à cinética, padrão de escoamento, regime de escoamento, emulsificação e demais fenômenos não estão sendo tratados.

**Tabela 4.16.** Influência do BSW no peso que o efeito da degaseificação do  $\text{CO}_2$  desempenha na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  (representado como  $\text{CO}_2\uparrow$ ).

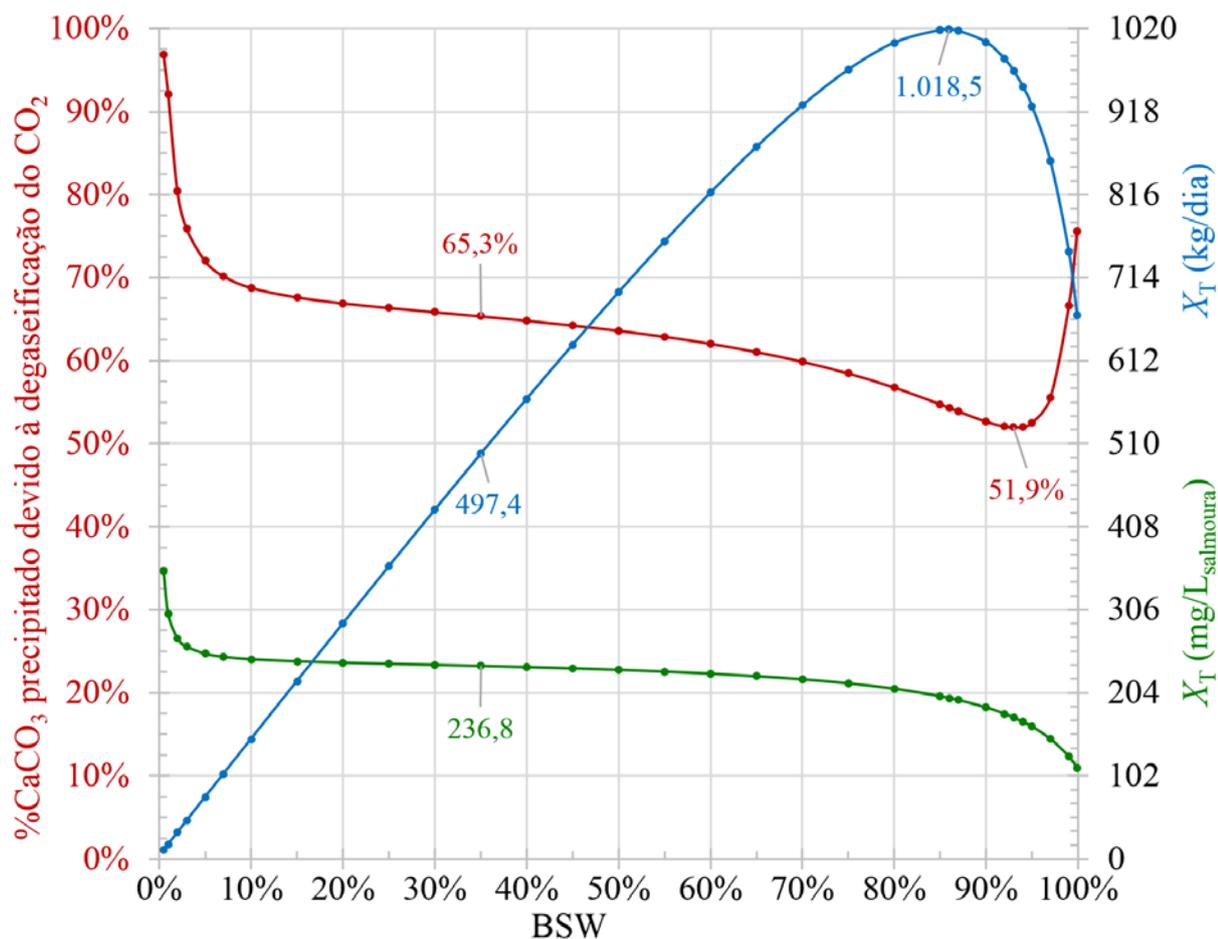
BSW (%)	$\text{CO}_2\uparrow$ (%)	$X_{\text{T}}$ (mg/L <sub>salm.</sub> )	$X_{\text{T}}$ (kg/dia)	BSW (%)	$\text{CO}_2\uparrow$ (%)	$X_{\text{T}}$ (mg/L <sub>salm.</sub> )	$X_{\text{T}}$ (kg/dia)
0,5	96,9	353,5	10,6	60	62,0	227,3	818,3
1	92,1	300,6	18,0	65	61,1	224,2	874,5
2	80,4	270,9	32,5	70	59,9	220,4	925,6
3	75,9	260,5	46,9	75	58,5	215,4	969,5
5	72,0	251,9	75,6	80	56,8	208,9	1,002,6
7	70,2	248,1	104,2	85	54,8	199,7	1,018,4
10	68,8	245,1	147,1	<b>86</b>	<b>54,3</b>	<b>197,4</b>	<b>1,018,5</b>
15	67,6	242,5	218,2	87	53,9	194,9	1,017,2
20	66,9	240,8	289,0	90	52,7	185,8	1,003,4
25	66,4	239,5	359,2	92	52,1	178,0	982,8
30	65,8	238,2	429,7	<b>93</b>	<b>51,9</b>	173,4	967,8
<b>35</b>	<b>65,3</b>	<b>236,8</b>	<b>497,4</b>	94	52,0	168,2	948,8
40	64,8	235,4	565,0	95	52,5	162,2	924,7
45	64,2	233,8	631,3	97	55,6	147,2	856,9
50	63,6	232,0	696,0	99	66,6	125,6	746,1
55	62,9	229,9	758,5	99,9	75,5	111,4	667,9

Nota: Os valores grifados para o BSW de 35% correspondem às condições operacionais nas quais o poço se encontrava.

O grifo em  $X_{\text{T}}$  para o BSW de 86% corresponde ao valor máximo, enquanto o grifo em  $\text{CO}_2\uparrow$  para o BSW de 93% corresponde ao valor mínimo.

A fim de facilitar a análise e a identificação dos dados, criamos um código de cores que será seguido não somente na Tabela 4.16 e na Figura 4.1, mas também nas duas figuras subsequentes que farão parte das análises deste estudo de caso.

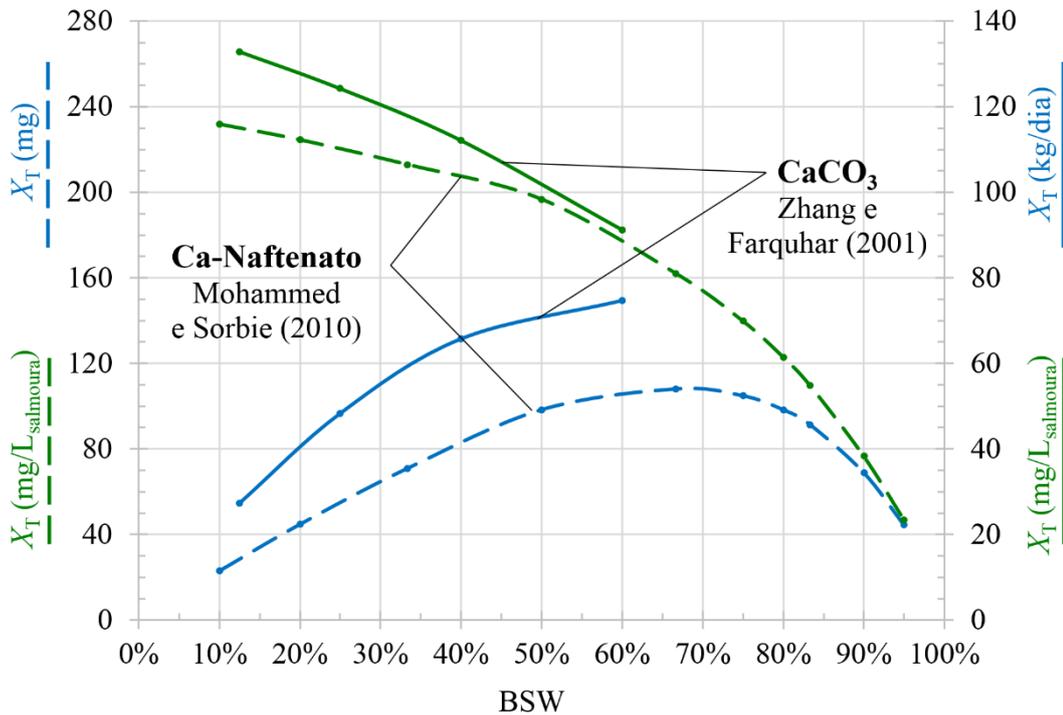
Primeiramente chamamos a atenção para os dados na cor azul, que é a taxa de precipitação total do  $\text{CaCO}_3$  (os valores de  $X_{\text{T}}$ , propriamente ditos). À medida que o BSW aumenta, a vazão da salmoura aumenta e a precipitação do carbonato de cálcio aumenta em termos absolutos até o BSW 86%, quando então passa a diminuir. Os dados na cor verde representam a precipitação relativa de  $\text{CaCO}_3$  (que é a precipitação total de  $\text{CaCO}_3 \div$  vazão de salmoura). Esse valor sempre diminui à medida que o BSW aumenta.



**Figura 4.1.** Influência do BSW no peso que o efeito da degaseificação do CO<sub>2</sub> desempenha na precipitação de CaCO<sub>3</sub>.

Em pesquisa na literatura, identificamos poucos estudos que investigam a precipitação de carbonato de cálcio versus BSW. Zhang e Farquhar (2001) realizaram alguns experimentos de bloqueio de tubo (*tube-blocking tests*) e simulações termo-cinéticas para avaliar a incrustação de carbonato de cálcio. Os autores testaram apenas a faixa de BSW entre 10% e 60% (identificado como linhas sólidas na Figura 4.2). As tendências das linhas azuis nas Figuras 4.1 e 4.2 são bastante semelhantes bem como para as linhas verdes. Importante observar que na Figura 4.1 as tendências não são lineares.

Para um BSW superior a 60%, as tendências observadas no presente trabalho coincidem com os relatos de Mohammed e Sorbie (2010), que investigaram a formação de naftenato de cálcio. Pode parecer inadequado comparar CaCO<sub>3</sub> com (RCOO)<sub>2</sub>Ca. Enquanto o carbonato de cálcio é um sal inorgânico, o naftenato de cálcio é um sabão orgânico. Enquanto a precipitação de CaCO<sub>3</sub> é um fenômeno que ocorre no seio da fase aquosa, a precipitação de naftenato de cálcio é um fenômeno de interface óleo-salmoura. Mesmo com essas diferenças, existem muitas semelhanças entre os dois processos de precipitação.



**Figura 4.2.** Comparativo entre as tendências de formação de carbonato de cálcio e de naftenato de cálcio em função do BSW.

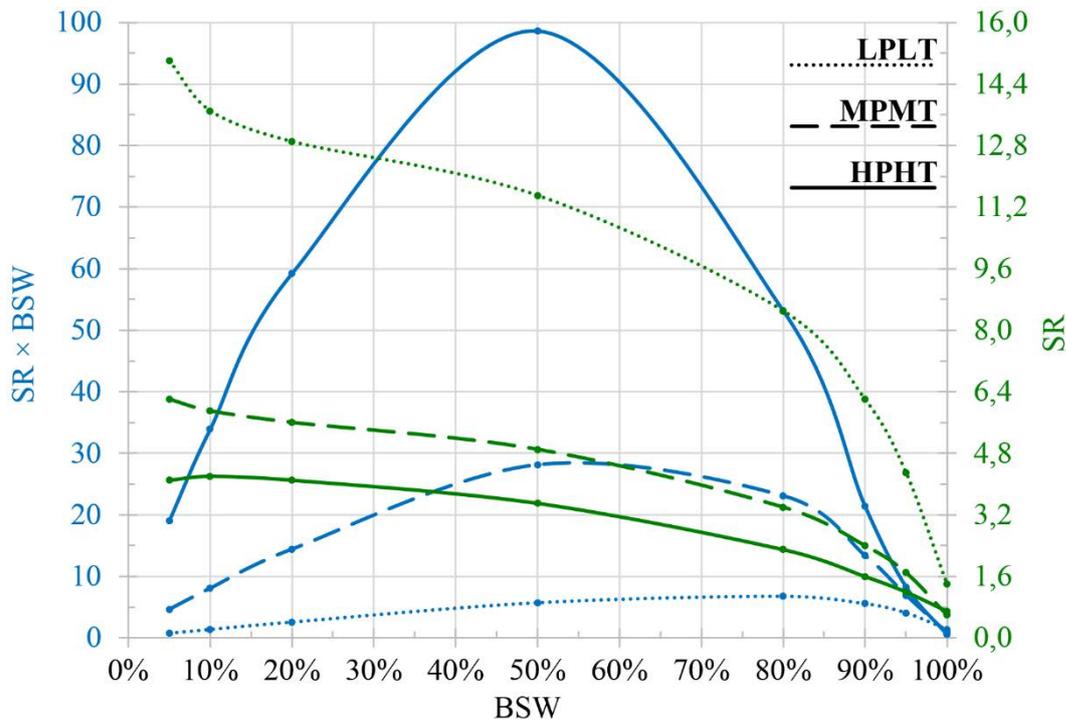
A perda do  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  aumenta o pH da salmoura, o que leva à dissociação do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) em  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Simultaneamente à perda do  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  ocorre a perda do  $\text{CO}_{2(\text{o})}$ , promovendo a dissociação do ácido naftênico ( $\text{RCOOH}$ ) em  $\text{RCOO}^-$  (Rousseau *et al.*, 2001). A disponibilidade de  $\text{Ca}^{2+}$  na salmoura pode levar à formação tanto de  $\text{CaCO}_3$  no seio da fase aquosa, quanto de  $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$  na interface óleo-água. As Seções 1.2.8, 1.2.9 e 1.2.10 dão suporte a esta análise além de ajudarem a explicar como fenômenos semelhantes ocorrendo em fases distintas e com compostos distintos estão intimamente relacionados.

As linhas tracejadas na Figura 4.2 mostram os resultados experimentais de Mohammed e Sorbie (2010). No presente trabalho, o pico de precipitação ocorre em 86% BSW (Figura 4.1), enquanto que para o Ca-naftenato, o pico está em um BSW próximo de 70% (Figura 4.2). Os autores descobriram que o pico ocorre na intersecção de duas outras curvas, também traçadas no artigo original. Conforme o BSW aumenta, o  $\text{RCOOH}$  diminui na solução e o % $\text{RCOO}^-$  diminui nos depósitos  $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ . Essa investigação está fora do escopo deste trabalho, mas essas descobertas podem ser um ponto de partida para trabalhos futuros que visam investigar esse comportamento distinto da precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Continuando com a discussão dos dados das curvas verde e azul, trazemos o trabalho de McCartney (2020) que, ao avaliar algumas técnicas de amostragem de água durante os testes de

formação, apresentou curvas de razão de saturação (SR) para o  $\text{CaCO}_3$  em função do BSW, representadas na cor verde na [Figura 4.3](#). Os principais parâmetros adotados pelo autor foram:

- para um reservatório a baixas pressão e temperatura (LPLT):
  - 230 bar, 80 °C e 0,53%mol de  $\text{CO}_2$ ;
- para um reservatório a moderadas pressão e temperatura (MPMT):
  - 300 bar, 120 °C e 1,56%mol de  $\text{CO}_2$ ;
- para um reservatório a altas pressão e temperatura (HPHT):
  - 600 bar, 165 °C e 5,32%mol de  $\text{CO}_2$ ;
- em todos os casos os fluidos foram degaseificados às condições atmosféricas;
- em todos os casos as avaliações foram realizadas em BSWs de 5%, 10%, 20%, 50%, 80%, 90%, 95% e 100%.



**Figura 4.3.** Precipitação de carbonato de cálcio em função do BSW para três diferentes condições de reservatório (adaptado de [McCartney, 2020](#)).

[LPLT = baixa pressão e baixa temp.; MPMT = média pressão e média temp.; HPHT = alta pressão e alta temp.]

As curvas verdes representam a razão de saturação do  $\text{CaCO}_3$  (SR — ver [Seção 1.2.6](#)) e, portanto, um parâmetro relativo para avaliar o potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . As curvas azuis da [Figura 4.3](#) foram derivadas das curvas originais de [McCartney \(2020\)](#) apenas pela multiplicação dos dados das curvas verdes pelos valores de BSW correspondentes. Portanto,  $\text{SR} \times \text{BSW}$  representa um parâmetro absoluto para avaliar o potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . As tendências das curvas na [Figura 4.3](#) coincidem com as tendências nas [Figuras 4.1 e 4.2](#).

Esgotadas as análises das curvas verde e azul — muito em função da escassez de trabalhos que possam servir de base de comparação — doravante apreciaremos os dados na cor vermelha, que trata do %CaCO<sub>3</sub> precipitado devido à degaseificação do CO<sub>2</sub>. Como o presente trabalho aparentemente é o pioneiro na avaliação dessa relação, não há na literatura estudo que compare os resultados. No entanto, algumas peculiaridades da curva vermelha serão discutidas.

Em poços com baixo corte de água (baixo BSW) a incrustação de CaCO<sub>3</sub> pode ocorrer e pode ser severa. A [Figura 4.1](#) pode ajudar a explicar o que é observado na indústria do petróleo, como no campo do Pré-Sal estudado por [Bezerra et al. \(2013\)](#), no qual a incrustação de CaCO<sub>3</sub> foi um problema mesmo em um BSW de apenas 0,5% (discutido em diversos tópicos na [Seção 1.2](#)).

[Jordan et al. \(2001\)](#) relatam falhas em bombas devido à incrustação em poços com baixo BSW (< 1%). [DiGuilo et al. \(2020\)](#) estão trabalhando na mitigação da incrustação de calcita em poços com corte de água muito baixo no campo *onshore* de Banyu Urip, Java Oriental, Indonésia. Segundo relatos, a incrustação tem acontecido em uma faixa tão baixa de BSW que os instrumentos não conseguem mensurar qual é o valor do próprio BSW.

O fenômeno da incrustação em BSW muito baixo pode estar associado à evaporação da água ([Frenier e Ziauddin, 2008](#); [Larsen et al., 2010](#); [Kan et al., 2019](#); [McCartney, 2020](#)). Isso coincide com a influência quase absoluta do *flash* do CO<sub>2</sub> na precipitação de CaCO<sub>3</sub> em condições de BSWs muito baixos na curva vermelha. Esse fato pode indicar que o potencial de precipitação devido à degaseificação do CO<sub>2</sub> reduz consideravelmente a possibilidade de supersaturação. Em outras palavras, sob condições de baixo BSW, a quantidade de CaCO<sub>3</sub> precipitado pode ser aproximadamente igual à quantidade de CaCO<sub>3</sub> precipitável — ou seja, igual ao potencial de precipitação — o que torna essa condição muito severa.

[Coelho et al. \(2021\)](#), em um estudo de caso de produção de petróleo *offshore*, observaram que para poços com corte de água muito baixos (BSW < 1%) típicos de teste poço de longa duração (do inglês, *extended well test*, EWT), as evaporações da água e do CO<sub>2</sub> induzem a precipitação de calcita de forma muito intensa. Para um BSW extremamente baixo de 0,1%, a precipitação de calcita foi ainda mais severa e até mesmo a precipitação de halita (NaCl) foi observada.

A tendência no %CaCO<sub>3</sub> precipitado devido à degaseificação do CO<sub>2</sub> (curva vermelha na [Figura 4.1](#)) parece seguir a tendência na precipitação relativa de CaCO<sub>3</sub> (curva verde) até aproximadamente 75% BSW. Acima desse valor, a inversão da curva vermelha parece acompanhar a inversão na precipitação absoluta de CaCO<sub>3</sub> (curva azul), embora o máximo da curva azul aconteça em um BSW de 86% e o mínimo da curva vermelha aconteça em um BSW de 93%.

Nota: Os resultados desta seção foram também publicados em [Cosmo et al. \(2022b\)](#).

## 5 PROTÓTIPO EXPERIMENTAL

A unidade experimental foi projetada para investigar, além das questões anteriores, diversos fenômenos relacionados à garantia de escoamento e em várias partes do processo de produção de petróleo. O equipamento está gerando, para a UFES e para a Petrobras (financiadora da pesquisa), um registro de propriedade intelectual sob a inscrição BR 10 2021 013401-1, tendo o pedido de patente sido depositado e aceito pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI, 2021).

O projeto do protótipo experimental transcende o escopo deste trabalho e até mesmo os fenômenos representados na [Figura 1.18](#). As questões discutidas anteriormente dizem respeito apenas à nucleação do  $\text{CaCO}_3$  sob a influência das propriedades físico-químicas do  $\text{CO}_2$ , além de sua interação com o sistema multifásico água-óleo-gás-sólidos. O esquema na referida figura trata ainda dos fenômenos subsequentes à nucleação até chegar à fase de incrustação e consequente obstrução de um duto.

Não somente as simulações e os resultados obtidos com o software termodinâmico MultiScale™ ([Capítulo 4](#)) serviram para subsidiar o conceito, o projeto, o desenvolvimento e a concepção da unidade experimental. Diversas atividades foram desenvolvidas, como simulações em CFD, ensaios em bancada à pressão atmosférica, impressões de protótipos em 3D e avaliações de equipamentos e de processos descritos na literatura. Algumas dessas atividades serão discutidas nas seções seguintes.

### 5.1 O EQUIPAMENTO

Acima de qualquer demanda técnica, o equipamento foi projetado para garantir a segurança operacional. Foram atendidos, dentre outros, os requisitos das seguintes normas:

- Norma Regulamentadora NR-13 (Caldeiras, Vasos de Pressão, Tubulações e Tanques Metálicos de Armazenamento ([Brasil, 2019](#)));
- Norma ABNT NBR16035-3:2012 (Caldeiras e vasos de pressão - Requisitos mínimos para a construção. Parte 3: Conforme ASME Code, Section VIII, Div 1 ([ABNT, 2012](#)));
- Norma ABNT NBR 15417:2007 (Vasos de pressão - Inspeção de segurança em serviço ([ABNT, 2007](#)));
- Norma ABNT NBR ISO 12100:2013 (Segurança de máquinas - Princípios gerais de projeto - Apreciação e redução de riscos ([ABNT, 2013](#)));
- Norma DIN 7081 (Lentes de visão oblongas resistentes à pressão de vidro borossilicato sem limitação na faixa de baixa temperatura ([DIN, 1999](#))).

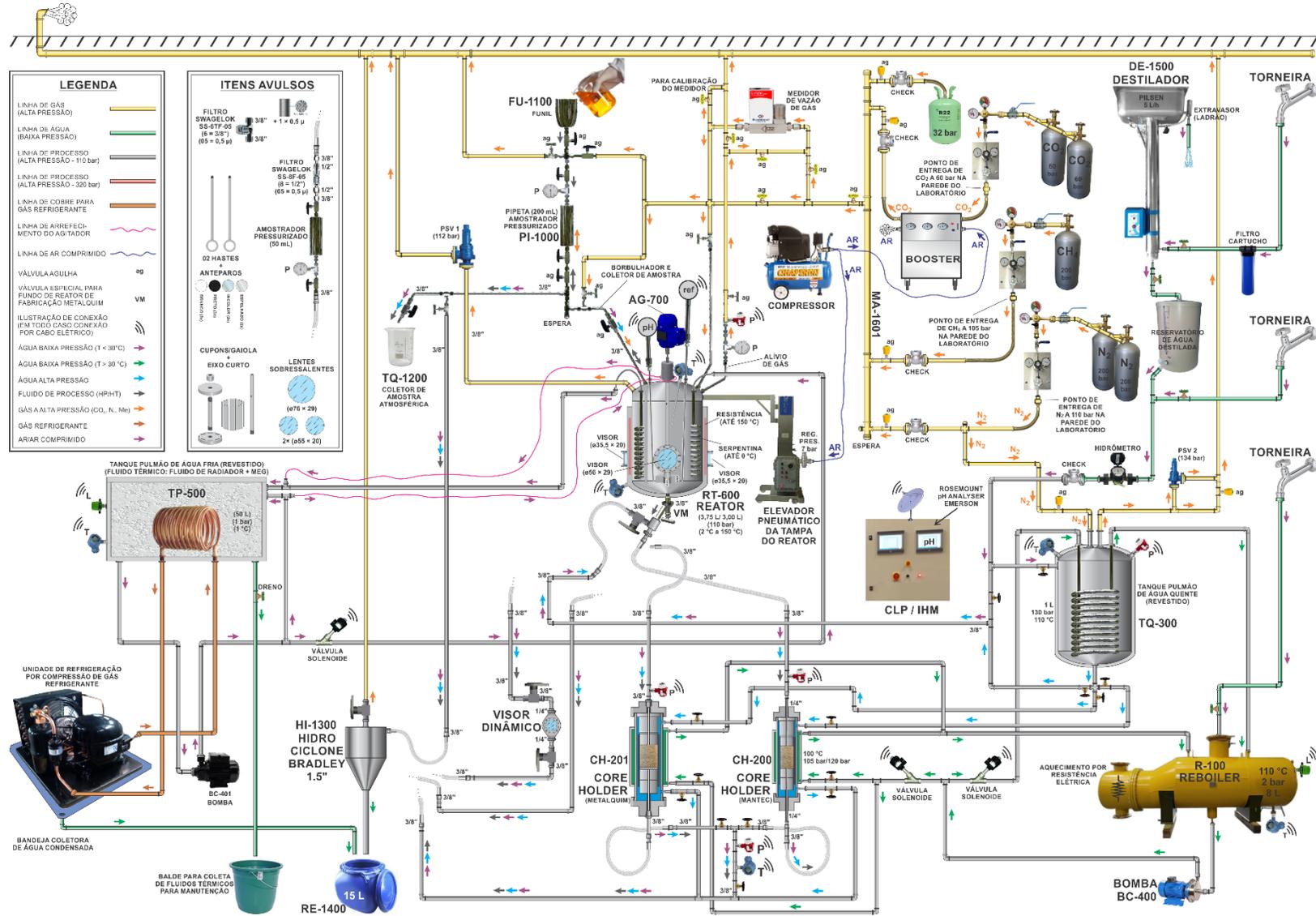
Dentre os elementos de segurança destacam-se: uso de PSV (*pressure safety valve* — válvula de segurança de pressão); hidrociclone para abatimento da velocidade de descarga de líquidos e para a separação de gases; linha de segurança de gás direcionada para fora do laboratório, em que todas as PSVs, o topo do hidrociclone e todas as válvulas de alívio estão alinhadas para esse ramal; sensores de temperatura de platina (Pt-100); pressostatos e manômetros; sensores de nível; válvulas solenoide; válvulas de retenção; intertravamentos e alarmes via CLP (controlador lógico programável) da IHM (interface homem-máquina); dentre outros.

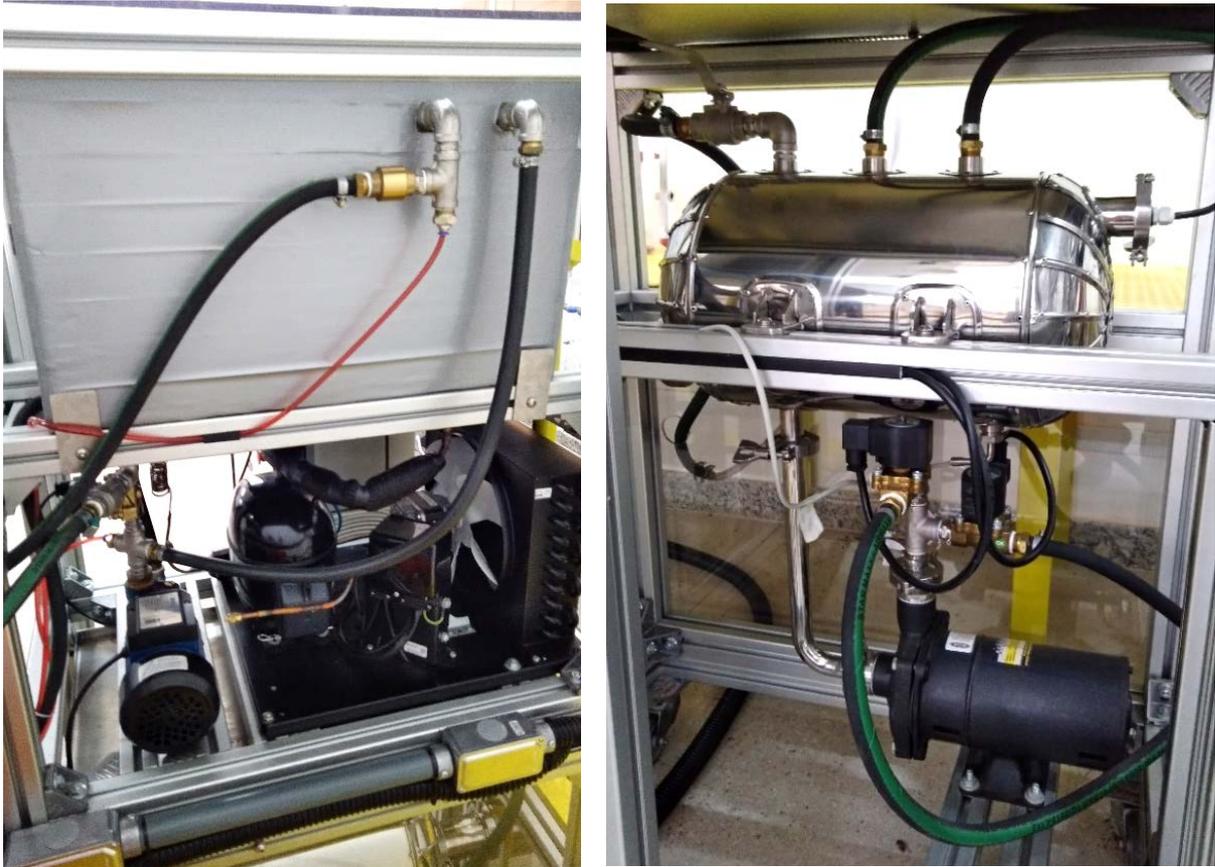
O fluxograma da [Figura 5.1](#) apresenta os principais elementos da unidade experimental, bem como alguns recursos acessórios que não fazem parte do *skid*, como cilindros de gás, *booster*, destilador, dentre outros (esse foi o fluxograma base para o desenvolvimento do equipamento ora construído). O conjunto é composto por diversos subsistemas próprios do *skid* e pela IHM (os quais serão apresentados nas [Seções 5.1.1](#) e [5.1.2](#), respectivamente). Um importantíssimo recurso que viabiliza alcançar muitos dos resultados propostos na pesquisa, mas que é independente da unidade experimental e não se encontra ilustrado na [Figura 5.1](#), é o sistema de aquisição de imagens por fotomicroscopia, o qual será detalhado em seção a parte ([Seção 5.1.3](#)).

### 5.1.1 Subsistemas da unidade experimental

O aquecimento dos dispositivos é realizado por um *reboiler* (R-100) a resistência elétrica, que pode alcançar até 150 °C dependendo do fluido térmico empregado ([Figura 5.2](#)). Esse dispositivo serve para aquecer o tanque pressurizado com N<sub>2</sub> (TQ-300) e também as camisas externas dos *core-holders* (CH-200 e CH-201). Fazem parte desse sistema uma bomba de fluido quente (BC-400) e válvulas solenoides, em que o comando de atuação é realizado pelo PLC. O aquecimento do reator é realizado por resistências elétricas de 4.000 W embutidas em seu corpo, podendo chegar a 150 °C.

O resfriamento é realizado por uma unidade de refrigeração por compressão de gás refrigerante ([Figura 5.2](#)), contando com um tanque pulmão de fluido gelado de 50 litros (TP-500) que pode alcançar 2 °C ou até menos, a depender do fluido térmico utilizado. O gás refrigerante resfria o fluido térmico por meio de uma serpentina de cobre de 6 m dentro do tanque pulmão ([Figura 5.24](#)). Baixas temperaturas são alcançadas utilizando fluido de radiador aditivado com MEG, o que evita o congelamento do fluido térmico ao redor da serpentina de cobre. O fluido gelado entra no reator por uma serpentina de aço inox 316L que fica em contato direto com os reagentes sob investigação. O comando ocorre pelo PLC, auxiliado pela bomba de água fria (BC-401) e pela válvula solenoide.





**Figura 5.2.** Sistemas de produção de fluido gelado (à esquerda) e de fluido quente (à direita).

O hidrociclone (HI-1300) permite alinhamento com as descargas de topo ou de fundo do reator, com quaisquer dos *core-holders*, com o visor dinâmico ou com o nanofiltro. Tanto os *core-holders*, quanto o visor dinâmico, quanto o nanofiltro são elementos projetados para receber a descarga de fundo do reator. O *core-holder* Mantec (CH-200) pode operar com núcleos de rocha de  $\phi 1,5''$  e comprimentos de até  $2,5''$ . O *core-holder* Metalquim (CH-201) pode operar com núcleos de rocha, telas, sinterizados, ou com a combinação desses, de  $\phi 2''$  e comprimentos de até  $3''$ .

A pipeta pressurizada (PI-1000) permite a injeção de fluidos dentro do reator previamente pressurizado através do alinhamento de uma das correntes de gás para a pipeta, com o reagente sendo inserido na pipeta pelo funil (FU-1100). Além da injeção, a pipeta pode coletar amostras por meio de um tubo pescador dentro do reator. O visor dinâmico e o amostrador do nanofiltro também podem coletar amostras. Esses três elementos podem ser desconectados do conjunto mantendo a amostra pressurizada.

O tanque pressurizado com  $N_2$  (TQ-300) serve para pressurizar as camisas internas dos dois *core-holders*. Essas camisas são de borracha Viton® e têm a finalidade de se moldarem sob pressão ao perímetro lateral dos elementos a serem ensaiados dentro dos *core-holders*, garantindo que o fluido de trabalho entre por uma extremidade e saia pela outra sem atravessar pela periferia lateral

das amostras de rocha ou das telas. O tanque pressurizado também pode preencher o espaço interno dos *core-holders*, do nanofiltro ou do visor dinâmico, de modo a evitar que o produto dentro do reator seja lançado em um dispositivo à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Há previsão de se operar com os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$ , mas não sendo limitados a esses. A pressão dos cilindros de  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  é de 200 bar, enquanto a pressão do cilindro de  $\text{CO}_2$  é de 60 bar (veja o diagrama de fases do  $\text{CO}_2$  na Figura 1.9). Um *booster* garante que o  $\text{CO}_2$  possa alcançar pressões mais elevadas (até 300 bar). Há previsão de implantação futura de um medidor/controlador termal de vazão de gás, tendo sido implantado um *spool* em seu lugar, o que tornará a sua incorporação facilitada.

Mesmo com a possibilidade de elevadas pressões, as limitações metalúrgicas e construtivas, sobretudo das janelas de visualização, restringem os níveis muito elevados de pressão. A pressão máxima de operação admissível do reator é de 110 bar (o *set* da PSV está calibrado em 112 bar) e do tanque pressurizado com  $\text{N}_2$  é de 130 bar (o *set* da PSV está calibrado em 134 bar).

O reator (RT-600) tem capacidade volumétrica de 3,75 L de água, mas deve ser preenchido com, no máximo, 3,00 L de líquido de modo a dispor de um volume para a expansão dos gases. Um de seus recursos é o impelidor auto-dispersor de gás (Figura 5.3), o qual aprimora a solubilização do  $\text{CO}_2$  na fase aquosa.



**Figura 5.3.** Impelidor auto-dispersor de gás com eixo oco.

Quando o impelidor gira, uma zona de baixa pressão é criada nas imediações de seus orifícios. Isso promove a sucção do gás por meio do eixo oco e do orifício localizado na parte superior do eixo que está em contato com a atmosfera gasosa. O eixo oco do impelidor pode ser longo o suficiente para posicioná-lo próximo ao fundo do reator ou curto o suficiente para fazê-lo operar acima das janelas de visualização, deixando livre o espaço interno. O agitador (AG-700) é assentado na tampa do reator, transmitindo ao eixo, por acoplamento magnético, rotações de 50 a 340 rpm (motor de 4 polos com moto-redutor de 1:10).

No eixo do reator ainda pode ser instalada uma gaiola de cupons (Figuras 5.4 e 5.27) que é utilizada para avaliar a incrustação, embora tenha sido idealizada de normas que se utilizam desse

dispositivo para a avaliação da corrosão (ASTM 2006; ASTM 2016). Contudo, há trabalhos na literatura que reportam o emprego desse sistema no estudo da incrustação (Silvestri *et al.*, 2010; Graham *et al.*, 2014; Nichols *et al.*, 2016; Goodwin *et al.*, 2018).



**Figura 5.4.** Gaiola de cupons com 4 elementos em aço 1020 e com 4 elementos em aço inox 316L (à esquerda) e o dispositivo desmontado junto com mais cupons para a identificação de suas partes (à direita).

A gaiola comporta um total de 8 cupons, cujas medidas são 61,8 x 14,5 x 3,0 mm. Os suportes superior e inferior dos cupons têm  $\phi 61$  mm, com os pontos médios dos cupons situando-se na circunferência de raio 26 mm em relação ao centro dos suportes. É possível operar com 4 cupons desde que simetricamente posicionados para garantir a estabilidade durante a rotação. Como o sistema não conta com um mancal na base do reator (diferentemente do previsto pela ASTM) devido à necessidade da válvula de fundo, a rotação máxima que mantém o sistema estável é de 150 rpm. Há um furo nos suportes inferior e superior da gaiola, o que, segundo a ASTM, garante um aumento de turbulência nas superfícies internas dos cupons.

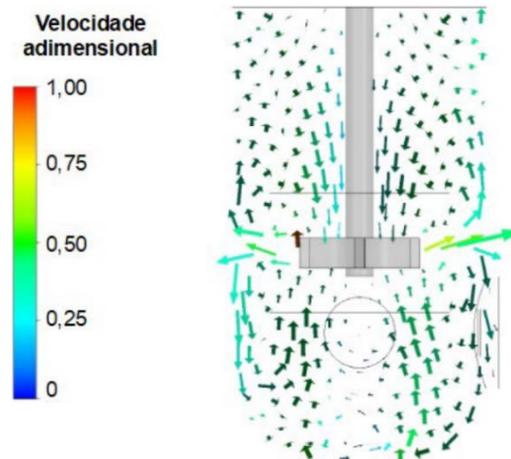
Diferentes materiais podem ser testados (metais quaisquer, compósitos, dentre outros), inclusive sob diferentes condições de acabamento de superfície (material “nu”, escovação, brunimento, polimento mecânico, eletropolimento, galvanoplastia, anodização, revestimento com tintas e vernizes, revestimento com DLC — *diamond-like carbon* ou carbono tipo diamante, dentre outros). O dispositivo permite o ensaio simultâneo com até 8 diferentes elementos sob investigação, o que garante que todos estejam submetidos às mesmas condições termofluidodinâmicas, inclusive químicas.

Três janelas de visualização (Figura 5.5) estão dispostas no corpo do reator da seguinte forma: uma frontal de  $\phi 56$  mm e espessura 29 mm e duas laterais (diametralmente opostas e equidistantes da janela frontal) de  $\phi 35,5$  mm e espessura de 20 mm. As janelas foram fabricadas em vidro borossilicato temperado, de elevada resistência a ataques químicos e mínimo coeficiente de expansão térmica, suportando temperaturas acima de 300 °C e choques térmicos de até 265 °C. A pressão é limitada pela espessura das lentes. O visor dinâmico conta com duas lentes opostas de  $\phi 35,5$  mm e espessura de 20 mm idênticas às janelas laterais do reator (Figura 5.20).



**Figura 5.5.** Imagem frontal da janela de  $\phi 56$  mm (esquerda) e de perfil ressaltando sua espessura de 29 mm (direita).

O impelidor e a gaiola de cupons são exemplos de alguns dos recursos que tiveram sua concepção aprimorada em virtude da condução de atividades desenvolvidas em paralelo. Em uma extensão de seu trabalho, Souza (2020) realizou simulações em CFD para determinar que a base do impelidor deveria ser posicionada a 41,4 mm do fundo do reator. Isso garante as características hidrodinâmicas desejadas, ou seja, maiores velocidades do fluido à frente das janelas, o que permite a visualização das partículas salinas dentro do reator. Outra configuração diz respeito ao impelidor posicionado acima das janelas, pois permite operar deixando livre o volume visualizável dentro do reator. Novas simulações determinaram que a altura adequada seria de 99,0 mm (Figura 5.6). Tais resultados foram fundamentais para a efetividade do sistema, pois, caso as regiões das janelas sofressem estagnação do escoamento, a pena seria a impossibilidade de visualização das partículas.



**Figura 5.6.** Perfil de velocidade adimensional para a configuração com o impelidor posicionado acima das janelas de visualização (Souza, 2020 – adaptada).

Dois reatores de acrílico foram construídos para se estudarem a hidrodinâmica via PIV (*particle image velocimetry* — velocimetria por imagem de partículas), à moda do trabalho de Alvarado *et al.* (2019). Cada reator conta com duas bases (Figura 5.7): uma semelhante à do reator de aço e que foi fabricada em impressora 3D, uma vez que o fundo do reator é abaulado; outra plana à semelhança da ASTM e do trabalho de Alvarado *et al.* (2019). O desenho mecânico que foi utilizado na usinagem do reator de aço inox 316L foi disponibilizado pelo fabricante do equipamento para a reprodução do fundo abaulado via impressão 3D.

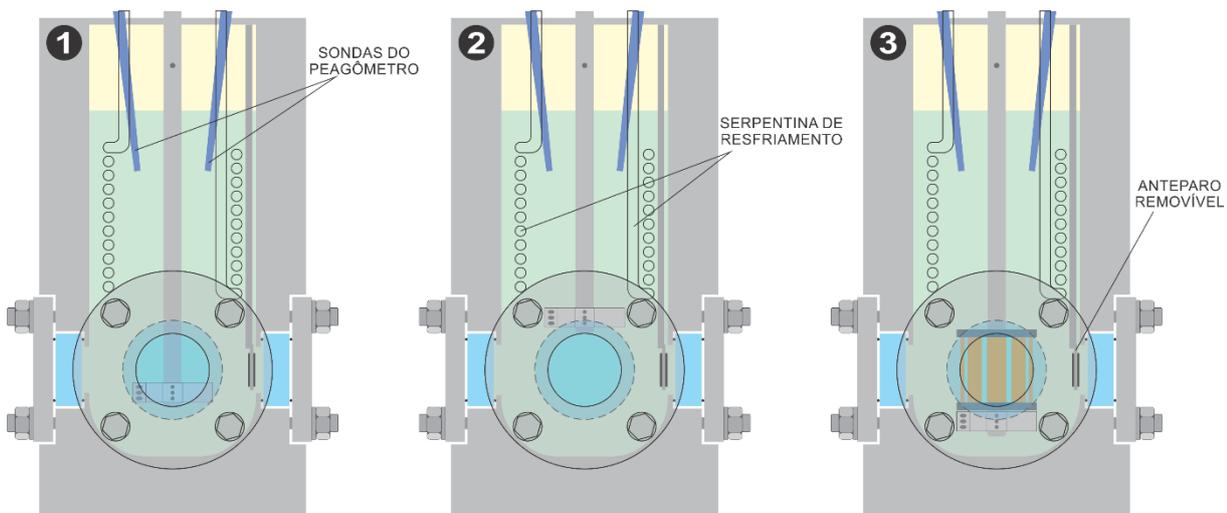


**Figura 5.7.** Dispositivo para avaliação do reator por estudos de hidrodinâmica via PIV. À esquerda, com a base do reator abaulada à semelhança do reator de aço. À direita, com a base plana à semelhança da ASTM.

Os tubos de acrílico de  $\Phi_{\text{int}}125$  mm foram adquiridos no mercado e são menores que o diâmetro interno do reator ( $\Phi_{\text{int}}127$  mm), uma vez que os padrões são  $\Phi_{\text{int}}120, 125, 130, 135$  mm, e assim por diante. As tampas dos reatores e as gaiolas de cupons são de acrílico e foram cortadas a laser. A construção e montagem das gaiolas de acrílico subsidiaram o aprimoramento da gaiola de

ção do reator. Como o objetivo é aplicar a técnica de PIV e os reatores têm paredes cilíndricas, foi necessário construir um recipiente de paredes perpendiculares para que seja preenchido com água. A técnica também requer que sejam evitadas superfícies metálicas, motivo pelo qual o eixo metálico foi pintado de preto fosco, seguindo a cor do acrílico da gaiola de cupons.

Após todos os esforços para a determinação do melhor posicionamento alcançável para o impelidor e para a gaiola de cupons, as três configurações possíveis são apresentadas esquematicamente na [Figura 5.8](#).



**Figura 5.8.** Configurações possíveis do impelidor e da gaiola de cupons no reator: (1) impelidor no fundo; (2) impelidor acima das janelas; e (3) com a gaiola de cupons.

A imagem à esquerda da [Figura 5.8](#) representa a posição do impelidor que garante a maior velocidade de escoamento frente às janelas de visualização, permitindo que as partículas sólidas possam ser visualizadas, conforme discutido anteriormente. A fim de evitar que o eixo de agitação e o impelidor ficassem no campo visual das janelas — especialmente entre as janelas laterais diametralmente opostas — também foi projetado um eixo curto, com a configuração correspondente à imagem central da figura acima. A configuração em que a gaiola de cupons é utilizada está representada na imagem à direita da figura acima, com a variante de se poder operar também sem o impelidor abaixo da gaiola.

Uma vez aberto o reator após a remoção do clipe da abraçadeira (anel de segurança), estojo de parafusos e abraçadeira bipartida, a sua tampa, se estiver com todos os elementos acoplados, pesa mais de 10 kg. Um elevador pneumático — que pode ser acionado tanto por pressão de  $N_2$  quanto por ar comprimido (em torno de 2 bar<sub>g</sub>) — é utilizado para içar e abaixar o conjunto. Além do agitador, do impelidor, do tubo pescador/borbulhador, do pressostato, manômetro, *vent* de gás, PSV e da serpentina de resfriamento, também podem ser acoplados à tampa do reator dois

conjuntos de anteparos que podem ficar posicionados frente às janelas de visualização frontal e lateral à direita. Ademais, um conjunto de sondas de pH pode fazer a medição *in situ*.

O peagômetro em questão foi adquirido junto à Corr Instruments, LLC. (<http://www.corrinstruments.com>). O equipamento é composto de duas sondas: uma sonda de referência RE-1-22"-T375-N250A-316SS-G, resistente a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, para pressões de até 138 bar e temperaturas de 0 °C a 220 °C; e uma sonda de prova pH-G-9"-T500-N375A-316SS, com a ponta de prova à base de vidro, que permite operar com os mesmos gases e na mesma faixa de pressão da sonda de referência, porém, a temperaturas entre 0 °C e 80 °C. É possível intercambiar a sonda de prova, estando disponíveis modelos à base de dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) que permitem operar a até 260 °C. Faz parte do conjunto uma IHM modelo Rosemount Dual input pH/ORP and Conductivity Analyzer da Emerson que dispõe de saída 4-20 mA para conexão à IHM da unidade experimental (Figura 5.9).

O quadro elétrico de força e comando conta com uma tela *touch screen*, em que a IHM do peagômetro foi acoplada (Figura 5.9). O CLP da IHM permite o controle da agitação, aquecimento, resfriamento e operação das válvulas solenoides. Todos os sensores de temperatura (Pt-100), de nível e de pressão (pressostatos) estão acoplados ao CLP. Essas variáveis são lidas constantemente e salvas em arquivo em um *pen drive*. O *pen drive* pode ser removido da IHM e descarregado em qualquer computador. Também é possível conectar a IHM por um cabo de rede diretamente a um computador ou a uma rede via protocolo TCP/IP, permitindo o monitoramento e controle via VNC (*virtual network computing* — computação em rede virtual).



Figura 5.9. Painel elétrico de força e comando, incluindo a tela *touch screen* e a IHM do peagômetro.

### 5.1.2 Interface Homem-Máquina (IHM)

A tela inicial da IHM é mostrada na [Figura 5.10](#). Trata-se da principal interface, pois é o local onde se configuram os parâmetros de operação e se obtêm as leituras de todos os sensores. Na barra inferior é possível navegar pelas demais telas, permitindo acessar os recursos acessórios implementados para facilitar a aquisição e interpretação dos dados, como gráficos de pressão e de temperatura em tempo real.

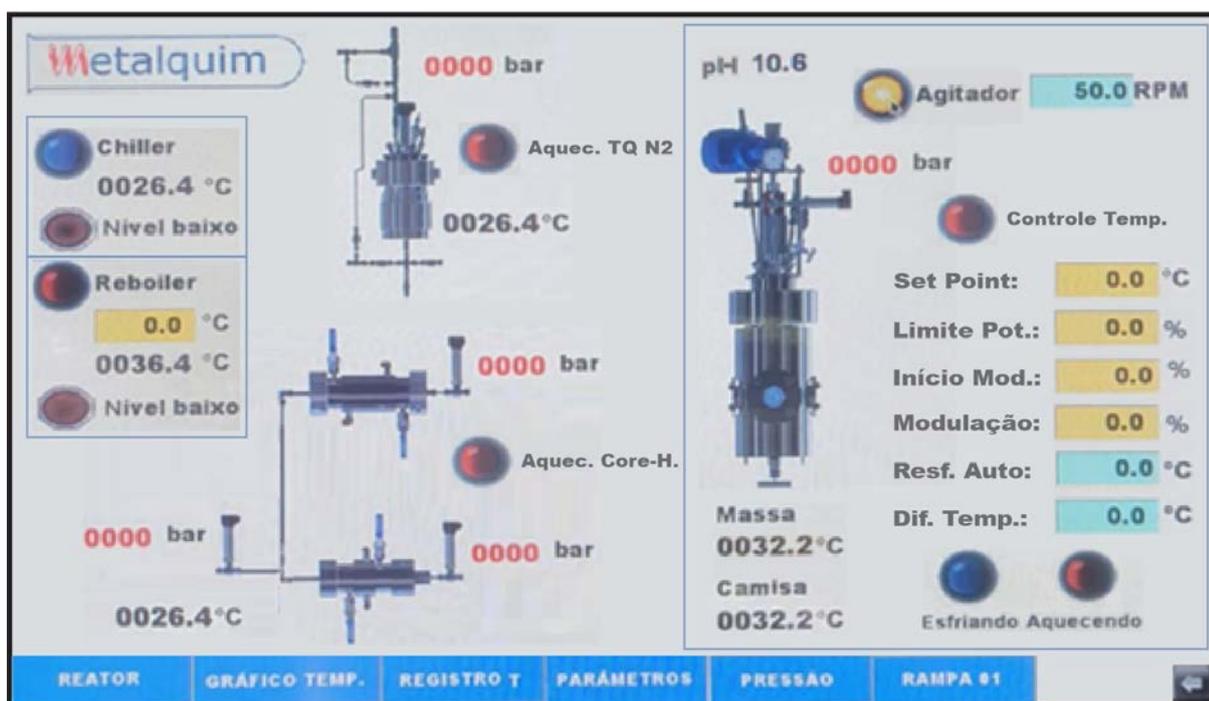


Figura 5.10. Tela inicial da IHM da unidade experimental.

A interface com o usuário na tela inicial permite: inserir parâmetros de temperatura, potência e agitação; comandar o início e o encerramento da operação de alguns subsistemas; e monitorar diversas variáveis e condições de operação.

Os parâmetros de entrada que podem ser configurados são: “Set Point” (temperatura de trabalho desejada dentro do reator); “Limite Pot.” (limitação da potência da resistência elétrica); “Início Mod.” (percentual da temperatura de “Set Point” em que se inicia a modulação de potência da resistência elétrica); “Modulação” (percentual do “Limite Pot.” para que o controle próximo à temperatura desejada seja aprimorado e evite que o “Set Point” seja largamente ultrapassado pela inércia dinâmica do aquecimento); “Resf. Auto” (temperatura de início de operação do resfriamento automático pela serpentina no reator quando sob aquecimento); e “Dif. Temp.” (diferença de temperatura entre a camisa do reator e a massa do produto em seu interior, o que cortará a potência e evitará sobreaquecimento da camisa do reator).

Um aparte para a limitação de potência (“Limite Pot.”). A resistência de aquecimento é de 4.000 W em um volume fixo de 3 litros, o que é pouco menor que a resistência de um chuveiro residencial que aquece água a uma vazão de algo em torno de 10 litros por minuto. Por questões de segurança da integridade do equipamento, a potência está limitada a 2.000 W via software, o que é adequado para o estudo de fluidos com elevado coeficiente de transferência de calor (como a água), podendo ser alterada a programação do CLP, caso haja necessidade. Ainda assim, recomenda-se fortemente limitar a potência em, pelo menos, 50%, o que resultaria em 1.000 W.

Os parâmetros mencionados anteriormente dizem respeito exclusivamente ao controle de temperatura do reator. Além deles, é possível configurar: “Agitador” (velocidade de rotação do impelidor do reator); e “Reboiler” (temperatura do fluido térmico dentro do *reboiler*).

O comando dos subsistemas permite: iniciar ou interromper o controle de temperatura no interior do reator acionando-se o botão “Controle Temp.”; iniciar ou interromper a rotação do impelidor através do botão “Agitador” — o que aciona automaticamente a recirculação do fluido da cuba do sistema de resfriamento; iniciar ou interromper a produção de fluido quente dentro do *reboiler* ao acionar o botão “Reboiler”; iniciar ou interromper a produção de fluido gelado dentro da cuba do sistema de refrigeração ao acionar o botão “Chiller”; iniciar ou interromper o envio de fluido térmico quente para a serpentina do tanque pressurizado com N<sub>2</sub> ao pressionar o botão “Aquec. TQ N2”; e iniciar ou interromper o envio de fluido térmico quente para as camisas dos *core-holders* ao pressionar o botão “Aquec. Core-H.”.

Alguns pontos importantes precisam ser observados em respeito aos acionamentos supracitados. Primeiro: ao acionar o controle de temperatura no interior do reator, caso o objetivo seja baixa temperatura, deve-se considerar o ganho térmico no circuito do *chiller* até o reator e no próprio reator; Segundo: ao acionar o agitador, é imprescindível que haja algum fluido na cuba do sistema de refrigeração (nem que seja água de torneira), mesmo que o *chiller* não esteja operando, pois é preciso garantir fluido de arrefecimento no acoplamento magnético do motor do agitador; Terceiro: no caso de aquecimento tanto do tanque pressurizado com N<sub>2</sub> quanto dos *core-holders*, deve ser considerada a perda térmica no circuito do reboiler até os equipamentos e também nos próprios equipamentos.

Em relação ao monitoramento das variáveis e das condições de operação, estão disponíveis na tela inicial diversos parâmetros para os equipamentos e subsistemas. Para o reator: indicação relativa se o reator está “Esfriando” ou “Aquecendo”; pressão interna; temperatura do fluido em seu interior (“Massa”); temperatura média da estrutura (“Camisa”); e pH do fluido em seu interior (caso as sondas de pH e de referência estejam instaladas). Para o *reboiler*: indicativo do “Nível baixo” de fluido térmico; e temperatura do fluido térmico em seu interior. Para o *chiller*: indicativo do

“Nível baixo” de fluido térmico; e temperatura do fluido térmico em seu interior. Para o tanque pressurizado com  $N_2$ : pressão e temperatura internas. Para os *core-holders*: pressão a montante e temperatura e pressão a jusante (como só é possível operar com um *core-holder* de cada vez, a descarga de ambos ocorre para a mesma linha e, portanto, apenas um sensor de temperatura e um de pressão foram necessários).

### 5.1.3 Sistema de aquisição de imagens por fotomicroscopia

Um sistema de fotomicroscopia fornecido pela Pax-it! (<https://www.paxit.com>) foi exclusivamente projetado para operar frente ao reator (Figuras 5.11 e 5.12). Os diâmetros e as espessuras das janelas de visualização do reator foram dimensionados de modo a permitir a aproximação do equipamento e a captura de imagens do meio interno.



Figura 5.11. Sistema de aquisição de imagens por fotomicroscopia.

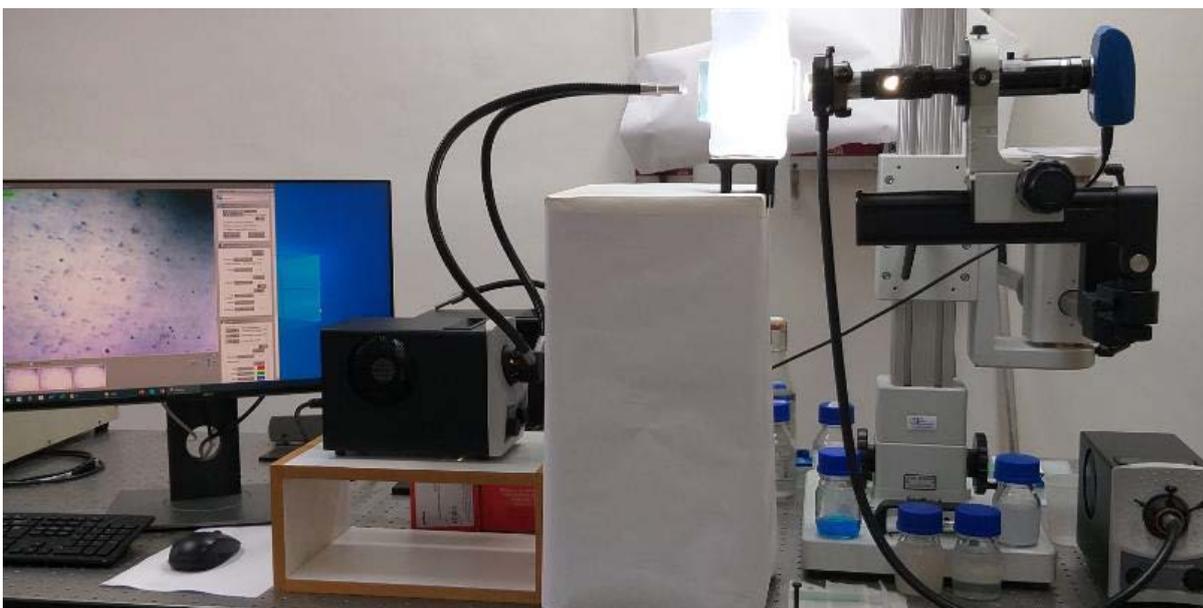
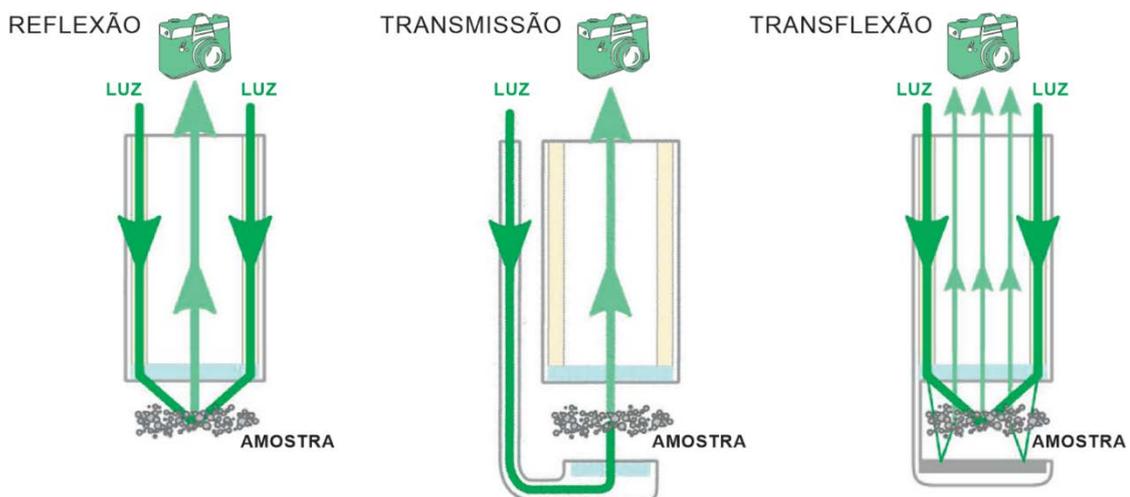


Figura 5.12. Fotomicroscopia sendo aplicada em um sistema atmosférico (Cosmo *et al.*, 2020).

O sistema é capaz de capturar partículas a partir de 2 micrometros de diâmetro equivalente, contando com uma lente objetiva Mitutoyo 10X (0.28 NA\* 1-60227) de distância focal 33 mm. Para garantir a ampliação máxima, à lente objetiva devem-se acoplar a lente UltraZoom 6000® lens Navitar, Inc. e o short adapter 3.3X Navitar, Inc., sendo possível intercambiar este último por um short adapter 2X Navitar, Inc., perdendo em ampliação, mas ganhando em nitidez. Uma câmera PAXcam5+™ Low-Light Digital Microscope Camera promove a captura de imagens e vídeos.

Fotografar imagens de dimensões micrométricas dependente fortemente do nível de iluminação sobre os elementos que ficarão na região do ponto focal da lente objetiva (33 mm). O equipamento consiste ainda de uma Ring LED Light A5351FA036 Techniquip, uma Dual Bifurcated Gooseneck LED Light Guides MISDPL24+ Techniquip, uma Single Flexible Fiber Optic Bundle MIS-CF25036 Techniquip e três fontes de alimentação LED Fiber Optic Light Source MIS-LED-FOI Techniquip.

Existem três técnicas para a iluminação e captura das imagens (Figura 5.13). A reflexão consiste em posicionar a fonte de luz e a câmera do mesmo lado, ou seja, a luz reflete no objeto e é capturada pela câmera. A transmissão consiste em posicionar a câmera do lado oposto à fonte de luz, ou seja, a câmera captura a “sombra” do objeto. A transflexão é uma combinação das duas anteriores, sendo que a fonte de luz e a câmera são posicionadas do mesmo lado, mas é preciso que uma superfície reflexiva seja colocada atrás do objeto. Foram previstas as três técnicas com recursos próprios para cada uma delas.



**Figura 5.13.** Técnicas de iluminação e captura de imagens (Panckow *et al.*, 2017 – adaptada).

Através da janela de visualização frontal ( $\phi_{56}$  mm e 29 mm de espessura), a Ring LED Light (Figura 5.14) permite a aplicação da técnica de transmissão. A lente objetiva Mitutoyo tem  $\phi_{ext}$  34 mm, sendo possível acomodá-la no interior da Ring LED Light, com  $\phi_{int}$  50,8 mm. Um

suporte foi desenvolvido para permitir uma melhor afiação da lente objetiva à fonte de luz, deixando-as concêntricas. O anel de iluminação tem  $\phi 53,1$  mm (menor que o flange de aço que delimita o diâmetro da janela) cujo o feixe de luz é convergente para o centro do anel em um ângulo de  $43,5^\circ$  em relação à reta normal (Techniquip, 2018).



**Figura 5.14.** Ring LED Light A5351FA036 Techniquip, centralizador e lente objetiva Mitutoyo M Plan Apo 10X.

Devido à convergência do anel de iluminação, a menor distância que a lente objetiva pode ficar em relação à face externa da janela de visualização é 3 mm, uma vez que menores distâncias impedirão a passagem da luz. Considerando-se o índice de refração do ar (1,00) e do borossilicato (1,48), o ângulo de  $43,5^\circ$  é reduzido para  $27,7^\circ$ , tornando o feixe de luz menos convergente, mas sem prejudicar o propósito. Ao atravessar do borossilicato para o interior do reator, o feixe será convergente para índices menores que 1,48 (como o 1,33 da água). Contudo, a posição da Ring LED Light em relação à face externa da janela é de 16 mm (espessura do flange de aço), fazendo com que a convergência do feixe ocorra dentro da janela e a 9,7 mm da face interna. A partir desse ponto, consegue-se o iluminamento por todos os filamentos de luz, portanto, no fluido contido no reator e próximo à janela frontal.

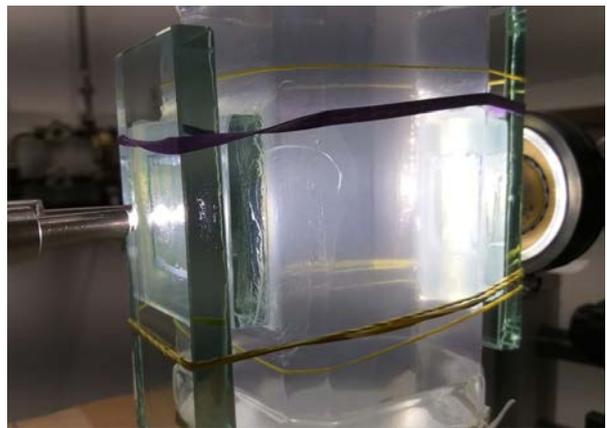
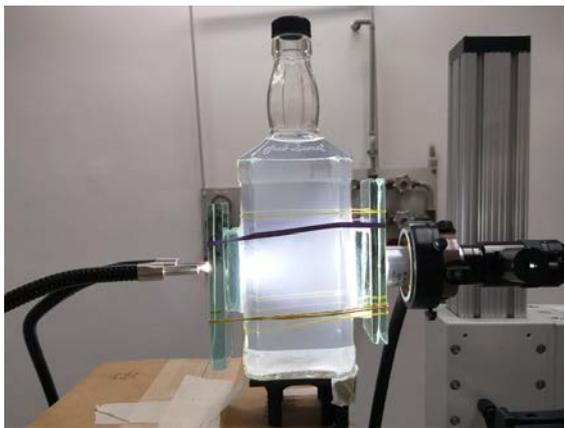
A técnica de transmissão é aplicada com o microscópio em uma janela lateral ( $\phi 35,5$  mm e 20 mm de espessura) e o Dual Bifurcated Gooseneck LED Light Guides ou a Single Flexible Fiber Optic Bundle na outra janela diametralmente oposta. A objetiva Mitutoyo tem  $\phi_{ext} 34$  mm, enquanto os furos nos flanges que delimitam o diâmetro das janelas laterais têm  $\phi 35,5$  mm. Ou seja, pode-se encostar a objetiva (distância focal de 33 mm) na face externa de uma das janelas laterais e, com isso, entrar com o foco da objetiva por até 13 mm no seio do fluido no interior do reator.

A transflexão é conseguida na configuração apresentada para a reflexão, porém, incluindo um anteparo (Figura 5.15) dentro do reator. O anteparo é posicionado a uma distância de 8,35 mm em relação à face interna da janela frontal, e permite a colocação de um elemento reflexivo polido para reflexão especular, ou um elemento de superfície rugosa para reflexão difusa.



**Figura 5.15.** Anteparos e suportes dos anteparos que podem ser inseridos no reator frente às janelas de visualização.

O desenvolvimento das janelas de visualização, dos anteparos e do visor dinâmico são mais exemplos de aprimoramentos e incorporação de recursos advindos com a experiência adquirida. Muitos ensaios à pressão e temperatura atmosféricas foram realizados com o objetivo de tentar avaliar as limitações e as melhores formas de captura de imagens. Uma garrafa de seção quadrada (em torno de 10 cm x 10 cm) foi utilizada, mas não foi possível obter qualquer imagem devido ao arranjo cristalino desse tipo de vidro. Com isso, foram cortadas janelas em dois lados opostos da garrafa e afixadas duas placas de vidro flutuante (*floating glass*) de espessura 12 mm cada. Foi possível capturar imagens nessa configuração (Figura 5.12) e também quando placas adicionais de igual espessura foram afixadas sobre as primeiras (Figura 5.16), alcançando a espessura total de 24 mm (menor que a espessura da janela de visualização frontal do reator e maior que as janelas laterais).



**Figura 5.16.** Garrafa de seção quadrada adaptada para avaliação do sistema de fotomicroscopia.

Imagens de qualidade muito apreciável foram obtidas quando a solução contendo sólidos se encontrava confinada em curta espessura. Isso foi conseguido em um dispositivo montado com lâminas de microscopia, com espessura de confinamento de 2,5 mm (Figura 5.17). Esse aprendizado foi base para incorporar os anteparos (Figura 5.15) na janela frontal e em uma das janelas laterais, provendo elementos transparentes, reflexivos e opacos (nas cores branco e preto).

Os anteparos transparentes podem ser empregados tanto na reflexão pela janela frontal quanto na transmissão pela janela lateral. Os elementos reflexivos se aplicam apenas na transflexão pela janela frontal. Os elementos opacos (preto e branco) também se aplicam apenas na reflexão pela janela frontal com a expectativa de se conseguir algum contraste com o material a ser fotografado.



**Figura 5.17.** Dispositivo elaborado para confinar o fluido em curto espaço a fim de avaliar a qualidade das imagens.

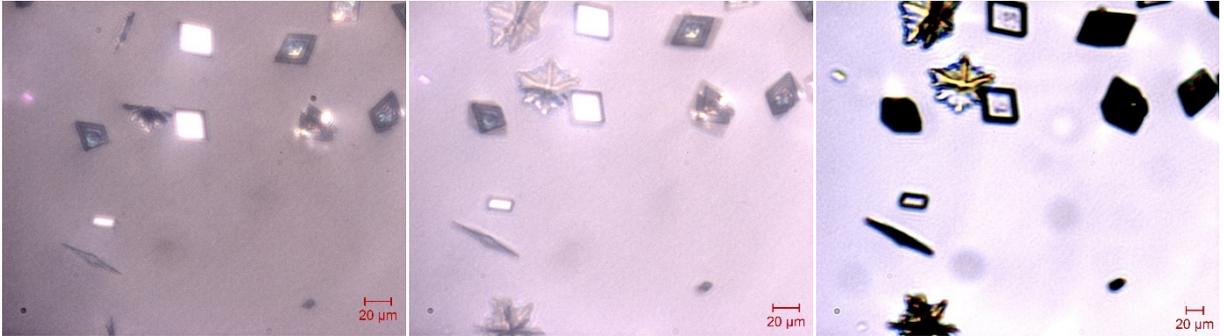
Um arranjo de iluminação que não havia sido planejado, mas que foi implementado e tem trazido excelentes resultados na captura de imagens, é mostrado na [Figura 5.18](#). Consiste em acoplar a iluminação Single Flexible Fiber Optic Bundle no ocular do microscópio. Mesmo sendo um microscópio digital, o operador pode optar por ajustar a imagem diretamente pelo ocular, e não indiretamente pela tela do computador. Como o ocular está acoplado à lente UltraZoom 6000®, sua visada passa pela objetiva Mitutoyo e, portanto, ocorre no ponto focal. Desse modo, a iluminação é direcionada exatamente para o foco na lente objetiva, resultando em excelentes imagens obtidas através da técnica de reflexão.



**Figura 5.18.** Técnica de iluminação incorporando uma fonte de luz no ocular do microscópio. Dentro do reator se vê a convergência do foco de luz correspondente à distância focal da lente objetiva.

Essa nova configuração permite ainda que seja realizada a técnica de transflexão pela janela lateral com o uso do anteparo reflexivo. Contudo, a transflexão pode ser conseguida mais facilmente ao se utilizar conjuntamente a Dual Bifurcated Gooseneck na janela lateral oposta na

configuração da técnica de transmissão. A [Figura 5.19](#) apresenta imagens dos mesmos cristais capturados com as três técnicas. A solução encontrava-se a 90 °C e 0 bar<sub>g</sub>, com o logaritmo neperiano da atividade das espécies em torno de -9,3 (para referência, ver [Figuras 5.43 e 5.52](#)).



**Figura 5.19.** Imagens obtidas por reflexão, transflexão (reflexão + transmissão) e transmissão, na ordem da esquerda para a direita. Observam-se os cristais romboédricos característicos de calcita, agulhas identificadoras de aragonita e vaterita dendrítica.

Ainda em relação ao arranjo da [Figura 5.17](#), foi desenvolvido um dispositivo para capturar imagens em escoamento ([Figuras 5.20 e 5.61](#)). Os flanges foram fabricados em impressora 3D. As primeiras imagens foram obtidas de uma emulsão água-vaselina (ver [Seção 5.6.3](#)). Esse conhecimento foi base para o desenvolvimento do que foi batizado de “visualizador dinâmico” ([Figura 5.20](#)), o qual pode ser acoplado à descarga do reator, e, portanto, operar nas mesmas condições de pressão e temperatura do reator. A espessura das janelas desse dispositivo é a mesma das janelas laterais do reator (20 mm). As válvulas a montante e a jusante permitem o confinamento de uma amostra. O dispositivo pode ser retirado do *skid* e levado para análise em outro local.



**Figura 5.20.** Protótipo do visor dinâmico construído com lâminas de microscopia e gabinete produzido em impressora 3D (esquerda) e o visor dinâmico para 100 bar e 100 °C (direita).

O projeto do *skid* da unidade experimental (Figura 5.21) e sua construção e montagem (Figura 5.22) foram realizados pela Metalúrgica Metalquim Ltda. (<https://metalquim.com.br>).

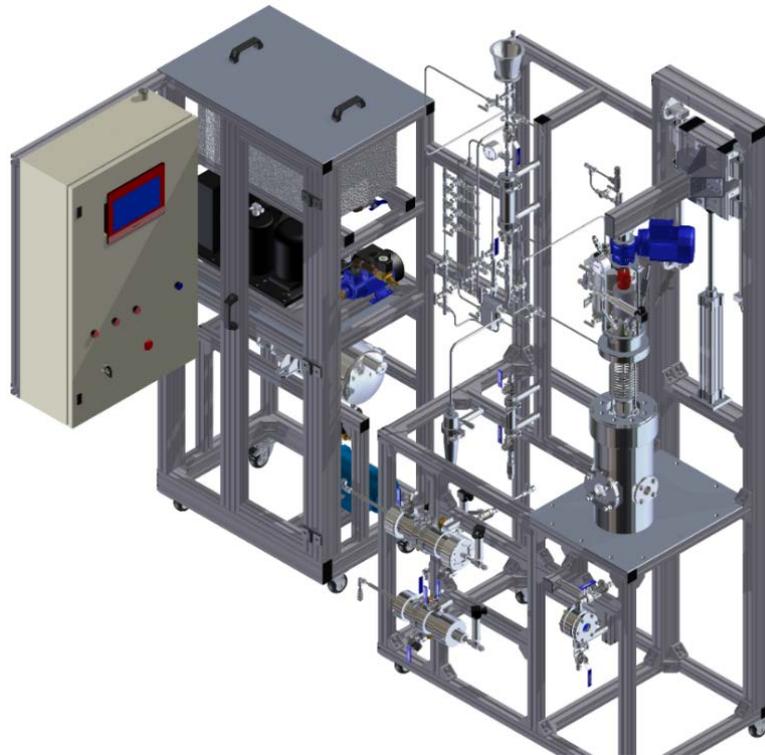


Figura 5.21. Projeto da unidade experimental montada em *skid*.

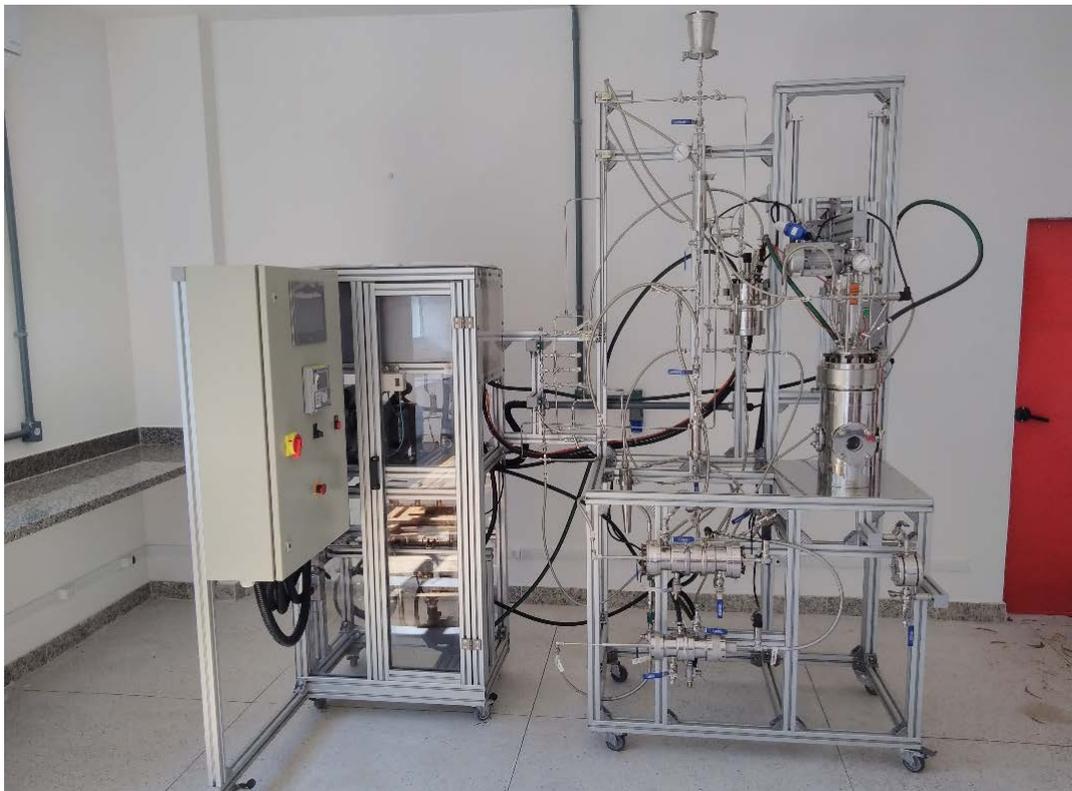


Figura 5.22. Equipamento fornecido pela Metalquim e instalado na UFES.

## 5.2 ADEQUAÇÕES DO ESPAÇO FÍSICO

Embora o equipamento tenha sido montado em *skid* e dotado de rodízios para fácil deslocamento, muitos recursos acessórios foram projetados e implementados (alguns ainda estão em implantação) para permitir o seu funcionamento (Figura 5.23). Além da instalação elétrica e hidráulica, também foi preciso prover um sistema de fornecimento de água destilada e um sistema de exaustão de gases (descarga das PSVs, por exemplo) para fora do laboratório.



**Figura 5.23.** Infraestrutura acessória para o funcionamento do equipamento.

Uma central de cilindros de gás será construída fora do laboratório, em que a rede de distribuição, blocos *manifold*, reguladores, válvulas de segurança, painéis de controle de pressão e demais elementos serão fornecidos e instalados por empresa especializada. Também será construída uma central de ar comprimido e linhas de distribuição, pois o booster e o elevador da tampa do reator demandam de força pneumática para o funcionamento. A fim de garantir segurança e ergonomia nas operações, foi construída uma plataforma a 69 cm do piso, a qual fica localizada atrás do *skid* (estrutura na cor amarelo-segurança na Figura 5.23).

### 5.3 COMISSIONAMENTO, PRÉ-OPERAÇÃO E PARTIDA

Estivemos em São Paulo na fábrica da Metalquim para acompanhar os últimos detalhes da montagem e comissionar a unidade experimental. Os testes hidráulicos que deram origem ao *data book* do equipamento foram realizados em todos os elementos (principalmente no reator) a uma pressão em torno de 160 bar. Exceto no tanque pressurizado com nitrogênio, cuja pressão de teste foi de 180 bar. Durante essas atividades, as PSVs foram desinstaladas, pois iriam abrir indevidamente às pressões de 112 bar (para o reator) ou 134 bar (para o tanque de N<sub>2</sub>), inviabilizando os testes.

Após os testes hidráulicos e o restabelecimento do equipamento, foram realizados alguns ensaios reais, como o aquecimento do reator e do tanque de N<sub>2</sub>, assim como o resfriamento do sistema de fluido gelado (Figura 5.24).



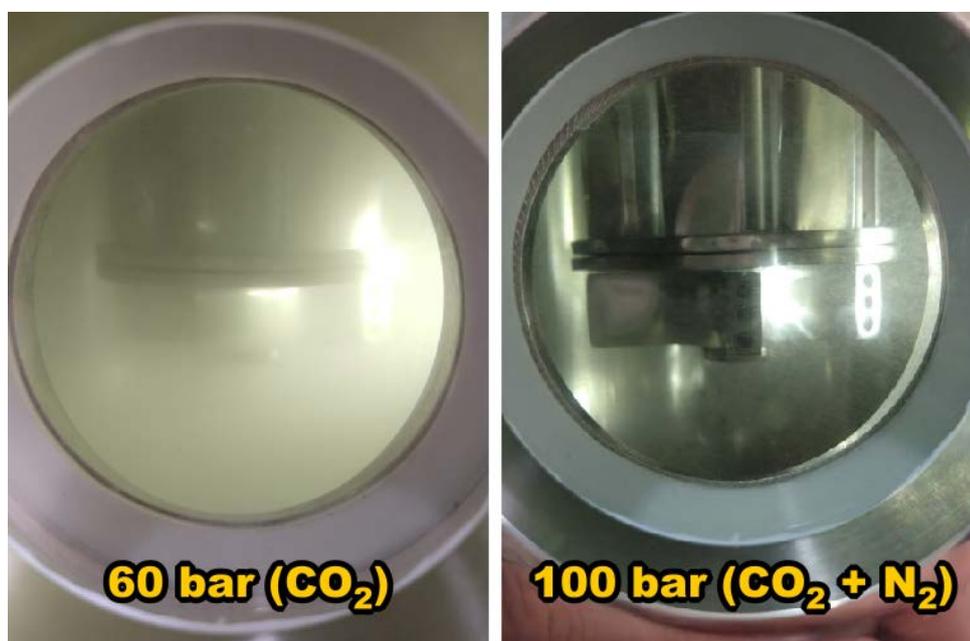
**Figura 5.24.** Tanque pulmão de água fria, com aproximadamente 45 litros de água e 2 litros de fluido de radiador. Nessa oportunidade, mesmo sem a tampa, alcançou 3 °C.

Em seguida aos testes básicos dos subsistemas, um ensaio preliminar qualitativo foi realizado (sem qualquer controle laboratorial). O procedimento é descrito a seguir:

- 1) Foram adicionados 3 litros de água no reator.
- 2) Na ausência de ferramentas laboratoriais para dosagens precisas, foram adicionadas uma colher de chá de cloreto de cálcio e uma colher de chá de bicarbonato de sódio.
- 3) O reator foi fechado e, dentro do mesmo, permaneceram apenas o impelidor e a gaiola de cupons.
- 4) A agitação foi iniciada em 100 rpm, sendo aumentada de 10 em 10 rpm até se constatar que o limite de agitação para o conjunto impelidor/cupons é de 150 rpm (acima desse valor a vibração poderia causar o empeno no eixo).

- 5) O reator foi pressurizado apenas com a injeção de  $\text{CO}_2$  gasoso até alcançar 60 bar, que era a pressão do cilindro disponível para o ensaio.
- 6) Por se tratar de um ensaio inicial, tendo por objetivo a obtenção de fotografias a fim de avaliar preliminarmente a dinâmica do procedimento experimental e as características do reator, optou-se por operar à temperatura ambiente (sem aquecimento), para garantir maior segurança ao operador e evitar introduzir mais uma variável em uma análise apenas qualitativa.
- 7) Após 30 minutos, a pressão foi elevada a 100 bar através da injeção de  $\text{N}_2$ , cuja pressão do cilindro era de 200 bar.
- 8) Após 50 minutos, a pressão foi aliviada por completo (*flash*) por meio da abertura do *vent* de gás.
- 9) Após 2h10 do *flash*, o reator foi aberto e o ensaio foi encerrado.

A [Figura 5.25](#) compara visualmente a turbidez da solução dentro do reator. A imagem à esquerda foi capturada 30 minutos após a pressurização com  $\text{CO}_2$  para alcançar os 60 bar. Imediatamente após a obtenção dessa imagem, a pressão foi elevada a 100 bar pela injeção de  $\text{N}_2$ . A imagem à direita foi capturada 50 minutos após a injeção do  $\text{N}_2$  e antes do *flash*.

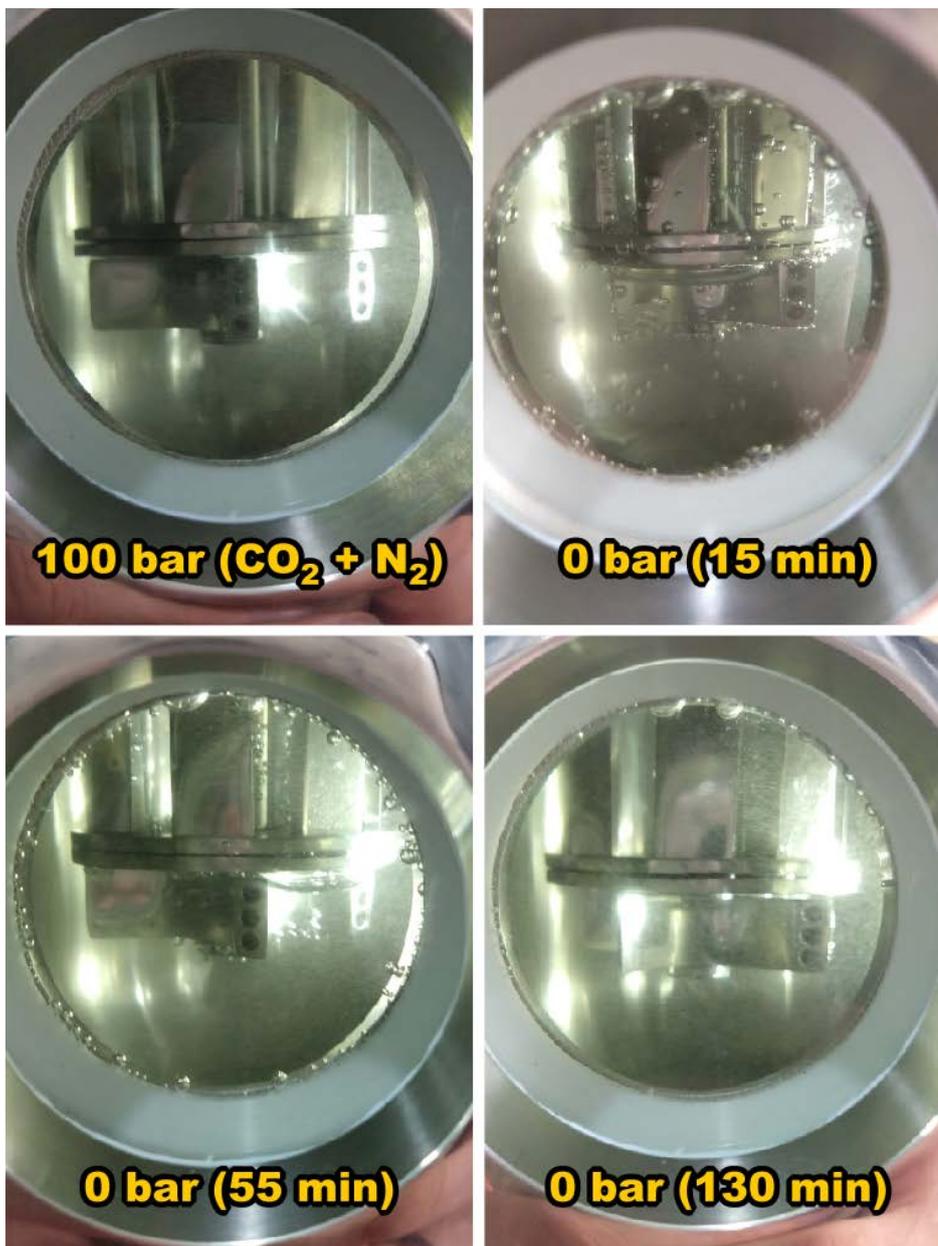


**Figura 5.25.** Comparativo visual da solução dentro do reator pressurizado a 60 bar apenas com  $\text{CO}_2$  (esquerda) e com um adicional de pressão a 100 bar através da injeção de  $\text{N}_2$  (direita).

Obviamente que seriam necessárias investigações adicionais e algumas medições para se avaliar se as duas condições da [Figura 5.25](#) alcançaram o equilíbrio. No entanto, os resultados, ainda

que visuais, coincidem com o esperado. Ou seja, sob pressão, o  $\text{CaCO}_3$  solubiliza e é isso que torna a solução menos turva.

Imediatamente após a obtenção da imagem à direita na figura anterior, o reator foi despressurizado (*flash*) aliviando-se por completo a pressão através do *vent* de gás. A partir desse momento, foi observada a formação de bolhas surgindo do seio da solução. Algumas imagens foram capturadas em determinados intervalos de tempo após a degaseificação. Esse processo é apresentado na [Figura 5.26](#).



**Figura 5.26.** Comparativo visual da solução dentro do reator pressurizado a 100 bar com  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  (esquerda-acima) e algumas capturas com a contagem de tempo após a completa degaseificação.

Mais uma vez não é possível afirmar se o sistema atingiu o equilíbrio passados 130 minutos da depressurização. No entanto, o observado corresponde ao esperado, em que o gás carbônico é liberado da fase aquosa à medida que o  $\text{CaCO}_{3(s)}$  vai tornando a solução mais turva. Ou seja, o  $\text{CaCl}_2$  e o  $\text{NaHCO}_3$  solubilizados começam a formar  $\text{CaCO}_3$  sólido e  $\text{CO}_2$  gasoso, conforme a reação a seguir:



Não é esperado que o  $\text{NaCl}$  tenha surgido como um sólido, dada a sua elevada solubilidade e à baixa concentração inicial dos reagentes. Portanto, o cloreto de sódio provavelmente permaneceu ionizado como  $\text{Na}^+_{(aq)}$  e  $\text{Cl}^-_{(aq)}$ .

Novamente apenas para uma análise qualitativa, na [Figura 5.27](#) observam-se o eixo, a gaiola, os cupons e o interior do reator bastante impregnados com a incrustação de  $\text{CaCO}_3$ . Mesmo para um relativamente curto tempo de ensaio, os materiais ficaram bastante incrustados com o carbonato de cálcio.



**Figura 5.27.** Situação final do eixo, da gaiola, dos cupons e do interior do reator bastante incrustados com carbonato de cálcio após o ensaio qualitativo.

## 5.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA MODELAGEM PROPOSTA

A modelagem proposta na [Seção 2.2](#) trata apenas do conceito de um experimento que visa contornar o emprego do estado de pseudo-equilíbrio proposto por [Cosmo \(2013\)](#) e, portanto, considerará o sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ . Na [Seção 4.1](#), tal modelagem foi simulada com o MultiScale™, gerando dados comparativos satisfatórios na [Tabela 4.6](#). Nesta seção, será tratado o procedimento para executar a modelagem em questão na unidade experimental apresentada na [Seção 5.1](#). A presente abordagem ainda é um conceito do procedimento, devendo ser validada na prática, em que muitos desafios e obstáculos surgirão quando a execução de fato ocorrer.

Os maiores desafios dizem respeito à determinação da cinética das reações e à medição *in situ* das massas de  $\text{CaCO}_3$  precipitadas. Em relação à cinética das reações, a modelagem proposta se baseia em alcançar as condições de equilíbrio ( $SI = 0$ ) e, portanto, é preciso garantir que esse estado seja alcançado. Em consideração à medição das massas precipitadas ( $X_T$  e  $X_{FL}$ ), as técnicas convencionais de medição de massa requerem que a solução seja trazida para as condições ambiente, algo que mudará o sistema termodinâmico e, conseqüentemente, o conteúdo precipitado. As formas como esses dois desafios poderão ser contornados serão detalhadamente discutidas nas próximas três seções.

### 5.4.1 Preparação do ensaio

Para este procedimento não será necessário manter dentro do reator: serpentina, gaiola de cupons, anteparos, peagômetro e tubo borbulhador. Em princípio, será mais favorável operar com a haste longa do impelidor auto-dispersor de gás a fim de permitir uma melhor solubilização do  $\text{CO}_2$  na água.

A dosagem dos reagentes não poderá ser realizada com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), uma vez que o sistema seria alterado para  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3-\text{NaCl}$ . Dessa forma,  $\text{CaCO}_3$  em pó deverá ser disperso em água dentro do reator, cuja capacidade é de 3,25 L. Uma vez pressurizado com  $\text{CO}_{2(g)}$ , o  $\text{CaCO}_3$  irá ionizar como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , o  $\text{CO}_2$  gasoso irá se dissolver ( $\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(aq)}$ ) e reagir com a água ( $\text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ ), o ácido carbônico irá se dissociar ( $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  e  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ) e o equilíbrio do sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_{2(aq)}-\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^--\text{CO}_3^{2-}$  irá se estabelecer, conforme discutido na [Seção 1.2.5](#).

O cálculo da dosagem de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  para cada uma das três condições iniciais de pressão e temperatura foi derivado dos valores da [Tabela 4.1](#). A referida tabela apresenta as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_{2(aq)}$ . Uma vez que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CaCO}_{3(s)}$  são equimolares para o sistema em questão, basta dosar a quantidade de sólido em igualdade com o teor de  $\text{Ca}^{2+}$  da [Tabela 4.1](#). Desse modo,

as equivalências em mols (especificamente em mmol/L) foram calculadas, sendo empregadas as seguintes massas molares de cada espécie: Ca = 40,078 g/mol; H = 1,008 g/mol; C = 12,011 g/mol; O = 15,999 g/mol; CaCO<sub>3</sub> = 100,078 g/mol. Os resultados são apresentados na [Tabela 5.1](#).

**Tabela 5.1.** Condições iniciais da água para a análise do sistema H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>.

$P_{i,1}$ (atm)	$T_{i,1}$ (°C)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	CaCO <sub>3(s)</sub> (mmol/L)	CaCO <sub>3(s)</sub> (g/L)	CaCO <sub>3(s)</sub> (g/3 L)
100	40	1.282,865	32,0092	32,0092	3,2037	9,6110
100	70	870,360	21,7167	21,7167	2,1735	6,5206
100	100	525,228	13,1051	13,1051	1,3116	3,9349

A coluna da [Tabela 5.1](#) com os teores de Ca<sup>2+</sup> em mg/L foi extraída da [Tabela 4.1](#). As demais colunas foram calculadas, com destaque para os valores iguais das colunas de Ca<sup>2+</sup> e CaCO<sub>3(s)</sub> em mmol/L. A última coluna representa as massas de CaCO<sub>3(s)</sub> que deverão ser pesadas em balança analítica, tendo sido considerado o volume de água igual a 3 litros.

Com o reator limpo, adicionam-se 3 litros de água destilada e deionizada. Escolhida uma das corridas a serem realizadas, deve-se medir a massa de CaCO<sub>3(s)</sub> e adicioná-la no reator. O equipamento deve ser fechado e o ar atmosférico removido com o auxílio da bomba manual de vácuo (acessório disponível no laboratório). A rotação do impelidor deve ser iniciada e o CO<sub>2(g)</sub> injetado até que o sistema alcance aproximadamente 75 atm. O aquecimento é iniciado até atingir a temperatura do teste. Ao mesmo tempo que o CO<sub>2</sub> vai sendo dissolvido na água e produzindo uma queda de pressão, o aquecimento tende a expandir a massa gasosa confinada com consequente aumento da pressão. Caso a pressão ultrapasse 100 atm, abre-se a válvula de alívio. Caso a pressão não alcance os 100 atm, injeta-se mais CO<sub>2</sub>.

O primeiro passo é identificar o tempo mínimo que o sistema deve ser deixado nas condições descritas no parágrafo anterior até atingir o equilíbrio, ou seja, até dissolver todo o CaCO<sub>3(s)</sub> alcançando o estado de saturação (SI = 0). Para tanto, deve-se medir o teor de cálcio em solução. O procedimento para essa medição é idêntico em quaisquer das etapas e será descrito na [Seção 5.3.4](#) (serão 3 medições, em que a etapa de preparação é a primeira, a determinação do  $X_T$  a segunda, e a determinação do  $X_{FL}$  a terceira). Na medição em questão, deve-se encontrar a concentração de cálcio inicial ( $[Ca]_{inicial}$ ) de acordo com a [Tabela 5.1](#) (ver [Figura 5.29](#)).

Considerando que cada medição requer a retirada de uma alíquota da solução, provavelmente não será encontrado exatamente o valor de  $[Ca]_{inicial}$ , mas um valor ligeiramente inferior. Desse modo, após constatado o tempo mínimo da dissolução, o reator deve ser esgotado e o procedimento reiniciado. Uma nova medição deve ser realizada, obrigatoriamente, após transcorrido o tempo mínimo identificado anteriormente. Se o teor de cálcio medido for similar ao

valor de  $[Ca]_{\text{inicial}}$  da [Tabela 5.1](#), isso garante que a “cinética da reação” foi estabelecida. As aspas foram utilizadas, pois, na [Seção 5.3.4](#), essa expressão será rediscutida.

#### 5.4.2 Precipitação da massa total de $CaCO_3$ ( $X_T$ )

Após realizar o procedimento de dissolução do  $CaCO_{3(s)}$  descrito na seção anterior, mantendo a temperatura constante, promove-se a despressurização parcial do reator por meio do alívio da atmosfera gasosa, a qual é composta apenas por  $CO_{2(g)}$ . Considerando que a válvula de alívio é do tipo agulha, é possível alcançar um excelente controle da pressão, a qual deverá ser fixada de acordo com o ensaio escolhido (10 atm, 40 atm ou 70 atm). Após a despressurização o sistema se encontrará supersaturado ( $SI > 0$ ), devendo-se deixá-lo nessas condições até que o  $CaCO_3$  precipite como um sólido e a solução retorne ao estado de saturação ( $SI = 0$ ).

Mais uma vez é preciso identificar o tempo mínimo necessário para que o equilíbrio seja alcançado. Medições da massa de  $CaCO_{3(s)}$  (efetivamente será medido o teor de  $Ca^{2+}_{(aq)}$  remanescente em solução, conforme será descrito na [Seção 5.3.4](#)) devem ser realizadas ao longo do tempo até que sejam constatados valores aproximadamente constantes. Isto é, até que a “cinética da reação” seja estabelecida. Provavelmente não será encontrado exatamente o valor de  $X_T$ , mas um número ligeiramente superior, uma vez que pequenos teores de cálcio foram extraídos em cada medição. O procedimento deve ser repetido desde o início por três vezes (triplicata), realizando a medição da massa de  $CaCO_{3(s)}$  a cada repetição. O tempo decorrido até o momento da medição deve ser, obrigatoriamente, superior ao tempo mínimo da “cinética da reação”. A partir desses resultados, caso sejam similares, calcula-se a média, o que resultará no valor de  $X_T$ .

#### 5.4.3 Precipitação da massa de $CaCO_3$ devido ao *flash* de $CO_2$ ( $X_{FL}$ )

Tendo em vista que o jarro na [Figura 2.3-d](#) é o mesmo que o da [Figura 2.2-c](#), o procedimento descrito na seção anterior deve ser repetido desde o início até o alívio do  $CO_{2(g)}$ . Nenhuma alíquota deve ser retirada para medição e o tempo mínimo descrito no parágrafo anterior deve ser aguardado. A partir desse ponto inicia-se a injeção do  $N_{2(g)}$  até que a pressão seja restabelecida em 100 atm. Dessa forma, ao injetar o gás inerte, o sistema se encontrará subsaturado ( $SI < 0$ ). A contagem do tempo da reação para a dissolução do  $CaCO_{3(s)}$  em excesso será iniciada a partir da injeção do  $N_{2(g)}$ .

A fim de se evitar a espera do tempo de precipitação total do  $CaCO_{3(s)}$ , conforme descrito no último parágrafo da seção anterior, pode-se, alternativamente, iniciar a injeção do  $N_{2(g)}$  imediatamente após o alívio do  $CO_{2(g)}$ . Mas isso desde que todas as repetições sejam realizadas

nessa mesma condição, pois, se houver intervalos de tempo diferentes entre o alívio do  $\text{CO}_{2(g)}$  e a injeção do  $\text{N}_{2(g)}$ , será difícil definir um marco temporal para estabelecer a “cinética da reação”.

Novamente o tempo para que o novo equilíbrio seja alcançado deve ser determinado por medições da massa de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  (igualmente será medido o teor de  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  remanescente em solução, descrito na Seção 5.3.4). Quando forem constatados valores aproximadamente constantes a “cinética da reação” estará estabelecida. Do mesmo modo não é esperado encontrar exatamente o valor de  $X_{FL}$ , mas um número ligeiramente superior, pois pequenos teores de cálcio foram extraídos em cada medição. O procedimento deve ser repetido desde o início por três vezes (triplicata), realizando a medição da massa de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  a cada repetição. O tempo decorrido até o momento da medição deve ser, obrigatoriamente, superior ao tempo mínimo da “cinética da reação”. A partir desses resultados, caso sejam similares, calcula-se a média, o que resultará no valor de  $X_{FL}$ .

#### 5.4.4 Medição do $[\text{Ca}]_{\text{inicial}}$ e das massas precipitadas ( $X_T$ e $X_{FL}$ )

Para a medição da massa formada pelos cristais precipitados na solução dentro do reator ( $X_T$  e  $X_{FL}$ ), foi desenvolvida uma técnica que consiste em não medir a massa dos cristais, mas sim, mantê-los dentro do reator. O que será medido será o cálcio ionizado remanescente em solução ( $[\text{Ca}]_{\text{medido}}$ ). Dessa forma, será realizado um balanço de matéria ou de massa em termos do cálcio. Como cada mol de cálcio ausente da solução corresponde a um mol de  $\text{CaCO}_3$  precipitado, podemos estabelecer que  $[\text{CaCO}_{3(s)}] = [\text{Ca}]_{\text{inicial}} - [\text{Ca}]_{\text{medido}}$ . A primeira parte do procedimento consiste em dissolver o  $\text{CaCO}_3$  em pó e realizar medições até encontrar  $[\text{Ca}]_{\text{medido}} = [\text{Ca}]_{\text{inicial}}$ , resultando em  $[\text{CaCO}_{3(s)}] = 0$ , ou seja, todo carbonato de cálcio foi dissolvido. Em todos os casos, o cálcio a ser medido será sempre o de uma alíquota a ser retirada do reator. Para tanto, será utilizado um recurso projetado exclusivamente para a aplicação dessa técnica (Figura 5.28).



Figura 5.28. Nanofiltro com coletor de amostra para a medição indireta do  $\text{CaCO}_3$  precipitado.

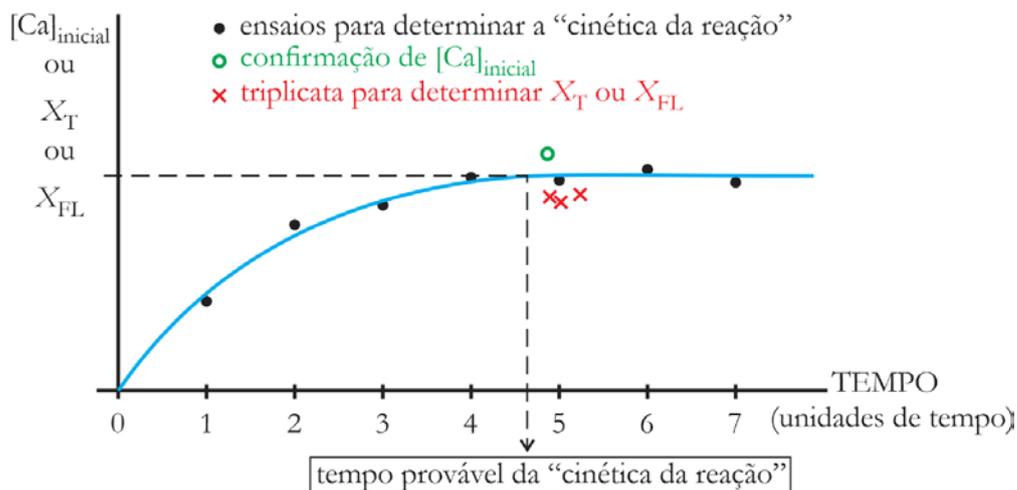
O dispositivo consiste (da direita para a esquerda) em: mangueira para conexão direta na válvula de fundo do reator (é possível remover a mangueira e conectar o nanofiltro diretamente na

válvula); nanofiltro modelo em “tê” (abaixo encontra-se o filtro em linha e elemento filtrante tipo sinterizado de malha 0,5 micrometro (500 nm)); válvula de entrada; coletor de amostra de 50 mL; manômetro; válvula de saída; e mangueira de saída.

Inicialmente o dispositivo da [Figura 5.28](#) deve ser preparado para evitar grandes variações termodinâmicas da solução. Primeiramente deve ser encaixado na válvula de fundo do reator. Com o fundo do reator ainda fechado, deve-se remover o ar de dentro do conjunto com auxílio da bomba de vácuo e através da conexão da saída do equipamento. Nesse caso, as duas válvulas do dispositivo devem ser mantidas abertas, com a válvula de saída sendo fechada após a geração do vácuo. Novamente pela conexão de saída deve-se injetar  $N_{2(g)}$  até a pressão do dispositivo ficar levemente menor que a pressão do reator. A válvula de saída pode ser fechada.

Uma vez preparado o amostrador, pode-se abrir a válvula de fundo do reator e coletar a amostra. Terminada a coleta, fecham-se a válvula de fundo do reator e a válvula de entrada do dispositivo. O conteúdo da solução dentro do amostrador será equivalente apenas ao líquido dentro do reator, ou seja, será a solução portadora de sólidos dissolvidos, estando a amostra livre dos sólidos suspensos (cristais de  $CaCO_3$ ). Em outras palavras, o nanofiltro não permitirá a passagem de cristais de  $CaCO_{3(s)}$  formados dentro do reator.

Há pelo menos dois motivos para afirmar que a malha de 500 nm será suficiente para reter todo o conteúdo de sólidos. Primeiro: pelas análises da [Figura 5.60](#) do trabalho de [Cosmo \*et al.\* \(2020\)](#), os diâmetros equivalentes dos cristais de  $CaCO_3$  são maiores que 500 nm (ver [Seções 5.6.1 e 5.6.2](#)). Segundo: esse procedimento será realizado diversas vezes ao longo do tempo, assim, mesmo que algumas partículas menores que 500 nm passem pela malha do nanofiltro nas primeiras coletas, os fenômenos do crescimento e da aglomeração cristal garantirão que as partículas assumam diâmetro equivalente maior que 500 nm. O método gráfico da [Figura 5.29](#) exemplifica esse procedimento.



**Figura 5.29.** Método gráfico para determinar a “cinética da reação”.

Com isso, a expressão “cinética da reação”, utilizada nas três seções anteriores, pode ser apropriada somente na etapa de dissolução do  $\text{CaCO}_{3(s)}$ . Nas medições para a determinação de  $X_T$  e  $X_{FL}$ , o tempo total poderá estar compreendendo a cinética da reação mais o período necessário para o crescimento das partículas para além de 500 nm.

Superadas essas questões, a concentração de cálcio dentro do amostrador é equivalente à concentração de cálcio que não se encontra formando  $\text{CaCO}_{3(s)}$  dentro do reator. Antes de iniciar a medição dessa concentração de cálcio, será necessário aliviar a pressão pelo escape do  $\text{N}_{2(g)}$ . Com a depressurização, o  $\text{CO}_{2(aq)}$  sofrerá o *flash* e também sairá da solução na forma gasosa, precipitando  $\text{CaCO}_{3(s)}$ . No entanto, a concentração absoluta de cálcio dentro do amostrador continuará a mesma, com uma parcela ionizada como  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$  e outra parcela suspensa ou incrustada como  $\text{CaCO}_{3(s)}$ .

Com a amostra em condições atmosféricas de pressão e temperatura, pode-se promover a medição do cálcio em solução pela técnica de titulação complexométrica com ácido EDTA (etilenodiamino tetra-acético) ou por gravimetria. Dessa forma, estará determinada a concentração molar de cálcio da amostra ( $[\text{Ca}]_{\text{medido}}$ ). Consequentemente, pode-se inferir a concentração molar de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  que ficou precipitada dentro do reator, calculando-se com  $X_T = [\text{Ca}]_{\text{inicial}} - [\text{Ca}]_{\text{medido}}$  ou  $X_{FL} = [\text{Ca}]_{\text{inicial}} - [\text{Ca}]_{\text{medido}}$ , a depender da etapa do ensaio.

As técnicas laboratoriais mencionadas são descritas em qualquer livro de química analítica quantitativa, como em [Baccan \*et al.\*, 1979](#) ou [Skoog \*et al.\*, 2006](#). Outros procedimentos poderão ser necessários, como “lavar” o amostrador com ácido para dissolver o  $\text{CaCO}_{3(s)}$  incrustado. Questões nesse nível de detalhamento precisarão ser devidamente solucionadas na prática.

## 5.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS QUALITATIVOS PRELIMINARES

Com o equipamento instalado e em condições de operação na UFES em Vitória — mesmo com a carência de alguns recursos definitivos, os quais ainda serão implantados — experimentos simples foram selecionados e conduzidos a fim de avaliar, qualitativamente, mais alguns equipamentos e subsistemas da unidade. Tratam-se de ensaios expeditos e sem o rigor de um procedimento laboratorial, com a finalidade de validar a operabilidade e identificar a necessidade de possíveis ajustes no equipamento. Ainda assim, resultados científicos interessantes serão reportados nesta seção.

### 5.5.1 Simulação de um *gravel pack* incrustado com $\text{CaCO}_3$

O ensaio consiste em avaliar um dos *core-holders* da unidade experimental por meio da simulação de um *gravel pack*. O elemento de completção em questão foi constituído por um

conjunto de telas *premium* e um elemento sinterizado, cuja função é fazer o papel do empacotamento de areia (Figura 5.30). Uma solução supersaturada em  $\text{CaCO}_3$  dentro do reator teve seu inventário descarregado no *core-holder* portador do conjunto que simula o *gravel pack*. Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: serpentina, gaiola de cupons, anteparos, peagômetro e tubo borbulhador. Foi utilizada a haste curta do impelidor a fim de deixar menos área para incrustação, pois o objetivo era descarregar os cristais carbonáticos no *core-holder*.



**Figura 5.30.** Conjunto de elementos sob análise, da esquerda para a direita (sentido do fluxo de fluido): sinterizado de 5 mm de espessura simulando o *gravel pack*, tela e suporte da tela (conjunto de telas *premium*).

O *core-holder* em questão é singular, pois não se tem conhecimento de equipamento semelhante e com flexibilidade para testes com telas, *gravel pack*, testemunhos rochosos e também com a combinação desses elementos. Além disso, o dispositivo conta com uma camisa de aquecimento que permite manter o sistema em temperaturas próximas à do fluido dentro do reator, evitando que a diferença de temperatura proporcione desvios indesejáveis nas variáveis sob análise.

Mesmo em se tratando de um ensaio qualitativo, o sinterizado utilizado no teste cumpre bem o papel do *gravel pack*, uma vez que o mesmo é empregado em ensaios de percolação de água em solos arenosos. Como dispõe de pouco ou nenhum material cimentante entre os grãos, se assemelha bastante a um empacotamento de areia.

Uma solução supersaturada em  $\text{CaCO}_3$  dentro do reator foi pressurizada a 30 bar e aquecida até 80 °C. O tanque pressurizado por nitrogênio foi mantido à temperatura de 83 °C pelo reboiler, assim como a camisa de aquecimento do *core-holder*. O conjunto da Figura 5.30 foi confinado pela camisa de Viton® e pelos pistões por meio da pressão de 39 bar da água do tanque pressurizado por  $\text{N}_2$ . A pressão do tanque foi diminuída a 5 bar, e a água em seu interior foi posta a preencher o espaço interno do *core-holder* e, portanto, os elementos da Figura 5.30. O tanque foi repressurizado a 39 bar com  $\text{N}_2$  e foi restabelecida a comunicação com a camisa para garantir a pressão de confinamento. A fim de se evitar a descarga muito rápida do inventário do reator — uma vez que o *core-holder* estava conectado ao hidrociclone e, portanto, à pressão atmosférica — o conteúdo gasoso do reator foi aliviado até que o sistema alcançasse 5 bar, o que favoreceu mais precipitação de  $\text{CaCO}_3$  dentro do reator.

Estando o sistema pronto para o ensaio, a válvula de fundo do reator foi aberta e válvula de descarga do *core-holder* foi sutilmente aberta. O inventário do reator começou a ser descarregado nos elementos de completação enquanto a pressão em seu interior decrescia. Subitamente o escoamento cessou quando a pressão dentro do reator ainda era de 3 bar. Possivelmente a carga de precipitado fora demasiadamente elevada. A pressão dentro do reator foi elevada a 20 bar pela injeção de  $N_2$  e o escoamento se restabeleceu. Após descarregar o restante dos 3 litros de solução, a pressão no reator ainda era de 10 bar. Ou seja, o sistema voltou a ser bloqueado pela incrustação. A inspeção da [Figura 5.31](#) permite avaliar, qualitativamente, a condição final dos elementos de completação que foram simulados.



**Figura 5.31.** Condição final dos elementos da [Figura 5.30](#) após o ensaio.

Antes de retirar o elemento sinterizado da camisa de borracha de Viton® que o confinava, em uma inspeção visual foi possível constatar a sua integridade, mesmo após experimentar as pressões e a temperatura indicadas. Ao tentar recuperar o elemento de dentro da camisa, foi identificado que o mesmo se encontrava um pouco friável e relativamente bem aderido à borracha em sua circunferência. Os esforços aplicados para a sua retirada causaram as avarias identificadas na [Figura 5.31](#).

Este ensaio foi determinante para apontar a necessidade de substituição da válvula de descarga do tipo esfera por uma do tipo agulha a fim de garantir melhor controle. Além disso, alguns ajustes nos pistões serão realizados para aprimorar a distribuição de fluxo na área de seção transversal do elemento sob análise. Soluções para a simulação do *gravel pack* pesquisadas indicam o uso de elementos sinterizados de bronze ou de aço inox a fim de garantir melhor resistência mecânica. Também está sendo vislumbrada a possibilidade de se utilizar um empacotamento com pérolas de vidro ou até mesmo com areia real de *gravel pack*, ambos de granulometria controlada.

Ainda como consequência deste ensaio, surgiu o projeto de um *screen-holder* (Figura 5.32). Os *core-holders* convencionais, como o CH-200 (Figura 5.1), podem operar apenas com núcleos de rocha. O *core-holder* CH-201, desenvolvido neste trabalho e utilizado para o ensaio em questão, foi projetado para acomodar telas no formato de discos planos. O *screen-holder* é o projeto de um dispositivo capaz de acomodar telas reais (ou mesmo *liners*) de completção de poços de petróleo em formato tubular. O equipamento conta com uma câmara interna para a inserção da tela ou *liner*, e uma camisa externa de aquecimento, o que permite manter o sistema aquecido na temperatura de interesse. Obviamente que, se for construído para que seja acoplado à descarga do reator, deverá ter dimensões reduzidas, com as medidas das telas e *liners* com  $\phi 1''$  e comprimento de 3'' a 4''.

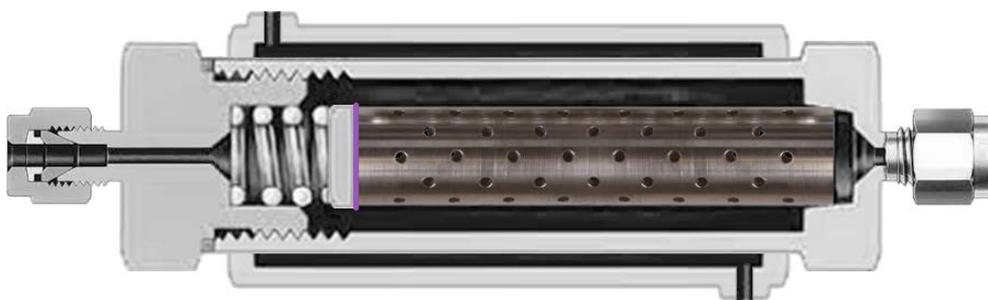
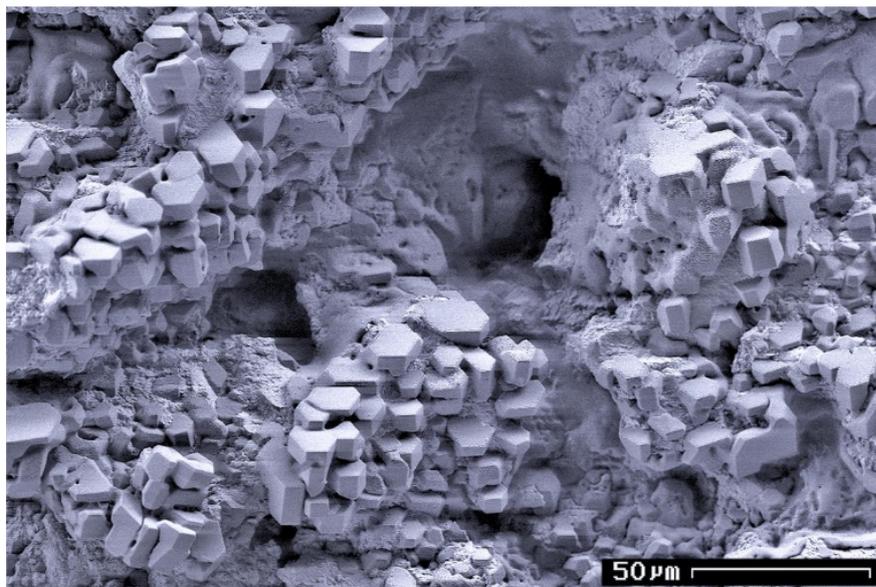


Figura 5.32. *Screen-holder* projetado para realizar ensaios com telas e *liners* reais em formato tubular.

### 5.5.2 Formação de clatratos de gás (hidratos)

Os clatratos são moléculas de um gás aprisionadas por um conjunto de moléculas de um líquido que formam uma espécie de “gaiola”. Quando o líquido é a água, os clatratos são chamados de hidratos. Para a garantia de escoamento, os hidratos de metano são os mais relevantes, por isso são também chamados simplesmente de hidratos (Figura 5.33). As condições mais favoráveis para a sua formação são em elevada pressão (100 a 300 bar) e em moderada a baixa temperatura (15 a 20 °C) (Speight, 2018; Balakin, 2010), embora Duan *et al.* (2011) apresentem diversos estudos com dados experimentais da formação de hidratos abaixo de 100 bar, porém, com temperaturas abaixo de 15 °C.

O ensaio consiste em avaliar a intensidade de resfriamento da massa dentro do reator por meio do *chiller*, permitindo a confirmação da capacidade do equipamento para estudos deste fenômeno. O objetivo é apenas capturar imagens macroscópicas e microscópicas de hidratos de CO<sub>2</sub> e de metano, de modo que possa ser avaliada a capacidade para, futuramente, investigar, de fato, a termodinâmica e cinética de formação de hidratos de metano. Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: gaiola de cupons, anteparos, peagômetro e tubo borbulhador. A haste curta do impelidor foi utilizada, pois deixa espaço livre para o crescimento dos aglomerados, além de permitir a captura de imagens também pela técnica de transmissão.



**Figura 5.33.** Imagem de cristais de hidrato em uma amostra de sedimento obtida com microscópio eletrônico de varredura (USGS, 2015).

A condição para que sejam formados hidratos de  $\text{CO}_2$  é até mais severa que para a formação de hidratos de  $\text{CH}_4$ . Às pressões de 20 bar e 50 bar, o primeiro se forma em temperaturas abaixo de  $4\text{ }^\circ\text{C}$  e  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Às mesmas pressões, o segundo se forma em temperaturas abaixo de  $8\text{ }^\circ\text{C}$  e  $16\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

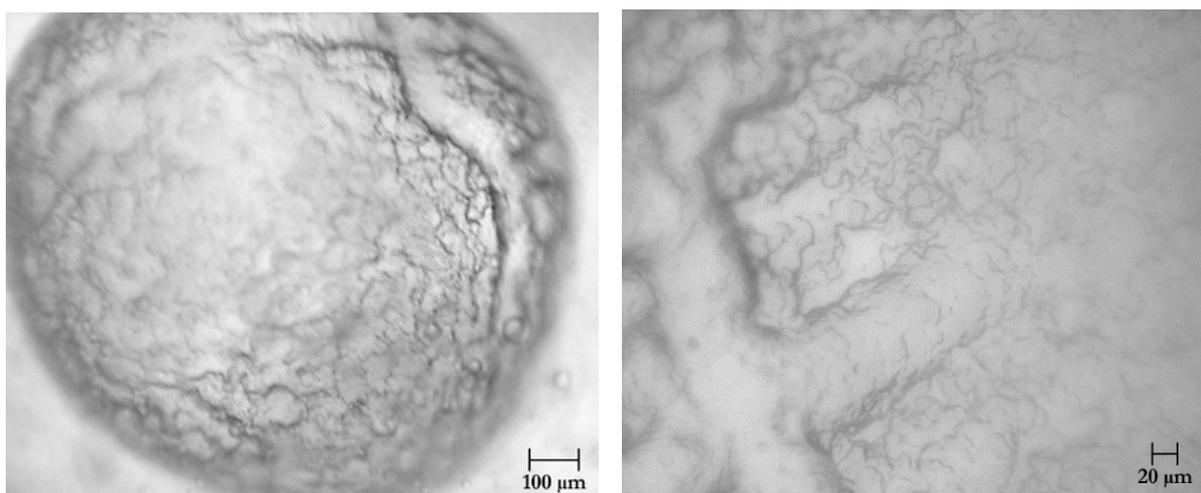
O primeiro ensaio foi realizado colocando-se apenas água de torneira no reator. Com todas as saídas fechadas,  $\text{CO}_2$  foi injetado até que a pressão alcançasse 20 a 30 bar no reator. A válvula de alívio foi aberta para que a massa gasosa (ar atmosférico +  $\text{CO}_2$ ) fosse expelida, reduzindo a pressão para próximo de 5 bar. O procedimento foi repetido mais duas vezes com o objetivo de garantir que a pressão no interior do reator (lida no manômetro e no pressostato) se aproximasse da pressão parcial do  $\text{CO}_2$ , ou seja, que o ar atmosférico fosse expelido e a atmosfera gasosa fosse formada, quase que integralmente, pelo gás de interesse. Em seguida, mais  $\text{CO}_2$  foi injetado até que a pressão alcançasse 60 bar, deixando plena a comunicação do cilindro com o reator, de modo que, com a dissolução do gás na água, mais  $\text{CO}_2$  era injetado até alcançar o equilíbrio.

A água dentro da cuba foi resfriada pelo *chiller* até atingir a menor temperatura de  $0,7\text{ }^\circ\text{C}$ , tendo sido constatada a formação de uma camada de gelo (que é um isolante térmico) envolvendo a serpentina da [Figura 5.24](#). Esse foi um indicativo de que será necessário adicionar mais MEG ao fluido térmico caso se queira operar com temperaturas ainda menores. A circulação do fluido térmico refrigerado através da serpentina dentro do reator foi estabelecida. Quando o sistema alcançou o equilíbrio, a temperatura no *chiller* foi elevada a  $1,6\text{ }^\circ\text{C}$ . Dentro do reator, a temperatura mínima estabelecida foi de  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , com a pressão mantida a 60 bar devido à comunicação com o cilindro de  $\text{CO}_2$ .

A partir da janela de visualização frontal do reator, foram obtidas as imagens de hidratos de  $\text{CO}_2$  da [Figura 5.34](#). As imagens da [Figura 5.35](#) foram capturadas com o microscópio através da janela de visualização lateral.

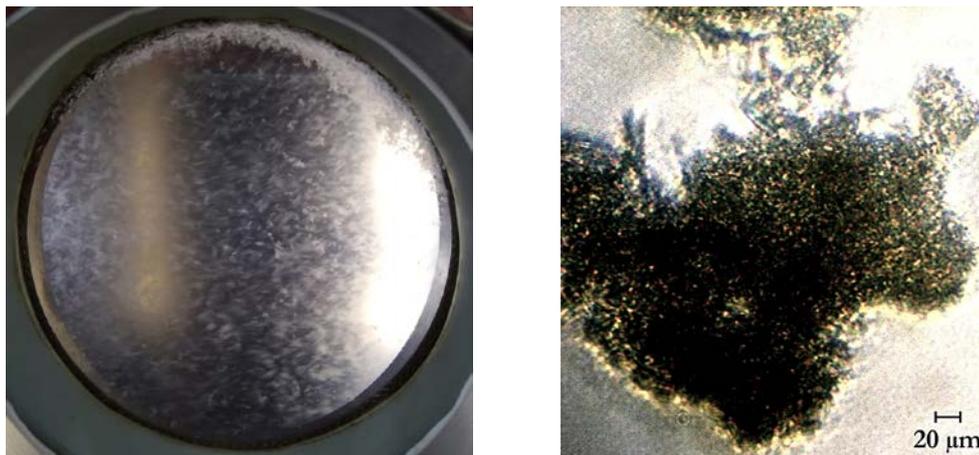


**Figura 5.34.** À esquerda, o início da formação de hidratos de  $\text{CO}_2$ . Ao centro, quando o sistema alcançou o equilíbrio a  $5\text{ }^\circ\text{C}$  e 60 bar. À direita, quando a pressão do sistema estava sendo aliviada.



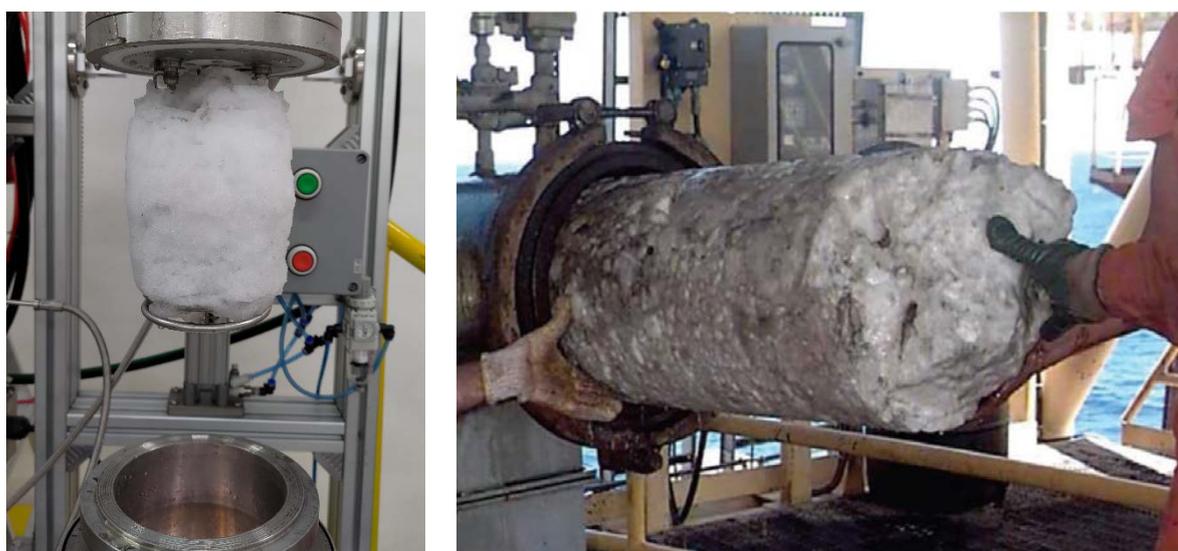
**Figura 5.35.** Imagens microscópicas de hidratos de  $\text{CO}_2$  capturadas *in situ* a  $5\text{ }^\circ\text{C}$  e 60 bar.

O segundo ensaio foi repetido de modo semelhante ao primeiro, porém, injetando-se o gás metano no lugar do  $\text{CO}_2$ . A temperatura interna no reator também foi de  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , mas a pressão alcançou 108 bar. Não foi utilizado gás metano de alta pureza, mas sim, gás natural veicular transferido a partir de um cilindro de GNV. Ressalta-se que o GNV é composto majoritariamente por metano (comumente mais de 90%), seguido de etano e pequenas frações (às vezes traços) de propano e butano. Como a pressão original do cilindro era de 200 bar, não foi mantida comunicação plena com o reator. À medida que a pressão ia diminuindo devido à solubilização do metano na água, o gás era novamente dosado até alcançar a pressão máxima de 108 bar. As melhores imagens obtidas para os hidratos de metano são apresentadas na [Figura 5.36](#).



**Figura 5.36.** Imagens macroscópica (esquerda) e microscópica (direita) de hidratos de metano capturadas *in situ* à temperatura de 5 °C e pressão 108 bar.

Importante salientar a dificuldade de se obterem as imagens microscópicas dos hidratos das Figuras 5.35 e 5.36, algo que precisará ser minuciosamente avaliado quando o fenômeno vier a ser estudado a fundo. O aspecto cristalino proporciona muito reflexo ao se tentar capturar imagens pela técnica de reflexão, ao mesmo tempo que o aspecto gélido faz com que a passagem da luz fique prejudicada para a aplicação da técnica de transmissão (ver Figura 5.13). Também não foi possível com o metano a qualidade dos hidratos formados com CO<sub>2</sub>. A Figura 5.37 apresenta um plugue de hidrato de CO<sub>2</sub> formado na serpentina do reator, o que faz lembrar de um plugue de hidrato de metano extraído de uma câmara de *pig* de uma linha de produção.



**Figura 5.37.** Plugue de hidrato de CO<sub>2</sub> formado na serpentina do reator (esquerda) e plugue de hidrato de metano sendo extraído de uma câmara de *pig* (direita – imagem obtida de Koh *et al.*, 2011).

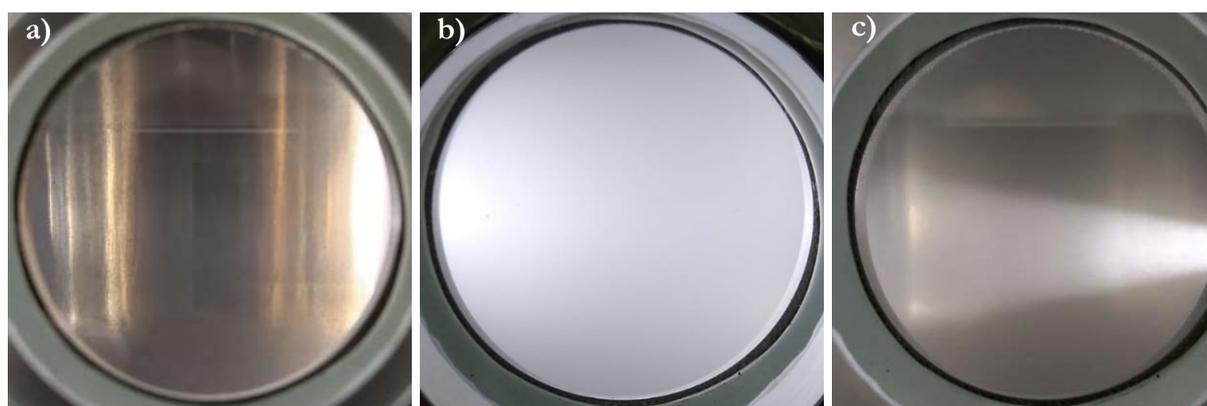
O equipamento se mostrou capaz de realizar estudos de formação de hidratos de CO<sub>2</sub> e de metano, podendo ser aplicado, ainda, para a investigação de hidratos de outros gases. Woo *et al.*

(2019), em seus estudos de processos de separação à base de hidratos com foco na dessalinização da água do mar, observaram a formação de clatratos de gás refrigerante R-22 em salmouras de  $\text{NaCl}$  e  $\text{MgCl}_2$ , com os experimentos realizados a pressões pouco maiores que 5 bar e à temperatura de 5 °C, algo factível para a unidade experimental.

### 5.5.3 Precipitação de sulfato de bário a partir da injeção pressurizada de água do mar

O ensaio consiste em simular o encontro da água do reservatório com a água de injeção como método de recuperação secundária, evidenciando a necessidade de dessulfatação quando a água é captada diretamente do mar onde se encontra a plataforma de produção. O objetivo é apenas capturar imagens macroscópicas da solução (turbidez) e microscópicas dos cristais de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) formados. Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: gaiola de cupons, anteparos, peagômetro e tubo borbulhador. A haste curta do impelidor foi utilizada, pois deixa espaço livre para o crescimento dos aglomerados, além de permitir a captura de imagens também pela técnica de transmissão.

Uma solução de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) (0,20 g de  $\text{BaCl}_2$  em 2,75 litros água de torneira) foi adicionada ao reator. O sistema foi aquecido a 90 °C e pressurizado com nitrogênio até 87 bar (Figura 5.38-a). Na pipeta foram adicionados 200 mL de água do mar (captada vários quilômetros *offshore* da costa da cidade de Vitória, Espírito Santo). A Tabela 5.2 apresenta uma composição de referência para a água do mar utilizada e de algumas outras localidades a título de comparação.



**Figura 5.38.** Ensaio de injeção da água do mar. a) Solução de  $\text{BaCl}_2$  antes da mistura. b) Solução imediatamente após a mistura de  $\text{BaCl}_2$  com água do mar. c) Solução 14 horas após a mistura.

Apreciando a tabela acima, notamos que o teor de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) varia relativamente pouco entre as localidades apresentadas (2.834 a 3.350 mg/L). Dando continuidade ao ensaio, a pipeta foi pressurizada a 102 bar, deixando comunicação plena com a linha de fornecimento de nitrogênio, a qual foi mantida constante nessa pressão. A válvula de descarga da pipeta foi aberta e a água do mar injetada no reator. Poucos segundos após a mistura, a solução dentro do reator se apresentou no aspecto conforme a Figura 5.38-b.

**Tabela 5.2.** Composição da água do mar do Espírito Santo (obtida de [Silva e Cosmo, 2013](#)), como referência para a água captada do mar de Vitória (objeto do ensaio), e de diversas outras localidades como referência para comparação.

Componente	Silva e Cosmo, 2013	Mackay <i>et al.</i> , 2012	Taheri <i>et al.</i> , 2008	Cotruvo, 2005	Cotruvo, 2005	Cotruvo, 2005
Cl <sup>-</sup>	21.300	19.800	23.000	21.200	23.000	22.219
Br <sup>-</sup>	–	–	–	155	80	72
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150	130	166	–	142	146
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.834	2.960	3.350	2.950	3.200	3.078
Na <sup>+</sup>	11.500	10.991	11.750	11.800	15.850	14.255
K <sup>+</sup>	226	450	0	463	460	210
Ca <sup>2+</sup>	504	430	267	423	500	225
Mg <sup>2+</sup>	1.390	1.350	2.996	1.403	1.765	742
Sr <sup>2+</sup>	9	7	3,4	–	–	–
Fe <sup>2+</sup>	0	0	0,42	–	–	–
Ba <sup>2+</sup>	< 1,0	0	0,09	–	–	–
TSD	35.145	36.118	40.270	38.600	45.000	41.000
pH	8,0	7,45	7,7	–	–	–
localidade	Espírito Santo, Brasil	Mar do Norte, Dinamarca	Golfo Pérsico	Mar Mediterrâneo Oriental	Golfo da Arábia no Kuwait	Mar Vermelho em Jeddah

A elevada turbidez notada na figura ocorreu mesmo com a baixa concentração de bário (Ba<sup>2+</sup>) em solução (apenas 44,7 mg/L) quando comparada aos outros íons metálicos apresentados da [Tabela 5.2](#), como o cálcio, o magnésio e o potássio. Isso evidencia a agressividade do processo de precipitação do BaSO<sub>4</sub>, assim como a necessidade de dessulfatação da água do mar quando utilizada para pressurizar e varrer reservatórios de petróleo.

Após poucos minutos do início da reação, milhares de pequenos cristais de barita aderiram à face interna da janela de visualização lateral do reator — alguns deles capturados pela imagem da [Figura 5.39](#). As duas marcas de “risco” na imagem (uma relativamente vertical e a outra praticamente horizontal) são ranhuras no vidro de borossilicato da janela de visualização. Tais marcas deveriam se comportar como sítios de nucleação heterogênea (conforme [Crabtree \*et al.\*, 1999](#)). No entanto, como se observa na [Figura 5.39](#), não há nenhuma tendência aparente de os cristais de barita se aglomerarem no entorno desses sítios de nucleação. Diferentemente do que foi observado em todos (ênfase em “todos”) os ensaios com carbonato de cálcio, com alguns deles sendo relatados nas seções subsequentes.

As imagens da [Figura 5.40](#) correspondem a um tempo de ensaio de 14 horas, em que a solução dentro do reator apresentava o aspecto da [Figura 5.38-c](#) mesmo sob agitação. Mais uma vez é notada a baixa propensão dos cristais de barita a se formarem ou a se aderirem em um sítio de nucleação, como as ranhuras na face interna do vidro de borossilicato, bastante pronunciadas na imagem à esquerda da [Figura 5.40](#).

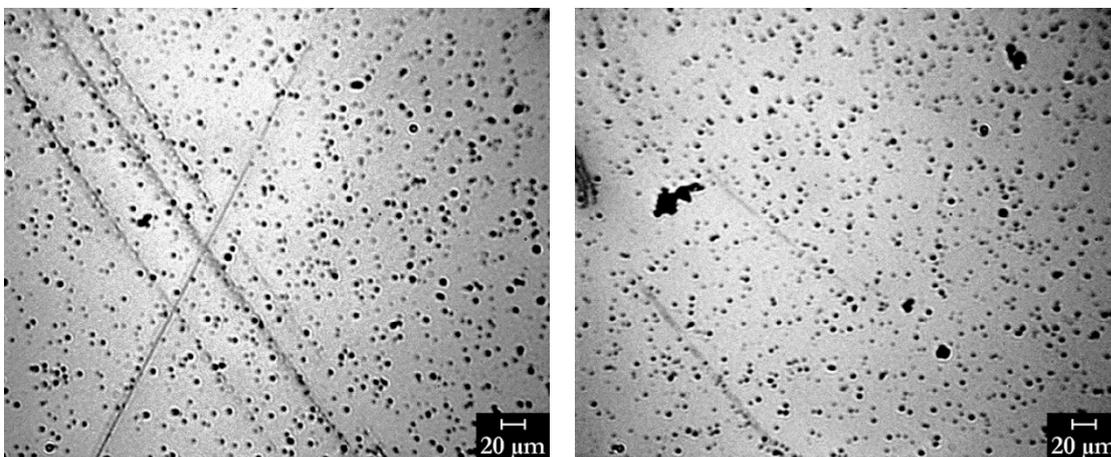


**Figura 5.39.** Pequenos cristais de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) aderidos ao vidro da janela de visualização lateral quase que instantaneamente à injeção da água do mar no reator contendo uma solução de  $\text{BaCl}_2$ .

A diminuição da turbidez, comparando-se as imagens “b” e “c” da [Figura 5.38](#), pode ser devido ao crescimento dos cristais, comparando-se as imagens das [Figura 5.39](#) e [5.40](#). A propósito, grandes aglomerados, como os da [Figura 5.40](#), são minoritários em relação aos pequenos.

Outros ensaios com o sulfato de bário são possíveis. Como a avaliação da incrustação em telas e *gravel packs* (como os resultados obtidos na [Figura 5.31](#) para o carbonato de cálcio). Até mesmo a avaliação da precipitação em meios porosos, fazendo com que os cristais atravessem núcleos de rocha confinados no *core-holder*, porém, sob a pena de perder a amostra, dada a extrema dificuldade de limpeza dos cristais de barita que ficarão impregnados nos poros da rocha.

Este ensaio permitiu avaliar o potencial de aplicação da pipeta pressurizada, tendo sido a primeira reação a ocorrer a elevada pressão após a mistura dos reagentes. Com este recurso é possível realizar a injeção de produto químico sob pressão, com a possibilidade de avaliar a inibição da precipitação e incrustação, a quebra de hidratos, a desestabilização de emulsões, dentre outros fenômenos, mas todos nas suas condições *in situ* até os limites mecânicos do reator.



**Figura 5.40.** Incrustação de cristais de barita após 14 horas de ensaio. À esquerda, evidenciando que a adesão não ocorre preferencialmente nos sítios de nucleação. À direita, formando alguns aglomerados maiores.

#### 5.5.4 Avaliação da precipitação e incrustação com aplicação de campo magnético

O ensaio consiste em observar se campos magnéticos são capazes de inibir, mesmo que parcialmente, a precipitação e a incrustação carbonática, ou ainda, se são capazes de interferir no polimorfismo dos cristais carbonáticos ora nucleados. Um “teste branco” de incrustação em cupons foi utilizado como balizador para o ensaio com a presença de campos magnéticos gerados por ímãs permanentes. Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: serpentina, peagômetro e tubo borbulhador. Além da gaiola de cupons, foram utilizados os dois suportes dos anteparos, os quais serviram para abrigar os ímãs.

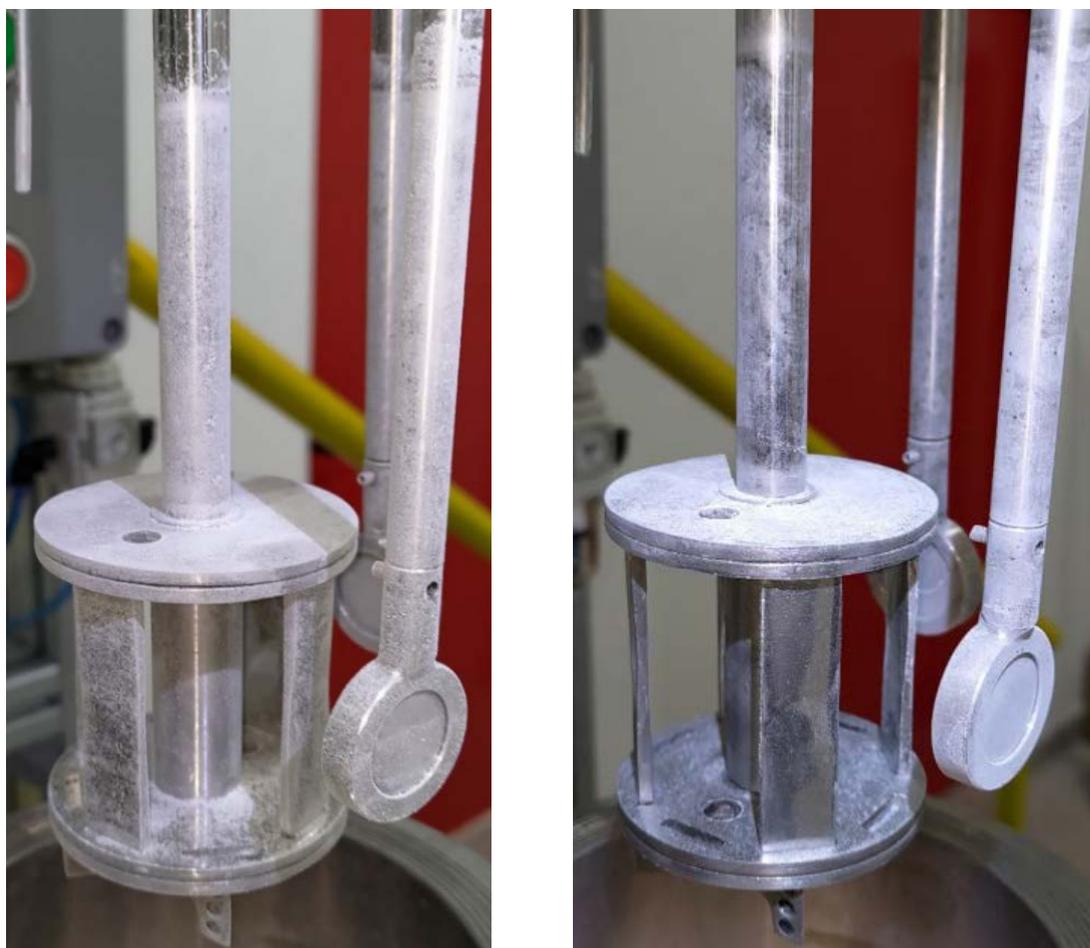
No “teste branco”, dois anteparos de aço inox 304 com as mesmas dimensões dos ímãs ( $\Phi$ 25 mm e espessura 5 mm) tendem a garantir condições fluidodinâmicas muito semelhantes. Os ímãs permanentes são de neodímio, de grau N42, campo magnético de superfície de 2.451 gauss e a 22,5 mm de 239 gauss (menor distância entre os ímãs e os cupons). Os anteparos estão localizados frente às janelas frontal e lateral direita do reator, formando 90° entre si em relação ao centro de rotação da gaiola. Foi realizado apenas um ensaio, com o polo norte dos dois ímãs voltados para as gaiolas. Ensaios futuros poderão ser realizados com os polos sul ou de modo alternado.

Dentro do reator foi adicionado 1,0 L de uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  (7,561 g de  $\text{NaHCO}_3$  em água destilada solvatando por mais de 72 horas). O sistema foi aquecido a 60 °C e a agitação iniciada com 50 rpm. Através do funil, por ação da gravidade, foi adicionado 1,0 L de uma solução pré-aquecida de  $\text{CaCl}_2$  (4,410 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em água destilada solvatando por mais de 72 horas). Na adição da solução pelo funil, o *vent* do reator foi aberto. Imediatamente após a mistura, a válvula do funil e o *vent* foram fechados. O sistema foi pressurizado com  $\text{N}_2$  a até 50 bar. O início da contagem de tempo foi o momento da mistura, com o ensaio durando duas horas.

Ao término de cada ensaio, a pressão foi aliviada, o aquecimento desligado e o reator aberto para a obtenção das imagens da [Figura 5.41](#). Entre os ensaios o equipamento foi lavado com ácido para a remoção da incrustação, seguido de uma limpeza para a remoção de quaisquer impurezas que pudessem interferir no ensaio seguinte. Os anteparos foram substituídos pelos ímãs permanentes e o procedimento descrito no parágrafo anterior foi repetido.

A inspeção visual das imagens parece indicar maior precipitação na gaiola de cupons para o ensaio sem campo magnético. Enquanto os anteparos parecem ter maior teor de material particulado no ensaio com campo. Qualquer afirmação em relação à quantidade de material precipitado pode induzir a erros, uma vez que a agitação foi acelerada para misturar a solução e parada para a captura de fotomicrografias por diversas vezes nos dois ensaios. Isto é, a igualdade das condições fluidodinâmicas não foi garantida. Ainda assim, as massas aderidas aos anteparos

foram medidas em balança analítica. A [Tabela 5.3](#) apresenta tais medidas, as quais correspondem aos anteparos e seus respectivos suportes sem as hastes.



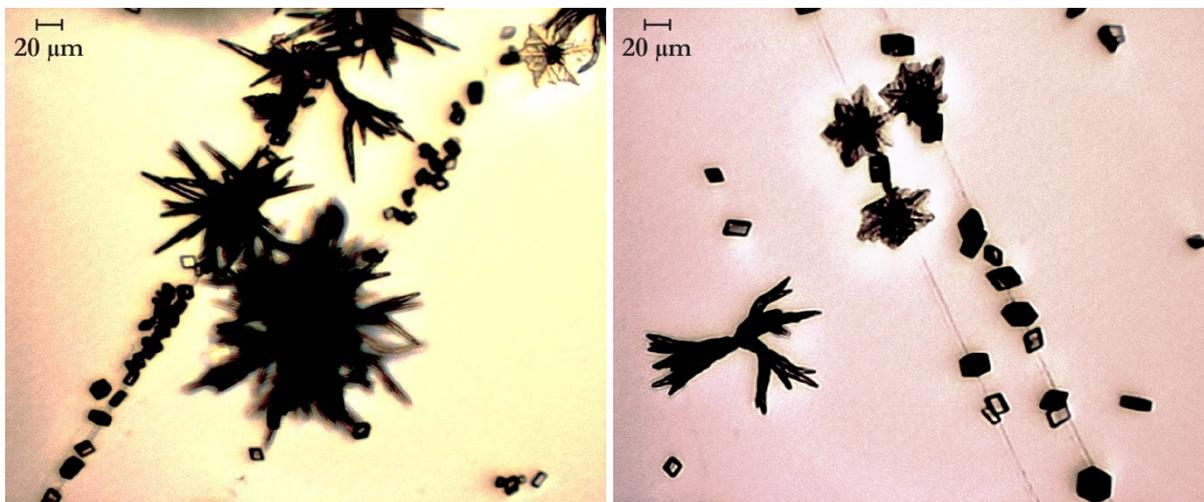
**Figura 5.41.** Cupons e anteparos após os ensaios sem campo (esquerda) e com campo magnético (direita).

**Tabela 5.3.** Medidas das massas aderidas aos anteparos nos ensaios sem campo e com campo magnético.

<b>SEM CAMPO MAGNÉTICO</b>	Anteparo lateral	Anteparo frontal	<b>COM CAMPO MAGNÉTICO</b>	Anteparo lateral	Anteparo frontal
Antes (g)	41,0107	41,4577	Antes (g)	39,6179	39,9389
Após ensaio (g)	41,0333	41,4751	Após ensaio (g)	39,6313	39,9684
Diferença (mg)	22,6	17,4	Diferença (g)	13,4	29,5
Soma (mg)	40,0		Soma (g)	42,9	
Média (mg)	20,0		Média (g)	21,45	

Apreciando a tabela acima, notamos que a diferença entre as massas aderidas nos dois ensaios não é significativa. Contudo, visualmente, o aspecto da incrustação nos dois cupons parece diferente, embora nenhuma investigação tenha sido realizada. Em ensaios realizados posteriormente ([Seção 5.5.6](#)), aspectos semelhantes foram observados com a distinção evidente dos cristais formados, o que permite sugerir que os cupons no ensaio sem campo magnético foram incrustados, majoritariamente, por aragonita, enquanto no ensaio com campo, os cupons foram

incrustados, majoritariamente por calcita. Porém, as fotomicrografias obtidas (capturadas na face interna da janela de visualização lateral) nos dois ensaios foram semelhantes, tanto nos polimorfos encontrados (Figura 5.42), quanto na quantidade de precipitados observados.



**Figura 5.42.** Fotomicrografias obtidas nos ensaios sem campo (esquerda) e com campo magnético (direita).

Fato importante a destacar — que foi observado nestes ensaios e nos ensaios posteriores envolvendo a precipitação e incrustação de carbonato de cálcio — é a preferência de formação e adesão dos cristais nas ranhuras da face interna da janela de visualização (Figura 5.42). Ou seja, tais imperfeições funcionam como sítios de nucleação heterogênea, permitindo sugerir que costuras, emendas e outras discontinuidades nas tubulações de aço da produção de petróleo, também se comportem dessa maneira para o carbonato de cálcio. Comparativamente ao experimento de precipitação de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) da Seção 5.5.3, tal tendência não foi observada.

Retomando a análise do ponto de vista da aplicação do campo magnético, *Kobe et al. (2002)* e *Alimi et al. (2007)* ponderam que, 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. Mas *Li et al. (2007)* observaram experimentalmente que o tratamento magnético suprime a formação de calcita, dando preferência à estabilização da vaterita e da aragonita.

Os resultados obtidos nesta seção não permitem concordar com quaisquer dos grupos de pesquisa, e esse nem era o objetivo, uma vez que foram realizados ensaios para comissionar os diversos subsistemas da unidade experimental e avaliar a capacidade do equipamento para realizar a gama de investigações a que se propõe. Contudo, é válido o registro de que a solução muito supersaturada pode ter inviabilizado a atuação do campo magnético, até mesmo porque, nos dois ensaios, o tempo de indução foi idealmente nulo. Ou seja, quando a solução de  $\text{CaCl}_2$  foi despejada sobre a solução de  $\text{NaHCO}_3$ , a precipitação foi iniciada imediatamente.

Há muito espaço para a investigação da ação de campos magnéticos na precipitação carbonática, e a unidade experimental dispõe de bons recursos para isso. É possível implantar um ímã permanente em formato de anel, de modo que seu diâmetro externo seja pouco menor que o diâmetro interno do reator, e também que seu diâmetro interno seja pouco maior que o diâmetro dos suportes da gaiola de cupons. Isso permitiria aplicar campos magnéticos consideráveis e confinando o escoamento à ação do campo. Configurações mais simples também podem ser implementadas, como a confecção de ímãs no formato dos cupons, ímãs maiores que os 5 mm de comprimento que foram empregados nos presentes ensaios, dentre outras.

Qualquer que seja a configuração da aplicação do campo magnético, é importante realizar experimentos em condições mais próximas das reais quanto for possível. Por exemplo, uma solução pode ser preparada para estar em equilíbrio a 100 bar (condição de reservatório) e, após uma depressurização da fase gasosa (simulando uma perda de carga devido ao escoamento), a supersaturação irá ocorrer sob a ação do campo magnético. Nesse caso seria possível avaliar o comportamento de uma solução supersaturada sob a ação de um campo magnético, algo que não ocorreu nos ensaios desta seção.

### 5.5.5 Avaliação do diagrama de polimorfos do carbonato de cálcio

O ensaio consiste em obter imagens em condições semelhantes às de [Kawano \*et al.\* \(2009\)](#) a fim de avaliar o potencial da técnica de fotomicroscopia. Também é objetivo discutir o método adotado pelos autores para alcançarem os resultados, bem como a aplicabilidade de tal diagrama para os estudos de garantia de escoamento no setor de óleo e gás. Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: serpentina, gaiola de cupons, peagômetro, tubo borbulhador e anteparos. Foi estimado ser mais favorável operar com a haste curta do impelidor, uma vez que o espaço interno entre as janelas de visualização fica livre, sendo possível capturar imagens também pela técnica de transmissão. Foram realizados dois ensaios, ambos seguindo o mesmo procedimento e variando apenas as concentrações dos reagentes e as temperaturas.

Dentro do reator foram adicionados 2,8 L de uma solução preparada com água destilada, sendo dosado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como reagente, além de  $\text{NaCl}$  para garantir a mesma força iônica nos dois ensaios, com as dosagens especificadas na [Tabela 5.4](#). O reator foi fechado mesmo os ensaios sendo realizados à pressão atmosférica — seguindo o padrão adotado por [Kawano \*et al.\* \(2009\)](#). Os autores aplicaram um filme de parafina para selar o béquer após a mistura dos reagentes e o início da reação (todos os ensaios foram realizados em um béquer de 500 mL sobre uma placa aquecedora com agitação magnética). No reator, a agitação foi estabelecida em 50 rpm e o sistema aquecido até alcançar as temperaturas conforme a [Tabela 5.4](#).

**Tabela 5.4.** Ensaios para avaliação dos polimorfos observados em diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

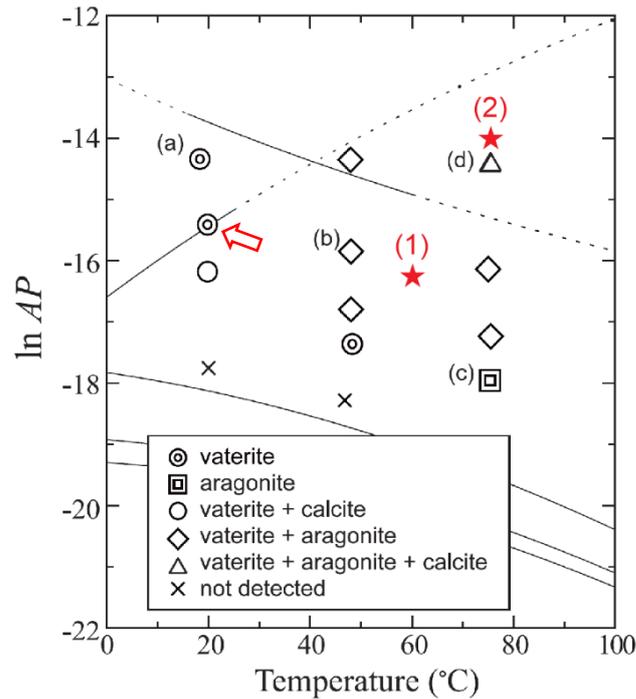
	Ensaio	(1)	(2)
	Temperatura / Pressão	60 °C / 0 bar <sub>g</sub>	75 °C / 0 bar <sub>g</sub>
solução inicial no reator (2,8 L)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mmol/L)	1,339	3,214
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/2,8L)	0,3975	0,9539
	NaCl (mmol/L)	99,11	87,86
	NaCl (g/2,8L)	16,2179	14,3770
solução adicionada pelo funil (200 mL)	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (mmol/L)	18,75	45,00
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g/200mL)	0,5513	1,1610
concentração dos reagentes após a mistura (3 L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	95,0	88,0
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	1,25	3,00
	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	1,25	3,00
	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	95,0	88,0
características da solução após a mistura (3 L)	força iônica (mol/L)	0,100	0,100
	TDS (mg/L)	5677	5443
	ln(AP)	-16,4	-14,0
	ln(K <sub>C</sub> ) (*)	-20,17	-20,55
	SI <sub>c</sub>	1,64	2,85
	ln(K <sub>A</sub> ) (*)	-19,89	-20,29
	SI <sub>A</sub>	1,52	2,73
	ln(K <sub>V</sub> ) (*)	-19,05	-19,51
	SI <sub>V</sub>	1,15	2,39

(\*) Calculados a partir de [Plummer e Busenberg \(1982\)](#).

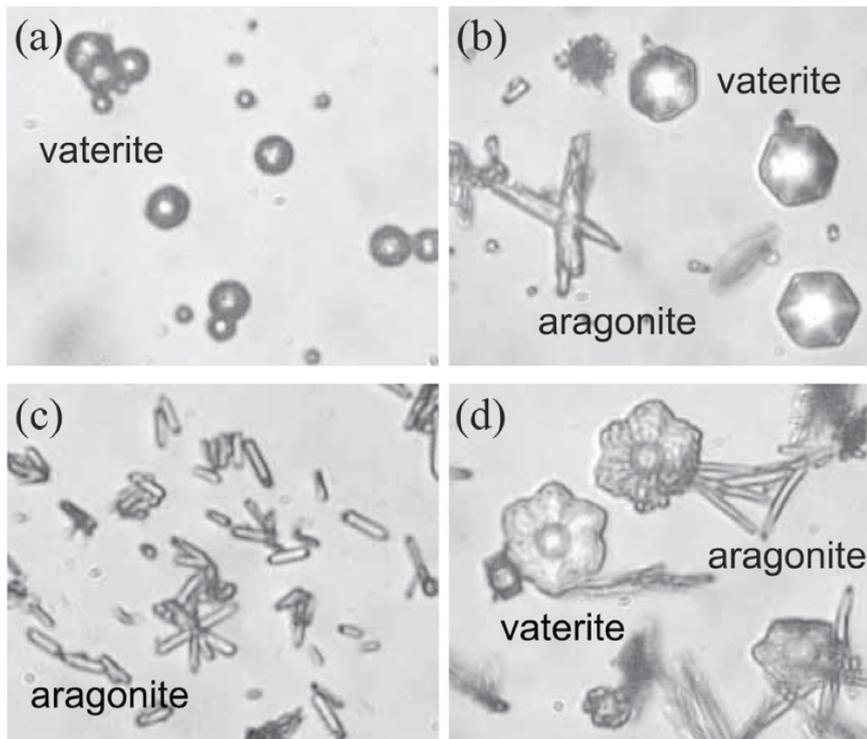
Nota: [Kawano et al. \(2009\)](#) tomaram como referência o trabalho de [Plummer e Busenberg \(1982\)](#) para estimarem o potencial de precipitação (o que pode ser traduzido pelo índice de saturação, SI) e também para traçarem as curvas para a calcita, aragonita e vaterita da [Figura 5.43](#).

Soluções de CaCl<sub>2</sub> de 200 mL de volume conforme a [Tabela 5.4](#), foram inseridas no reator por meio do funil. A válvula de alívio do reator foi aberta antes da válvula de descarga da pipeta. Em seguida, a válvula de alívio foi fechada. A descarga do inventário da pipeta no reator estabelece o início da reação e, conseqüentemente, o início da contagem do tempo de ensaio. Nesse momento foi dada a partida na aquisição de imagens por fotomicroscopia (uma imagem a cada 30 segundos). Um aparte para destacar que [Kawano et al. \(2009\)](#) não reportaram qualquer monitoramento da pressão, porém assumiram que a pressão parcial de CO<sub>2</sub> se manteve constante ao longo de todo o ensaio, além disso, não especificaram a rotação e nem o tempo de solvatação das soluções. Para este ensaio, todas as soluções utilizadas foram deixadas solvatando por, pelo menos, 72 horas.

A expectativa era encontrar os mesmos polimorfos que [Kawano et al. \(2009\)](#) conforme a [Figura 5.43](#). Pela inspeção da figura, se o Ensaio (1) proposto nesta seção tivesse sido realizado pelos autores, provavelmente teriam observado vaterita e aragonita, enquanto que no Ensaio (2), teriam observado vaterita, aragonita e calcita, conforme as imagens reportadas pelos próprios autores e reproduzidas na [Figura 5.44](#).



**Figura 5.43.** Ensaios (1) e (2) realizados na expectativa de que fossem obtidos os mesmos polimorfos que [Kawano et al. \(2009\)](#), conforme os pontos originais do gráfico (diagrama adaptado de [Kawano et al., 2009](#)).

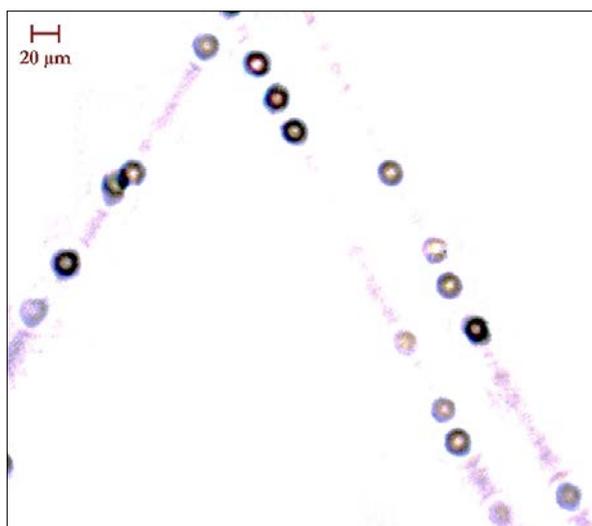


**Figura 5.44.** Imagens dos polimorfos correspondentes aos pontos (a), (b), (c) e (d) da [Figura 5.40](#). A barra de escala mede 20  $\mu\text{m}$  ([Kawano et al., 2009](#)).

Parte da discussão desta seção vai girar em torno dos resultados esperados e dos resultados obtidos. O que será base para algumas observações a respeito das técnicas utilizadas pelos autores na obtenção de seus resultados.

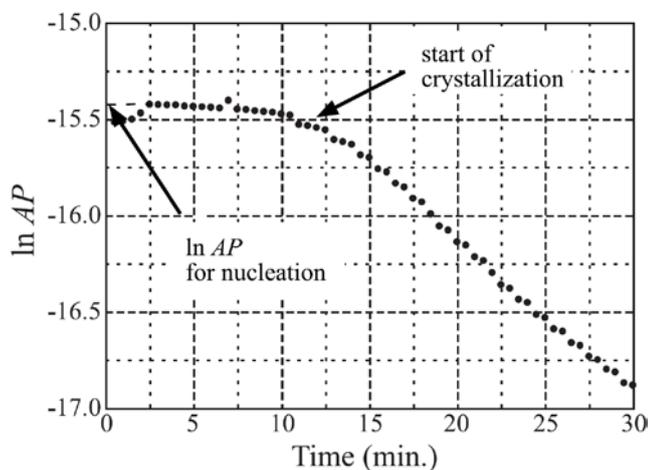
### ENSAIO (1):

A primeira imagem capturada com algum precipitado foi a da [Figura 5.45](#). São observadas apenas vateritas esferulíticas com, aproximadamente, 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro equivalente. Importante notar que as ranhuras na face interna da janela de visualização do reator, mais uma vez, se tornaram sítios de nucleação e, portanto, pontos preferenciais de incrustação carbonática.



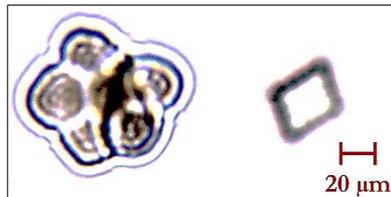
**Figura 5.45.** Início da nucleação de vateritas esferulíticas ocorrendo em ranhuras na face interna da janela de visualização, as quais se tornaram sítios preferenciais de incrustação.

A imagem da figura acima foi obtida após 14,5 minutos do início do ensaio. Isso está em linha com o apurado por [Kawano \*et al.\* \(2009\)](#), como observado na [Figura 5.46](#) — apresentada pelos autores como exemplo, e correspondente ao ensaio indicado com uma seta na referida figura. Do mesmo modo, o tempo para a ocorrência de precipitado no ensaio dos autores, os quais o denominaram como início de cristalização (*start of crystallization*), foi também maior que 10 minutos.



**Figura 5.46.** Marcha do tempo em um dos experimentos realizados por [Kawano \*et al.\* \(2009\)](#) evidenciando o início da cristalização (*start of crystallization*) e o declínio do produto da atividade das espécies ([Kawano \*et al.\*, 2009](#)).

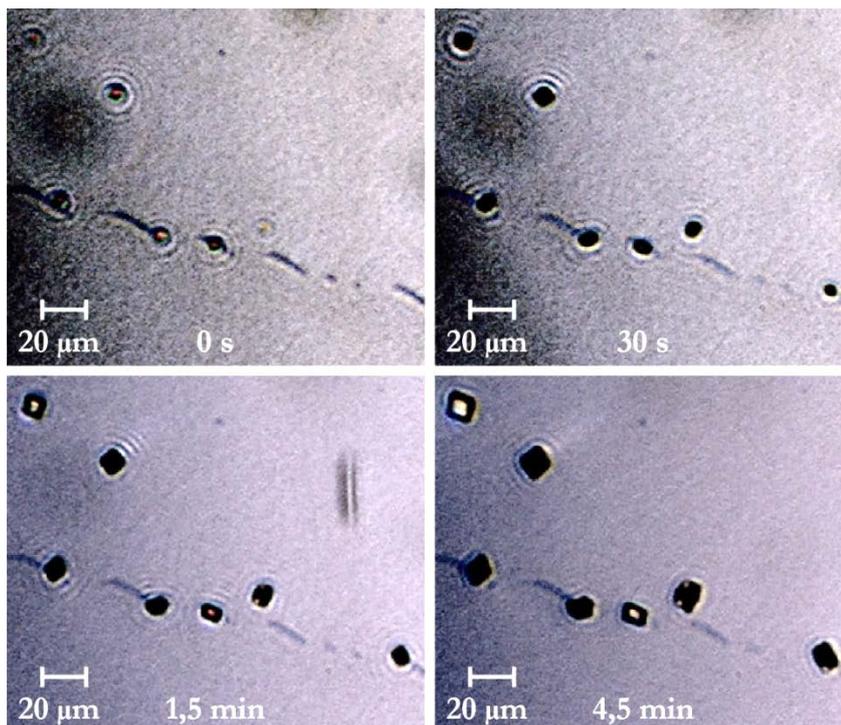
Através das análises do ponto (b) na [Figura 5.43](#) e da [Figura 5.44-b](#) correspondente, constata-se que os autores encontraram vaterita esferulítica e aragonita, com o ensaio durando, de acordo com a [Figura 5.46](#), pelo menos 30 minutos. No entanto, após meia hora do Ensaio (1), era possível observar cristais romboédricos característicos de calcita e, após duas horas, vateritas dendríticas, como a da [Figura 5.47](#), também se faziam presentes.



**Figura 5.47.** Vaterita dendrítica (esquerda) e calcita (direita) após duas horas do início do Ensaio (1).

### ENSAIO (2):

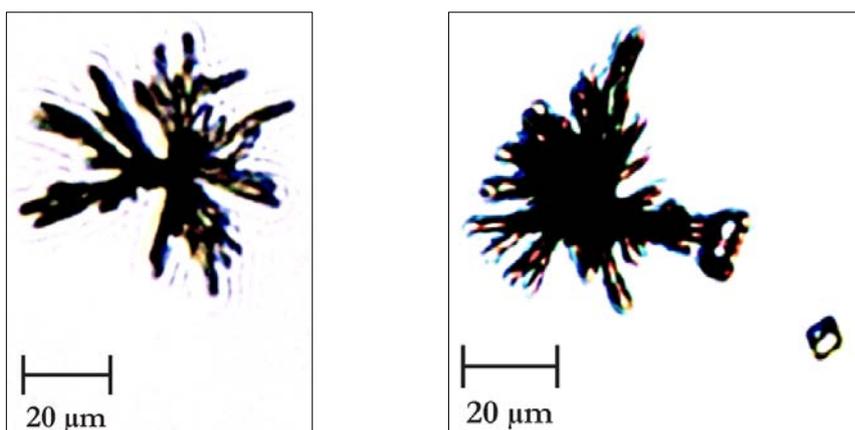
Diferentemente do diagrama de tempo de reação da [Figura 5.46](#), neste ensaio a precipitação ocorreu instantaneamente, ou seja, no tempo zero. Na primeira imagem capturada, ainda sem foco, não é possível identificar o polimorfo. Após 30 segundos e tendo conseguido um melhor ajuste para a captura, é possível sugerir que se tratam de cristais romboédricos de calcita, o que é confirmado na imagem obtida após 1min30s de ensaio, se tornando bastante evidente na outra imagem, correspondente ao tempo decorrido de 4min30s. A [Figura 5.48](#) apresenta essas quatro imagens, em que, novamente, ranhuras no vidro se tornaram sítios preferenciais de nucleação.



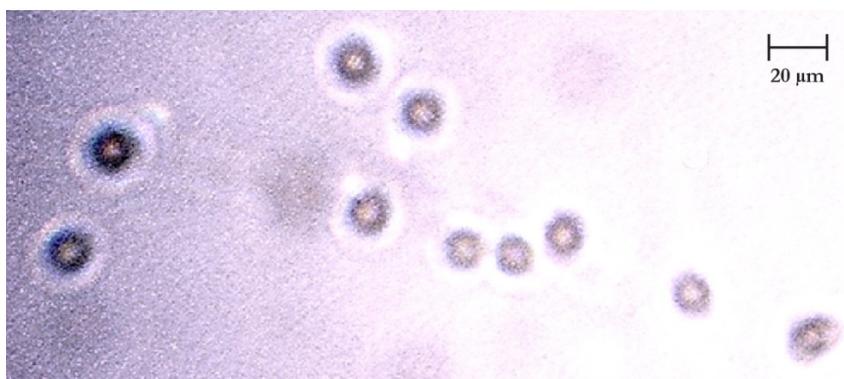
**Figura 5.48.** Formação de cristais de calcita imediatamente após a mistura das soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$  a  $75^\circ\text{C}$ .

Após 30 minutos de ensaio, ainda só se constatavam cristais de calcita no sistema. Aragonitas como as da [Figura 5.49](#) só começaram a ser observadas após 90 minutos, enquanto vateritas esferulíticas ([Figura 5.50](#)) surgiram após duas horas.

Um aparte para discorrer acerca da captura de imagens microscópicas *in situ*. O nível de iluminação que se consegue aplicar sobre a região microscópica que se deseja visualizar é primordial. Há muitas variáveis interferindo e nem sempre se consegue o ajuste adequado para a obtenção de imagens com a qualidade esperada. Nesses casos, são utilizados recursos de filtros digitais (disponíveis no software de captura de imagens) para que seja possível prosseguir com as análises. Não é a melhor alternativa, mas é a opção disponível e que permite obter resultados em condições *in situ*. Esperamos que, com o tempo e com o aprendizado, seja possível, com os mesmos recursos disponíveis atualmente, obter imagens cada vez melhores e mais reveladoras dos fenômenos ora investigados.



**Figura 5.49.** Cristais de aragonita identificados após 90 minutos de ensaio a 75 °C.



**Figura 5.50.** Cristais de vaterita identificados após duas horas de ensaio a 75 °C.

## DISCUSSÃO:

A equipe do professor Kawano se empenha em estudar a precipitação orgânica de carbonato de cálcio, especialmente em biominerais que formam tecidos biológicos duros, como

conchas e esqueletos de corais. O interesse está em ambientes marinhos, cuja salinidade gira em torno de 35.000 mg/L (força iônica em torno de 0,7 mol/L). Ainda assim, o diagrama proposto por Kawano *et al.* (2009) foi construído a partir da precipitação inorgânica de carbonato de cálcio, em sistema cuja salinidade não supera 6.000 mg/L (força iônica de 0,1 mol/L) e à pressão atmosférica. A água produzida do Pré-Sal reportada por Bezerra *et al.* (2013), por exemplo, supera 280.000 mg/L (Figura 1.8) a pressões de até 472 bar, enquanto a caracterização da água do Pré-Sal utilizada para o estudo de caso desta tese, alcança quase 187.000 mg/L à pressão de 460,2 bar.

O emprego do diagrama de Kawano *et al.* (2009) para estudos de garantia de escoamento no setor de óleo e gás deve ser realizado com cautela. A técnica utilizada pelos autores pode ser replicada para a construção de diagramas que considerem sistemas supersalinos e pressurizados. No entanto, a forma de identificação dos polimorfos pode não ser adequada. Kawano e sua equipe coletaram o precipitado por filtração e o submeteram à secagem em estufa a 110 °C. Somente após esse processo os polimorfos da Figura 5.44 foram identificados por fotomicroscopia. É notório que o tempo e a temperatura são agentes importantes na formação e conversão morfológica dos precipitados.

As imagens obtidas neste trabalho pela técnica de fotomicroscopia, apesar de não serem tão apreciáveis quanto às obtidas por Kawano *et al.* (2009), são imagens capturadas *in situ*, passíveis de identificação dos polimorfos presentes no momento e sob as condições a que estavam submetidos. Neste estudo, mesmo que meramente qualitativo, podemos garantir que os polimorfos observados são representativos das condições do ensaio. A associação da técnica desenvolvida pela equipe do professor Kawano, aliada à fotomicroscopia *in situ*, pode produzir resultados mais propícios para que sejam aplicados a estudos no setor de óleo e gás.

Um ponto importante que precisa ser destacado devido ao que foi observado nos diversos ensaios reportados anteriormente, e também nos que serão apresentados adiante, diz respeito ao tempo de indução para o início da precipitação. Em respeito ao diagrama da Figura 5.46, os autores informaram o tempo de ensaio de apenas um de seus 13 experimentos, o que deixa a entender que se trata de um exemplo geral e representativo para o que foi observado em todos os testes.

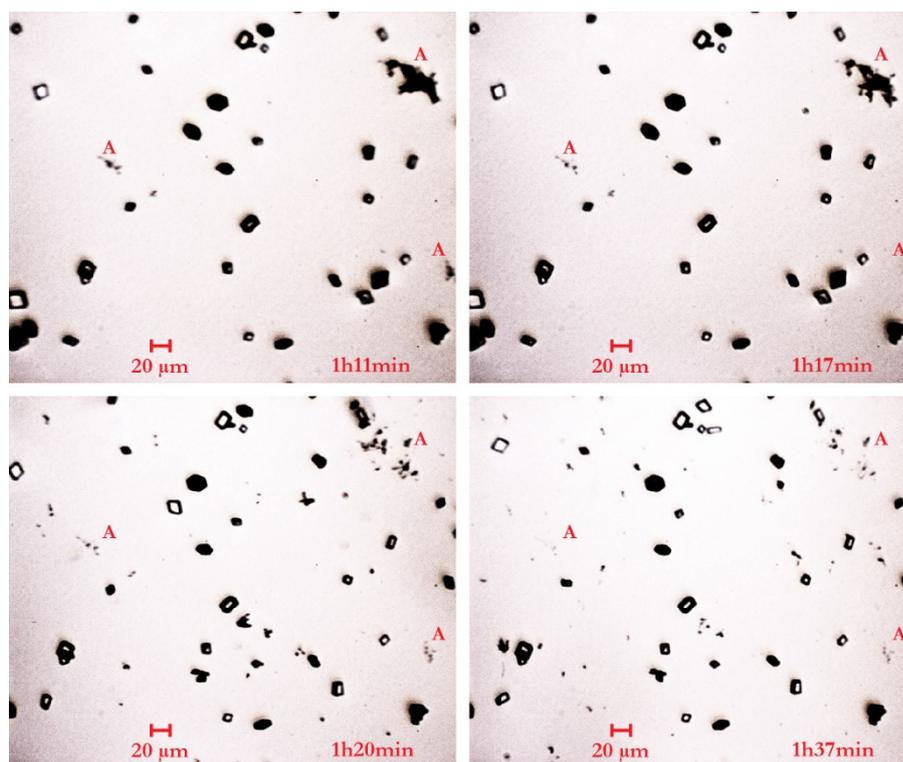
Nos ensaios qualitativos realizados para esta tese, a ocorrência de um tempo de indução maior que zero foi exceção. Concentração e temperatura são variáveis que afetam o tempo de indução, pois isso foi verificado na comparação entre ensaios com as mesmas condições e alterando apenas uma dessas variáveis. Foi o caso do Ensaio (2), por exemplo. No teste à temperatura ambiente misturando-se os reagentes em um béquer, o tempo de indução, apesar de não ter sido medido, durou mais do que 10 minutos, diferentemente do ensaio a 75 °C, que foi aproximadamente nulo.

### 5.5.6 Avaliação da presença do CO<sub>2</sub> na formação de CaCO<sub>3</sub>

Os ensaios da [Seção 5.5.4](#) foram realizados pressurizando-se o reator por meio da injeção de N<sub>2</sub>, o qual se comporta como um gás inerte para o sistema em questão. Nesta seção, o ensaio sem a presença de campo magnético será repetido, porém, pressurizando-se o sistema com CO<sub>2</sub>. Para este procedimento não será necessário manter dentro do reator: tubo borbulhador e serpentina. O peagômetro, apesar de requerido, não estava disponível. À semelhança do ensaio sem campo magnético, foram instalados a gaiola de cupons e os anteparos de aço inox 304.

Comparando-se os ensaios com injeção de N<sub>2</sub> e com injeção de CO<sub>2</sub>, até o momento que a solubilização do dióxido de carbono começou a fazer efeito, os comportamentos dos sistemas foram bastante semelhantes. Isto é, formação de calcita e aragonita logo após o início das reações, nucleando preferencialmente em sítios (ranhuras no vidro da janela de visualização). No ensaio com N<sub>2</sub>, as primeiras vateritas foram observadas após 24 minutos, enquanto que no ensaio com CO<sub>2</sub>, nenhuma vaterita foi encontrada. Esse é um indicativo de que CO<sub>2</sub> já estava fazendo efeito ao inibir a formação do polimorfo mencionado.

Enquanto que no ensaio com N<sub>2</sub> o sistema se estabilizou com muita aragonita, bastante calcita e algumas vateritas ([Figura 5.42](#)), no sistema com CO<sub>2</sub> as aragonitas foram completamente dissolvidas, com as calcitas, aparentemente, permanecendo estáveis. A [Figura 5.51](#) apresenta uma sequência de captura de imagens evidenciando a rápida dissolução de aragonitas.



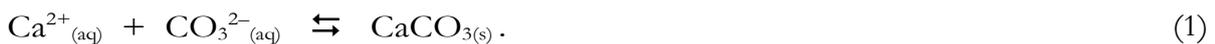
**Figura 5.51.** Dissolução de aragonitas no ensaio em que o CO<sub>2</sub> foi utilizado para pressurizar o sistema.

O material depositado na base da janela de visualização frontal do reator (na geratriz inferior interna) foi um pouco distinto nos dois ensaios. Injetando N<sub>2</sub>, as partículas pareciam flocos, o que está coerente com o grande volume ocupado pelos aglomerados de aragonitas. Injetando CO<sub>2</sub>, as partículas pareciam silte, também coerente com o aspecto compacto dos cristais de calcita. Infelizmente esses aspectos só foram notados posteriormente, não tendo sido realizados registros fotográficos.

No ensaio sem campo magnético da [Seção 5.5.4](#) (que é o mesmo ensaio com injeção de N<sub>2</sub> desta seção), o aspecto do material depositado na base da janela e nos anteparos ([Figura 5.41](#)) é o mesmo. Contudo, o aspecto do material depositado na base da janela do ensaio com injeção de CO<sub>2</sub> é semelhante ao aspecto do material depositado nos ímãs permanentes do ensaio com campo magnético ([Figura 5.41](#)). Isso leva a sugerir que o campo magnético pode ter favorecido a adesão majoritariamente de calcita na superfície do ímã. Conforme discutido na [Seção 5.5.4](#), tal fenômeno precisa ser criteriosamente investigado, mas fica o registro para os ensaios futuros.

Um fato importante que foi notado durante a realização deste ensaio foi a considerável redução da pressão, o que se deve à dissolução do CO<sub>2</sub> na água. Futuramente, quando da realização de experimentos quantitativos, a queda de pressão pode ser acompanhada em um gráfico que é plotado em tempo real na tela da IHM, o que auxilia na identificação do limite de solubilização do gás injetado. Essa é uma técnica chamada “método da queda de pressão”, desenvolvida por [Lundenberg et al. \(1963\)](#) para avaliar a difusividade e solubilidade de gases em líquidos, sendo largamente utilizada nos mais diversos processos industriais ([Riazi, 1996](#); [Du et al., 2019](#); [Gandomkar et al., 2023](#)).

Quando o peagômetro estiver disponível, também será possível monitorar o pH da solução e avaliar, com o auxílio do diagrama de Bjerrum, quais as espécies químicas estão governando a precipitação carbonática. Mas não é difícil inferir que no sistema com N<sub>2</sub> quem governa é o carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), enquanto que no sistema com CO<sub>2</sub> quem governa é o bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). As reações esperadas são, respectivamente, as das [Eqs. \(1\) e \(6\)](#), rerepresentadas adiante.



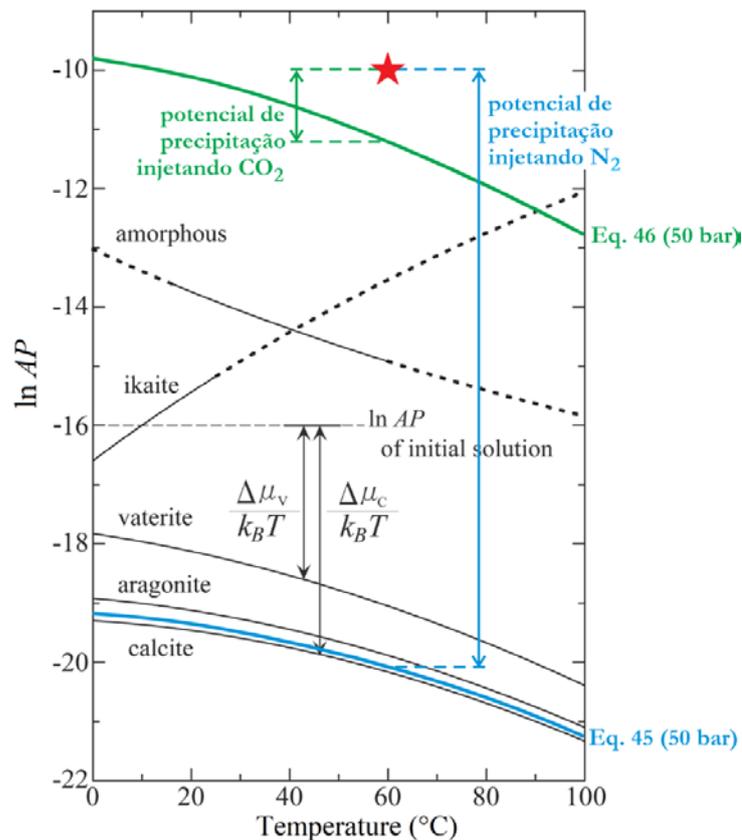
[Cosmo \(2013\)](#) desenvolveu equações para a constante de equilíbrio para as duas reações acima, as quais são válidas para a calcita ( $K_c$ ), sendo apresentadas, respectivamente, nas equações seguintes:

$$\log K_c(P_a, T_K) = -48,33548 + 0,00216P_a - 3,5E-6P_aT_K - 0,04522T_K + 22,353317 \log T_K - \frac{594,51296}{T_K} + \left( \frac{6,760039}{T_K} - \frac{2,29463}{T_K} \log T_K - \frac{322,37831}{T_K^2} \right) 1,01325(P_a - 1) - \left( \frac{0,002247006}{T_K} - \frac{0,00076652}{T_K} \log T_K - \frac{0,10297}{T_K^2} \right)^2 1,01325^2(P_a - 1)^2 ; \quad (45)$$

$$\log K_c(P_a, T_K) = 118,7365 + 0,00216P_a - 3,5E-6P_aT_K - 0,0067T_K - 41,951 \log T_K - \frac{5.203,3}{T_K} ; \quad (46)$$

em que  $P_a$  é a pressão em atm e  $T_K$  é a temperatura em kelvin, com validade nas faixas de pressão de 1 a 100 atm e de temperatura de 0 a 100 °C (273,15 a 373,15 K).

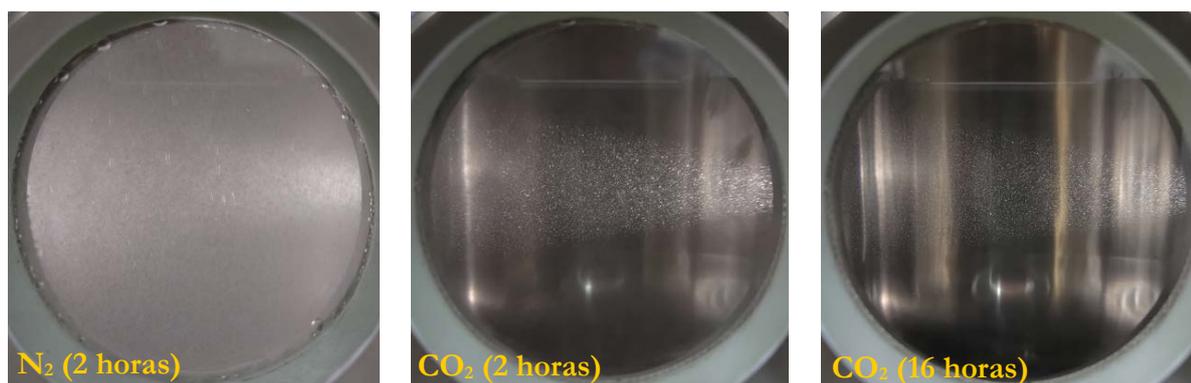
As curvas das equações acima foram plotadas no diagrama da [Figura 5.52](#) para a pressão dos ensaios (50 bar). O produto da atividade das espécies envolvidas foi calculado, resultando em  $\ln AP = -10$ . A diferença entre esse ponto e cada ponto a 60 °C nas curvas plotadas, representam o potencial de precipitação em cada ensaio.



**Figura 5.52.** Potencial de precipitação no ensaio com injeção de  $\text{N}_2$  (azul) e no ensaio com injeção de  $\text{CO}_2$  (verde) (diagrama adaptado de [Kawano et al., 2009](#)).

Importante destacar que o ensaio com injeção de  $\text{N}_2$  durou duas horas. Na [Figura 5.52](#), observando a proximidade da curva azul (50 bar<sub>g</sub>) com a curva original do diagrama para a calcita (0 bar<sub>g</sub>), a pressão proporcionou pouco efeito, uma vez que a reação foi iniciada à pressão

atmosférica e pressurizada após, aproximadamente, dois minutos. Contudo, no ensaio com injeção de  $\text{CO}_2$ , o qual seguiu o mesmo procedimento, o sistema atuou para dissolver todo o precipitado correspondente à diferença entre a curva original do diagrama para a calcita ( $0 \text{ bar}_g$ ) e a curva verde ( $50 \text{ bar}_g$ ). Assim, o ensaio não foi interrompido após duas horas do início, alcançando a duração de 16 horas, em que foi observada a dissolução de parte da calcita precipitada. As imagens apresentadas na [Figura 5.53](#) mostram o aspecto das soluções em função do tempo de ensaio.



**Figura 5.53.** Distinção do aspecto das soluções nos ensaios com injeção de  $\text{N}_2$  e com injeção de  $\text{CO}_2$ .

### 5.5.7 Avaliação da precipitação carbonática na presença de $\text{CO}_2$ e de óleo do Pré-Sal

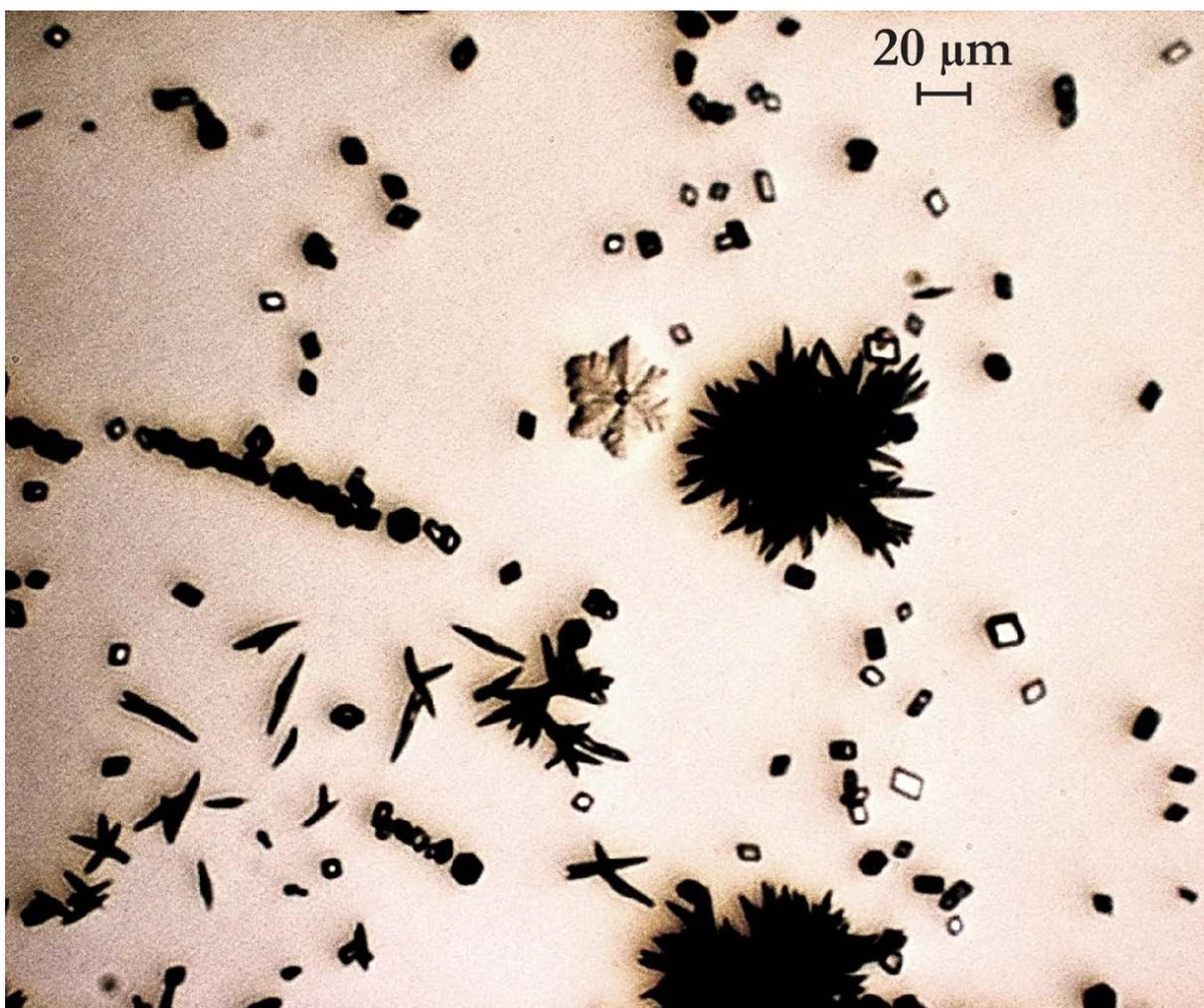
O ensaio consiste em avaliar o efeito da presença conjunta de  $\text{CO}_2$  e da fase oleosa na precipitação carbonática. Um “teste branco” foi utilizado como balizador para o experimento com óleo. Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: serpentina, peagômetro e gaiola de cupons. Foi utilizada a haste longa do impelidor para que pudesse agitar a fase aquosa subjacente à fase oleosa. O tubo borbulhador foi utilizado para que a injeção de  $\text{CO}_2$  pudesse ocorrer na fase aquosa.

As soluções utilizadas neste ensaio tiveram as mesmas dosagens que as soluções dos ensaios com campo magnético ([Seção 5.5.4](#)) e com injeção de  $\text{CO}_2$  ([Seção 5.5.6](#)), diferenciando apenas pelo fato de que foi utilizada água de torneira no lugar de água destilada. Os ensaios também foram realizados às mesmas pressões (50 bar) e temperaturas ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O óleo utilizado foi fornecido pela Petrobras e é de um campo do Pré-Sal da Bacia de Campos e tem  $29 \text{ }^\circ\text{API}$ . No “teste branco” foram utilizados 1,5 L de solução de  $\text{NaHCO}_3$  e 1,5 L de  $\text{CaCl}_2$ , equivalente a um BSW de 100%. No ensaio com óleo foram utilizados 450 mL de cada solução e 2,1 L de óleo, simulando um BSW de 30%.

Todas as soluções foram pré-aquecidas em banho térmico a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , porém, a de  $\text{NaHCO}_3$  foi a primeira a ser vertida no reator para que o equipamento também pudesse alcançar a temperatura do ensaio. Diferentemente do procedimento dos experimentos das [Seções 5.5.4](#) e

5.5.6, as soluções de  $\text{CaCl}_2$  não foram adicionadas pelo funil, uma vez que ainda seria necessário incluir o óleo no segundo ensaio. Dessa forma, os reagentes foram adicionados, o reator fechado e o  $\text{CO}_2$  injetado 10 minutos após o início da reação, que teve como marco o momento da mistura das duas soluções aquosas. Uma ressalva para recordar que nos ensaios das Seções 5.5.4 e 5.5.6, o gás foi injetado após, aproximadamente, dois minutos do início da reação.

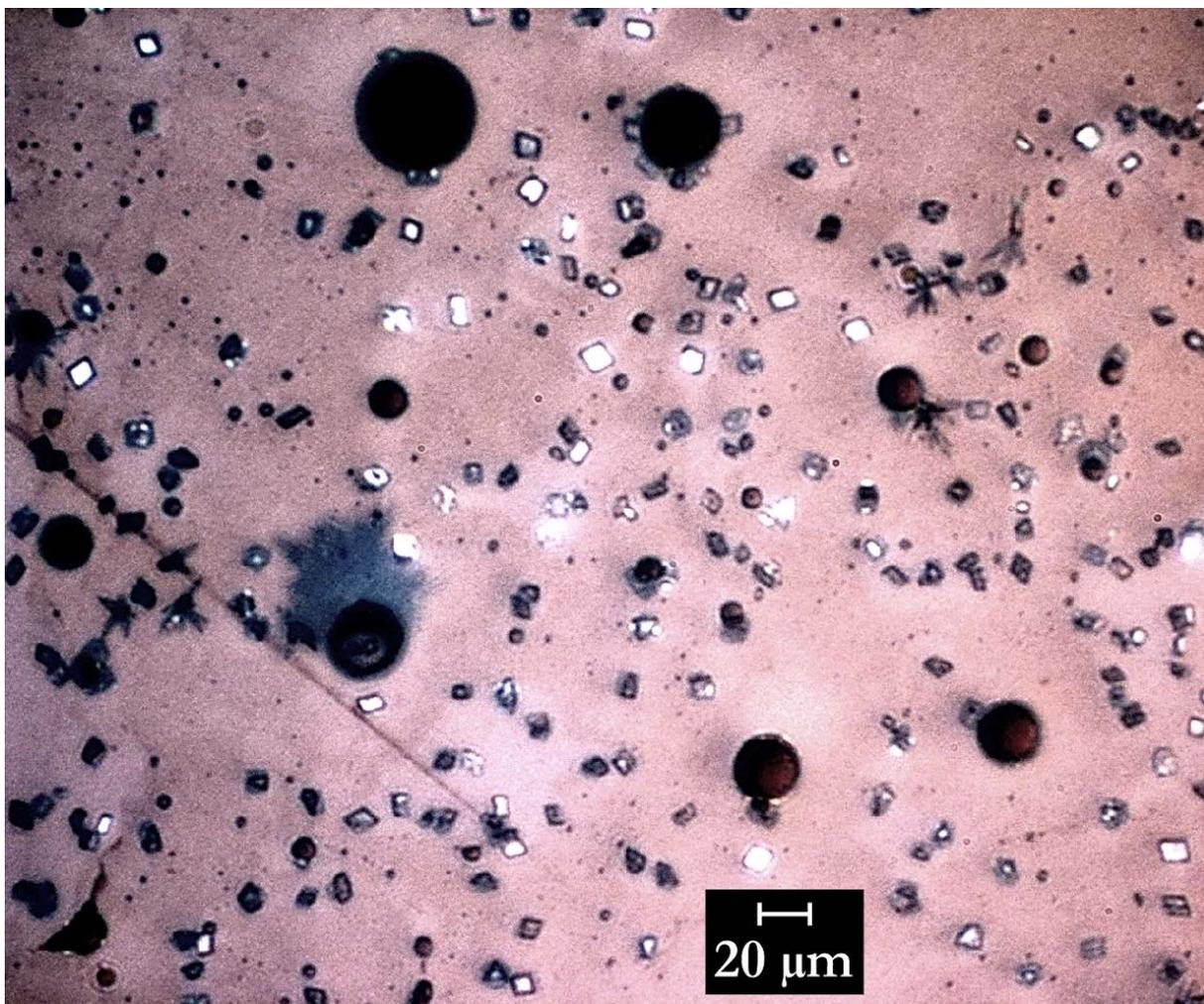
No “teste branco”, como era de se esperar, foram observadas calcitas, complexos de aragonitas e vateritas dendríticas. Contudo, pela primeira vez, também foram observadas as “agulhas” de aragonita desassociadas dos complexos (Figura 5.54). Todos esses tipos de depósito foram observados após 5 minutos do início da reação e, portanto, quando o sistema ainda não havia sido pressurizado. A presença das “agulhas” de aragonita pode ser devido ao maior tempo desde o início da reação até que a injeção de  $\text{CO}_2$  fosse iniciada. Mas, provavelmente, isso se deveu às impurezas presentes na água de torneira.



**Figura 5.54.** “Teste branco” para balizar o ensaio com óleo, em que são observadas calcitas, complexos de aragonitas, “agulhas” de aragonita desassociadas dos complexos e uma vaterita dendrítica.

Diferentemente dos ensaios anteriores que as soluções foram preparadas com água destilada e com o CO<sub>2</sub> injetado após 2 minutos do início da reação, no “teste branco” desta seção as vateritas foram rapidamente dissolvidas com apenas 20 minutos de ensaio. A dissolução das aragonitas também ocorreu de forma mais breve com apenas 40 minutos de experimento.

No teste com óleo, o primeiro momento em que foi possível obter uma imagem límpida com o microscópio ocorreu aos seis minutos de ensaio e, portanto, quando o sistema ainda estava à pressão atmosférica e sem CO<sub>2</sub>. A imagem da [Figura 5.55](#) foi a primeira obtida na presença conjunta de óleo e carbonato de cálcio, um registro histórico para o nosso grupo de pesquisa. Na imagem, são observados cristais de calcita e aragonita em conjunto com gotas de óleo.



**Figura 5.55.** Cristais de calcita e aragonita em conjunto com gotas de óleo a 60 °C e 0 bar<sub>g</sub>.

Após a pressurização, diversas imagens foram obtidas, com destaque para a [Figura 5.56](#), em que se conseguiu o registro de calcita, aragonita e vaterita, em conjunto com o óleo do Pré-Sal e na presença de CO<sub>2</sub>. O fato ocorreu 25 minutos após o início do ensaio, *in situ*, à temperatura de 60 °C e pressão de 50 bar<sub>g</sub> — mais um registro histórico para o nosso grupo de pesquisa.

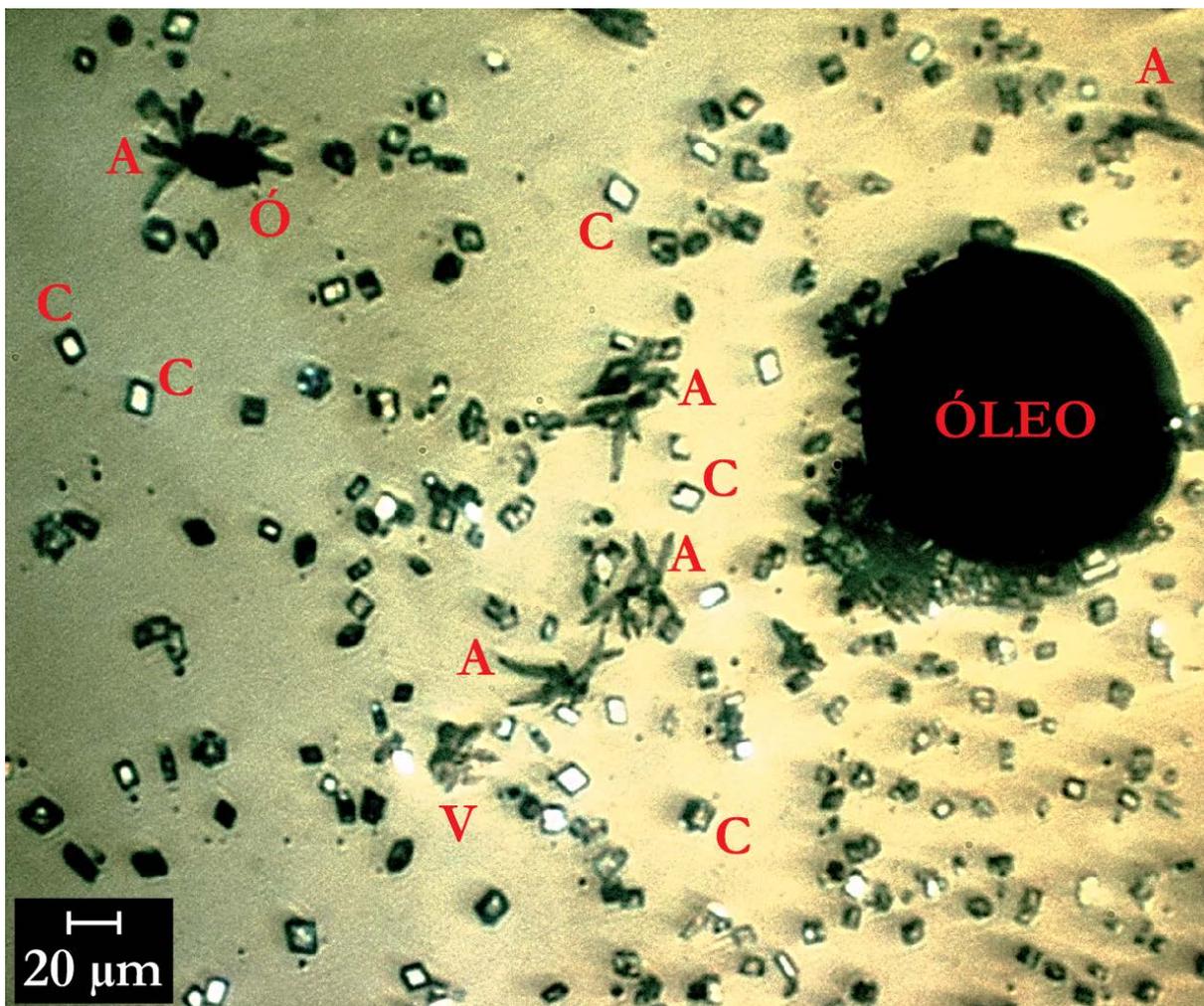


Figura 5.56. Cristais de calcita, aragonita e vaterita em conjunto com gotas de óleo do Pré-Sal observados em suas condições *in situ* a 60 °C e 50 barg.

Não foi possível alcançar o objetivo da proposta deste conjunto de ensaios, que era avaliar o efeito da presença do óleo na precipitação carbonática. Em certo momento o sistema fora demasiadamente agitado. Mesmo ocorrendo a segregação do óleo e da água, as janelas de visualização ficaram bastante impregnadas com o óleo, sendo difícil capturar as imagens. Após cada mistura, mesmo antes do tamponamento das janelas, um menor conteúdo de cristais era percebido através da aplicação da técnica de fotomicroscopia. Isso pode se dever ao fenômeno observado nas imagens da Figura 5.57, em que o procedimento foi repetido com as mesmas soluções em um béquer e à mesma temperatura, diferenciando apenas quanto à ausência do CO<sub>2</sub> e que ocorreu à pressão atmosférica.

A inspeção das imagens da Figura 5.57 sugere que os cristais estavam se concentrando na interface água-óleo. Isso pode explicar a diminuição da quantidade de cristais visíveis ao microscópio após cada agitação mais severa. Até mesmo o seio das soluções se tornou menos turvo em relação aos sólidos suspensos, tanto no reator, quanto no béquer.



**Figura 5.57.** Observação da concentração de sais na interface água-óleo, tanto no reator pressurizado (esquerda), quanto no béquer à pressão atmosférica (direita).

Esse fenômeno pode ser devido à estabilização da emulsão água-óleo pelo sal carbonático. As imagens da [Figura 5.63](#) (do trabalho de [Lynn \*et al.\*, 2002](#)) sugerem isso, em que gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outros finos estabilizaram uma emulsão água-óleo. Também observamos esse fenômeno em um ensaio controlado realizado em béquer, com a estabilização de uma emulsão água-óleo (o mesmo óleo do Pré-Sal utilizado no ensaio desta seção) por carbonato de cálcio (ver [Figura 5.62](#)). Como esse fenômeno pode influenciar a reologia e a incrustação são questões que fogem ao escopo inicial da pesquisa, mas que podem se tornar um alvo com o avanço das investigações.

### 5.5.8 Avaliação da precipitação carbonática com alta salinidade, $\text{CO}_2$ óleo e gás metano

O ensaio consiste em avaliar a precipitação carbonática sob o efeito de uma salmoura de elevada salinidade, na presença conjunta da fase oleosa e da fase gasosa composta por  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Para este procedimento não foi necessário manter dentro do reator: serpentina, peagômetro e gaiola de cupons. Foi utilizada a haste longa do impelidor para que pudesse agitar a fase aquosa subjacente à fase oleosa. O tubo borbulhador foi utilizado para que a injeção de  $\text{CO}_2$  pudesse ocorrer na fase aquosa. Em resumo, foram utilizadas condições semelhantes à do ensaio anterior, mas o procedimento e os reagentes foram distintos.

O óleo utilizado é proveniente do mesmo reservatório do Pré-Sal do ensaio anterior, motivo pelo qual apresenta os mesmos 29 °API, embora tenha sido produzido de um poço distinto.

A salmoura adicionada ao reator (850 mL) antes do óleo (2,1 L) tem salinidade superior a 107 g/L e é composta por  $\text{NaHCO}_3$  (a 1/3 da concentração do ensaio anterior para a solução final após a mistura com o  $\text{CaCl}_2$ ) e  $\text{NaCl}$  (104,9 g/L para a solução final). O primeiro passo foi aquecer o sistema a 95 °C e injetar  $\text{CO}_2$  para atingir 50 bar. Na pipeta, 50 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  (à mesma concentração do ensaio anterior para a solução final) foi pressurizada com gás metano a 60 bar. Depois de abrir a válvula de descarga da pipeta para permitir a mistura, nenhum precipitado apareceu no reator — como esperado. Mais  $\text{CH}_4$  foi injetado até atingir 104 bar com a agitação em 75 rpm, ficando o sistema nessa condição por uma hora.

A diminuição da concentração de  $\text{NaHCO}_3$ , associada à redução da atividade das espécies devido à elevação da salinidade, fez com que o  $\ln AP$  fosse reduzido (ver [Figura 5.52](#)) e se localizasse abaixo da curva de equilíbrio para a [Eq. \(6\)](#) a 50 bar. Por esse motivo, não houve precipitação quando a solução de  $\text{CaCl}_2$  encontrou a solução de  $\text{NaHCO}_3$ . A injeção do metano provavelmente influenciou pouco na pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , embora a pressão total do sistema tenha reduzido continuamente durante a agitação, sendo necessário adicionar mais gás para manter a pressão em 104 bar.

Na sequência do ensaio, a abertura da válvula de alívio promoveu a liberação lenta da atmosfera gasosa até o sistema alcançar 0 bar<sub>g</sub> (pressão atmosférica), induzindo o *flash* do  $\text{CO}_2$  e do  $\text{CH}_4$  dissolvidos, o que acarretou na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Após alguns minutos, a agitação foi interrompida de modo a permitir a captura da fotomicrografia da [Figura 5.58](#). A inspeção da imagem permite inferir que as dimensões dos cristais de calcita e de vaterita são semelhantes às das fotomicrografias anteriores. No entanto, chama a atenção o tamanho das “agulhas” de aragonita. Considerando todo o conjunto de experimentos desta tese, é bastante sugerir que esse fato se deve à elevada salinidade.

Assim como no experimento anterior, a adesão dos cristais ao óleo também ocorreu nesta oportunidade. No entanto, ao reiniciar a agitação do impelidor, “pedaços” e “placas” de óleo se desprenderam da fase oleosa na interface água-óleo, como pode ser observado na [Figura 5.59](#). Isso pode ser devido ao efeito da presença das grandes “agulhas” de aragonita formando aglomerados com o óleo. Não foi possível observar se era o caso de uma emulsão estabilizada por finos ou simplesmente o efeito da molhabilidade do  $\text{CaCO}_3$  ao óleo ([Wani et al., 2018](#); [Sakthivel, 2021](#); [Tzachristas et al., 2022](#)).

Similarmente ao que foi observado no ensaio anterior e comparando com o resultado deste experimento, a presença da salinidade pode influenciar sobremaneira a reologia da fase oleosa após a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Isso reforça ainda mais a necessidade de investigar a precipitação nas condições mais próximas da real quanto for possível.

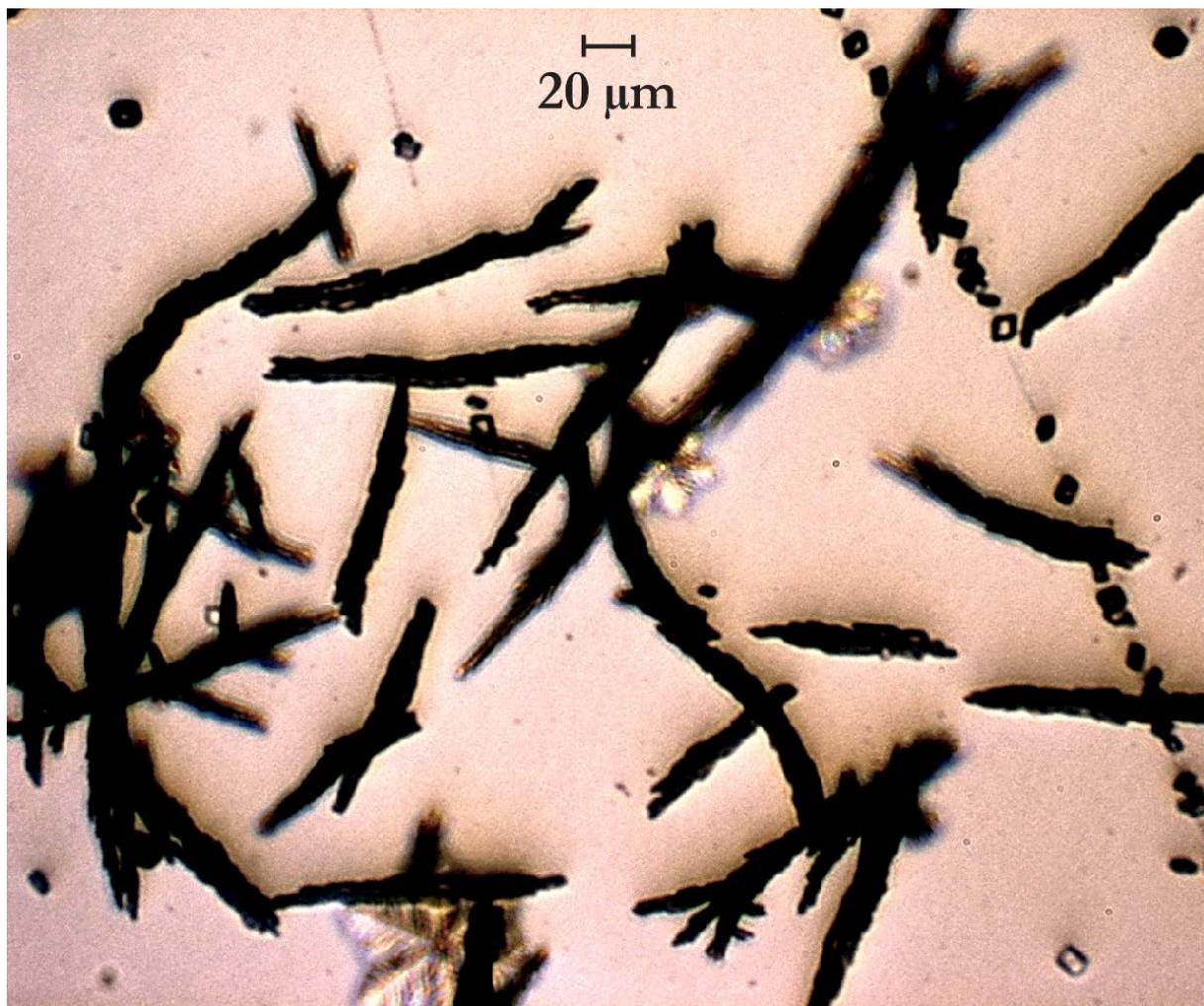


Figura 5.58. Cristais de  $\text{CaCO}_3$  precipitados a partir de uma salmoura de elevada salinidade, na presença de óleo do Pré-Sal, após a despressurização da fase gasosa formada por  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  a  $95^\circ\text{C}$  e 104 bar.



Figura 5.59. Observação de cristais de  $\text{CaCO}_3$  provavelmente molhando o óleo e alterando a sua reologia.

## 5.6 PROPOSTAS DE EXPERIMENTOS QUE PODEM SER REALIZADOS

O objetivo desta seção é apontar mais alguns experimentos que poderão ser realizados com a unidade experimental, indicando certos recursos que foram previstos para permitir os ensaios. O equipamento não se limita a esses experimentos, além disso, cada um dos tópicos a serem apresentados poderão assumir algumas variações, ampliando bastante a aplicabilidade científica do protótipo, o qual foi concebido para ser multipropósito. Somando-se aos experimentos das Seções 5.4 e 5.5, são, pelo menos, 16 investigações relacionadas à garantia de escoamento que o protótipo experimental é capaz de realizar.

### 5.6.1 Distribuição do diâmetro de partículas

Seja para o  $\text{CaCO}_3$ , seja para o  $\text{BaSO}_4$ , ou qualquer outro sal inorgânico que se forme nas condições termodinâmicas dentro dos limites da capacidade do reator, será possível gerar o diagrama de distribuição do diâmetro equivalente de partículas. Para isso, será necessário capturar imagens de dentro do reator através das janelas de visualização por meio do uso da técnica de fotomicroscopia. Capturadas as imagens, o Pax-it Image Analysis Software faz o processamento e calcula os diâmetros equivalentes das partículas, exportando as informações para uma planilha eletrônica. Há diversos outros softwares comerciais, mas destacamos bons softwares de livre acesso, como o Image-J (<https://imagej.nih.gov>), o Fiji (<https://fiji.sc>) e o Vision Acquisition, da National Instruments (<https://www.ni.com/pt-br/support/downloads/drivers/download.vision-acquisition-software.html#409847>).

A técnica de fotomicroscopia foi testada por nossa equipe sob condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente (Cosmo *et al.*, 2020). Uma solução contendo  $\text{CaCO}_3$  foi analisada por meio da fotomicroscopia (Figura 5.11) e pela técnica de difração de raios laser com o uso do equipamento Mastersizer 2000E, auxiliado pela unidade de dispersão de amostra Hydro 2000MU, ambos da ©Malvern Instruments Ltd. A Figura 5.60 apresenta duas das dez análises realizadas com a fotomicroscopia, comparadas a uma das três análises realizadas com o Mastersizer.

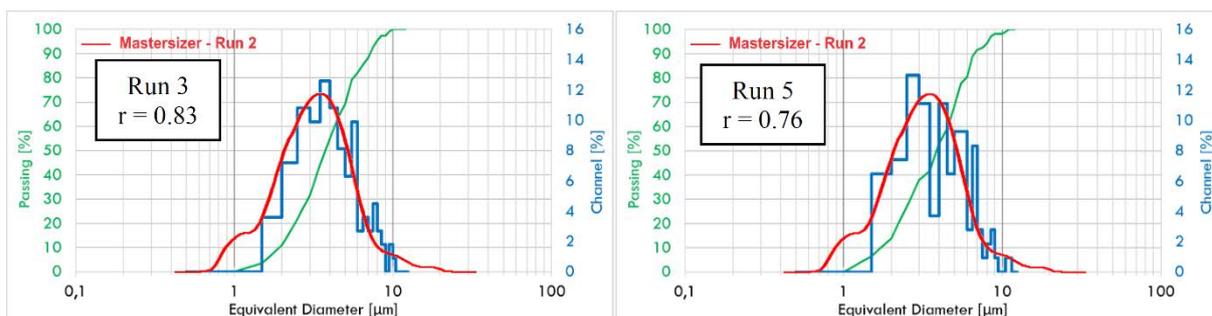


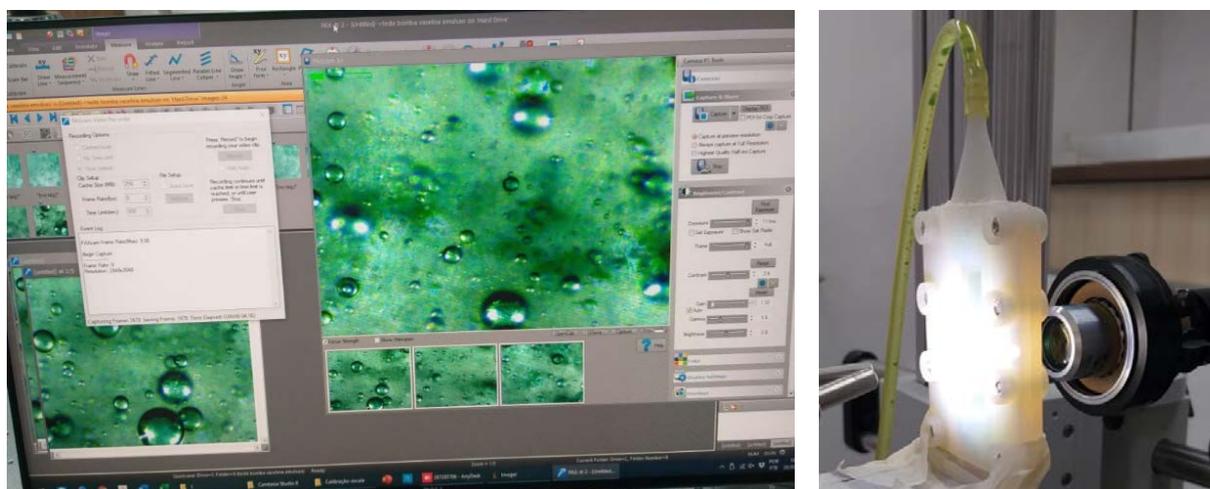
Figura 5.60. Comparativo entre a fotomicroscopia e difração de raios laser (Cosmo *et al.*, 2020).

### 5.6.2 Crescimento e aglomeração de partículas

Com base no que foi descrito na seção anterior, é possível capturar imagens ao longo do tempo e construir os diagramas de distribuição de partículas de cada uma delas. A diferença entre os diagramas dará um indicativo da marcha do crescimento e aglomeração cristal ao longo do tempo. Trata-se de um experimento de suma importância para diversas outras investigações, uma vez que o conhecimento do tamanho das partículas pode auxiliar no adequado planejamento de muitos outros ensaios.

### 5.6.3 Formação de emulsão água-óleo

As emulsões são problemas relacionados não somente ao processamento primário do petróleo, mas também à garantia de escoamento. Com o equipamento será possível estudar diversas questões, como, por exemplo, a determinação do diagrama de distribuição do diâmetro de gota. A imagem à esquerda da [Figura 5.61](#) foi obtida por nossa equipe utilizando a técnica de fotomicroscopia. Um dispositivo semelhante ao visor dinâmico foi construído com o auxílio de uma impressora 3D (imagem à direita).



**Figura 5.61.** Visualização de emulsão formada pela mistura de água e vaselina (um derivado do petróleo).

### 5.6.4 Emulsões estabilizadas por sais

A estabilização de emulsões provocada por sais inorgânicos ainda é pouco discutida na literatura. A imagem da [Figura 5.62](#) foi obtida por nossa equipe com o auxílio da fotomicroscopia. A imagem da [Figura 5.63](#) foi extraída do trabalho de [Lynn et al., 2002](#), em que a emulsão água-óleo (óleo cru — petróleo) é estabilizada por gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outros finos.

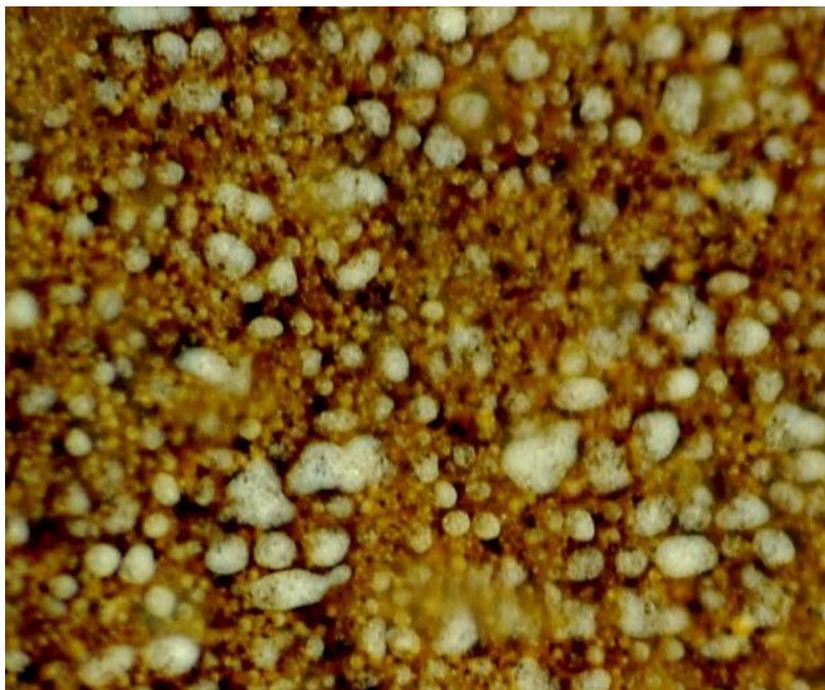


Figura 5.62. Emulsão água óleo estabilizada por carbonato de cálcio.

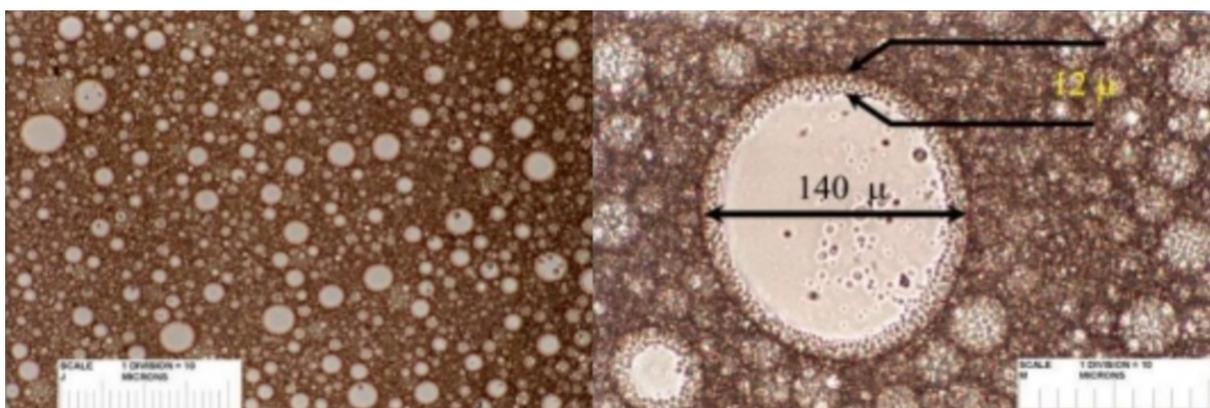


Figura 5.63. Emulsão estabilizada por gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outros finos (Lynn *et al.*, 2002).

### 5.6.5 Investigação em meios porosos

A precipitação salina em meios porosos é muito crítica para a garantia de escoamento dada a dificuldade de acesso e remediação da incrustação no reservatório de petróleo. Com os dois *coreholders* será possível gerar sólidos no reator e descarregá-los nas amostras de rochas, podendo-se avaliar as implicações para o escoamento, à semelhança do experimento da Seção 5.5.1. O tradicional arenito Berea pode não ser adequado para representar as condições permo-porosas dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal. Pesquisadores de nossa equipe estão desenvolvendo técnicas para a produção de núcleos com características permo-porosas conhecidas e pré-determinadas, como a “fornada” da Figura 5.64.



**Figura 5.64.** Núcleos artificiais ( $\phi 1,5''$ ) produzidos pela equipe do Laboratório de Geotecnia da UFES.

A depender da calibração das condições termodinâmicas, também será possível manter a solução levemente subsaturada dentro do reator, de modo que a perda de carga provocada pelo escoamento no meio poroso irá deixar a solução supersaturada e em condições de precipitação dentro do núcleo de rocha, simulando uma situação real que ocorre especialmente na região do acoplamento poço-reservatório (*near well*) (Wangen *et al.*, 2016).

### 5.6.6 Incrustação em diferentes superfícies

A gaiola da Figura 5.4 está montada com 8 cupons polidos em aço inox 316L. Qualquer material pode ser submetido a um ambiente supersaturado com carbonato de cálcio ou outro sal, bastando prover os cupons nas dimensões que se encaixem na gaiola que é totalmente desmontável. Não apenas os tipos de materiais podem ser avaliados, mas também o acabamento aplicado em sua superfície, escovação, brunimento, polimento mecânico, eletropolimento, galvanoplastia, anodização, revestimento com tintas e vernizes, revestimento com DLC (*diamond-like carbon* ou carbono tipo diamante), dentre outros. Dessa forma, é possível identificar materiais ou acabamentos mais ou menos susceptíveis à incrustação.

### 5.6.7 Injeção de produtos químicos

Com o equipamento atual é possível realizar ensaios em batelada dentro do reator nas condições de pressão e temperatura que o equipamento suporta. Também é possível simular a injeção de produtos químicos por meio de um umbilical hipotético se o inibidor de incrustação ou outro agente (como um desestabilizador de emulsões ou um desagregador de hidratos) for colocado

na pipeta e injetado pressurizado no reator, à semelhança do que foi realizado no experimento da Seção 5.5.3, em que a água do mar foi injetada sob pressão no reator previamente pressurizado.

Também será possível avaliar a injeção de produtos químicos em linha, bastando construir o equipamento da Figura 5.65. O dispositivo foi projetado para ser acoplado à válvula de fundo do reator e à pipeta pressurizada. Com ele é possível realizar a mistura em linha da solução do reator com o produto químico colocado na pipeta. Trata-se de um ensaio para evitar a obstrução em um teste de bloqueio de tubo (*tube blocking test*). O dispositivo é capaz de manter a temperatura constante do escoamento, além de permitir o acoplamento do visualizador dinâmico no meio ou no final do circuito, sendo possível capturar imagens microscópicas da solução em teste.

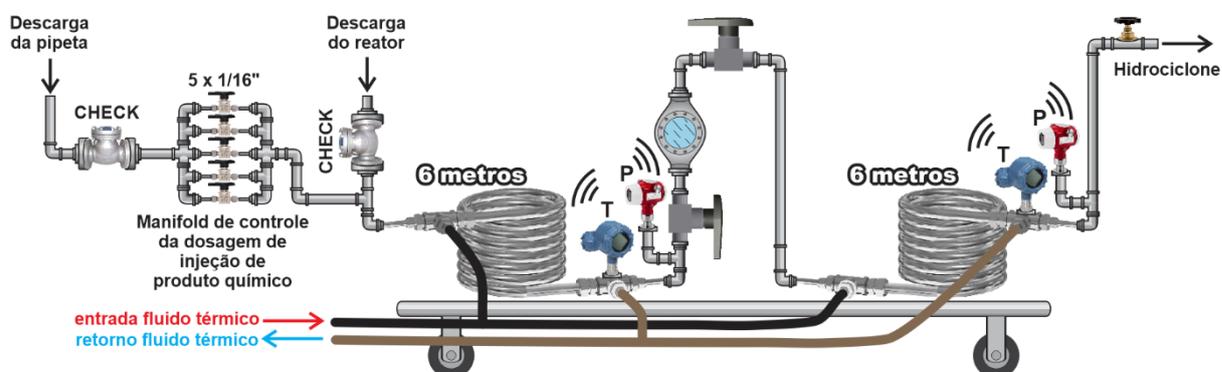


Figura 5.65. Projeto de equipamento para a investigação da ação de produtos químicos em ensaios em linha.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta um compêndio do papel que o  $\text{CO}_2$  desempenha na precipitação carbonática. Esses conhecimentos se aplicam aos inúmeros sistemas que manejam água dura, mesmo aqueles sob baixa pressão, em que a solubilização do  $\text{CO}_2$  é de veras modesta.

No entanto, o foco do trabalho consiste em avaliar sistemas de produção de petróleo, os quais apresentam diversos complicadores em relação aos demais sistemas, mas a presença da fase oleosa certamente é o fato que mais o distingue. Tendo em vista a província petrolífera do Pré-Sal brasileiro, a qual é notadamente portadora de elevados níveis de  $\text{CO}_2$ , o conhecimento da interação do dióxido de carbono com o sistema multifásico óleo-água-gás-sólidos apresenta importância elementar para uma modelagem adequada e precisa do problema.

Nesse contexto, a abordagem em torno da polaridade do óleo é importante para entender a quantidade de  $\text{CO}_2$  que pode se solubilizar na fase oleosa. Os coeficientes de partição são úteis para indicar qual fase domina a tendência de receber moléculas de  $\text{CO}_2$  em um processo. Quando qualquer um desses parâmetros é negligenciado, a análise de um sistema de precipitação pode ser seriamente comprometida.

Foi desenvolvido um procedimento experimental para medir o peso da degaseificação do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Tal investimento foi envidado no sentido de avaliar sistemas puramente aquosos. Se um procedimento pode ser realizado experimentalmente, seus resultados podem ser comparados com a termodinâmica quando bem conhecida, consolidada e estabelecida em livros, artigos e pacotes computacionais, como é o caso da precipitação de carbonato de cálcio no sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ .

Alguns softwares são capazes de calcular as interações e propriedades termodinâmicas nos cenários mais severos e com diversas variáveis envolvidas, incluindo o óleo. Aproveitamos esse recurso para colocar à prova o procedimento ora desenvolvido a fim de fazer juízo de alguns casos, incluindo sistemas reais. Inicialmente foi avaliado o sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ . Embora bastante simplificado, foram os estudos pretéritos em torno desse sistema (vide [Cosmo, 2013](#)) que alavancaram a pesquisa em questão.

Nos estudos mencionados, com base na idealização de um estado de pseudo-equilíbrio termodinâmico, encontramos que a degaseificação do  $\text{CO}_2$  contribui com 61% a 89% da precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Nas simulações numéricas com o software MultiScale™ e tendo como base o procedimento experimental proposto, encontramos valores entre 55% e 93%.

Em seguida, foram avaliados cinco ativos de produção de energia geotérmica (sem óleo). Todos os dados de entrada são de sistemas reais, em que gases como metano e  $\text{H}_2\text{S}$ , além de muitos

outros compostos salinos estão presentes. Como resultando, encontramos que a degaseificação do  $\text{CO}_2$  contribui com 66,1%, 78,6%, 84,5%, 85,3%, e 92,6% (média de 81,4%) na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Finalmente um caso real do Pré-Sal foi avaliado. Nesta oportunidade verificamos a contribuição do *flash* do  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  para cada valor de BSW. A menor contribuição foi de 51,9%, a qual ocorre em um BSW muito elevado (93%). Para um BSW entre 10% a 70%, a contribuição varia entre 60 e 70%. Portanto, cerca de 2/3 da precipitação carbonática é devido à liberação do  $\text{CO}_2$  da solução em uma faixa expressiva da vida produtiva de um poço de petróleo. Em um BSW muito reduzido, a contribuição tende a ser superior a 90%, o que pode ajudar a explicar a severa precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em poços de baixo corte de água, ou seja, no início de sua vida produtiva.

Este foi um esforço pioneiro na tentativa de quantificar o efeito da degaseificação de  $\text{CO}_2$  na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  na presença de óleo. Parece não haver trabalhos com abordagem semelhante na literatura. Tratam-se de informações importantes para engenheiros de produção e de garantia de escoamento. Essa abordagem pode ajudar a desenvolver uma nova maneira de lidar com os problemas relacionados aos sais carbonáticos, permitindo o desenvolvimento de ferramentas e técnicas para adiar a degaseificação de  $\text{CO}_2$ . Por exemplo, alguma nova técnica poderia evitar que a precipitação ocorresse em pontos críticos do sistema de produção, permitindo que ela aconteça em pontos onde os recursos de inibição e remoção são mais eficientes e mais facilmente aplicáveis.

O peso das mudanças das condições termodinâmicas de pressão e temperatura na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  é relativamente pequeno e há uma estreita margem de manobra para atuar na reação química governante (Eq. (6)). Porém, a precipitação carbonática devido à degaseificação do  $\text{CO}_2$  é bastante considerável, então, o que pode ser feito na equação governante do *flash* de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$ )? Por exemplo, se a incrustação de  $\text{CaCO}_3$  estiver ocorrendo após o ponto de injeção de *gas-lift*, o gás propulsor poderia ser  $\text{CO}_2$  em vez de  $\text{CH}_4$ , pelo menos em parte?

Existem muitas questões a serem investigadas para compreender as curvas mostradas na Figura 4.1. As curvas de cor azul (valores absolutos) nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 indicam um pico de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  versus BSW, e as curvas de cor verde (valores relativos) mostram uma tendência decrescente à medida que o BSW aumenta. O valor de pico depende de vários parâmetros e pode acontecer mais cedo ou mais tarde ao longo da vida produtiva do campo petrolífero. Quais são as variáveis operacionais que controlam essas tendências?

O comportamento da curva de cor vermelha (Figura 4.1) pode estar associado à tendência decrescente da evaporação da água, ao aumento do BSW e à diminuição da disponibilidade de óleo

para capturar  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  com o aumento no BSW (ver discussão na [Seção 1.2.11](#)). Como esses parâmetros controlam o comportamento distinto da curva vermelha?

Não há precedentes na literatura de algo semelhante ao diagrama da [Figura 4.1](#), sobretudo no que diz respeito à curva vermelha. Há poucos elementos para discutir essa abordagem. As questões deixadas acima podem gerar bons trabalhos e boas contribuições para o assunto. A própria análise da [Figura 4.1](#) gera inúmeras indagações. Por si só, há diversas investigações em potencial que podem ser realizadas somente com base nas curvas dessa figura.

Em busca de respostas para as perguntas apresentadas, além de um melhor entendimento do fenômeno como um todo e também em diversas de suas partes, foi desenvolvido um protótipo experimental multipropósito que permitirá avançar nas investigações destacadas. O equipamento ora desenvolvido proporcionará o avanço nas pesquisas dos problemas aqui apresentados, bem como de diversos outros relacionados à garantia de escoamento.

Alguns experimentos qualitativos preliminares foram realizados no sentido de comissionar o protótipo experimental. Tais ensaios, mesmo não tendo sido acompanhados do rigor científico que uma pesquisa requer, mostrou resultados animadores e evidenciou a capacidade que o equipamento tem para ajudar no avanço da ciência. A fotomicrografia da [Figura 5.56](#) é emblemática, pois se trata do primeiro registro dessa natureza de que se tem conhecimento. A imagem evidencia a presença de calcita, aragonita e vaterita em conjunto com gotículas de óleo, tendo sido capturada *in situ* num sistema pressurizado (50 bar) e aquecido (60 °C), com a participação do  $\text{CO}_2$  nas fases gasosa, aquosa e oleosa.

Ao final dos ensaios reportados na [Seção 5.5](#), é possível afirmar, com garantia, que o protótipo experimental está implantado, comissionado e operacional, tendo condições plenas de produzir os resultados científicos a que foi proposto.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi, P., Madani, M., Abbasi, S., Moghadasi, J. (2022). **Mixed salt precipitation and water evaporation during smart water alternative CO<sub>2</sub> injection in carbonate reservoirs.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 208, Part E, 109258. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109258>
- ABNT. (2007). **NBR 15417 Vasos de pressão - Inspeção de segurança em serviço.** Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro: ABNT, 2007. <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/40261/nbr15417-vasos-de-pressao-inspecao-de-seguranca-em-servico>
- ABNT. (2012). **NBR 16035-3 Caldeiras e vasos de pressão - Requisitos mínimos para a construção - Parte 3: Conforme ASME Code, Section VIII, Division 1.** Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro: ABNT, 2012. <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/42484/nbr16035-3-caldeiras-e-vasos-de-pressao-requisitos-minimos-para-a-construcao-parte-3-conforme-ame-code-section-viii-division-1>
- ABNT. (2013). **NBR ISO 12100 Segurança de máquinas - Princípios gerais de projeto - Apreciação e redução de riscos.** Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro: ABNT, 2013. <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/43290/nbriso12100-seguranca-de-maquinas-principios-gerais-de-projeto-apreciacao-e-reducao-de-riscos>
- Ahmadi, H. (2012). **Measurement and modeling of carbon dioxide solubility in polar and nonpolar solvent.** Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol, 4(15), 2357-2360, <http://maxwellsci.com/print/rjaset/v4-2357-2360.pdf>
- Akın, T., Kargı, H. (2019). **Modeling the geochemical evolution of fluids in geothermal wells and its implication for sustainable energy production.** Geothermics, Vol. 77, 1151129. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.09.003>
- Akinfiev, N.N., Diamond, L.W. (2010). **Thermodynamic model of aqueous CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl solutions from -22 to 100°C and from 0.1 to 100MPa.** Fluid Ph. Equilibria, Vol. 295(1), p.104-124. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.007>
- Aksoy, N. (2014). **Power generation from geothermal resources in Turkey.** Renew Energy, Vol. 68, p. 595-601. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.02.049>
- Al Nasser, W. N., Al Salhi, F.H. (2013). **Scaling and aggregation kinetics determination of calcium carbonate using inline technique.** Chem. Eng. Sci., Vol. 86, p. 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.018>
- Alimi, F., Tlili, M., Ben Amor, M., Gabrielli, C., Maurin, G. (2007). **Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation.** Desalination, vol. 206(1-3), p. 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.064>
- Alvarado, Y., Romero, R., García, J.C., del Pozo, A., Zenit, R. Serna, S.A. (2019). **Using CFD and PIV to investigate rotating cage-related hydrodynamics for CO<sub>2</sub> corrosion studies analyzing 2-, 4- and 8-coupons setups.** Anti-Corros. Method. and M., vol. 66(6), p. 802-811. <https://doi.org/10.1108/ACMM-09-2017-1836>
- Amaral, M., Crespo, E.A., Dariva, C., Veja, L.F., Carvalho, P.J., Coutinho, J.A.P. (2018). **High-pressure solubility of CO<sub>2</sub> in glymes.** Fuel, Vol. 219, p. 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.084>
- Amarasekera, G., Scarlett, M.J., Mainwaring, D.E. (1995). **Micropore size distributions and specific interactions in coals.** Fuel, vol. 74(1), p. 115-118. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)P4341-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)P4341-X)
- Andreassen, J.-P. (2001). **Growth and aggregation phenomena in precipitation of calcium carbonate.** [Dr. Thesis]. Norwegian University of Science and Technology, Norway. <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/248107>
- Antics, M. (2000). **Computer simulation of geothermal reservoirs in the Pannonian Basin, Eastern Europe.** Proceedings World Geothermal Congress, Japan. <https://www.geothermal-energy.org/pdf/IGAstandard/WGC/2000/R0300.PDF>
- Arinelli, L.O., Trotta, T.A.F., Teixeira, A.M., Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F. (2017). **Offshore processing of CO<sub>2</sub> rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes.** J. Nat. Gas Sci. Eng., Vol. 46, p. 199-221. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.010>
- Arteaga, T.B. (2020). **Desenvolvimento da metodologia de preparação do óleo recombinado de um reservatório**

- carbonático do Pré-sal brasileiro. (Dissertação – Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo). Universidade Estadual de Campinas, Fevereiro, 2020. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2020.1129254>
18. ASTM. (2006). **Standard guide for evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors in the laboratory**. American Society for Testing and Materials. Designation: G 170 – 06. <https://www.astm.org/g0170-06r20e01.html>
  19. ASTM. (2016). **Standard practice for evaluating and qualifying oil field and refinery corrosion inhibitors using rotating cage**. American Society for Testing and Materials. G184 – 06 (Reapproved 2016). <https://www.astm.org/g0184-06r20e01.html>
  20. Azizi, J., Shadizadeh, S.R., Manshad, A.K., Jadidi, N. (2018). **Effects of pH and temperature on oilfield scale formation**. Iranian J. Oil & Gas Sci. Technol., Vol. 7(3), p. 18-31. <https://doi.org/10.22050/IJOGST.2017.58038.1350>
  21. Baba, A., Demir, M.M., Koç, G.A., Tuğcu, C. (2015). **Hydrogeological properties of hyper-saline geothermal brine and application of inhibiting siliceous scale via pH modification**. Geothermics, Vol. 53, p. 406-412. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2014.08.007>
  22. Baba, A., Yuce, G., Deniz, O., Ugurluoglu, D.Y. (2009). **Hydrochemical and isotopic composition of Tuzla geothermal field (Canakkale-Turkey) and its environmental impacts**. Environ. Forensics, Vol. 10(2), p. 144-161. <https://doi.org/10.1080/15275920902873418>
  23. Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S., Barone, J.S. (1979). **Química analítica quantitativa elementar**. 1ª Ed. Editora Edgard Blücher Ltda., Campinas, 1979.
  24. Bakker, R.J. (2019). **Package fluids. Part 5: The NaCl-H<sub>2</sub>O system in fluid inclusion research and applications of the software AqSo\_NaCl (Bakker, 2018)**. Chem. Geol., Vol. 525, p. 400-413. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.041>
  25. Balakin, B.V. (2010). **Experimental and theoretical study of the flow, aggregation and deposition of gas hydrate particles**. [Doctoral thesis]. University of Bergen, Bergen, Norway. <https://hdl.handle.net/1956/4281>
  26. Baltassat, J.M., Bertani, R., Bruhn, D., Ciuffi, S., Fabriol, A., Fiordelisi, H.A., Giolito, C., Holl, H.-G., Kepinska, B., Manzella, A., Mendrinós, D., Moeck, I., Perticone, I., Pussak, M., Thonwart, K., Wolfgramm, M. (2009). **Integrated geophysical exploration technologies for deep fractured geothermal systems (I-GET) - Review of geophysical exploration methods applied to deep, fractured geothermal reservoirs**. BRGM, Report RP-57089-FR. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-57089-FR.pdf>
  27. Beck, R., Seiersten, M., Andreassen, J.-P. (2013). **The constant composition method for crystallization of calcium carbonate at constant supersaturation**. J. Cryst. Growth. Vol. 380, p. 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.05.038>
  28. Bezerra, M.C.M., Rosário, F.F., Rosa, K.R.S.A. (2013). **Scale management in deep and ultradeep water fields**. In: OTC 24508, Offshore Technology Conference, Rio de Janeiro, Brazil, October, 2013. <https://doi.org/10.4043/24508-MS>
  29. Boyjoo, Y., Pareek, V.K., Liu, J. (2014). **Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications**. J. Mater. Chem. A, vol. 2, p. 14270-1428. <https://doi.org/10.1039/C4TA02070G>
  30. Brasil. (2019). **NR-13 Caldeiras, vasos de pressão, tubulações e tanques metálicos de armazenamento**. Ministério do Trabalho. Portaria SEPRT n.º 915, de 30 de julho de 2019, Diário Oficial da União 31/07/19. <https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/composicao/orgaos-especificos/secretaria-de-trabalho/inspecao/seguranca-e-saude-no-trabalho/normas-regulamentadoras/nr-13.pdf>
  31. Brečević, L., Kralj, D. (2007). **On calcium carbonates: From fundamental research to application of amorphous calcium carbonate**. Croat. Chem. Acta, Vol. 80(3-4), p. 467-484. <https://hrcak.srce.hr/18671>
  32. Brunner, G. (1994). **Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. In: Topics in physical chemistry, Vol. 4, Ed. by: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Springer, New York, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07380-3>
  33. Brüning, I.M.A. (1990). **Determination of petroleum polarity by inverse gas chromatography**. Fuel, Vol. 69(5), p. 646-648. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90153-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90153-H)
  34. Brüning, I.M.A. (1992). **The determination of polarity for crude oil demulsification**. In: SPE-23751-MS, Society of Petroleum Engineers, 8-11 March 1992. <https://doi.org/10.2118/23751-MS>

35. Bybee, K. (2006). **Scale cause in the Smorbukk Field**. J. Pet. Technol., 58(03), p. 71-73, SPE-0306-0071-JPT. <https://doi.org/10.2118/0306-0071-JPT>
36. Carvalho, P.J., Kurnia, K.A., Coutinho, J.A.P. (2016). **Dispelling some myths about the CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids**. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 18(22), 14757-14771. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP01896C>
37. Chaturvedi, K.R., Kumar, R., Trivedi, J., Sheng, J.J., Sharma, T. (2018). **Stable silica nanofluids of an oilfield polymer for enhanced CO<sub>2</sub> absorption for oilfield applications**. Energy & Fuels, Vol. 32(12), p. 12730-12741. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02969>
38. Chaturvedi, K.R., Sharma, T. (2020). **Carbonated polymeric nanofluids for enhanced oil recovery from sandstone reservoir**. J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 194, 107499. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107499>
39. Chaturvedi, K.R., Ravilla, D., Kaleem, W., Jadhwar, P., Sharma, T. (2021). **Impact of low salinity water injection on CO<sub>2</sub> storage and oil recovery for improved CO<sub>2</sub> utilization**. Chem. Eng. Sci., Vol. 229, 116127. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116127>
40. Chekani, M., Mackay, E.J. (2006). **Impact on scale management of the engineered depressurization of waterflooded reservoirs: Risk assessment principles and case study**. SPE Production & Operations, p. 174-181, May 2006. <https://doi.org/10.2118/86472-PA>
41. Chen, T., Chen, P., Montgomerie, H., Hagen, T., Ekpeni, H. (2011). **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. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR11/All-CORR11/NACE-11389/119768>
42. Coelho, F.M.C., Sepehrnoori, K., Ezekoye, O.A. (2021). **Coupled geochemical and compositional wellbore simulators: A case study on scaling tendencies under water evaporation and CO<sub>2</sub> dissolution**. J. Petrol. Sci. Eng., 202, 108569. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108569>
43. Cosmo, R.P. (2013). **Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço**. (Dissertação – Mestrado em Energia). Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, Setembro, 2013. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/5334>
44. Cosmo, R.P., Pereira, F.A.R., Ribeiro, D.C., Barros, W.Q., Martins, A.L. (2019). **Estimating CO<sub>2</sub> degassing effect on CaCO<sub>3</sub> precipitation under oil well conditions**. J. Petrol. Sci. Eng., 181, 106207. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106207>
45. Cosmo, R.P., Maciel, R.S., Fejoli, R.F., Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Ribeiro, D.C., Martins, A.L., Ferreira, M.V.D. (2020). **Study of precipitation of CaCO<sub>3</sub> crystals by photomicroscopy**. ABCM, Encit 2020, ENC-2020-0630, 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, November 16-20, 2020 (Online). (Artigo disponível por e-mail: [rpcosmo@gmail.com](mailto:rpcosmo@gmail.com))
46. Cosmo, R.P., Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Ferreira, E.G. (2022a). **Addressing the root cause of calcite precipitation that leads to energy loss in geothermal systems**. Geothermics, Vol. 98, 102272. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102272>
47. Cosmo, R.P., Pereira, F.A.R., Soares, E.J., Martins, A.L. (2022b). **Modeling and validation of the CO<sub>2</sub> degassing effect on CaCO<sub>3</sub> precipitation using oilfield data**. Fuel, Vol. 310(B), 122067. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122067>
48. Costa, J.L.S., Carrasquilla, A.A.G., Carrasco, A.M.V., Rocha, H.O. (2019). **Forward modeling of electric and electromagnetic resistive logs with piston and annular invasion types in pre-salt carbonate reservoirs of the Santos Basin, Brazil**. J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 178, p. 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.038>
49. Cotruvo, J.A. (2005). **Water desalination processes and associated health and environmental issues**. Water Condition & Purification Magazine, January 2005. <https://wcponline.com/2005/01/31/water-desalination-processes-associated-health-environmental-issues/>
50. Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A., King, G. (1999). **Fighting scale-removal and prevention**. Oilfield Review, 30-45, Autumn, 1999. <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/fighting>
51. De Vivo, B., Belkin, H.E., Lima, A. (2018). **Environmental geochemistry: Site characterization, data analysis and case histories**. Second Edition. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-05618-0>

52. De Yoreo, J.J., Vekilov, P.G. (2003). **Principles of crystal nucleation and growth**. *Rev. Mineral. Geochem.*, Vol. 54(1), p. 57-93. <https://doi.org/10.2113/0540057>
53. Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, Mc-C., Estel, L. (2019). **Solubility of CO<sub>2</sub> in methanol, ethanol, 1,2-propanediol and glycerol from 283.15 K to 373.15 K and up to 6.0 MPa**. *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 138, p. 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.003>
54. Denny, K.J. (1994). **Investigation of the geopressured/geothermal water resource in the lower Rio Grande Valley of Texas**. Final report. Texas Water Development Board Research. Contract NO. 93-383-473. [https://www.twdb.texas.gov/publications/reports/contracted\\_reports/doc/93483373.pdf](https://www.twdb.texas.gov/publications/reports/contracted_reports/doc/93483373.pdf)
55. Demir, M.M., Baba, A., Atilla, V., İnanlı, M. (2014). **Types of the scaling in hyper saline geothermal system in northwest Turkey**. *Geothermics*, Vol. 50, p. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.08.003>
56. Dennis, B., Goff, F., Van Eeckout, E., Hanold, R. (1990). **Results of investigations at the Ahuachapan geothermal field, El Salvador, Part I: Well logging and brine geochemistry**. Los Alamos National Laboratory, Report LA-11779-MS. <https://www.osti.gov/servlets/purl/6994054>
57. Diamond, L.W. (2003). **Introduction to gas-bearing aqueous fluid inclusions**. In: *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*, Vol. 32, Ed. by: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D.; Mineralogical Association of Canada, Short Course Series. <https://doi.org/10.1007/s00126-004-0411-6>
58. Diamond, L.W., Akinfiev, N.N. (2003). **Solubility of CO<sub>2</sub> in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling**. *Fluid Ph. Equilibria*, Vol. 208(1-2), p. 265-290. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00041-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00041-4)
59. DiGulio, J., Wylde, J.J., Saubryani, N., Marie, L., Thornton, A., Kelly, B., Gough, M.A. (2020). **Calcite scale mitigation in very low water cut, low salinity, HPHT environment: Lessons learned in surveillance, mitigation and scale inhibitor performance monitoring for an onshore field in East Java**. In: SPE-200674-MS, Society of Petroleum Engineers, 24-25 June 2020. [https://www.spe.org/binaries/content/assets/spe-events/2020/conference/20oss/20oss-conference-preview.pdf?utm\\_source=linkedin-spe&utm\\_medium=social-content&utm\\_campaign=20OSS&utm\\_content=Conference%20Preview%20Launch](https://www.spe.org/binaries/content/assets/spe-events/2020/conference/20oss/20oss-conference-preview.pdf?utm_source=linkedin-spe&utm_medium=social-content&utm_campaign=20OSS&utm_content=Conference%20Preview%20Launch) (não publicado – informações fornecidas por Jonathan Wylde).
60. DIN. (1999). **DIN 7081 Pressure resistant oblong sight glasses of borosilicate glass without limitation in the range of low temperature**. German Institute for Standardisation (Deutsches Institut für Normung). <https://www.din.de/en/getting-involved/standards-committees/fnca/publications/wdc-beuth:din21:14078784>
61. Downs, J.D. (2011). **Exposure to phosphate-based completion brine under HPHT laboratory conditions causes significant gas permeability reduction in sandstone cores**. In: IPTC-14285-MS, International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand, 15-17 November 2011. <https://doi.org/10.2523/IPTC-14285-MS>
62. Drexler, S., Correia, E.L., Jerdy, A.C., Cavadas, L.A., Couto, P. (2020). **Effect of CO<sub>2</sub> on the dynamic and equilibrium interfacial tension between crude oil and formation brine for a deepwater Pre-salt field**. *J. Petrol. Sci. Eng.*, Vol. 190, 107095. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107095>
63. Du, F., Ma, H., Gu, Y. (2019). **Three different periods of CO<sub>2</sub> dissolution into a light crude oil**. *Can J Chem Eng*, vol. 97, p. 330-343. <https://doi.org/10.1002/cjce.23204>
64. Duan, Z., Sun, R. (2003). **An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar**. *Chem. Geol.*, Vol. 193 (3-4), p. 257-271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2)
65. Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H. (2003). **Equations of state for the NaCl-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> system and the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> system: Phase equilibria and volumetric properties above 573 K**. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 67(4), p. 671-680. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01226-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01226-7)
66. Duan, Z., Li, R. (2008). **Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub> system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite**. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 72(20), p. 5128-5145. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.025>
67. Duan, Z., Li, D., Shen, Y., Sun, R. (2011). **The influence of temperature, pressure, salinity and capillary force on the formation of methane hydrate**. *Geosci. Front.*,

- Vol. 2(2), p. 125-135.  
<https://doi.org/10.1016/j.jgsf.2011.03.009>
68. Dyer, S.B., Farouq Ali, S.M. (1989). **The potential of the immiscible carbon dioxide flooding process for the recovery of heavy oil.** In: PETSOC-SS-89-27, Petroleum Society of Canada, Technical Meeting / Petroleum Conference of The South Saskatchewan Section, September 25-27, Regina, 1989.  
<https://doi.org/10.2118/SS-89-27>
69. Dyer, S.B., Huang, S.S., Farouq Ali, S.M., Jha, K.N.N. (1994). **Phase behavior and scaled model studies of prototype Saskatchewan heavy oils with carbon dioxide.** In: PETSOC-94-08-05, Petroleum Society of Canada, J. Can. Pet. Technol., Vol. 33(8).  
<https://doi.org/10.2118/94-08-05>
70. Dyer, S.J., Graham, G.M. (2002). **The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation.** Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 35, p. 95–107, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00217-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00217-6)
71. Elfil, H., Roques, H. (2004). **Prediction of the limit of the metastable zone in the “CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system.** AIChE Journal, Vol. 50(8), p. 1908-1916.  
<https://doi.org/10.1002/aic.10160>
72. Elias Jr., A., Trevisan, O.V. (2016). **An experimental investigation on phase behavior of a light oil and CO<sub>2</sub>.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 145, p. 22-33.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.006>
73. Emera, M.K., Sarma, H.K. (2007). **Prediction of CO<sub>2</sub> solubility in oil and the effects on the oil physical properties.** Energy Sources A: Recovery Util. Environ. Eff., Vol. 29(13), p. 1233-1242.  
<https://doi.org/10.1080/00908310500434481>
74. Epelle, E.I., Bennett, J., Abbas, H. Schmidt, K.A.G., Vesovic, V. (2020). **Correlation of binary interaction coefficients for hydrate inhibition using the Soave-Redlich-Kwong Equation of State and the Huron-Vidal mixing rule.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 77, 103259.  
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103259>
75. Evans, M.J., Derry, L.A., France-Lanord, C. (2008). **Degassing of metamorphic carbon dioxide from the Nepal Himalaya.** Geochem. Geophys. Geosyst., Vol. 9(4), Q04021. <https://doi.org/10.1029/2007GC001796>
76. Fan, C., Kan, A.T., Zhang, P., Tomson, M.B. (2011). **Barite nucleation and inhibition at 0 to 200°C with and without thermodynamic hydrate inhibitors.** SPE Journal, 16(02), 440–450.  
<https://doi.org/10.2118/121559-PA>
77. Fan, K.C., Kuo, M.C.T., Liang, K.F., Lee, C.S., Chiang, S.C. (2005). **Interpretation of a well interference test at the Chingshui geothermal field, Taiwan.** Geothermics, Vol. 34(1), p. 99-118.  
<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2004.11.003>
78. Fraga, C.T.C., Pinto, A.C.C., Branco, C.C.M., Pizarro, J.O.S., Paulo, C.A.S. (2015). **Brazilian Pre-Salt: An impressive journey from plans and challenges to concrete results.** In: OTC 25710-MS, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 4–7 May 2015. <https://doi.org/10.4043/25710-MS>
79. França, D., Coutinho, D.M., Barra, T.A., Xavier, R.S., Azevedo, D.A. (2021). **Molecular-level characterization of Brazilian pre-salt crude oils by advanced analytical techniques.** Fuel, Vol. 293, 120474.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120474>
80. Frenier, W.W., Ziauddin, M. (2008). **Formation, removal and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment.** United State of America: SPE, 2008.
81. Freyss, H., Guieze, P., Varotsis, N., Khakoo, A., Lestelle, K., Simper, D. (1989). **PVT analysis for oil reservoirs.** The Technical Review, Vol. 37(1), p. 4-15.  
<https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/1-pvt>
82. Frisia, S., Fairchild, I.J., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Spötl, C., Borsato, A. (2011). **Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves.** Geochim. Cosmochim. Acta, 75(2), 380-400. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021>
83. Fu, Y., van Berk, W., Schulz, H-M. (2013). **Temporal and spatial development of scale formation: one-dimensional hydrogeochemical transport modeling.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 112, p. 273-283.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.014>
84. Gandomkar, A., Nasriani, H.R., Enick, R.M., Torabi, F. (2023). **The effect of CO<sub>2</sub>-philic thickeners on gravity drainage mechanism in gas invaded zone.** Fuel, vol 331(1), 125760.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125760>
85. Geilfus, N.-X., Carnat, G., Dieckmann, G.S., Halden, N., Nehrke, G., Papakyriakou, T., Tison, J.-L., Delille, B. (2013). **First estimates of the contribution of CaCO<sub>3</sub>**

- precipitation to the release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere during young sea ice growth. *J. Geophys. Res. Oceans*, 118, p. 244-255. <https://doi.org/10.1029/2012JC007980>
86. Ghoorah, M., Dlugogorski, B.Z., Balucan, R.D., Kennedy, E.N. (2014). **Selection of acid for weak acid processing of wollastonite for mineralisation of CO<sub>2</sub>**. *Fuel*, 122, p. 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.015>
87. Goodman, A., Sanguinito, S., Kutchko, B., Natesakhawat, S., Cvetic, P., Allen, A.J. (2020). **Shale pore alteration: Potential implications for hydrocarbon extraction and CO<sub>2</sub> storage**. *Fuel*, Vol. 265, 116930. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116930>
88. Goodwin, N., May, M., Nichols, D., Graham, G. (2018). **Scale deposition and hydrodynamics - Benchtop to pilot rig**. SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, SPE-190756-MS, Aberdeen, UK, June 2018. <https://doi.org/10.2118/190756-MS>
89. Graham, G.M., Goodwin, N., Albino, E., Guan, H., Pinto, H.L., M.C. Bezerra, M.C. (2014). **Minimizing scale deposition through surface enhancement in downhole tools**. SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, SPE-169781-MS, Aberdeen, May 2014. <https://doi.org/10.2118/SPE-169781-MS>
90. Güleç, N., Hilton, D.R. (2016). **Turkish geothermal fields as natural analogues of CO<sub>2</sub> storage sites: Gas geochemistry and implications for CO<sub>2</sub> trapping mechanisms**. *Geothermics*, Vol. 64, p. 96-110. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2016.04.008>
91. Hansen, C.M. (1967). **The three dimensional solubility parameter - Key to paint component affinities I. - Solvents, plasticizers, polymers, and resins**. *J. Paint Techn.*, vol. 39(505), p. 104-117.
92. Hansen, C.M. (2000). **Hansen solubility parameters – A user's handbook**. CRC Press LLC. [www.hansen-solubility.com](http://www.hansen-solubility.com)
93. Hamza, A., Hussein, I.A., Al-Marri, M.J., Mahmoud, M., Shawabkeh, R., Aparicio, S. (2021). **CO<sub>2</sub> enhanced gas recovery and sequestration in depleted gas reservoirs: A review**. *J. Petrol. Sci. Eng.*, Vol. 196, 107685. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107685>
94. Hem, J.D. (1985). **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. 3rd Edition, US Geological Survey Water-Supply Paper 2254. <https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>
95. Hennessy, A.J.B., Graham, G.M. (2002). **The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate**. *J. Cryst. Growth*, Vols. 237–239(1-4 III), p. 2153–2159. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02258-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02258-8)
96. Hildebrand, J.H. (1936). **The solubility of nonelectrolytes**. Reinhold Publishing Corporation, New York.
97. Hildebrand, J.H., Scott, R.L. (1964). **The solubility of nonelectrolytes**. 3rd Edition, Dover Publications, Inc., New York, 1964. <https://doi.org/10.1021/j150487a027>
98. Hsieh, P.-S., Lin, C.-K., Chang, Y.-T., Lu, H.-Y., Yang, T.S. (2021). **The GTFSSampler: A new downhole equipment for geothermal fluid sampling and its testing results in the Chingshiu geothermal field, Ilan, Taiwan**. *Geothermics*, Vol. 94, 102077. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102077>
99. IAEA, UNESCO. (2000). **Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications**. (reprinted with minor corrections) International Atomic Energy Agency and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. Water Resources Programme, Paris/Vienna. [http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS\\_resources\\_publication\\_hydroCycle\\_en.html](http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_publication_hydroCycle_en.html)
100. INPI. (2021). **Revista da propriedade industrial**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Nº 2647, 28 de Setembro de 2021. <http://revistas.inpi.gov.br/pdf/Patentes2647.pdf>
101. Irawan, F. Irawan, S., Awang, M. (2012). **A unique opportunity for liquid carbon dioxide as an enhanced oil recovery method**. *Energy Sources A: Recovery Util. Environ. Eff.*, Vol. 34(7), p. 654-661. <https://doi.org/10.1080/15567031003645551>
102. IUPAC. (1997). **Compendium of chemical terminology**. 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
103. Jiang, H., Li, T., Liu, S., Tang, Y., Yuan, S. (2022). **Quantitative characterization of salting out during development of deep high temperature gas reservoirs**. *J. Petrol. Sci. Eng.*, Vol. 211, 110125. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110125>
104. Jordan, M.M., Graff, C.J., Cooper, K.N. (2001). **Deployment of a scale squeeze enhancer and oil-soluble scale inhibitor to avoid oil production losses in low water-cut well**. Society of Petroleum Engineers,

- SPE Production & Facilities, p. 267-276, November, 2001. <https://doi.org/10.2118/74330-PA>
105. Kan, A.T., Dai, J.Z., Deng, G., Harouaka, K., Lu, Y.-T., Wang, X., Zhao, Y., Tomson, M.B. (2019). **Recent advances in scale prediction: Approach and limitations.** SPE Journal, Vol. 24(5), p. 2209-2220. <https://doi.org/10.2118/190754-PA>
  106. Kawano, J., Shimobayashi, N., Miyake, A., Kitamura, M. (2009). **Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: its construction and significance.** J. Phys.: Condens. Matter, vol. 21(42), 425102. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/425102>
  107. Kazempour, M., Sundstrom, E., Alvarado, V. (2012). **Geochemical modeling and experimental evaluation of high-pH floods: Impact of Water–Rock interactions in sandstone.** Fuel, 92(1), p. 216-230. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.022>
  108. Ketrane, R., Yahiaoui, C. (2021). **Scale precipitation on HDPE pipe by degassing of CO<sub>2</sub> dissolved in water.** AQUA — Water Infrastructure, Ecosystems and Society, 70(8), 1204-1216. <https://doi.org/10.2166/aqua.2021.042>
  109. Khanh, P.N., Trung, N.T. (2018). **Understanding interaction capacity of CO<sub>2</sub> with organic compounds at molecular level: A theoretical approach.** In Carbon dioxide chemistry, capture and oil recovery (Chapter 6), IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71878>
  110. Khormali, A., Sharifov, A.R., Torba, D.I. (2018). **Increasing efficiency of calcium sulfate scale prevention using a new mixture of phosphonate scale inhibitors during waterflooding.** J. Petrol. Sci. Eng., 164, p. 245-258. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.055>
  111. Khosrokhavar, R., Elsinga, G., Mojaddam, A., Farajzadeh, R., Bruining, J. (2011). **Visualization of natural convection flow of (sub-) and (super-) critical CO<sub>2</sub> in aqueous and oleic systems by applying schlieren method.** In: SPE-143264-MS, SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Vienna, Austria, 23-26 May, 2011. <https://doi.org/10.2118/143264-MS>
  112. Kobe, S., Dražić, G., Cefalas, A.C., Sarantopoulou, E., Stražičar, J. (2002). **Nucleation and crystallization of CaCO<sub>3</sub> in applied magnetic fields.** Crystal Engineering, vol. 5(3-4), p. 243-253. [https://doi.org/10.1016/S1463-0184\(02\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S1463-0184(02)00035-7)
  113. Koh, C.A., Sloan, E.D., Sum, A.K., Wu, D.T. (2011). **Fundamentals and Applications of Gas Hydrates.** Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., Vo. 2, p. 237-257. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061010-114152>
  114. Koutsoukos, P.G., Chen, T. (2010). **Calcium carbonate: Polymorph stabilization in the presence of inhibitors.** In: The Science and Technology of Industrial Water (Ed. Zahid Amjad), Ch. 4, p. 61-79. CRC Press. <https://www.taylorfrancis.com/chapters/mono/10.1201/9781420071450-8/calcium-carbonate-polymorph-stabilization-presence-inhibitors-zahid-amjad>
  115. Kutchko, B., Sanguinito, S., Natesakhawat, S., Cvetic, P., Culp, J.T., Goodman, A. (2020). **Quantifying pore scale and matrix interactions of SCCO<sub>2</sub> with the Marcellus shale.** Fuel, Vol. 266, 116928. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116928>
  116. Kwon, Y. (2002). **Handbook of essential pharmacokinetics, pharmacodynamics and drug metabolism for industrial scientists.** Kluwer Academic Publishers, Springer, Boston, MA, 2002. <https://doi.org/10.1007/b112416>
  117. Laidler, K.J., Meiser, J.H. (1999). **Physical chemistry.** 3rd Revised Edition. Houghton Mifflin College, Boston.
  118. Lam, R.K., England, A.H., Smith, J.W., Rizzuto, A.M., Shih, O., Prendergast, D. Saykally, R.J. (2015). **The hydration structure of dissolved carbon dioxide from X-ray absorption spectroscopy.** Chem. Phys. Lett., vol. 633, p. 214-217. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.039>
  119. Lan, Y., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., Zhang, L., Ran, J. (2019). **A review of microscopic seepage mechanism for shale gas extracted by supercritical CO<sub>2</sub> flooding.** Fuel, Vol. 238, p. 412–424. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.130>
  120. Langelier, W.F. (1936). **The analytical control of anti-corrosion water treatment.** J. Am. Water Work. Assoc., Vol. 28(10), p. 1500–1521. <http://www.jstor.org/stable/41226418>
  121. Larsen, T., McCartney, R., Østvold, T. (2010). **Understanding CaCO<sub>3</sub> precipitation during oil recovery.** Presented at the 21st International Oilfield Chemistry Symposium, Geilo, Norway, March, 2010. <http://oilfieldwaterservices.co.uk/wp-content/uploads/2014/05/Larson-et-al-2010.pdf>

122. Lay, E.N., Taghikhani, V., Ghotbi, C. (2006). **Measurement and correlation of CO<sub>2</sub> solubility in the systems of CO<sub>2</sub> + toluene, CO<sub>2</sub> + benzene, and CO<sub>2</sub> + n-hexane at near-critical and supercritical conditions.** *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 51(6), p. 2197–2200. <https://doi.org/10.1021/je0602972>
123. Li, D., Saraji, S., Jiao, Z., Zhang, Y. (2021). **CO<sub>2</sub> injection strategies for enhanced oil recovery and geological sequestration in a tight reservoir: An experimental study.** *Fuel*, Vol. 284, 119013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119013>
124. Li, R., Duan, Z. (2007). **The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl.** *Chem. Geol.*, Vol. 244, p. 730-751. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.023>
125. Li, J., Liu, J., Yang, T., Xiao, C. (2007). **Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR.** *Water Res.*, Vol. 41(20), p. 4595-4610. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.041>
126. Liebscher, A. (2010). **Aqueous fluids at elevated pressure and temperature.** *Geofluids*, Vol. 10(1-2), p. 3-19. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00293.x>
127. Lisitsin-Shmulevsky, M., Li, X., Hasson, D., Shemer, H., Semiat, R. (2020). **Solubility limits of CaSO<sub>4</sub> polymorphs in seawater solutions.** *Desalination*, 475, 114200. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114200>
128. Liu, Y., Kaszuba, J., Oakey, J. (2019). **Microfluidic investigations of crude oil-brine interface elasticity modifications via brine chemistry to enhance oil recovery.** *Fuel*, Vol. 239, 338-346. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.040>
129. Liu, C., Sang, S., Fan, X., Zhang, K., Song, F., Cui, X., Wang, H. (2020). **Influences of pressures and temperatures on pore structures of different rank coals during CO<sub>2</sub> geological storage process.** *Fuel*, Vol. 259, 116273. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116273>
130. Liu, X. (2021). **Organic chemistry I.** Kwantlen Polytechnic University. Ebook ISBN 978-1-989864-52-4. <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry>
131. Liu, K., Zheng, Z., Xu, J., Zhang, C. (2022). **Enhanced visible light-excited ZnSnO<sub>3</sub> for room temperature ppm-level CO<sub>2</sub> detection.** *J. Alloys Compod.*, vol. 907, 164440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164440>
132. Lu, Y.-C., Song, S.-R., Taguchi, S., Wang, P.-L., Yeh, E.-C., Lin, Y.-J., MacDonald, J., John, C.M. (2018). **Evolution of hot fluids in the Chingshui geothermal field inferred from crystal morphology and geochemical vein data.** *Geothermics*, Vol. 74, p. 305-318. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.11.016>
133. Lu, A.Y.-T., Paudyal, S., Ko, S., Dai, C., Ouyang, B., Deng, G., Zhao, Y., Wang, X., Mateen, S., Liu, H., Yo, T., Kan, A., Tomson, M. (2020a). **Does barite scale deposit at a kinetic stable flow?** SPE Virtual International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2020. <https://doi.org/10.2118/200704-MS>
134. Lu, Y.-C., Song, S.-R., Lin, P.-H., Taguchi, S., Wang, C., Lai, Y.-M., Peng, T.-R., Lee, H.-F. (2020b). **Thermal fluid changes after operating a geothermal system: A case study of the Chingshui Geothermal Field, Taiwan.** *Geothermics*, Vol. 87, 101878. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101878>
135. Lundberg, J.L., Wilk, M.B., Huyett, M.J. (1963). **Sorption studies using automation and computation.** *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 2(1), p. 37-43. <https://doi.org/10.1021/i160005a008>
136. Lynn, J.D., Nasr-El-Din, H.A., Hashem, M.K. (2002). **Iron phosphonate stabilized emulsion and formation damage during an adsorption squeeze treatment for scale mitigation.** In: SPE-73718-MS, International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, February 2002. <https://doi.org/10.2118/73718-MS>
137. Mackay, E., Jones, T., Ginty, B. (2012). **Oilfield scale management in the Siri Asset: Paradigm shift due to the use of mixed PWRI / Seawater Injection.** In: SPE-154534-MS, Society of Petroleum Engineers, SPE Europe/EAGE Annual Conference, June 4–7, 2012. <https://doi.org/10.2118/154534-MS>
138. Marcus, Y. (2018). **Solubility parameter of carbon dioxide—An enigma.** *ACS Omega*, vol. 3(1), p. 524–528. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01665>
139. Mariano, J.B., Souza, J.L., Filho, N.N. (2018). **Fiscal regimes for hydrocarbons exploration and production in Brazil.** *Energy Policy*, Vol. 119, p. 620-647. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.04.033>
140. McCartney, R. (2020). **Simulation of sampling conditions to aid optimum collection and handling of formation water samples during formation testing.** In: SPE-200707-MS, Society of Petroleum Engineers, SPE

- International Oilfield Scale Conference and Exhibition, June, 2020. <https://doi.org/10.2118/200707-MS>
141. Mello, S.F., Laboissiere, P., Schiozer, D.J., Trevisan, O.V. (2013). **Relative permeability effects on the miscible CO<sub>2</sub> WAG injection schemes trough compositional simulations of Brazilian small scale water-wet synthetic Pre-Salt reservoir.** In: OTC-24483-MS, Offshore Technology Conference, OTC Brazil, 29-31 October 2013. <https://doi.org/10.4043/24483-MS>
142. Middelburg, J.J. (2019). **Biogeochemical processes and inorganic carbon dynamics.** Marine Carbon biogeochemistry. SpringerBriefs in Earth System Sciences. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10822-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10822-9_5)
143. Mohammed, M.A., Sorbie, K.S. (2010). **Thermodynamic modelling of calcium naphthenate formation: Model predictions and experimental results.** Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp, Vol. 369(1-3), p. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.08.034>
144. Monterrosa, M., Montalvo López, F.E. (2010). **Sustainability analysis of the Ahuachapán geothermal field: management and modeling.** Geothermics, Vol. 39(4), p. 370-381. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2010.09.008>
145. Morse, J.W., Mackenzie, F.T. (1990). **Geochemistry of sedimentary carbonates.** In: Developments in Sedimentology 48, 1st Edition. Elsevier Science. <https://www.elsevier.com/books/geochemistry-of-sedimentary-carbonates/morse/978-0-444-87391-0>
146. MultiScale. (2010). **MultiScale User Manual.** V. 8.0. Scale Consult, Expro, 2010.
147. Nascimento, F.P., Pereira, V.J., Souza, R.P., Lima, R.C.A., Costa, G.M.N., Rosa, P.T.V., Forca, A.F., Melo, S.A.B.V. (2021). **An experimental and theoretical investigation of asphaltene precipitation in a crude oil from the Brazilian pre-salt layer under CO<sub>2</sub> injection.** Fuel, Vol. 284, 118968. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118968>
148. Nazari, N., Hosseini, H., Tsau, S.J., Shafer-Peltier, K., Marshall, C., Ye, Q., Ghahfarokhi, R.B. (2020). **Development of highly stable lamella using polyelectrolyte complex nanoparticles: An environmentally friendly scCO<sub>2</sub> foam injection method for CO<sub>2</sub> utilization using EOR.** Fuel, Vol. 261, 116360. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116360>
149. Ness, G., Sorbie, K.S. (2019). **Rigorous carbonate and sulphide scale predictions: What really matters?** Energy Fuels, Vol. 33(11), p. 10765–10774. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02646>
150. Ness, G., Sorbie, K.S. (2020). **A rigorous procedure to predict coupled carbonate and sulfide scales in different field scenarios.** In: SPE-200684-MS, Society of Petroleum Engineers, SPE Virtual International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 24-25 June 2020. <https://doi.org/10.2118/200684-MS>
151. Nguele, R., Sasaki, K., Ghulami, M.R., Sugai, Y., Nakano, M. (2016). **Pseudo-phase equilibrium of light and heavy crude oils for enhanced oil recovery.** J. Petrol. Explor. Prod. Technol., Vol. 6, p. 419–432. <https://doi.org/10.1007/s13202-015-0195-5>
152. Nichols, D.A., Frigo, D.M., Graham, G.M. (2016). **Advances in understanding effects of shear and turbulence on scale formation, adhesion and growth on surfaces.** SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, SPE-179903-MS, Aberdeen, UK, May 2016. <https://doi.org/10.2118/179903-MS>
153. Oddo, J.E., Tomson, M.B. (1989). **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, 1989. <https://doi.org/10.2118/19763-MS>
154. Okolo, G.N., Everson, R.C., Neomagus, H.W.J.P., Sakurovs, R., Grigore, M., Bunt, J.R. (2019). **The carbon dioxide, methane and nitrogen high-pressure sorption properties of South African bituminous coals.** Int. J. Coal Geol., Vol. 209, p. 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.003>
155. Panckow, R.P., Reinecke, L., Cuellar, M.C., Maass, S. (2017). **Photo-optical in-situ measurement of drop size distributions: applications in research and industry.** Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies Nouvelles, Vol. 72(3), 14. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017009>
156. Papadimitriou, S., Kennedy, H., Kattner, G., Dieckmann, G.S., Thomas, D.N. (2004). **Experimental evidence for carbonate precipitation and CO<sub>2</sub> degassing during sea ice formation.** Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 68(8), p. 1749-1761. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.004>

157. Parkoso, A.A., Punase, A.D., Hascakir, B. (2016). **A mechanistic understanding of asphaltenes precipitation from varying-saturate-concentration perspectives.** In: SPE-177280-PA, SPE Prod & Oper 32(01): 86–98. <https://doi.org/10.2118/177280-PA>
158. Pátzay, G., Kármán, F.H., Póta, G. (2003). **Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary.** Geothermics, Vol. 32(4–6), p. 627-638. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(03\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(03)00068-3)
159. Petrobras. (2008). **A riqueza que vem do mar.** Revista PETROBRAS. Ano 14, Nº. 141, outubro, 2008.
160. Petrobras. (2021). **Perfuramos com sucesso poço mais profundo da história do Brasil.** PETROBRAS, Fatos e Dados, 10.dez.2021. <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/perfuramos-com-sucesso-poco-mais-profundo-da-historia-do-brasil.htm>
161. Peyraube, N., Lastennet, R., Denis, A., Malaurent, P., Villanueva, J.D. (2014). **Interpreting CO<sub>2</sub>-Sic relationship to estimate CO<sub>2</sub> baseline in limestone aquifers.** Environ. Earth Sci, Vol. 72, p. 4207-4215. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3316-4>
162. Plummer, L.N., Busenberg, E. (1982). **The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 46(6), p. 1011-1040. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90056-4)
163. Punase, A., Prakoso, A., Hascakir, B. (2016). **The polarity of crude oil fractions affects the asphaltenes stability.** In: SPE-180423-MS, Society of Petroleum Engineers, Alaska, USA, 23-26 May 2016. <https://doi.org/10.2118/180423-MS>
164. Rabbani, A., Banks, J., Brinsky, J., Palombi, D. (2022). **Multivariate and geochemical analyses of brines in Devonian strata of the Western Canada Sedimentary Basin for geothermal energy development.** Geothermics, Vol. 105, 102498. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102498>
165. Raju, K.U., Baruah, K., AL-Otaibi, N.M., Al-Shammari, F.G. (2011). **Proactive scale mitigation strategies for simple to complex multi-lateral producers in a Saudi Arabian carbonate field.** In: SPE-141374-MS, Society of Petroleum Engineers, Manama, Bahrain, 25-28 September 2011. <https://doi.org/10.2118/141374-MS>
166. Ramstad, K., Sandengen, K., Mitchell, A.F., Moldrheim, E. (2020). **Correlating calcium carbonate scale risk with field experience data.** In: SPE-200679-MS, Society of Petroleum Engineers, Aberdeen, Scotland, UK, 24 - 25 Jun 2020. <https://doi.org/10.2118/200679-MS>
167. Regenspurg, S., Feldbusch, E., Byrne, J., Deon, F., Driba, D.L., Hennings, J., Kappler, A., Naumann, R., Reinsch, T., Schubert, C. (2015). **Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir.** Geothermics, 54, p. 122-135. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.01.003>
168. Ren, G. (2020). **Assess the potentials of CO<sub>2</sub> soluble surfactant when applying supercritical CO<sub>2</sub> foam. Part I: Effects of dual phase partition.** Fuel, Vol. 277 118086. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118086>
169. Riazi, M.R. (1996). **A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids.** J. Petrol. Sci. Eng., vol. 14(3–4), p. 235-250. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00035-6](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00035-6)
170. Rivera, R.M., Gerven, T.V. (2020). **Production of calcium carbonate with different morphology by simultaneous CO<sub>2</sub> capture and mineralisation.** J. CO<sub>2</sub> Util., vol. 41, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101241>
171. Roberts, J.D., Stewart, R., Caserio, M.C. (1971). **Organic chemistry: Methane to macromolecules.** W. A. Benjamin, Inc., New York.
172. Rodrigues, H., Mackay, E., Arnold, D., Azari, V., Vazquez, O. (2020). **Economic optimization and calcite scale management of CO<sub>2</sub>-EOR in carbonate reservoirs.** In: SPE-200678-MS, Society of Petroleum Engineers, Aberdeen, Scotland, UK, 24-25 June 2020. <https://doi.org/10.2118/200678-MS>
173. Rojas, G.A., Farouq Ali, S.M. (1988). **Dynamics of subcritical CO<sub>2</sub>-brine floods for heavy-oil recovery.** SPE-13598-PA, Society of Petroleum Engineers, SPE Res. Eng., vol. 3(01), p. 35–44. <https://doi.org/10.2118/13598-PA>
174. Rostami, A., Arabloo, M., Kamari, A., Mohammadi, A.H. (2017). **Modeling of CO<sub>2</sub> solubility in crude oil during carbon dioxide enhanced oil recovery using gene expression programming.** Fuel, Vol. 210, p. 768-782. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.110>
175. Rousseau, G., Zhou, H., Hurtevent, C. (2001). **Calcium carbonate and naphthenate mixed scale in deep-offshore fields.** In: SPE-68307-MS, Society of Petroleum

- Engineers, Aberdeen, UK, 30-31 January 2001. <https://doi.org/10.2118/68307-MS>
176. Sakthivel, S. (2021). **Wettability alteration of carbonate reservoirs using imidazolium-based ionic liquids.** ACS Omega, Vol. 6(45), p. 30315–30326. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02813>
177. Salman, M., Qabazard, H., Moshfeghian, M. (2007). **Water scaling case studies in a Kuwaiti oil field.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 55(1-2), p. 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.020>
178. Sander, R. (2015). **Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent.** Atmos. Chem. Phys., vol. 15, p. 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
179. Sasaki, K., Sugai, Y., Chanmoly, O.R., Kono, H. (2013). **CO<sub>2</sub> solubility characteristics of crude oils related to carbon capture and utilization (CCU).** Kyushu University G-COE Program Novel Carbon Resource Sciences Newsletter, Vol. 8, p. 5-8. <https://kyushu-pure.elsevier.com/en/publications/co2-solubility-characteristics-of-crude-oils-related-to-carbon-ca>
180. Segev, R., Hasson, D., Semiat, R. (2012). **Rigorous modeling of the kinetics of calcium carbonate deposit formation - CO<sub>2</sub> effect.** AIChE Journal, Vol. 58(7), p. 2286-2289. <https://doi.org/10.1002/aic.12730>
181. Shaya, J., Srour, H., Karamé, I. (2018). **An outline of carbon dioxide chemistry, uses and technology.** In Carbon dioxide chemistry, capture and oil recovery (Introductory Chapter), IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79461>
182. Silva, J.O.R., Cosmo, R.P. (2013). **Reuso da água produzida para a injeção de vapor.** Petrobras, III Seminário de Petróleos, 16 e 17 de outubro de 2013. [documento restrito]
183. Silva Neto, G.M., Rios, V.S., Davolio, A., Schiozer, D.J. (2020). **Improving fluid modeling representation for seismic data assimilation in compositional reservoir simulation.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 194, 107446. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107446>
184. Silvestri, M.A., Emmons, D.H., Linares-samaniego, S. Gingrich, R. (2010). **Development of a combination corrosion-scale inhibitor for the subsea separation and boosting systems of the Parque das Conchas Project in Brazil.** OTC-20371-MS, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.4043/20371-MS>
185. Simon, R., Graue, D.J. (1965). **Generalized correlations for predicting solubility, swelling, and viscosity behavior of CO<sub>2</sub>-crude oil systems.** In: SPE-917-PA, Society of Petroleum Engineers, J. Pet. Technol., Vol. 17(1), p. 102–106. <https://doi.org/10.2118/917-PA>
186. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2006). **Fundamentos de química analítica.** Tradução da 8ª edição norte-americana, Thomson Learning, São Paulo, 2006.
187. Sorbie, K.S., Mackay, E.J. (2000). **Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling.** J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 27, p. 85-106. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00050-4)
188. Souza, A.T.S. (2020). **Projeto de tanque e impelidor não convencional por ferramenta CFD.** (Dissertação – Mestrado em Energia). Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, Setembro, 2020.
189. Speight, J.G. (2014). **The chemistry and technology of petroleum.** Fifth Edition. CRC Press. Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/b16559>
190. Speight, J.G. (2018). **Natural gas: A basic handbook.** Second Edition. Houston: Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02190-6>
191. Strong, J., Thomas, F.B., Bennion, D.B. (1993). **Reservoir fluid sampling and recombination techniques for laboratory experiments.** Petroleum Society of CIM, PETSOC-93-54, Annual Technical Meeting, Calgary, Alberta, May 1993. <https://doi.org/10.2118/93-54>
192. Taheri, A., Masoudi, R., Zahedzahed, M., Ataei, A.R., Fakhri, H. (2008). **Simulation and experimental studies of mineral scale formation effects on performance of an Iranian carbonate oil reservoir under water injection.** In: SPE 113109, Society of Petroleum Engineers, SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, United Kingdom, 28–29 May, 2008. <https://doi.org/10.2118/113109-MS>
193. Tai, C.Y., Chen, P.-C. (1995). **Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate.** AIChE Journal, Vol. 41(1), p. 68-77. <https://doi.org/10.1002/aic.690410108>
194. Tai, C.Y., Chen, F.-B. (1998). **Polymorphism of CaCO<sub>3</sub> precipitated in a constant-composition environment.** AIChE Journal, vol. 44(8), p. 1790-1798. <https://doi.org/10.1002/aic.690440810>

195. Tarek, A. (2016). **Equations of state and PVT Analysis: Applications for improved reservoir modeling**. Second Edition. Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00119-0>
196. Techniquip. (2018). **R53 Ring Light, Fiber**. Rev. 1. Techniquip Corp., Pleasanton, CA, 6/12/2018.
197. Thomas, F.B., Shtepani, E., Imer, D., Bennion, D.B. (2007). **Representing reservoir oil using recombination techniques**. J Can Pet Technol, PETSOC-07-02-TN, Vol. 46(02), p. 6-12. <https://doi.org/10.2118/07-02-TN>
198. Tomson, M.B., Oddo, J.E. (1991). **A new saturation index equation to predict calcite formation in gas and oil production**. Society of Petroleum Engineers, SPE 22056. Unsolicited. 1991.
199. Tomson, M., Fan, C., Lu, H., Zhang, P., Alsaiani, H.A., Kan, A.T. (2009). **Integration of kinetics into scale prediction software**. In: SPE-121681-MS, Society of Petroleum Engineers, J SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 20-22 April, 2009. <https://doi.org/10.2118/121681-MS>
200. Topcu, G., Koç, G.A., Baba, A., Demir, M.M. (2019). **The injection of CO<sub>2</sub> to hypersaline geothermal brine: A case study for Tuzla region**. Geothermics, Vol. 80, p. 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.02.011>
201. Torralba-Calleja, E., James, S., David, G.-T. (2013). **Capture in ionic liquids: A review of solubilities and experimental methods**. J. Chem., Hindawi Publishing Corporation. <https://doi.org/10.1155/2013/473584>
202. Touati, K., Alia, E., Zendah, H., Elfil, H., Hannachi, A. (2018). **Sand filters scaling by calcium carbonate precipitation during groundwater reverse osmosis desalination**. Desalination, Vol. 430, p. 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.037>
203. Trick, J.K., Stuart, M., Reeder, S. (2018). **Contaminated groundwater sampling and quality control of water analyses**. In "Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories", Second Edition, Elsevier, Chapter 3, p. 25-45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00004-5>
204. Tsai, E.S., Jiang, H., Panagiotopoulos, A.Z. (2016). **Monte Carlo simulations of H<sub>2</sub>O–CaCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O–CaCl<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> mixtures**. Fluid Ph. Equilibria, Vol. 407, p. 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.036>
205. Tzachristas, A., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., Paraskeva, C.A., Sygouni, V. (2022). **The effect of surface wettability on calcium carbonate precipitation in packed beds**. Surf. and Interfaces, Vol. 34, 102354. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102354>
206. Um, N., Hirato, T. (2014). **Precipitation behavior of Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, and Mn(OH)<sub>2</sub> from CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and MnCl<sub>2</sub> in NaOH-H<sub>2</sub>O solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process**. Hydrometallurgy, 146, p. 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.006>
207. USGS. (2015). **Gas hydrate crystals**. United States Geological Survey, Coastal and Marine Hazards and Resources Program. <https://www.usgs.gov/media/images/gas-hydrate-crystals>
208. van Berk, W., Fu, Y., Schulz, H-M. (2015). **Temporal and spatial development of scaling in reservoir aquifers triggered by seawater injection: Three-dimensional reactive mass transport modeling of water–rock–gas interactions**. J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 135, p. 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.014>
209. Vetter, O.J. (1976). **Oilfield scale – Can we handle it?** Society of Petroleum Engineers, SPE 9879, Journal of Petroleum Technology (JPT), p. 1402-1408, December, 1976. <https://doi.org/10.2118/5879-PA>
210. Vetter, O.J., Bent, M., Kandarpa, V., Salzman, D., Williams, R. (1987). **Three-Phase PVT and CO<sub>2</sub> partitioning**. In: SPE-16351, Society of Petroleum Engineers, Ventura, California, USA, 8-10 April 1987. <https://doi.org/10.2118/16351-MS>
211. Wang, X., Alvarado, V. (2016). **Analysis of capillary pressure and relative permeability hysteresis under low-salinity waterflooding conditions**. Fuel, Vol. 180, 228-243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.039>
212. Wang, L., He, Y., Wang, Q., Liu, M., Jin, X. (2020). **Multiphase flow characteristics and EOR mechanism of immiscible CO<sub>2</sub> water-alternating-gas injection after continuous CO<sub>2</sub> injection: A micro-scale visual investigation**. Fuel, Vol. 282, 118689. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118689>
213. Wang, Q., Liu, Y., Wang, C., Xu, X., Zhao, W., Li, Y., Dong, H. (2023). **Vat Orange 7 as an organic electrode with ultrafast hydronium-ion storage and super-long life for rechargeable aqueous zinc batteries**. Chem. Eng. J., vol. 451(2), 138776. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138776>

214. Wangen, M., Sagen, J., Bjørnstad, T., Johansen, H., Souche, A. (2016). **Models for calcium carbonate precipitation in the near-well zone by degassing of CO<sub>2</sub>**. *Open Pet. Eng. J.*, Vol. 9, p. 178-194. [https://ife.brage.unit.no/ife-xmlui/bitstream/handle/11250/2452668/TOPEJ-9-178-wangen\\_et\\_al.pdf?sequence=2&isAllowed=y](https://ife.brage.unit.no/ife-xmlui/bitstream/handle/11250/2452668/TOPEJ-9-178-wangen_et_al.pdf?sequence=2&isAllowed=y)
215. Wani, O.B., Lai, C.-Y., Quadri, S.M.R., Chiesa, M., Alhassan, S.M. (2018). **Understanding the wettability of calcite (CaCO<sub>3</sub>) using higher spatial resolution**. *Energy Fuels*, Vol. 32(10), p. 10344–10353. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01515>
216. Wanner, C., Eichinger, F., Jahrfeld, T., Diamond, L.W. (2017). **Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany**. *Geothermics*, Vol. 70, p. 324-338. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.05.001>
217. Welker, J.R., Dunlop, D.D. (1963). **Physical properties of carbonated oils**. In: SPE-567-PA, *J. Pet. Technol.*, vol. 15(08), p. 873–876. <https://doi.org/10.2118/567-PA>
218. Williams, L.L. (2007). **Determination of Hansen solubility parameter values for carbon dioxide**. In *Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook*, 2nd ed. (Chapter 10), Taylor & Francis: Hoboken, NJ. <https://www.taylorfrancis.com/chapters/mono/10.1201/9781420006834-16/determination-hansen-solubility-parameter-values-carbon-dioxide-charles-hansen?context=ubx>
219. Woo, Y., Lee, C., Jeong, J.H., Kim, D., Lee, J.-W., Yamamoto, Y., Park, J., Cha, M., Yoon, J.-H. (2019). **Clathrate hydrate formation in NaCl and MgCl<sub>2</sub> brines at low pressure conditions**. *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 209, p. 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.015>
220. Woodward, F.B., Schulmeister, B.E., Caldwell, C., Seeman, R., Hudson, R.S. (2015). **Chemical compatibility of mixing Utica and Marcellus produced waters: Not all waters are created equal - A case study**. In: SPE-173371-MS, Society of Petroleum Engineers, The Woodlands, Texas, USA, 3-5 February 2015. <https://doi.org/10.2118/SPE-173371-MS>
221. Zhang, Y., Dawe, R. (1998). **The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water**. *Appl. Geochem.*, Vol. 13, p. 177-184. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00061-9)
222. Zhang, K., Lee, B.-H., Ling, L., Guo, T.-R., Liu, C.-H., Ouyang, S. (2016). **Modeling studies for production potential of Chingshui geothermal reservoir**. *Renew. Energy*, Vol. 94, p. 568-578. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.099>
223. Zhang, K., Li, S., Liu, L. (2020a). **Optimized foam-assisted CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery technology in tight oil reservoirs**. *Fuel*, Vol. 267, 117099. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117099>
224. Zhang, C., Xi, L., Wu, P., Li, Z. (2020b). **A novel system for reducing CO<sub>2</sub>-crude oil minimum miscibility pressure with CO<sub>2</sub>-soluble surfactants**. *Fuel*, Vol. 281, 118690. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118690>
225. Zhang, Y., Farquhar, R. (2001). **Laboratory determination of calcium carbonate scaling rates for oilfield wellbore environments**. In: SPE-68329-MS, Society of Petroleum Engineers, Aberdeen, UK, 30-31 January 2001. <https://doi.org/10.2118/68329-MS>

Eng. Rafael de Paula Cosmo  
[rpcosmo@gmail.com](mailto:rpcosmo@gmail.com)