



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Processos Químicos e Bioquímicos

EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES DA ESPECIAÇÃO DO CO₂ NA
PRESENÇA DE ÍONS CÁLCIO E OUTROS CONTAMINANTES

Gerson Francisco da Silva Junior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Amaro Gomes Barreto
Júnior, D.Sc.

Rio de Janeiro
Abril, 2020

EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES DA ESPECIAÇÃO DO CO₂ NA
PRESENÇA DE ÍONS CÁLCIO E OUTROS CONTAMINANTES

Gerson Francisco da Silva Junior

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA ESCOLA DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS.

Examinada por:

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL, 2020

da Silva Junior, Gerson Francisco

Equilíbrio químico e de fases da especiação do CO₂ na presença de íons cálcio e outros contaminantes/Gerson Francisco da Silva Junior. – Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2020.

XII, 69 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Dissertação de Mestrado (mestrado) – UFRJ/EQ/Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2020.

Bibliografia: p. 59 – 65.

1. Incrustação. 2. Especiação do CO₂. 3. Carbonato de cálcio. 4. Modelo de Pitzer. I. Gomes Barreto Júnior, D.Sc., Prof. Amaro. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, pois Ele é o motivo da minha existência, então à Ele eu dou a minha vida.

Agradeço aos meus pais Joselita e Gerson, pois mesmo em meio às dificuldades, sempre batalharam para que eu e meus irmãos tivéssemos uma vida digna e honesta, fazendo até o que não podiam para que termos uma formação de qualidade.

Aos meus irmãos Cleyton e Larissa que mesmo com todas as diferenças, sempre nos mostramos unidos, estendendo a mão um ao outro. Muito obrigado pela presença de vocês em todos os momentos.

Agradeço a toda a minha família, pois são uma base para mim. Em especial um agradecimento a minha avó Edelzuida.

À minha noiva Mariane. Não tenho palavras para descrever a sua importância em cada etapa da minha vida. Só agradeço a Deus por ter me presenteado com você. Sou grato por cada conselho, cada leitura de texto, cada auxílio de tradução para o inglês, cada ajuda com o latex (e como ajudou). Também sou grato por cada momento de companheirismo, cada momento de carinho, cada momento de bronca, sou grato por você.

Aos meus amigos da igreja e de uma vida inteira, Addaê, Lucinho, André, Débora, Rayane, Amanda O'Callaghan, Marquinhos, Carol, Mariana, LM, Júcia, Amanda Medeiros, André Luis, Talita, Luiz Henrique, Carol Xavier, Leticia, Ester, Amauri, Alicia, Asafe e Camila. Como vocês suportaram as minhas ausências, mas sempre pude contar com a oração e com o abraço de cada um de vocês, muito obrigado!

Aos meus amigos de graduação e meus amigos da rural, que sempre fizeram questão de continuar presentes na minha vida, mesmo com a distância. Carlos Eduardo, Juliana Dumard, Gabrielle Fontella, Maria Luiza, Ana Dourado e Fernanda Vale, meus sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador Amaro Barreto, por confiar em meu trabalho e por cada conversa fora do escopo de trabalho. Você é um verdadeiro exemplo de profissional.

Aos professores do ATOMS e do NIDF, Fred, Papa, Charles, Carla, Juliana, Luca e Fabio. Me sinto honrado por poder discutir ciência com vocês, cada um contribuiu significativamente para a minha vida.

Não poderia deixar agradecer aos meus amigos do ATOMS, vocês são a melhor equipe de trabalho que alguém poderia ter. Cada auxílio, cada discussão, cada risada, cada festa, cada congresso, me sinto feliz em poder trabalhar com vocês.

Ainda no ATOMS, gostaria de agradecer especialmente aos meus amigos Caio e Vítor, por serem meus companheiros em tudo, os até de academia. Ao Iuri e Caio Curitiba por todo o suporte que me deram, e ao Marlon e a Vanessa por cada discussão. Todos vocês contribuíram bastante para este trabalho.

Agradeço a CAPES e a PETROBRÁS pelo apoio financeiro!

*Eu te amo, ó Senhor, força
minha. O Senhor é a minha
rocha, a minha fortaleza, o meu
libertador; o meu Deus, o meu
rochedo em que me refugio; o
meu escudo, a força da minha
salvação, o meu alto refúgio.*

Salmos 18:1,2

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao EPQB/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES DA ESPECIAÇÃO DO CO₂ NA PRESENÇA DE ÍONS CÁLCIO E OUTROS CONTAMINANTES

Gerson Francisco da Silva Junior

Abril/2020

Orientador: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Nos processos de extração de petróleo, um dos grandes problemas enfrentados é a deposição de incrustação nas tubulações, gerando perdas de produção e perdas financeiras devido a paradas não programadas. Um dos principais sais encontrados nessas deposições é o carbonato de cálcio, e isto ocorre devido à elevada concentração de CO₂ gasoso nas condições de poço, e a quantidades significativas de íons cálcio na água de formação.

Com isso, no presente trabalho, foi realizado a modelagem do equilíbrio químico e de fases da especiação do CO₂ em água e em salmoura. Foram avaliados os efeitos de parâmetros críticos para a deposição de carbonato de cálcio, como pressão, pH e concentração de sais e a despressurização do CO₂.

Para isto, solucionou-se a o sistema de equações não lineares composto por equações de equilíbrio das reações envolvidas, equação da eletroneutralidade e equações adicionais como balanço de massa e equação do pH. Foi observado que o aumento do pH provoca uma diminuição da solubilidade do CO₂, que o aumento da pressão favorece a solubilização do CO₂ e da calcita, que o aumento da concentração de CaCl₂ favorece a precipitação de CaCO₃, e que o aumento da concentração de sais como NaCl e KCl provocam um aumento na solubilidade de calcita até um ponto de máximo e posteriormente verifica-se o efeito de salting-out.

Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais e obtiveram boa acurácia, exceto para a avaliação influencia da concentração de NaCl, que apresenta uma boa representação qualitativa, contudo existe a necessidade da estimação dos parâmetros para uma melhor representação do modelo para esta análise.

Abstract of Master's thesis presented to EPQB/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHEMICAL AND PHASE EQUILIBRIUM OF CO₂ SPECIATION IN CALCIUM IONS AND OTHER CONTAMINANTS PRESENCE

Gerson Francisco da Silva Junior

April/2020

Advisor: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Graduate Program: Engineering of Chemical and Biochemical Processes

In the oil extraction processes, scale deposition in the pipes, is the one of the major problems encountered, generating production and financial losses due to unscheduled stops. One of the main salts found in these depositions is calcium carbonate, and this is due to the high concentration of CO₂ gas under well conditions, and to the significant amounts of calcium ions in the formation water.

Thus, in the present work, the phase equilibrium modeling of CO₂ speciation in water and brine was carried out, and the effects of critical parameters for calcium carbonate deposition, such as pressure, were evaluated. pH and salt concentration and the depressurization of CO₂.

For this, the system of non-linear equations composed of equations of equilibrium of the reactions involved, electroneutrality equation and additional equations, such as mass balance and pH equation, were solved. It was observed that the increase in pH causes a decrease in the solubility of CO₂, that the increase in pressure favors the solubilization of CO₂ and calcite, that the increase in the concentration of CaCl₂ favors the precipitation of CaCO₃, and that the increase in the concentration of salts such as NaCl and KCl causes an increase in the solubility of the calcite to a maximum point and, subsequently, the effect of salting - Out.

The results obtained were compared with the experimental data and obtained good accuracy, except for the evaluation of the influence of the NaCl concentration, which presents a good qualitative representation, however it is necessary to estimate the parameters for a better representation of the model for this analysis.

Conteúdo

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	1
2 Objetivos	2
2.1 Objetivos Gerais	2
2.2 Objetivos específicos	2
3 Revisão Bibliográfica	3
3.1 Incrustação	3
3.2 Incrustação Inorgânica	5
3.3 Especiação do CO ₂ e formação de CaCO ₃	6
4 Equilíbrio de Fases	10
4.1 Equilíbrio Líquido - Vapor	13
4.1.1 Equações de Estado	14
4.1.2 Energia Livre de Gibbs em Excesso	15
4.2 Equilíbrio Químico	16
5 Modelos de Coeficiente de atividade para eletrólitos	18
5.1 Modelo de Debye-Huckel	18
5.2 Modelo de Davies	19
5.3 Modelo Bdot	19
5.4 Modelo de Pitzer	20
6 Metodologia	25
6.1 Verificação dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso	25
6.2 Influência do pH da solução na solubilidade do CO ₂	26
6.3 Influência da pressão	28
6.3.1 Influência da pressão na solubilidade do CO ₂	28
6.3.2 Influência da pressão no pH	28

6.3.3	Influência da pressão na solubilidade de calcita	29
6.4	Influência de íons comuns	30
6.5	Influência de outros sais	31
6.6	Aplicações em campos de águas profundas no Brasil	32
7	Resultados e Discussões	34
7.1	Verificação dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso	34
7.2	Influência do pH da solução na solubilidade do CO ₂	40
7.3	Influência da pressão	44
7.3.1	Influência da pressão na solubilidade do CO ₂	44
7.3.2	Influência da pressão no pH da solução	48
7.3.3	Influência da pressão na solubilidade de calcita	50
7.4	Influência de íons comuns	51
7.5	Influência de outros sais	52
7.6	Aplicações em campos de águas profundas no Brasil	54
8	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	57
	Bibliografia	59
A	Modelo de Debye-Huckel	66

Lista de Figuras

7.1	Coeficiente de atividade do NaCl em função da força iônica I. Fonte: Pitzer <i>et al.</i> (1984)	34
7.2	Coeficiente de atividade do KCl em função da força iônica I. Fonte: Wilczek-Vera <i>et al.</i> (2006)	36
7.3	Coeficiente de atividade do CaCl ₂ em função da força iônica I. Fonte: Rodil e Vera (2001)	37
7.4	Coeficiente de atividade do MgCl ₂ em função da força iônica I. Fonte: Rodil e Vera (2001)	37
7.5	Variação da solubilidade do CO ₂ em função do pH da solução a 50°C.	40
7.6	Variação da solubilidade do CO ₂ em função do pH da solução a 70°C.	41
7.7	Variação da solubilidade do CO ₂ em função do pH da solução a 95°C.	41
7.8	Variação da solubilidade do CO ₂ em função do pH da solução a 150°C.	42
7.9	Influência da pressão na solubilidade de CO ₂ a 25 °C, utilizando Peng Robinson.	45
7.10	Influência da pressão na solubilidade de CO ₂ a 25 °C, utilizando GERG.	46
7.11	Influência da pressão na solubilidade de CO ₂ a 50 °C, utilizando Peng Robinson.	47
7.12	Influência da pressão na solubilidade de CO ₂ a 50 °C, utilizando GERG.	48
7.13	Influência da pressão no pH da solução a 50 °C.	49
7.14	Influência da pressão no pH da solução a 125 °C.	50
7.15	Influência da pressão parcial de CO ₂ na solubilidade de calcita.	51
7.16	Influência da concentração de CaCl ₂	52
7.17	Influência da concentração de NaCl.	53
7.18	Influência da concentração de KCl.	54
7.19	Solubilidade de calcita em função da pressão no campo de Namorado.	55
7.20	Solubilidade de calcita em função da pressão no campo de Roncador.	56

Lista de Tabelas

3.1	Composição da água dos campos de X Field. Fonte: Bezerra <i>et al.</i> (2004).	5
4.1	Parâmetros das Equações de Estado Cúbicas para componentes puros, onde ω é o fator acêntrico.	15
5.1	Parâmetros da Equação 5.28.	23
6.1	Composição da água dos campos de Namorado e Roncador. Fonte: Bezerra <i>et al.</i> (2004).	32
7.1	Erro relativo do coeficiente de atividade do NaCl.	35
7.2	Erro relativo do coeficiente de atividade do KCl.	36
7.3	Erro relativo do coeficiente de atividade do CaCl ₂	38
7.4	Erro relativo do coeficiente de atividade do MgCl ₂	38
7.5	Desvio absoluto médio de cada modelo, em porcentagem.	39
7.6	Erro relativo da fração molar de CO ₂ para um pH a 50°C.	43
7.7	Erro relativo da fração molar de CO ₂ para um pH a 70°C.	43
7.8	Erro relativo da fração molar de CO ₂ para um pH a 95°C.	43
7.9	Erro relativo da fração molar de CO ₂ para um pH a 150°C.	44
7.10	Erro relativo da fração molar de CO ₂ a 25 °C.	46
7.11	Erro relativo da fração molar de CO ₂ a 50 °C.	47
7.12	Erro relativo do pH a 50 °C e 125 °C.	49
7.13	Massa de cálcio precipitada e solubilidade de CO ₂ para diferentes pressões, campo de Namorado.	55
7.14	Massa de cálcio precipitada e solubilidade de CO ₂ para diferentes pressões, campo de Roncador.	56

Capítulo 1

Introdução

No Brasil, a indústria de petróleo tem um papel fundamental na economia. Dados de Oddone *et al.* (2018) mostram que o setor de óleo e gás representam 13% do produto interno bruto do país.

Ao falarmos de reservas provadas, o Brasil apresenta a 15° posição no ranking mundial, com um volume de 13.4 bilhões de barris no ano de 2018. Já em termos de produção, o país se posiciona na 10° colocação, produzindo 2.7 milhões de barris/dia, o que representa 2.8% da produção mundial (Oddone *et al.*, 2019). Segundo a ANP (Oddone *et al.*, 2018) entre os anos de 2005 e 2016, a produção de petróleo e gás do Brasil gerou, somente em royalties e participação especial, 295 bilhões de reais.

Apesar dos números expressivos, a indústria do Petróleo no país enfrenta problemas que comprometem a capacidade de produção, e conseqüentemente levam a prejuízos financeiros. Dentre diferentes fatores, destaca-se a incrustação nas tubulações.

A incrustação pode ter origem distinta, porém a principal incrustação, é a oriunda à deposição de carbonato de cálcio. Este fenômeno ocorre principalmente devido à elevada concentração de CO₂ em condição de poço, e à grandes concentrações de cátions Ca⁺² presente na água de formação.

Isto ocorre, pois ao se solubilizar na água de formação, o CO₂ se dissocia em espécies iônicas, e estas se ligam aos íons de cálcio contidos no meio. Durante a extração, no processo de produção, pode ocorrer uma queda de pressão, isto faz com que a solubilidade de CO₂ diminua, e com isso há um desprendimento do mesmo para a fase gasosa. Desta forma, o equilíbrio de fases do sistema é deslocado e por sua vez a precipitação de sais, como o carbonato de cálcio, é favorecida.

Tendo em vista que a incrustação pode ocasionar uma perda de 40% da área útil e gerar um aumento da perda de carga em até 180% em dutos de extração (Cosmo, 2013), o desenvolvimento de um modelo para predição de precipitação, e avaliação dos efeitos dos parâmetros de operação, se torna atraente. Desta maneira, pode-se propor métodos de mitigação, e assim minimizar perdas.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Esta dissertação tem como objetivo principal modelar a especiação do CO_2 em soluções eletrolíticas, e gerar um algoritmo para a previsão de formação de CaCO_3 , utilizando o modelo termodinâmico de energia livre em excesso de interação iônica de Pitzer.

2.2 Objetivos específicos

1. Implementar os modelos de Pitzer, Bdot e Davies e efetuar a sua verificação com dados experimentais disponíveis na literatura.
2. Comparar o desempenho dos modelos de energia livre em excesso para sistemas eletrolíticos.
3. Modelar sistemas multicomponentes compostos por água carbonatada e salmouras carbonatas.
4. Avaliar efeitos de variáveis como pressão, temperatura, pH e concentração de sais na solubilidade de CO_2 .
5. Quantificar o efeito da despressurização do CO_2 , em condições de poço, na solubilidade de calcita.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Incrustação

O fenômeno de incrustação em dutos de produção de petróleo, é um problema comumente enfrentado pela indústria de óleo e gás. A incrustação é um fenômeno físico-químico que ocorre no interior de tanques, trocadores de calor e tubulações de forma geral.

Por se tratar de um grave problema para o setor, muitas empresas tem investido em grupos para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos, e para a compreensão da influência de variáveis operacionais nessas deposições. O laboratório ATOMS tem como uma das suas principais áreas de atuação a garantia de escoamento, atuando em diferentes fontes de incrustação em parceria com empresas. Dentre elas podem se destacar a incrustação por parafinas, asfaltenos, por hidratos e as incrustações inorgânicas.

As parafinas são hidrocarbonetos saturados que apresentam cadeias com diferentes quantidades de átomos de carbono. Segundo Bordalo e Oliveira (2001), óleos parafínicos de elevada massa molar sob condições padrões de temperatura e pressão serão encontrados na fase sólida. Estudos mostram que a deposição de parafinas é basicamente resultante da variação de temperatura durante a produção, ocasionando a obstrução da linha (Bordalo e Oliveira, 2001; Huang *et al.*, 2011; Sarica e Panacharoensaward, 2012).

No ATOMS, um algoritmo para o cálculo de equilíbrio de fases com a precipitação de parafinas foi desenvolvido por Carmo (2016), e Góes *et al.* (2019) simulou a precipitação de parafinas no escoamento bifásico, para que seja possível ter o melhor entendimento do comportamento deste fenômeno e fazer predições afim de minimizar custos. Também neste contexto, Silva *et al.* (2017) desenvolveu uma metodologia para a modelagem termodinâmica de solubilidade de parafinas, comparando com dados de termogramas de DSC. Para esta modelagem, foram utilizados o modelo

de Peng-Robinson para a fase líquida e o modelo UNIQUAC modificado para a fase sólida. Utilizando esta mesma metodologia, Carmo *et al.* (2018) calculou a solubilidade de parafinas em misturas reais de combustível diesel. Esta estratégia de modelagem proposta por estes autores apresentou um bom desempenho para predição de solubilidade de parafinas.

Os asfaltenos são frações de petróleo solúveis em solventes aromáticos. São normalmente as frações mais pesadas do petróleo, contudo o entendimento de propriedades importantes como massa molar, estrutura química desses compostos e comportamento de fases, vem sendo discutidos ao longo dos anos por diferentes grupos (Oliveira *et al.*, 2019a; Sheu, 2002; Sulaimon *et al.*, 2019).

Estes compostos tem uma tendência à autoagregação, e esta agregação pode ocasionar graves efeitos como alteração da reologia do fluido, aumento da estabilidade de emulsões de água em óleo, e a precipitação e deposição de sólidos em dutos (Specker *et al.*, 2003; Sztukowski *et al.*, 2003). Oliveira *et al.* (2019a) estudou os efeitos da concentração e de solventes nas propriedades estruturais, dinâmicas e reológicas de suspensão de asfaltenos. Para isto, utilizaram uma abordagem de simulação em mesoescala denominada dinâmica de partículas dissipativas (DPD). Oliveira e colaboradores observaram que o número de agregados diminui ao longo do tempo, na presença de tolueno e heptano, e também mostraram que a interação soluto-solvente tem grande impacto na viscosidade.

Muitos outros trabalhos vem sendo conduzidos, por outros grupos, para entender o comportamento da solubilidade dos asfaltenos e os efeitos da sua concentração e agregação em propriedades dos fluidos (Dehaghani *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Rashid *et al.*, 2019; Shahsavani *et al.*, 2019).

Quando olhamos para os hidratos, percebemos que as incrustações não são causadas necessariamente por frações de petróleo. Hidratos de gás natural, por exemplo, são sólidos cristalinos formados a partir de moléculas de água e moléculas orgânicas leves, presentes no gás natural.

A indústria do petróleo enfrenta a incrustação causada por hidratos desde 1934. Desde então muitos esforços vem sendo feitos para mitigar este fenômeno através de desenvolvimento de modelos termodinâmicos e de estudos experimentais que possibilitem o entendimento da ação de inibidores, como os trabalhos de Segtovich (2018), Oliveira *et al.* (2019b), Segtovich *et al.* (2016a) e Segtovich *et al.* (2016b), desenvolvidos no ATOMS.

Como já discutido aqui, muitas podem ser as fontes para a obstrução da linha de produção. Contudo, a motivação deste trabalho está baseada na incrustação inorgânica, que será discutida mais detalhadamente na próxima seção.

3.2 Incrustação Inorgânica

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo. Para a sua obtenção, a indústria de petróleo geralmente atua em duas fases: a exploração e a produção. A fase de exploração é anterior a fase de produção, e tem a finalidade de, através de atividades geológicas e geofísicas, descobrir e avaliar jazidas de petróleo ou gás natural.

A fase de produção é aquela que desenvolve a infraestrutura necessária para a extração do óleo ou gás natural, e produz petróleo para abastecer o mercado. Nesta etapa são realizadas, por exemplo, as atividades de instalação de plataformas, perfuração e elevação.

Neste processo tem-se, também, a produção de água. Esta pode ser tanto a água de formação, água pré-existente no reservatório em equilíbrio com o óleo, ou a água produzida, que é a combinação da água de injeção com a água de formação.

Bezerra *et al.* (2004) apresenta composições típicas das águas de formação de campos de petróleo da bacia de Campos. Os autores reportam que a água de formação contém cátions divalentes, como por exemplo Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} e Sr^{+2} . Estes cátions podem interagir com ânions presentes tanto da água de formação como na água do mar, como SO_4^{-2} , HCO_3^- e CO_3^{-2} . Na Tabela 3.1 se encontra um exemplo de composição da água de formação em campos de petróleo, e como podemos ver, água de formação contém alta salinidade, principalmente devido às altas concentrações de íons Na^+ , Cl^- e Ca^{+2} .

Tabela 3.1: Composição da água dos campos de X Field. Fonte: Bezerra *et al.* (2004).

Constituintes	Composição (mg/L)
Sódio	29000
Potássio	140
Cálcio	2000
Magnésio	440
Bário	68
Estrôncio	300
Sulfato	-
Brometo	7
Bicarbonato	135
Cloreto	38400
Salinidade	63279

Incrustações inorgânicas são formadas por depósito de sais de baixa solubilidade. Estas deposições nas tubulações de extração são formadas por sulfatos e carbonatos, principalmente devido à queda de pressão na elevação do fluido até a superfície.

A incrustação de sais inorgânicos mais comumente encontrada é a de carbonato de cálcio (Zhang *et al.*, 2017). A sua precipitação pode ser explicada pela alta concentração de CO₂ no poço. Este, ao se solubilizar, se dissocia em espécies iônicas (carbonatos e bicarbonatos) que se ligam aos íons de cálcio presentes na água de formação.

Na extração, pode ocorrer uma queda de pressão, isto faz com que o CO₂ dissolvido "escape" para a fase gasosa, e assim o equilíbrio de fases do sistema é alterado, favorecendo a precipitação do CaCO₃ (Rogers *et al.*, 1990).

Embora a incrustação de carbonato de cálcio seja bem conhecida, ela ainda apresenta problemas para a produção offshore. Por exemplo, em um recente estudo de caso da British Petroleum (BP), foi reportado que devido a uma deposição de CaCO₃ não prevista em um poço de petróleo subsea, houve um perda econômica total de U\$ 63 milhões (Zhang *et al.*, 2015).

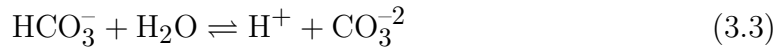
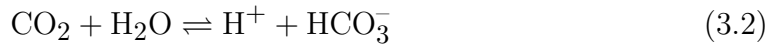
Tendo em vista a problemática causada pela precipitação do carbonato de cálcio e outros carbonatos, recentes trabalhos experimentais e teórico computacionais vem sendo conduzidos no ATOMS e no NIDF com o objetivo de mitigar este fenômeno. Neto (2018) investigou o efeito do campo magnético na formação de carbonato de cálcio através de experimentos de cristalização. Já no trabalho de Marques (2015) são encontradas análises dos efeitos do campo magnético e outros dispositivos na precipitação de carbonato de cálcio em um regime turbulento. Outro estudo importante desenvolvido no grupo foi o de Figueiredo *et al.* (2015), onde foi determinado experimentalmente a taxa de crescimento e dissolução de FeCO₃ e NaCl em solução de água/MEG, e desenvolvido um modelo matemático que reproduz os fenômenos em condições de processos de produção.

Muitos estudos teóricos computacionais e experimentais foram conduzidos e reportados na literatura, considerando a especiação do CO₂, para avaliar os fatores que influenciam na precipitação de CaCO₃, e estes serão abordados na próxima seção.

3.3 Especiação do CO₂ e formação de CaCO₃

A especiação do CO₂ ocorre pela sua dissociação ao se solubilizar em água. As reações representativas desse fenômeno são:

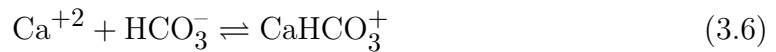




Com isso, na presença de água de formação, os ânions HCO_3^- e CO_3^{2-} , se ligam aos cátions Ca^{+2} , produzindo carbonato de cálcio, como mostrado na Equação 3.4.



Outras espécies podem ser formadas a partir da dissociação do CO_2 na água de formação. Como, por exemplo, o CaOH^+ e o CaHCO_3^+ (Equações 3.5 e 3.6).



Além das espécies de cálcio, outros carbonatos também pode ser formados. Como, por exemplo, o carbonato de magnésio (MgCO_3), carbonato de bário (BaCO_3) e carbonato de estrôncio (SrCO_3).

Portanto, o conhecimento da solubilidade do CO_2 em soluções aquosas e em formações geológicas é de grande interesse industrial para diferentes aplicações. Dentre estas, as principais são a captura e armazenamento de carbono e o efeito da solubilidade na precipitação de sais.

Levando em consideração a importância da solubilidade de CO_2 nestes sistemas, diversos autores, ao longo dos anos, aplicaram esforços para modelar e fornecer dados experimentais destes sistemas.

Neste contexto, Ellis (1959) e Segnit *et al.* (1962) verificaram experimentalmente a solubilidade de calcita em água para diferentes pressões parciais de CO_2 . Ellis (1959) em seu trabalho observou que para uma mesma temperatura, quanto maior a pressão parcial de dióxido de carbono, maior a solubilidade da calcita. Porém esta diferença de solubilidade é reduzida a medida que temperatura é aumentada. Já Segnit *et al.* (1962) avaliou diretamente os efeitos da pressão parcial de CO_2 na solubilidade de calcita, mostrando que a medida que aumenta-se a pressão parcial de CO_2 , há um aumento da solubilidade do sal, até o ponto de saturação.

Millero *et al.* (1984) por sua vez estudaram a influência da concentração de NaCl na solubilidade de calcita, estrontianita e vaterita à temperatura e pressão parcial de CO_2 constante. Wolf *et al.* (1989) foram mais abrangentes em seu estudo, e forneceram dados experimentais de solubilidade de calcita, à uma pressão parcial de CO_2 de 1 kPa, para os sistemas $\text{NaCl-CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{NaCl-KCl-CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

CO₂-H₂O, CaCl₂-CaCO₃-CO₂-H₂O, NaCl-CaSO₄-CaCO₃-CO₂-H₂O e KCl-CaSO₄-CaCO₃-CO₂-H₂O, nas temperaturas de 10, 25 e 60 °C.

Em ambos os trabalhos foi observado um aumento da solubilidade de calcita até um ponto de máximo, e após este ponto há uma redução da solubilidade.

Coto *et al.* (2012) também estudaram efeitos na solubilidade de calcita, e para modelar o sistema utilizou o software Aspen Plus, que tem como modelo para o cálculo do coeficiente de atividade o e-NRTL. Coto e colaboradores, em sua modelagem, descrevem bem os dados da literatura no que diz respeito à efeitos de pressão parcial de CO₂ e temperatura, porém apresentou desvios significativos com relação aos efeitos de concentração de NaCl.

Um outro importante estudo foi o desenvolvido por Plummer e Busenberg (1982). Neste trabalho foi fornecido dados de solubilidade de calcita em sistemas CaCO₃-CO₂-H₂O em função da temperatura, e correlações para a constante de equilíbrio tanto para as reações de dissociação de CO₂, quanto para cada forma cristalina de carbonato de cálcio.

Um estudo recente desenvolvido por Cosmo *et al.* (2019) buscou quantificar os efeitos da despressurização do CO₂ na precipitação de calcita em condições de poço. Para isto utilizaram o modelo de Davies para o cálculo do coeficiente de atividade e não levaram em consideração efeitos importantes, como a concentração de NaCl.

Haghi *et al.* (2017) verificaram, experimentalmente e por meio de modelagem, a influência da solubilidade do CO₂ no pH da água e de salmouras de NaCl. Os autores observaram que a diminuição da solubilidade faz com que o pH da água aumente. O mesmo efeito foi observado em salmoura de NaCl, porém a medida que se aumenta a concentração de NaCl, esse efeito se torna mais brando. Para a modelagem, utilizaram o modelo de Pitzer para coeficiente de atividade das espécies iônicas, e para a fugacidade do CO₂ na fase gasosa, utilizaram a equação de estado CPA. De forma geral, os fenômenos foram bem representados pelo modelo, porém na concentração de 3 molal de NaCl o modelo não foi concordante com os dados experimentais.

Outros trabalhos observam a solubilidade de CO₂ em ambiente de formações geológicas, contudo não levam em conta a dissociação do CO₂ em suas modelagens (Ahmadi e Chapoy, 2018; Hassanzadeh *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2014; Lucia *et al.*, 2015).

É importante destacar que visando atender as demandas industriais dos cálculos de especiação de íons na fase aquosa, muitos softwares comerciais foram desenvolvidos, como por exemplo, o MultiScale, PHREEQC, Geochemist's Workbench, OLI Analyzer Studio, e muitos outros. Muitos destes funcionam adequadamente para os cenários de interesse do presente trabalho, todavia, a utilização de softwares comerciais não permite o acoplamento com modelos cinéticos, o que torna o importante o

desenvolvimento de um algoritmo próprio, de modo a atender essa necessidade.

Como visto aqui, a escolha adequada de um modelo termodinâmico para o cálculo de coeficiente de atividade de íons, na fase aquosa, em sistemas multieletrólíticos, se torna importante. Desta maneira, pode-se avaliar os efeitos da presença de outros íons na precipitação de CaCO_3 , como por exemplo Na^+ e Cl^- , que são abundantes em água de formação. Além disso, também é necessária a inclusão de uma equação de estado para representar a fugacidade de CO_2 na fase gasosa, para que assim seja possível avaliar os efeitos da pressão. Desta forma, nas próximas seções serão discutidos o formalismo de equilíbrio de fases e equilíbrio químico, e serão apresentados modelos representativos para este fim.

Capítulo 4

Equilíbrio de Fases

Segundo Smith *et al.* (2007) e Atkins e de Paula (2012), no estudo da termodinâmica o universo se divide em duas partes:

1. *Sistema*: Parte do universo onde o processo ocorre; região de interesse.
2. *Vizinhança*: Parte externa ao sistema; tudo que interage com ele.

O sistema pode ser fechado ou aberto, homogêneo ou heterogêneo. Um sistema fechado é aquele onde não há troca de matéria com vizinhança, porém há troca de energia. Já um sistema aberto é caracterizado por haver troca de matéria e energia com a vizinhança.

O conceito de sistema homogêneo nos traz a idéia de um sistema que possui propriedades uniformes. Desta forma, uma fase é um sistema homogêneo, e consequentemente, um sistema heterogêneo é aquele que possui diferentes fases.

Em um sistema fechado e homogêneo, o número de mols de cada espécie é constante. Portanto, a relação fundamental para um processo reversível neste sistema, em termos de energia livre de Gibbs, é representado conforme a Equação 4.1.

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.1)$$

Como em um sistema aberto há troca de matéria com a vizinhança, o número de mols de cada espécie presente se torna uma variável independente. Desta forma, a relação fundamental para um sistema aberto e homogêneo fica:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{i=c} \mu_i dn_i \quad (4.2)$$

Em que μ_i é o potencial químico da espécie i , e ele é igual a energia de Gibbs parcial molar, como representado na Equação 4.3, e c é o número total de espécies.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.3)$$

Um sistema fechado e heterogêneo é caracterizado por haver duas ou mais fases, onde cada fase é considerada um sistema aberto dentro do sistema fechado global.

Se aplicarmos a equação fundamental 4.2 para um sistema heterogêneo, teremos uma expressão para a diferencial total da energia livre de Gibbs em função de cada fase:

$$dG = - \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\pi} S^\alpha dT^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\pi} V^\alpha dP^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\pi} \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (4.4)$$

Em que α é o índice da fase, π o número de fases existentes no sistema.

Se aplicarmos a condição de equilíbrio, que corresponde ao mínimo da energia livre de Gibbs, e, conseqüentemente, $dG = 0$, teremos no equilíbrio as seguintes igualdades (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (4.5)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (4.6)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (4.7)$$

Partindo da equação de Gibbs-Duhem (Equação 4.8), podemos relacionar o potencial químico à temperatura e à pressão (Equação 4.9).

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (4.8)$$

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (4.9)$$

Em que s_i e v_i são a entropia parcial molar e o volume parcial molar da espécie i , respectivamente.

Se considerarmos um processo a temperatura constante, e considerarmos o volume molar do gás ideal puro, a variação do potencial químico assumirá a expressão:

$$d\mu_i = RT \frac{dP}{P} \quad (4.10)$$

Integrando de um estado de referência até a condição de interesse, teremos:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.11)$$

Onde μ_i^0 e P^0 são o potencial químico da espécie i no estado de referência, e a pressão no estado de referência, respectivamente. Contudo, a Equação 4.11 só é válida para gases ideais, e para estender para gases reais, Lewis e Randall (1923) propuseram uma nova função chamada fugacidade (f).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4.12)$$

A razão entre a fugacidade e a fugacidade no estado padrão do componente i foi denominada por Lewis de atividade (a). Assim, é possível assim medir a diferença entre o potencial químico no estado de interesse e no estado padrão (4.13).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (4.13)$$

Como a fugacidade é uma correção para o comportamento não ideal, a medida que nos aproximamos da condição de gás ideal, a fugacidade se aproximará da pressão, para o caso de sistemas puros, ou da pressão parcial para misturas. Ou seja,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P_i} \right) = 1 \quad (4.14)$$

Onde a razão f_i/P_i é chamada de coeficiente de fugacidade (φ_i).

Se olharmos para solutos em uma solução, podemos relacionar o potencial químico com a concentração do soluto. Dessa forma, a Equação 4.15 relaciona o potencial químico com a concentração de soluto em termos de molalidade.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_i} \right)_{m_j \neq i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial m_i} \quad (4.15)$$

Onde m_i é a concentração da espécie i em mol/ kg de solvente, e P_i é a pressão do gás i que está, ou pode estar, em equilíbrio com o soluto i . Sabendo que para gases ideais:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} = v_i = \frac{RT}{P_i} \quad (4.16)$$

E que a Lei de Henry para soluções ideais nos diz que:

$$\frac{\partial P_i}{\partial m_i} = \frac{P_i}{m_i} \quad (4.17)$$

Podemos chegar a uma expressão para o potencial químico para um soluto i em uma solução (Equação 4.18), integrando de um estado de referência até o estado de interesse.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{m_i}{m_i^0} \quad (4.18)$$

Da mesma forma que para o caso de gases ideais, a Equação 4.18 se restringe à soluções ideais. Portanto, é necessário adicionar um fator de correção para obtermos uma expressão geral. Este fator é denominado coeficiente de atividade (γ_i).

Escolhendo como um estado padrão aquele onde a concentração m_i é igual à unidade, a expressão para o potencial químico, generalizada, para um soluto i em solução fica:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{\gamma_i m_i}{\gamma_i^0 m_i^0} \quad (4.19)$$

Assim, se compararmos a Equação 4.13 com a Equação 4.19, chegamos a definição para a atividade.

$$a_i = \frac{\gamma_i m_i}{\gamma_i^0 m_i^0} \quad (4.20)$$

4.1 Equilíbrio Líquido - Vapor

Como mencionado anteriormente, o critério de equilíbrio entre as fases é a igualdade do potencial químico. Dessa forma, no equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida temos:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (4.21)$$

Substituindo a Equação 4.13, em cada fase teremos:

$$\mu_i^{0,L}(T, P = 1\text{atm}) + RT \ln a_i^L = \mu_i^{0,V}(T, P = 1\text{atm}) + RT \ln \left(\frac{f_i^V(T, P)}{f_i^{0,V}(T, P = 1\text{atm})} \right) \quad (4.22)$$

O estado de referência adotado para o componente "i" na fase líquida, é de uma solução hipotética ideal, de concentração unitária com unidade em mol/ kg de solvente, na temperatura do sistema e pressão ambiente. Já o estado de referência do gás "i", é o gás ideal na temperatura do sistema e pressão atmosférica. Assim, a fugacidade no estado de referência para o componente "i", na fase gasosa é $f_i^0 = 1$. Dessa maneira, rearranjamos a equação e obtemos:

$$\exp \left(\frac{\mu_i^{0,L}(T, P = 1\text{atm}) - \mu_i^{0,V}(T, P = 1\text{atm})}{RT} \right) = \frac{f_i^V}{a_i^L} \quad (4.23)$$

O lado esquerdo da Equação 4.23 é uma constante de proporcionalidade que denominamos constante de equilíbrio (K_{eq}). Como o estado de referência está a pressão fixa, a constante de equilíbrio só é função da temperatura.

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{\mu_i^{0,L} - \mu_i^{0,V}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta\mu_i^{0,L-V}(T, P = 1\text{atm})}{RT}\right) \quad (4.24)$$

Desta forma, se considerarmos o equilíbrio líquido-vapor do CO_2 , por exemplo (Equação 4.25), teremos.



Assim, para o exemplo do equilíbrio líquido-vapor do CO_2 :

$$K_{eq} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_2}} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2}} \quad (4.26)$$

O desafio agora é determinar os coeficientes de fugacidade e atividade. Para isto, geralmente são utilizados os modelos de Equação de Estado, para o cálculo do coeficiente de fugacidade, e os modelos de energia livre em excesso para o cálculo do coeficiente de atividade.

4.1.1 Equações de Estado

Equações de estado (EdE) são modelos termodinâmicos que relacionam as variáveis pressão (P), volume (V) e temperatura (T), e são úteis para descrever propriedades de fluidos e misturas de fluidos.

As EdE mais comumente usadas na indústria pelos engenheiros de processos, são as equações de estado cúbicas, pois são modelos mais tradicionais e amplamente testados. Todavia, a medida que a capacidade computacional aumenta, surgem modelos que tentam explicar os fenômenos termodinâmicos a partir da mecânica estatística, e assim detalhes na escala microscópica podem ser incorporados. Neste contexto EdE do tipo SAFT e CPA foram desenvolvidas (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010).

Diferentes modelos de EdE cúbica foram propostos ao longo dos anos, e podemos ter representá-los como uma equação geral (Equação 4.27).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \sigma b)(v + \varepsilon b)} \quad (4.27)$$

Onde v é o volume molar, σ e ε são constantes que assumem um valor para cada EdE, e as funções $a(T)$ e b são calculadas da seguinte forma:

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T/T_c) \quad (4.28)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.29)$$

As constantes Ω_a e Ω_b também são constantes de cada modelo de EdE, T_c e P_c são temperatura e pressão crítica, respectivamente, e R a constante dos gases. A Tabela 4.1 apresenta as constantes para as diferentes EdE.

Tabela 4.1: Parâmetros das Equações de Estado Cúbicas para componentes puros, onde ω é o fator acêntrico.

Parâmetro	Van der Waals	Redlich Kwong	Soave Redlich-Kwong	Peng Robinson
σ	0	0	0	$1+\sqrt{2}$
ε	0	1	1	$1-\sqrt{2}$
Ω_a	27/64	0.42748	0.42748	0.45724
Ω_b	1/8	0.08664	0.08664	0.07780
κ	0	0	$0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$	$0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
α	1	$(T/T_c)^{-1/2}$	$[1 + \kappa(1 - (T/T_c)^{1/2})]^2$	$[1 + \kappa(1 - (T/T_c)^{1/2})]^2$

4.1.2 Energia Livre de Gibbs em Excesso

Modelos de energia livre de Gibbs em excesso, são modelos que geralmente são utilizados para descrever o comportamento da fase líquida. Estes modelos medem a não idealidade desta fase a partir do comportamento de uma solução ideal.

Podemos classificar uma propriedade em excesso como a diferença entre a propriedade de uma solução numa dada condição, e a propriedade de uma solução ideal. Assim, para energia livre de Gibbs:

$$G^E = G - G^{\text{ideal}} \quad (4.30)$$

Funções de excesso podem ser positivas ou negativas. Ao derivarmos G^E em relação ao número de mols de uma espécie i a uma temperatura, pressão e número de mols das outras espécies constantes, teremos a energia de Gibbs parcial molar de excesso, e portanto:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln a_i - RT \ln a_i^{\text{ideal}} \quad (4.31)$$

Sabendo que para uma solução ideal o coeficiente de atividade é igual a unidade,

chegamos à:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (4.32)$$

Os modelos de energia livre de Gibbs em excesso são modelos que atendem aos propósitos de engenharia de forma pragmática. Contudo, são modelos que se utilizam de muitos parâmetros empíricos, o que pode comprometer a capacidade de previsão.

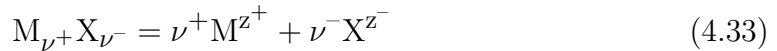
Diferentes modelos de energia livre de Gibbs em excesso estão propostos na literatura (Abrams e Prausnitz, 1975; Pitzer, 1991; Renon e Prausnitz, 1968; Wilson, 1964) e se dividem em dois grupos: modelos baseados no formalismo de Lewis e Randall, que utilizam a temperatura, pressão e número de mols das espécies como variáveis independentes, e os modelos baseados no formalismo de MacMillan-Mayer, que utiliza o ensemble semi-grande canônico, tendo como variáveis independentes a temperatura, o volume, a número de mols dos solutos e o potencial químico do solvente (Prausnitz *et al.*, 1999). Os modelos de energia livre em excesso utilizados neste trabalho foram os baseados no formalismo de MacMillan-Mayer.

4.2 Equilíbrio Químico

Em sistemas eletrolíticos, um soluto se dissocia em cátions e ânions, e estes não podem ser considerados independentes devido à eletroneutralidade.

A eletroneutralidade impõe que em uma solução de um eletrólito, o número de mols de uma espécie iônica individual, não pode ser variado independentemente.

Dessa forma, a dissociação de um eletrólito MX, em um meio solvente é representada por:



Onde a eletroneutralidade impõe que:

$$z^+ m_{M^{z^+}} + z^- m_{X^{z^-}} = 0 \quad (4.34)$$

Portanto, a condição de equilíbrio será a igualdade do potencial químico entre a fase sólida e a fase aquosa, conforme descrito na Equação 4.35.

$$\mu_{MX} = \nu^+ \mu_{M^{z^+}} + \nu^- \mu_{X^{z^-}} \quad (4.35)$$

Substituindo a definição de potencial químico dada pela Equação 4.13 para cada fase, teremos:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{MX}}^{0,\text{S}}(T, P = 1\text{atm}) + RT \ln a_{\text{MX}}^{\text{S}} &= \nu^+ \mu_{\text{M}^{z^+}}^{0,\text{L}}(T, P = 1\text{atm}) + \nu^+ RT \ln a_{\text{M}^{z^+}}^{\text{L}} + \\ &\quad \nu^- \mu_{\text{X}^{z^-}}^{0,\text{L}}(T, P = 1\text{atm}) + \nu^- RT \ln a_{\text{X}^{z^-}}^{\text{L}} \end{aligned} \quad (4.36)$$

O estado de referência para cada íon na fase líquida, é o de uma mistura aquosa hipotética ideal com concentração igual a 1 molal, na temperatura do sistema e pressão de uma atmosfera.

Para a fase sólida, sabemos que:

$$a_{\text{MX}}^{\text{S}} = \frac{f_{\text{MX}}^{\text{S}}(T, P)}{f_{\text{MX}}^{0,\text{S}}(T, P = 1\text{atm})} \quad (4.37)$$

Dessa forma, a atividade do sólido puro se iguala ao fator de correção de Poynting, devido ao estado de referência adotado (sólido puro no seu estado mais estável, temperatura do sistema e pressão atmosférica).

$$a_{\text{MX}}^{\text{S}} = \exp\left(\frac{v^{\text{S}}(P - P^{\text{sat}})}{RT}\right) \quad (4.38)$$

Como o volume molar do sólido puro é muito menor que o produto RT , a atividade do sólido puro é aproximadamente igual a unidade ($a_{\text{MX}}^{\text{S}} = 1$). Assim, rearranjando a equação, chegamos a expressão para a constante de equilíbrio:

$$\text{Keq} = \exp\left[\frac{\mu_{\text{MX}}^{0,\text{S}} - (\nu^+ \mu_{\text{M}^{z^+}}^{0,\text{L}} + \nu^- \mu_{\text{X}^{z^-}}^{0,\text{L}})}{RT}\right] = a_{\text{M}^{z^+}}^{\nu^+} a_{\text{X}^{z^-}}^{\nu^-} \quad (4.39)$$

Assim chegamos à:

$$\text{Keq} = \exp\left(\frac{-\Delta\mu_{\text{MX}}^{0,\text{S-L}}(T, P = 1\text{atm})}{RT}\right) = \prod a_i^{\nu_i} \quad (4.40)$$

Nesses sistemas, geralmente utiliza-se modelos de energia livre em excesso para o cálculo dos coeficientes de atividade, e no próximo capítulo vamos discutir mais detalhadamente sobre estes modelos para soluções eletrolíticas.

Capítulo 5

Modelos de Coeficiente de atividade para eletrólitos

5.1 Modelo de Debye-Huckel

O modelo matemático para o cálculo do coeficiente de atividade baseado na teoria de Debye e Huckel (1923) é a base para quase todos os modelos físicos de solução eletrolítica. A teoria de Debye-Huckel foi fundamental para o entendimento da distribuição de cargas ao redor de um íon em solução, sendo comparada a sua importância com a teoria de Maxwell de distribuição de velocidades para gases por Bockris e Reddy (2002).

A abordagem de Debye-Huckel consiste em escolher arbitrariamente um íon de referência no conjunto de íons presentes na solução. Os íons remanescentes são considerados como atmosfera ao redor do íon central, e as moléculas de água são vistas como um meio dielétrico contínuo. Dessa forma, a contribuição da água na análise é contabilizada pela constante dielétrica (ϵ), e os íons, com exceção do íon central, pela densidade de carga em excesso (ρ).

A equação para o coeficiente de atividade da espécie i , considerando o tamanho finito dos íons, está expressa na Equação 5.1. Onde a é o parâmetro ajustável que corresponde ao tamanho efetivo do íon, I é a força iônica, z_i a carga do íon i e d_s a densidade do solvente. O desenvolvimento do modelo de Debye-Huckel pode ser encontrado no Apêndice A.

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} \quad (5.1)$$

Onde

$$A = \frac{1.8248 \times 10^6 d_s^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (5.2)$$

$$B = \frac{50.292d_s^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (5.3)$$

Contudo, a equação de Debye-Huckel para o coeficiente de atividade é baseada na hipótese de solução diluída. Prausnitz *et al.* (1999) apresentaram alguns fatores que contribuem para os desvios da equação de Debye-Huckel em altas concentrações.

- Interações que surgem de forças diferentes da eletrostática, por exemplo, forças de atração e repulsão.
- Forças de solvatação íon-solvente que invalidam a hipótese de solvente como um dielétrico contínuo.
- Repulsão íon-íon devido ao tamanho finito dos íons, caso seja considerada a hipótese de cargas pontuais.

Devido a isso, muitos modelos foram propostos para corrigir as fragilidades encontradas no modelo de Debye-Huckel. Neste trabalho discutiremos alguns destes modelos.

5.2 Modelo de Davies

O modelo proposto por Davies (1962), Equação 5.4, é uma extensão ao modelo de Debye-Huckel. Este modelo, puramente empírico, foi proposto para aumentar a precisão do modelo de Debye-Huckel, apresentando bons resultados para força iônica até 0.5 mol/kg.

Este modelo não possui parâmetros ajustáveis, todavia, todos os íons de mesma carga, possuem o mesmo coeficiente de atividade. Isto ocorre, pois o modelo não contempla nenhum parâmetro de tamanho dos íons.

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \quad (5.4)$$

5.3 Modelo Bdot

O modelo Bdot, Equação 5.5, foi proposto por Helgeson (1969). Assim como a equação de Davies, esse modelo é uma extensão simples do modelo de Debye-Huckel.

Contudo, neste modelo o fator que corresponde ao tamanho do íon é contabilizado, e o modelo é ajustado através do parâmetro \dot{b} . Com isso, o modelo pode representar dados experimentais de sistemas com força iônica até 1.0 mol/kg.

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + \dot{b}_i I \quad (5.5)$$

5.4 Modelo de Pitzer

O modelo proposto em Pitzer (1973) é uma expansão do tipo virial do modelo não linear, correspondente a Equação A.14. Esta expansão tem o objetivo de atribuir ao modelo características de interações de curto alcance. Dessa maneira, o modelo pode fornecer respostas concordantes com os dados experimentais até uma força iônica de 6 mol/kg (Pitzer, 1991).

Em soluções diluídas, as forças de longo alcance (forças de Coulomb) podem descrever bem o sistema, pois os íons estão afastados de forma que as interações de curto alcance podem ser desprezadas.

Contudo, em soluções concentradas, a distância entre os íons é reduzida, e com isso essas interações de atração e repulsão precisam ser contabilizadas.

A abordagem de Pitzer consiste no somatório da contribuição de longo alcance, oriundo do modelo de Debye-Huckel de esfera rígida, com a contribuição de curto alcance, contabilizada através de coeficientes de virial de interações duplas e triplas.

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (5.6)$$

A Equação 5.6 é a expressão da energia de Gibbs em excesso de uma solução com concentrações de m_i , m_j para os solutos i , j e contendo w_s quilogramas de solvente.

Os parâmetros λ_{ij} e Λ_{ijk} são, respectivamente, os coeficientes do tipo virial que contabilizam as interações entre dois e três íons. Já a função $f(I)$ corresponde à equação de Debye-Huckel modificada.

$$f(I) = -A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (5.7)$$

Onde b é uma constante empírica universal cujo valor é igual à $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ e A_ϕ é a constante de Debye-Huckel.

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{e_0}{\sqrt{\epsilon k_B T}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi d_s N_A}{1000}} \quad (5.8)$$

A constante dielétrica da água é função da temperatura e pode ser encontrada em Haynes *et al.* (2016).

$$\epsilon = 0.24921 \times 10^3 - 0.79069T + 0.72997 \times 10^{-3} T^2 \quad (5.9)$$

Para soluções multieletrólíticas com cátions c , c' e ânions a , a' apenas algumas combinações para λ e Λ são mensuráveis. Devido a isso, algumas definições são estabelecidas (Equações 5.10 - 5.13) afim de simplificar a equação final (Prausnitz

et al., 1999).

$$B_{ca} = \lambda_{ca} + \frac{\nu_c}{2\nu_a} \lambda_{cc} + \frac{\nu_a}{2\nu_c} \lambda_{aa} \quad (5.10)$$

$$\Phi_{cc'} = \lambda_{cc'} - \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda_{c'c'} \quad (5.11)$$

$$C_{ca} = \frac{3}{2} \left(\frac{\Lambda_{cca}}{z_c} + \frac{\Lambda_{caa}}{z_a} \right) \quad (5.12)$$

$$\psi_{cc'a} = 6\Lambda_{cc'a} - \frac{3z_{c'}}{z_c} \Lambda_{cca} - \frac{3z_c}{z_{c'}} \Lambda_{c'c'a} \quad (5.13)$$

As expressões para $\Phi_{aa'}$ e $\psi_{aa'c}$ são semelhantes as definidas nas Equações 5.11 e 5.13, respectivamente.

Com isso, podemos escrever a energia livre de Gibbs em excesso conforme a Equação 5.14.

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTw_s} = & f(I) + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B_{ca} + \left[\left(\sum_{c=1}^{N_c} m_c z_c \right) C_{ca} \right] \\ & + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \left[2\Phi_{cc'} + \left(\sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{cc'a} \right) \right] \\ & + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \left[2\Phi_{aa'} + \left(\sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{aa'c} \right) \right] \\ & + 2 \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c \lambda_{nc} + 2 \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_a} m_n m_a \lambda_{na} \\ & + 2 \sum_{n=1}^{N_n-1} \sum_{n'=n+1}^{N_n} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n^2 \lambda_{nn} + \dots \end{aligned} \quad (5.14)$$

Onde λ_{nc} , λ_{na} e $\lambda_{nn'}$ são os parâmetros de interação entre uma molécula neutra e um cátion, um ânion e outra molécula neutra, respectivamente.

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E / (w_s RT)}{\partial m_i} \right)_{T,P,j \neq i} \quad (5.15)$$

Por fim, ao derivarmos a Equação 5.14 em relação a concentração de cada espécie (Equação 5.15), podemos obter expressões para o coeficiente de atividade do cátion

desejado M e do ânion desejado X.

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M &= z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{Mca}) \\
&+ \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + |z_M| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nM})
\end{aligned} \tag{5.16}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_X &= z_X^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{Xac}) \\
&+ \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \psi_{Xcc'} + |z_X| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nX})
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Os parâmetros F e Z são calculados conforme as Equações 5.18 e 5.19.

$$\begin{aligned}
F &= A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a B'_{ca} \\
&+ \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}
\end{aligned} \tag{5.18}$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \tag{5.19}$$

Como muitas combinações para os parâmetros de interação não podem ser medidas, os parâmetros B_{ca} e C_{ca} podem ser calculados conforme as equações a seguir.

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^\phi}{2\sqrt{|z_c z_a|}} \tag{5.20}$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \tag{5.21}$$

Onde a função g é igual à:

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x) \exp(-x)] \tag{5.22}$$

O parâmetro B'_{ca} é a derivada da função B_{ca} e sua expressão é:

$$B'_{ca} = \frac{1}{I} (\beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I})) \quad (5.23)$$

Onde,

$$g'(x) = \frac{-2}{x^2} [1 - (1 + x + \frac{x^2}{2}) \exp(-x)] \quad (5.24)$$

Os parâmetros β^0 , β^1 , β^2 e C^ϕ podem ser estimados a partir de dados de sistemas binários (Pitzer, 1973, 1975). Já os parâmetros α_1 e α_2 possuem o valor de 1.4 e 12.0, respectivamente, para eletrólitos 2-2, e 2.0 e 0.0 para os demais eletrólitos (Kaasa, 1998; Prausnitz *et al.*, 1999).

Os parâmetros Φ e ψ são denominados parâmetros de ordem superior, pois são determinados a partir de dados de sistemas multicomponentes, sendo ψ um parâmetro de ajuste do modelo, e Φ calculado de acordo com a Equação 5.25.

$$\Phi_{MN} = \theta_{MN} + E_{\theta_{MN}} \quad (5.25)$$

Onde θ_{MN} é o parâmetro de ajuste para interações entre dois cátions ou dois ânions. Já o parâmetro $E_{\theta_{MN}}$ é função da força iônica, e contabiliza os efeitos eletrostáticos em misturas não simétricas (Pitzer, 1975).

$$E_{\theta_{MN}} = \left(\frac{z_M z_N}{4I} \right) [J(x_{MN}) - 0.5J(x_{MM}) - 0.5J(x_{NN})] \quad (5.26)$$

Onde x_{MN} é dado por:

$$x_{MN} = 6z_M z_N A_\Phi \sqrt{I} \quad (5.27)$$

A função J é muito complexa, e diferentes formas de cálculo já foram propostas (Pitzer, 1975, 1991). Porém em Pitzer (1975), pode-se encontrar uma expressão simples e que apresenta uma boa aproximação numérica.

$$J(x) = \frac{x}{4 + C_1 x - C_2 \exp(-C_3 x^{C_4})} \quad (5.28)$$

Tabela 5.1: Parâmetros da Equação 5.28.

Parâmetro	Valor
C_1	4.581
C_2	0.7237
C_3	0.0120
C_4	0.528

O parâmetro Φ' é a derivada do parâmetro Φ , então as equações que nos permi-

tem calcular este parâmetro são as Equações 5.29, 5.31 e 5.30.

$$\Phi'_{MN} = E'_{\theta_{MN}} \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} E'_{\theta_{MN}} = & \left(\frac{z_M z_N}{4I} \right) [J'(x_{MN}) - 0.5J'(x_{MM}) - 0.5J'(x_{NN})] \\ & - \left(\frac{z_M z_N}{4I^2} \right) [J(x_{MN}) - 0.5J(x_{MM}) - 0.5J(x_{NN})] \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$x'_{MN} = 3 \frac{z_M z_N A \Phi}{\sqrt{I}} \quad (5.31)$$

Se o mesmo procedimento feito em 5.15 for feito para as espécies neutras, chegaremos à equação para o coeficiente de atividade de Pitzer para espécies neutras (Equação 5.32), onde os parâmetros λ e ζ são parâmetros de ajuste do modelo.

$$\ln \gamma_n = 2 \sum_{c=1}^{N_c} m_c \lambda_{nc} + 2 \sum_{a=1}^{N_a} m_a \lambda_{na} + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a \zeta_{nca} \quad (5.32)$$

A partir da implementação desses modelos, podemos avaliar efeitos de variáveis importantes como pressão e pH, e calcular as concentrações dos íons no equilíbrio de soluções contendo mais de um sal, o que é muito relevante para obter respostas em sistemas representativos de um processo de produção.

Capítulo 6

Metodologia

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para as simulações realizadas no presente trabalho. Para isto, o capítulo foi dividido em cinco seções.

Primeiramente definimos a estratégia para a validação do modelo de Pitzer. Após esta etapa, foram definidas as metodologias de simulação para a avaliação de influências de variáveis como pH, pressão, concentração de íons comuns e concentração de outros sais nos sistemas $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

O modelo de Pitzer foi implementado utilizando a linguagem de programação Python, bem como todos os cálculos realizados neste trabalho. Neste estudo, os parâmetros do modelo de Pitzer utilizados são iguais aos disponíveis em Appelo (2015), para o cálculo do coeficiente de atividade.

6.1 Verificação dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso

O primeiro passo necessário, é a implementação dos modelos de energia livre em excesso para o cálculo do coeficiente de atividade, e então compara-los com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Para isto, foram calculados os coeficiente de atividade de cada cátion e de cada ânion, com os modelos de Pitzer, Bdot e Davies, variando-se a concentração do sal de interesse.

A concentração de cada íon é obtida através dos coeficientes estequiométricos, como descrito na Equação 4.33, e então é utilizada como dado de entrada para o modelo de coeficiente de atividade.

6.2 Influência do pH da solução na solubilidade do CO₂

Como já discutido na seção 3.3, em condições de poço de produção de petróleo, há uma elevada concentração de CO₂. Este, ao se solubilizar na água de formação, se dissocia em espécies iônicas.

As reações descritas em 6.1, 6.2 e 6.3 são as que representam o sistema estudado, e cada reação fornece uma equação de equilíbrio conforme a abordagem feita anteriormente na seção 4.2.



Por fim, podemos então chegar às Equações 6.4, 6.5 e 6.6, que são as equações de equilíbrio correspondentes à reação de ionização da água, dissociação do CO₂ e dissociação do HCO₃⁻, respectivamente.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-} \quad (6.4)$$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}} \quad (6.5)$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (6.6)$$

Com estas equações podemos obter as concentrações de equilíbrio. Para isto, é necessário resolver o sistema de equações não linear formado pelas mesmas.

Neste trabalho utilizou-se o pacote Scipy do Python 3.0 para a resolução desse sistema, através do módulo "optimize.root", que possui diferentes métodos para encontrar raízes de sistemas não lineares. O método de trabalho utilizado aqui, foi o método de Powell modificado (hybr).

A expressão para a constante de ionização da água utilizada neste trabalho foi a apresentada por Olofsson e Hepler (1975), conforme descrito na Equação 6.7.

$$-\log K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{142613.6}{T} + 4229.195 \log T - 9.7384T + 0.0129638T^2 - 1.15068 \times 10^{-5}T^3 + 4.602 \times 10^{-9}T^4 - 8908.483 \quad (6.7)$$

Já as constantes de equilíbrio referentes à dissociação do CO_2 em água, foram obtidas do trabalho de Plummer e Busenberg (1982) e estão descritas nas Equações 6.8 e 6.9.

$$\log K_{\text{CO}_2} = -356.3094 - 0.06091964T + \frac{21834.37}{T} + 126.8339 \log T - \frac{1684915}{T^2} \quad (6.8)$$

$$\log K_{\text{HCO}_3^-} = -107.8871 - 0.03252849T + \frac{5151.79}{T} + 38.92561 \log T - \frac{563713.9}{T^2} \quad (6.9)$$

Duas equações adicionais são necessárias para que o sistema torne-se determinado, a equação de eletroneutralidade (Equação 6.10), e a equação do pH (Equação 6.12).

$$\sum m_{\text{cátion}} z_{\text{cátion}} = \sum m_{\text{ânion}} z_{\text{ânion}} \quad (6.10)$$

Assim, para a análise em questão, a eletroneutralidade fica:

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (6.11)$$

$$\text{pH} = -\log(m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}) \quad (6.12)$$

As variáveis de entrada desta análise são:

- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i
- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- pH

O pH da solução foi variado de 2.5 a 4.0 e calculado para quatro temperaturas (50, 70, 95 e 150°C). Já as variáveis de saída do modelo são as concentrações de cada espécie no equilíbrio.

6.3 Influência da pressão

6.3.1 Influência da pressão na solubilidade do CO₂

Averiguar a influência da pressão sobre solubilidade de CO₂ é de fundamental importância, pois esta variável apresenta significativa influência sobre o fenômeno de precipitação.

Para esta análise foi necessário inserir ao sistema indicado em 6.2, a equação de equilíbrio entre o CO₂ da fase gasosa e o CO₂ da fase aquosa através da lei de Henry (Equação 6.14).

Para o cálculo de equilíbrio da fase gasosa, foram utilizadas duas equações de estado cúbicas, a proposta por Peng e Robinson (1976) e a GERG proposta por Kunz e Wagner (2012). Contudo, os dados de fugacidade fornecidos pela GERG, foram calculados no software REFPROP do NIST (*National Institute of Standards and Technology*).



$$K_H = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}} \quad (6.14)$$

A expressão para a constante de Henry, exposta na Equação 6.15, também foi encontrada no trabalho de Plummer e Busenberg (1982).

$$\log K_H = 108.3865 + 0.01985076T - \frac{6919.53}{T} - 40.45154 \log T - \frac{669365}{T^2} \quad (6.15)$$

As variáveis de entrada utilizadas aqui foram:

- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i
- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- P - pressão

Como no exemplo anterior, as variáveis de saída são as concentrações de cada espécie no equilíbrio.

6.3.2 Influência da pressão no pH

Para a avaliação do efeito da pressão no pH, o sistema de equações da seção 6.3.1 foi mantido, com o acréscimo da Equação 6.14 para a avaliação do efeito da pressão,

e o pH foi considerado como uma variável a ser determinada.

Dessa forma, as variáveis de entrada utilizadas são:

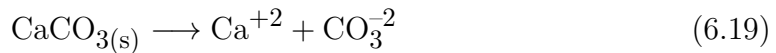
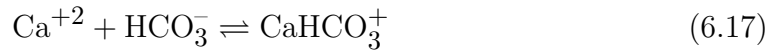
- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i
- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- P - Pressão

Já as variáveis de saída são:

- concentração de cada espécie no equilíbrio
- pH

6.3.3 Influência da pressão na solubilidade de calcita

Nesta análise, além das reações referentes a solubilização do CO_2 (Equação 6.13), decomposição do CO_2 em água (Equações 6.2, 6.3) e ionização da água (Equação 6.1), foi considerado a reação das espécies iônicas formadas com cátions Ca^{+2} , conforme as Equações 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19.



Portanto, conforme feito anteriormente podemos obter as equações de equilíbrio provenientes dessas reações, conforme exposto nas Equações 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23.

$$K_{\text{CaOH}^+} = \frac{m_{\text{CaOH}^+} \gamma_{\text{CaOH}^+}}{m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-}} \quad (6.20)$$

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{m_{\text{CaHCO}_3^+} \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}}{m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}} m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (6.21)$$

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}} m_{\text{CO}_3^{-2}} \gamma_{\text{CO}_3^{-2}}}{m_{\text{CaCO}_{3\text{aq}}}} \quad (6.22)$$

$$K_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}} m_{\text{CO}_3^{-2}} \gamma_{\text{CO}_3^{-2}} \quad (6.23)$$

Diferentemente das seções anteriores, nesta seção o efeito da pressão foi observado através da variação da pressão parcial de CO_2 .

A solubilidade de calcita foi calculada através da concentração total de cálcio presente na solução, conforme mostrado na Equação 6.24.

$$m_{\text{CaT}} = m_{\text{Ca}^{+2}} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_{3\text{aq}}} \quad (6.24)$$

As constantes de equilíbrio para os cálculos das Equações 6.21, 6.22 e 6.23 são encontradas em Plummer e Busenberg (1982). Já a expressão para o cálculo da constante de equilíbrio da equação 6.20 é encontrada em Smith (1988).

$$\ln K_{\text{CaOH}^+} = \frac{3.1854 \times 10^4}{T} + 94.9734 \ln T - 8.8362 \times 10^{-2} T - \frac{2.1709 \times 10^6}{T^2} - 610.0479 \quad (6.25)$$

$$\log K_{\text{CaHCO}_3^+} = 1209.1201 + 0.31294T - \frac{34765.05}{T} - 478.782 \log T \quad (6.26)$$

$$\log K_{\text{CaCO}_3} = -1228.732 - 0.299444T + \frac{35512.75}{T} + 485.818 \log T \quad (6.27)$$

$$\log K_{\text{calcita}} = -171.9065 - 0.077993T + \frac{2839.319}{T} + 71.595 \log T \quad (6.28)$$

Assim, as variáveis de entrada para esta avaliação são:

- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i
- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- P_{CO_2} - Pressão parcial de CO_2

As variáveis de saída são as concentrações de cada espécie, no equilíbrio.

6.4 Influência de íons comuns

Nesta análise, verificou-se a influência da concentração de cálcio na solubilidade de calcita. Para isto, utilizou-se o sistema de equações apresentado em 6.3.3, contido à uma pressão parcial de CO_2 fixa e igual a 0.94×10^{-2} .

Foi realizada uma variação da concentração de CaCl_2 , onde este sal foi considerado totalmente dissociado, conforme indicado na reação 6.29. Portanto o ânion Cl^- influencia somente na força iônica e no cálculo da eletroneutralidade.



Após o cálculo de equilíbrio, pôde-se calcular a concentração total de carbono dissolvido, e este parâmetro foi o considerado para a avaliação de solubilidade.

$$\text{DIC} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_{3\text{aq}}} \quad (6.30)$$

As variáveis de entrada para este sistema são:

- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i
- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- m_{CaCl_2} - Concentração molal de CaCl_2

As variáveis de saída são as concentrações de cada espécie, no equilíbrio.

6.5 Influência de outros sais

Entender o efeito da concentração de sais como NaCl e KCl na solubilidade de calcita, é fundamental para a compreensão do fenômeno de deposição de sais em condições de extração em poços de petróleo.

Com isso esta análise foi conduzida conforme mencionado na seção 6.4, porém os sais acrescentados foram o NaCl e o KCl , separadamente, seguindo as reações de dissociação completa (Equações 6.31 e 6.32). As concentrações de Na^+ , K^+ e Cl^- influenciam apenas nos cálculos da força iônica e no cálculo da eletroneutralidade.



As variáveis de entrada para este sistema são:

- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i
- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- m_{sal} - Concentração molal de NaCl ou KCl

As variáveis de saída são as concentrações de cada espécie, no equilíbrio.

6.6 Aplicações em campos de águas profundas no Brasil

A saída de CO_2 da fase líquida para a fase gasosa é um dos fatores preponderantes para a precipitação do CaCO_3 (Zhang *et al.*, 2015). E a quantificação dessa influência ainda não é muito bem discutida em condições de poço. Para avaliarmos esta influência, foi utilizada a composição da água de formação presente nos poços de Namorado e Roncador, conforme a Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Composição da água dos campos de Namorado e Roncador. Fonte: Bezerra *et al.* (2004).

Constituintes (mg/L)	Namorado	Roncador
Sódio	33500	65000
Potássio	554	410
Cálcio	2760	7100
Magnésio	374	800
Bário	229	44
Estrôncio	415	580
Sulfato	-	32
Brometo	-	210
Bicarbonato	968	20
Cloreto	59100	116982
Salinidade	97390	192773

Por questões de simplificação e praticidade, a força iônica da água de formação de cada campo foi calculada, e posteriormente, foi calculada uma concentração efetiva de NaCl , referente a essa força iônica. Dessa maneira, temos um sistema $\text{NaCl-CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ e o sistema de equações foi resolvido como nas seções anteriores, à temperatura de 25 °C.

As variáveis de entrada para este sistema são:

- T - Temperatura
- z_i - Valência de cada íon i

- Par - Parâmetros do modelo de Pitzer
- P - Pressão
- m_{NaCl} - Concentração efetiva de NaCl
- $m_{\text{Ca}^{+2}}$ - Concentração total de íons Ca^{+2} presentes na água de formação

Já as variáveis de saída são:

- concentrações de cada espécie, no equilíbrio
- pH

Capítulo 7

Resultados e Discussões

7.1 Verificação dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso

Com o objetivo de verificar a implementação dos modelos de Pitzer, Bdot e Davies, foram calculados os coeficientes de atividade para soluções eletrolíticas contendo apenas um sal. Desse modo, é possível verificar a dependência do coeficiente de atividade médio do sal correspondente, em relação a força iônica. Assim, foram escolhidos os seguintes sais (NaCl, KCl, CaCl₂ e MgCl₂).

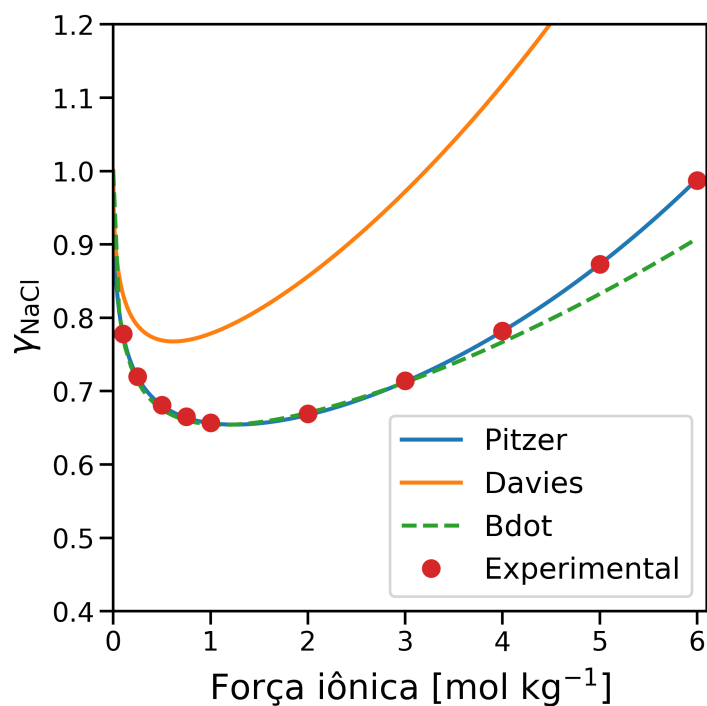


Figura 7.1: Coeficiente de atividade do NaCl em função da força iônica I. Fonte: Pitzer *et al.* (1984)

Os dados experimentais para coeficiente de atividade médio do NaCl foram adquiridos em Pitzer *et al.* (1984), e, conforme podemos observar na Figura 7.1 o modelo proposto por Pitzer (1991) apresenta boa concordância com os dados experimentais em toda a faixa de concentração. O modelo Bdot representa bem os dados experimentais até a força iônica igual a 4 mol/kg, e o modelo de Davies não representa bem o sistema. Desvios relativos foram calculados através da Equação 7.1. Na Tabela 7.1 estão disponíveis os erros relativos de cada modelo, para cada força iônica. Assim, podemos observar um erro relativo máximo de 0.203% para força iônica igual a 6.0 mol/kg do modelo de Pitzer, um erro relativo máximo de 7.990% para força iônica igual a 6.0 mol/kg no modelo Bdot, e de 52.50% para o modelo de Davies na mesma força iônica.

$$\text{Desvio} = \left| \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{exp}}} \right| \times 100\% \quad (7.1)$$

Tabela 7.1: Erro relativo do coeficiente de atividade do NaCl.

Força Iônica (mol kg ⁻¹)	$\gamma_{\text{NaCl}}^{\text{exp}}$	$\gamma_{\text{NaCl}}^{\text{Pitzer}}$	$\gamma_{\text{NaCl}}^{\text{Bdot}}$	$\gamma_{\text{NaCl}}^{\text{Davies}}$	Erro Pitzer (%)	Erro Bdot (%)	Erro Davies (%)
0.10	0.778	0.777	0.773	0.832	0.128	0.607	6.940
0.25	0.720	0.719	0.713	0.789	0.139	0.932	9.620
0.50	0.681	0.681	0.675	0.769	0.000	0.841	13.00
0.75	0.665	0.664	0.660	0.769	0.150	0.717	15.70
1.00	0.657	0.656	0.655	0.778	0.152	0.343	18.50
2.00	0.669	0.668	0.670	0.856	0.149	0.219	28.00
3.00	0.714	0.713	0.712	0.972	0.140	0.299	36.10
4.00	0.782	0.782	0.767	1.12	0.000	1.930	43.00
5.00	0.873	0.873	0.833	1.29	0.000	4.630	48.30
6.00	0.987	0.989	0.908	1.51	0.203	7.990	52.50

Ao analisarmos a Figura 7.2, podemos observar que os coeficientes de atividade médio do KCl, calculados pelos modelos de Pitzer e Bdot também demonstram uma boa representação dos dados experimentais, que são encontrados em Wilczek-Vera *et al.* (2006). Já o modelo proposto por Davies (1962), apresenta alguma concordância com os dados da literatura, apenas para sistemas bem diluídos. A Tabela 7.2 nos apresenta os desvios relativos concernentes aos dados de Wilczek-Vera *et al.* (2006) e os calculados pelos modelos aqui estudados. Foram encontrados baixos desvios relativos, sendo o desvio máximo de 1.350% para força iônica 0.010 mol/kg para o modelo de Pitzer e 2.040% para a força iônica de 0.300 mol/kg no modelo Bdot. O modelo de Davies apresentou altos erros relativos, sendo o máximo 70.50% para a força iônica de 3.00 mol/kg.

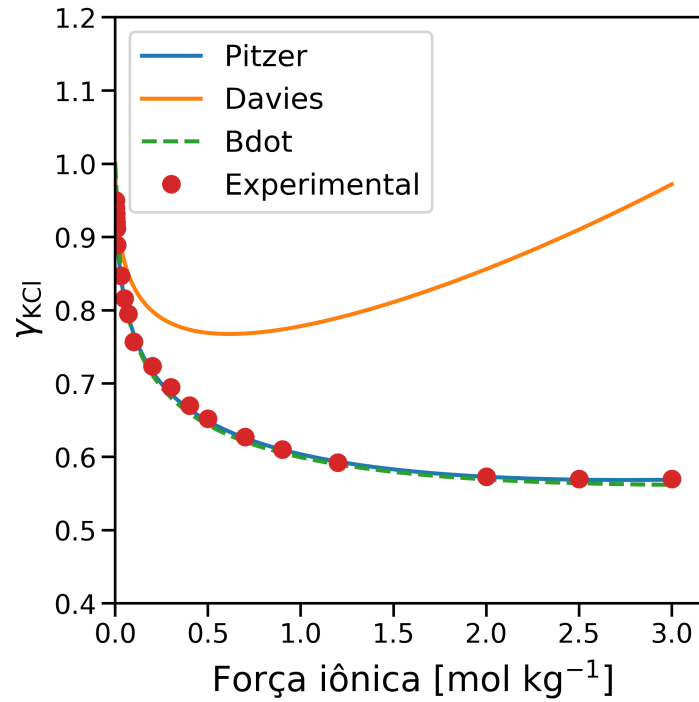


Figura 7.2: Coeficiente de atividade do KCl em função da força iônica I. Fonte: Wilczek-Vera *et al.* (2006)

Tabela 7.2: Erro relativo do coeficiente de atividade do KCl.

Força Iônica (mol kg ⁻¹)	$\gamma_{\text{KCl}}^{\text{exp}}$	$\gamma_{\text{KCl}}^{\text{Pitzer}}$	$\gamma_{\text{KCl}}^{\text{Bdot}}$	$\gamma_{\text{KCl}}^{\text{Davies}}$	Erro Pitzer (%)	Erro Bdot (%)	Erro Davies (%)
0.010	0.889	0.901	0.900	0.928	1.350	1.270	4.439
0.030	0.847	0.846	0.845	0.888	0.118	0.257	4.885
0.050	0.816	0.815	0.813	0.657	0.123	0.387	6.089
0.070	0.795	0.792	0.790	0.849	0.377	0.645	6.860
0.100	0.757	0.767	0.764	0.832	1.321	0.947	9.910
0.200	0.724	0.716	0.712	0.799	1.105	1.690	10.30
0.300	0.695	0.686	0.681	0.782	1.295	2.040	12.60
0.400	0.670	0.665	0.659	0.774	0.746	1.570	15.50
0.500	0.652	0.649	0.643	0.769	0.460	1.310	17.90
0.700	0.627	0.626	0.621	0.768	0.159	0.988	22.50
0.900	0.610	0.610	0.605	0.774	0.000	0.759	26.90
1.200	0.592	0.593	0.590	0.789	0.169	0.379	33.40
2.000	0.573	0.573	0.569	0.856	0.000	0.662	49.40
2.500	0.570	0.569	0.640	0.910	0.175	1.060	59.70
3.000	0.570	0.569	0.562	0.972	0.175	1.430	70.50

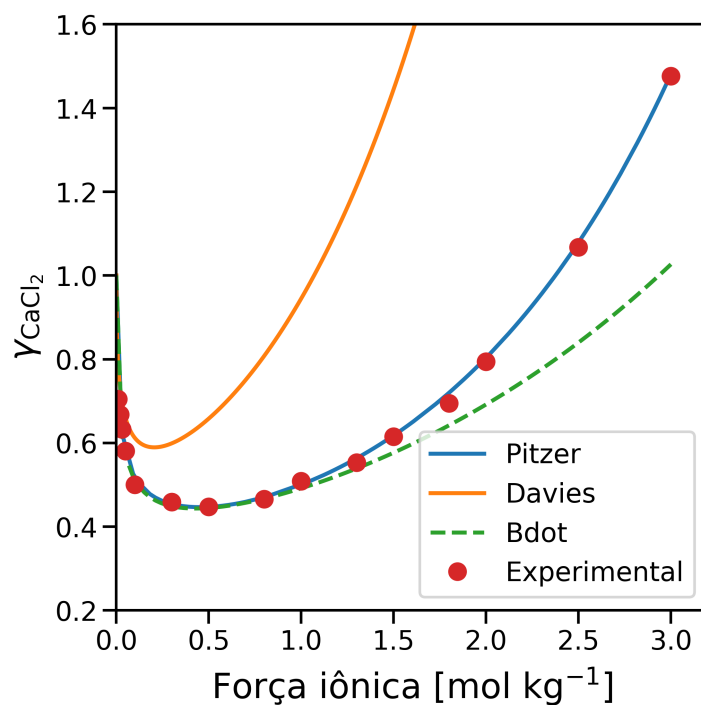


Figura 7.3: Coeficiente de atividade do CaCl_2 em função da força iônica I . Fonte: Rodil e Vera (2001)

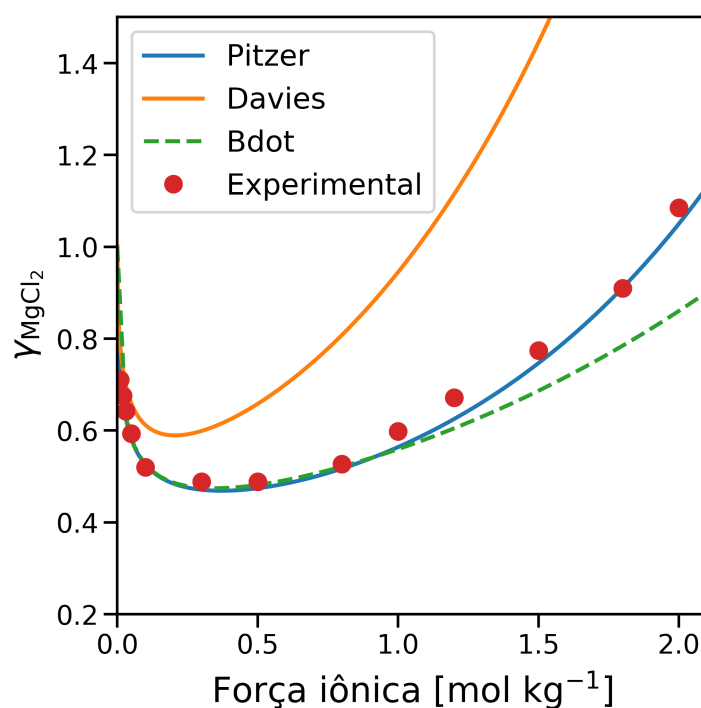


Figura 7.4: Coeficiente de atividade do MgCl_2 em função da força iônica I . Fonte: Rodil e Vera (2001)

Para uma verificação mais abrangente, também foram calculados os coeficientes de atividades para eletrólitos não simétricos (CaCl_2 e MgCl_2), como pode ser visto

nas Figuras 7.3 e 7.4. Igualmente ao observado em eletrólitos simétricos (NaCl e KCl), o modelo de Pitzer também apresentou boa concordância com os dados experimentais em toda a faixa de concentração. Já o modelo Bdot a partir da força iônica igual a 2 mol/kg passa a não representar bem os dados de Rodil e Vera (2001) para o CaCl₂ e a partir da força iônica igual 1.2 mol/kg para o MgCl₂. O modelo de Davies não representa bem os sistemas.

Tabela 7.3: Erro relativo do coeficiente de atividade do CaCl₂.

Força Iônica (mol kg ⁻¹)	$\gamma_{\text{CaCl}_2}^{\text{exp}}$	$\gamma_{\text{CaCl}_2}^{\text{Pitzer}}$	$\gamma_{\text{CaCl}_2}^{\text{Bdot}}$	$\gamma_{\text{CaCl}_2}^{\text{Davies}}$	Erro Pitzer (%)	Erro Bdot (%)	Erro Davies (%)
0.01	0.705	0.727	0.726	0.789	3.121	3.062	12.01
0.02	0.668	0.663	0.661	0.735	0.749	1.045	9.988
0.03	0.633	0.625	0.621	0.701	1.264	1.821	10.76
0.05	0.581	0.577	0.572	0.659	0.688	1.435	13.60
0.10	0.500	0.519	0.512	0.612	3.800	2.355	22.42
0.50	0.447	0.447	0.445	0.658	0.000	0.591	47.16
0.80	0.466	0.470	0.466	0.808	0.858	2.707	73.48
1.30	0.553	0.563	0.539	1.214	1.808	2.595	119.4
1.50	0.615	0.618	0.576	1.445	0.488	6.211	134.9
2.00	0.794	0.804	0.692	2.663	1.259	12.84	185.5
2.50	1.067	1.079	0.839	3.602	1.125	21.31	237.6
3.00	1.476	1.401	1.026	5.775	5.081	30.45	291.2

Tabela 7.4: Erro relativo do coeficiente de atividade do MgCl₂.

Força Iônica (mol kg ⁻¹)	$\gamma_{\text{MgCl}_2}^{\text{exp}}$	$\gamma_{\text{MgCl}_2}^{\text{Pitzer}}$	$\gamma_{\text{MgCl}_2}^{\text{Bdot}}$	$\gamma_{\text{MgCl}_2}^{\text{Davies}}$	Erro Pitzer (%)	Erro Bdot (%)	Erro Davies (%)
0.01	0.711	0.728	0.730	0.789	2.391	2.743	11.06
0.02	0.675	0.665	0.667	0.734	1.481	1.249	8.751
0.03	0.642	0.628	0.629	0.700	2.181	2.043	9.145
0.05	0.593	0.582	0.583	0.659	1.855	1.752	11.23
0.10	0.520	0.526	0.527	0.612	1.154	1.223	17.67
0.30	0.489	0.471	0.475	0.599	3.681	2.771	22.55
0.50	0.489	0.474	0.482	0.658	3.067	1.439	34.66
0.80	0.527	0.517	0.521	0.808	1.898	1.076	53.27
1.00	0.599	0.564	0.559	0.945	5.843	6.512	57.87
1.20	0.672	0.625	0.605	1.115	6.994	9.907	66.04
1.50	0.774	0.747	0.686	1.445	3.488	11.30	86.68
1.80	0.910	0.911	0.785	1.889	0.110	13.75	107.6
2.00	1.085	1.050	0.860	2.266	3.226	20.68	108.9

A Tabela 7.3 fornece os desvios relativos para o cálculo do coeficiente de atividade do CaCl_2 , apresentando máximos desvios de 5.081% para o modelo de Pitzer, 30.45% para o modelo Bdot e 291.2% para o modelo de Davies, ambos na força iônica igual a 3.00 mol/kg. Na Tabela 7.4 encontramos os desvios para o MgCl_2 , e podemos encontrar um máximo desvio de 6.994% para o modelo de Pitzer, correspondente a força iônica 1.2 mol/kg, 20.68% para o modelo Bdot para 2.00 mol/kg, e 108.9% também em 2.00 mol/kg para o modelo de Davies.

Por fim, foram calculados os desvios absolutos médios para cada modelo, conforme apresentado na Tabela 7.5. E, como pode-se observar, o modelo de Pitzer apresentou maiores desvios para o cálculo do coeficiente de atividade médio do MgCl_2 (2.9067%). Já os modelos Bdot e Davies para o CaCl_2 , 6.999% e 96.51% respectivamente.

Os elevados desvios encontrados no modelo de Davies podem ser explicados pela sua formulação. Este modelo só leva em consideração a valência do íon e a força iônica, portanto não faz distinção de características como, por exemplo, tamanho do íon. Desta maneira, por não ter parâmetros a serem estimados, essas correções não podem ser feitas, e, com isso, altos erros podem ser observados no cálculo de coeficiente de atividade.

Tabela 7.5: Desvio absoluto médio de cada modelo, em porcentagem.

Espécie	Pitzer	Bdot	Davies
NaCl	0.1061	1.852	27.16
KCl	0.3736	1.026	23.40
CaCl_2	1.6867	6.999	96.51
MgCl_2	2.9067	5.882	45.80

A partir da comparação dos modelos com os dados experimentais, pode-se concluir que o modelo de Pitzer é o mais indicado para cálculo de soluções concentradas, como também já mencionado na literatura (Anderson, 2005; Butler, 1998; Pitzer, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999) e que a implementação realizada neste trabalho é adequada. Devido a isso, nas próximas seções todos os cálculos serão realizados com este modelo.

7.2 Influência do pH da solução na solubilidade do CO₂

Nesta seção, estão apresentados resultados representativos de um sistema em que temos a solubilização de CO₂ em água. Assim, a modelagem da especiação do CO₂ foi simulada para uma avaliação da influência do pH da solução na solubilidade de CO₂, e estes resultados foram comparados com dados experimentais.

Foram calculadas as concentrações das espécies do carbonato para o sistema CO₂-H₂O em quatro diferentes temperaturas (50°C, 70°C, 95°C e 150°C). Os resultados obtidos estão descritos nas Figuras 7.5 - 7.8.

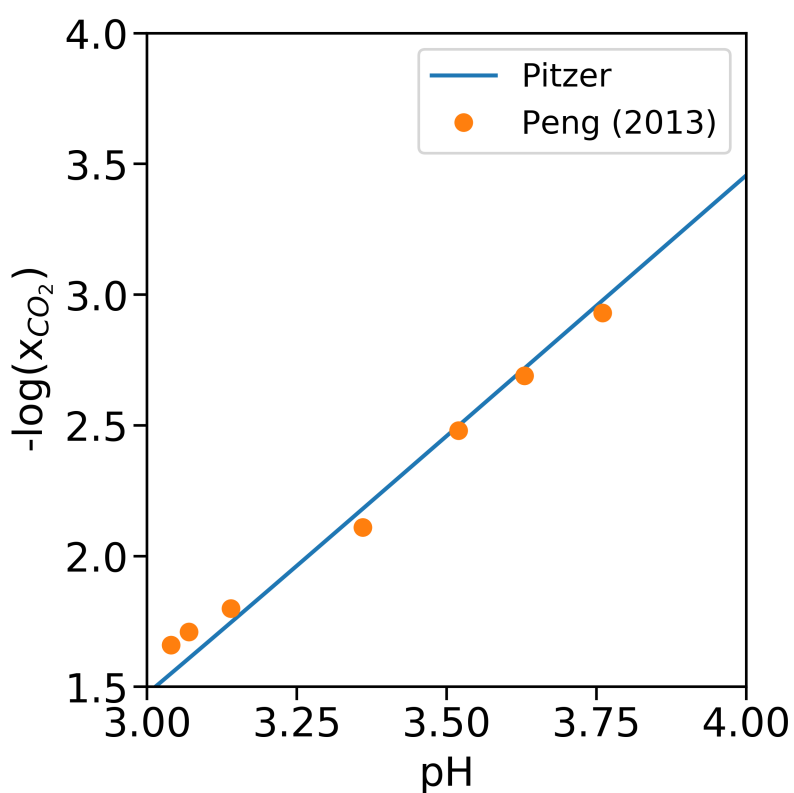


Figura 7.5: Variação da solubilidade do CO₂ em função do pH da solução a 50°C.

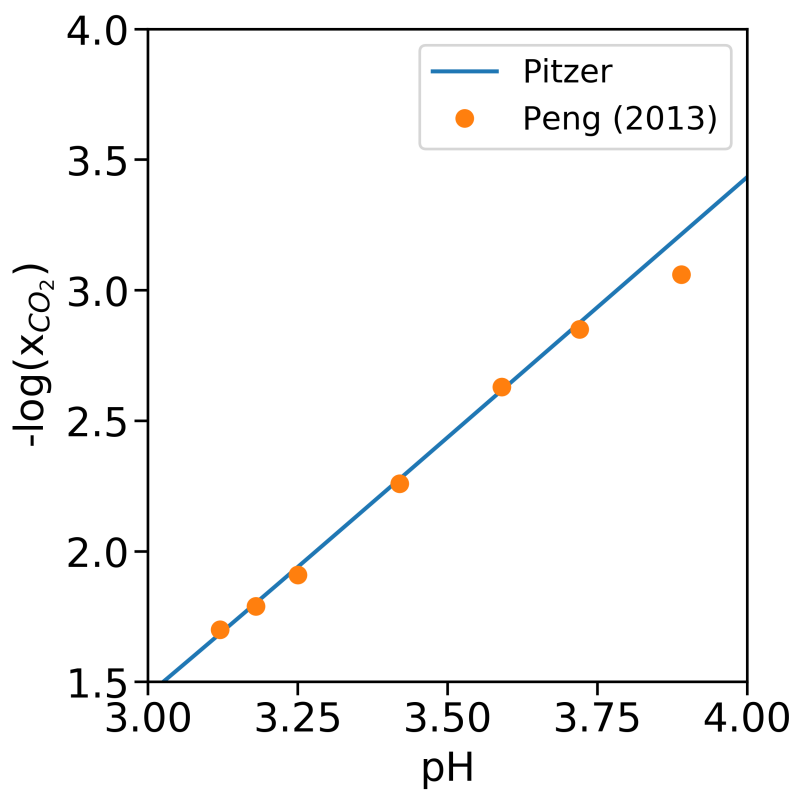


Figura 7.6: Variação da solubilidade do CO_2 em função do pH da solução a 70°C .

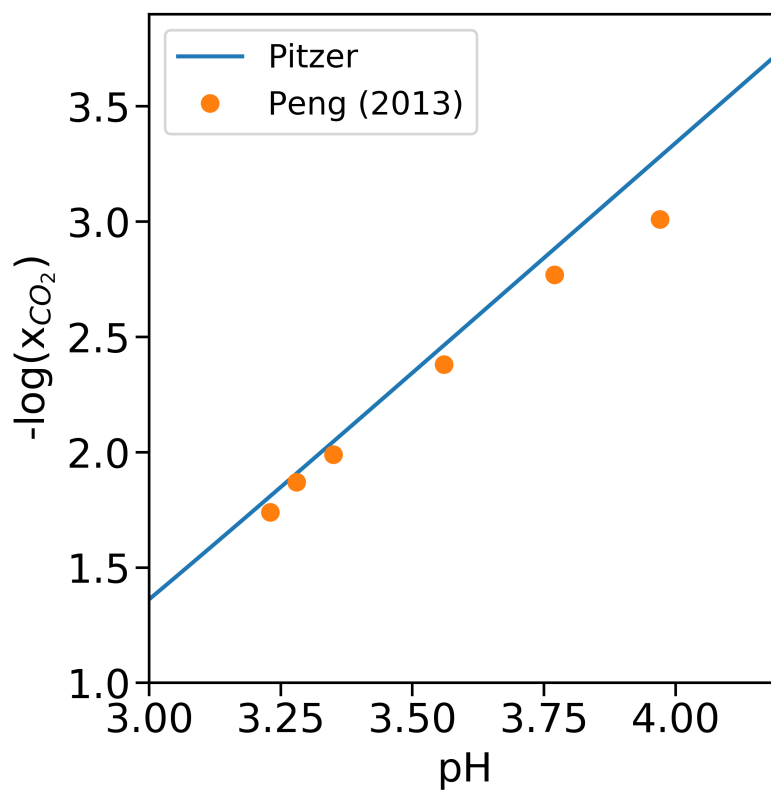


Figura 7.7: Variação da solubilidade do CO_2 em função do pH da solução a 95°C .

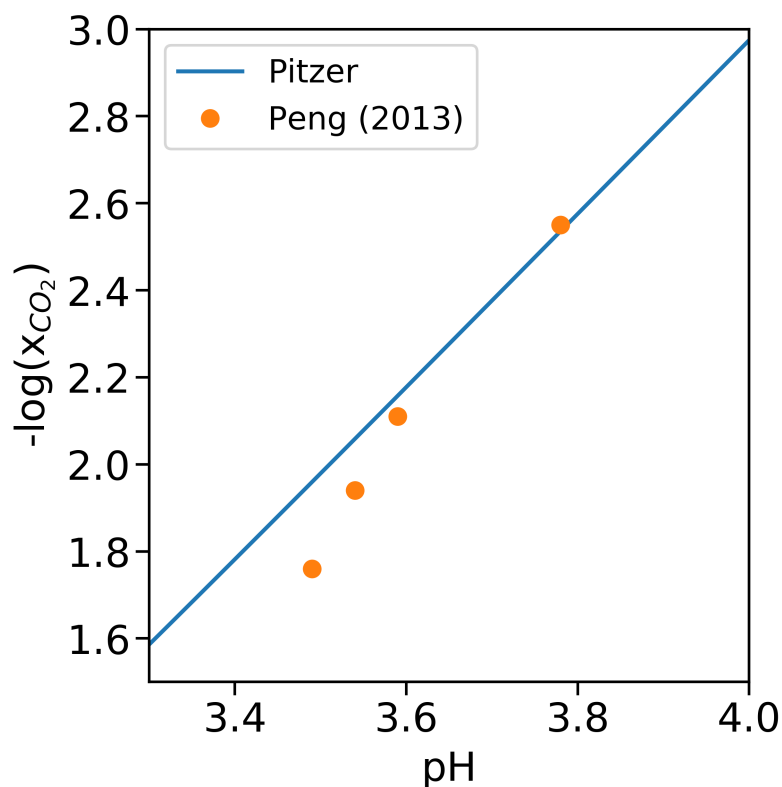


Figura 7.8: Variação da solubilidade do CO₂ em função do pH da solução a 150°C.

Os dados calculados, para todas as temperaturas, indicam que a medida que o pH da solução aumenta, a solubilidade de CO₂ diminui. Também pode-se destacar que para um determinado pH, o aumento da temperatura provoca uma redução da solubilidade do CO₂.

As Tabelas 7.6 e 7.7 mostram os erros relativos entre os dados experimentais disponíveis em Peng *et al.* (2013) e os calculados no presente trabalho. Como pode-se observar, o modelo da especiação do CO₂ proposto apresenta boa concordância com os valores experimentais encontrados na literatura.

Para 50°C encontramos um máximo erro relativo no valor de 6.59% para o pH de 3.04. Já para 70°C o máximo erro relativo observado é de 5.05% para o pH de 3.89. Isto nos mostra que a modelagem implementada neste trabalho é satisfatória.

Tabela 7.6: Erro relativo da fração molar de CO₂ para um pH a 50°C.

pH	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{exp}}$	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{calc}}$	Erro relativo (%)
3.04	1.66	1.55	6.59
3.07	1.71	1.61	5.90
3.14	1.80	1.74	2.99
3.36	2.11	2.18	3.36
3.52	2.48	2.50	0.77
3.63	2.69	2.72	1.05
3.76	2.93	2.92	0.42

Tabela 7.7: Erro relativo da fração molar de CO₂ para um pH a 70°C.

pH	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{exp}}$	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{calc}}$	Erro relativo (%)
3.12	1.69	1.68	0.90
3.18	1.79	1.80	0.69
3.25	1.90	1.94	1.59
3.42	2.26	2.28	0.78
3.59	2.63	2.62	0.53
3.72	2.85	2.88	0.88
3.89	3.06	3.21	5.05

Os dados calculados em temperaturas mais elevadas também foram comparados aos dados fornecidos por Peng *et al.* (2013). As Tabelas 7.8 e 7.9 nos apresentam os erros relativos para as temperaturas de 95°C e 150°C. Como pode ser observado, os desvios encontrados são maiores nestas temperaturas. Para 95°C encontramos um máximo desvio de 9.02%, o que ainda pode ser considerado aceitável.

Tabela 7.8: Erro relativo da fração molar de CO₂ para um pH a 95°C.

pH	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{exp}}$	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{calc}}$	Erro relativo (%)
3.23	1.74	1.81	3.99
3.28	1.87	1.91	2.03
3.35	1.99	2.05	2.84
3.56	2.37	2.46	3.52
3.77	2.77	2.88	4.06
3.97	3.01	3.28	9.02

Tabela 7.9: Erro relativo da fração molar de CO₂ para um pH a 150°C.

pH	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{exp}}$	$-\log(X_{\text{CO}_2})_{\text{calc}}$	Erro relativo (%)
3.49	1.76	1.96	11.33
3.54	1.94	2.06	6.10
3.59	2.11	2.15	2.26
3.78	2.55	2.53	0.56
4.11	3.12	3.19	2.38

Contudo para 150°C, encontramos um erro relativo de 11.33%, todavia para esta temperatura dispomos de uma quantidade menor de pontos experimentais e, portanto, seria necessário a comparação com mais dados para então termos uma análise conclusiva.

O efeito do pH está intimamente ligado ao efeito da pressão parcial de CO₂, e portanto, na próxima seção observaremos o efeito da pressão no pH, na solubilidade de CO₂ e na solubilidade de CaCO₃.

7.3 Influência da pressão

A pressão parcial de CO₂ é uma das principais variáveis quando o assunto é precipitação de sais carbonatados, como o CaCO₃. Isto se deve ao equilíbrio entre o CO₂ na fase líquida e na fase vapor. Se há uma queda de pressão, como ocorre em processos de exploração e produção de óleo e gás, o CO₂ na fase líquida se deslocará para a fase vapor, e isto favorecerá a precipitação do CaCO₃ que estava dissolvido em solução.

Portanto, o entendimento da influência da pressão parcial de CO₂, e indiretamente a influência da pressão absoluta, é indispensável para a compreensão de processos de precipitação e incrustação.

Para isto, nesta seção estudaremos os efeitos da pressão parcial de CO₂ e pressão absoluta na solubilidade do CO₂, pH e solubilidade de calcita, em diferentes temperaturas. Neste estudo, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor foram utilizadas duas Equações de Estado, Peng Robinson e GERG, para a fase vapor e o modelo de Pitzer para fase líquida.

7.3.1 Influência da pressão na solubilidade do CO₂

As Figuras 7.9 e 7.10 apresentam os resultados da solubilidade de CO₂ em água a 25 °C. Como pode ser observado, o aumento da pressão absoluta favorece a solubilidade do CO₂, contudo pode-se notar que esta relação não é linear. Isto ocorre pois a fugacidade do CO₂ que tem influência sobre a solubilidade, e a mesma não

possui uma relação linear com a solubilidade. Portanto, para os cálculos com ambas as equações de estado, percebemos que há um acréscimo da solubilidade até atingir um estágio em que a solubilidade não mais sofrerá variações significativas.

Os resultados obtidos pelas simulações foram comparados com o trabalho de Hou *et al.* (2013), e estão disponíveis na Tabela 7.10. Os erros relativos obtidos por ambas as equações de estado apresentaram boa concordância com os dados experimentais da literatura. Contudo, pode-se notar que, para pressões acima de 100 bar o erro relativo cresce com o aumento da pressão. Encontramos então, para esta faixa de dados experimentais, um erro relativo máximo igual a 7.20 % para Peng Robinson, e 8.80 % para GERG, ambos para a pressão igual a 175.51 bar.

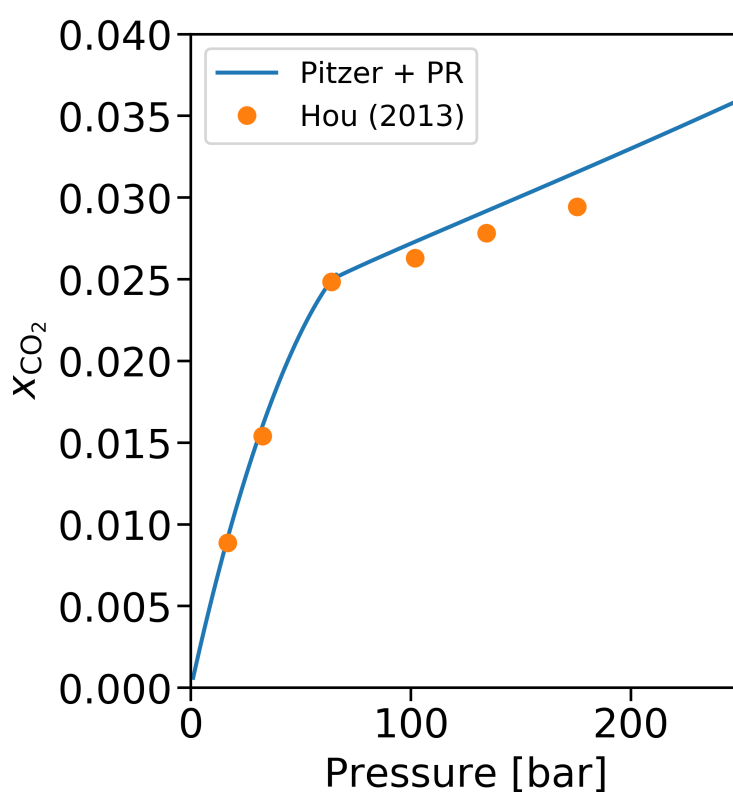


Figura 7.9: Influência da pressão na solubilidade de CO₂ a 25 °C, utilizando Peng Robinson.

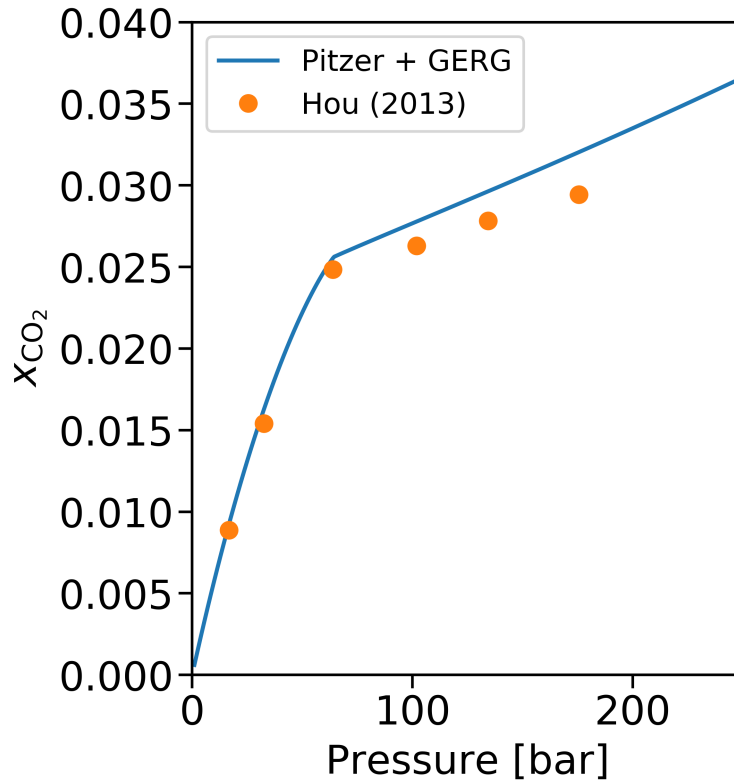


Figura 7.10: Influência da pressão na solubilidade de CO₂ a 25 °C, utilizando GERG.

Tabela 7.10: Erro relativo da fração molar de CO₂ a 25 °C.

Pressão (bar)	X _{CO₂} ^{PR}	X _{CO₂} ^{GERG}	X _{CO₂} ^{exp}	Erro relativo PR (%)	Erro relativo GERG (%)
16.66	9.147e-3	9.221e-3	8.870e-3	3.13	3.95
32.58	1.605e-2	1.628e-2	1.540e-2	4.20	5.72
63.91	2.494e-2	2.554e-2	2.484e-2	0.413	2.82
101.83	2.729e-2	2.778e-2	2.630e-2	3.79	5.62
134.34	2.918e-2	2.963e-2	2.782e-2	4.87	6.51
175.51	3.156e-2	3.203e-2	2.944e-2	7.20	8.80

Um comportamento semelhante pode ser observado nas Figuras 7.11 e 7.12 para o cálculo realizado a 50 °C. Contudo, é observável que o aumento da temperatura reduz a solubilidade, confirmando o que foi dito anteriormente. Os resultados também foram comparados com os dados experimentais da literatura Hou *et al.* (2013). Como indicado na Tabela 7.11 os resultados representam bem os dados experimentais, contudo para altas pressões há o modelo torna-se pouco representativo, sendo necessária a implementação de uma equação de estado mais robusta.

Tabela 7.11: Erro relativo da fração molar de CO₂ a 50 °C.

Pressão (bar)	$X_{CO_2}^{PR}$	$X_{CO_2}^{GERG}$	$X_{CO_2}^{exp}$	Erro relativo PR (%)	Erro relativo GERG (%)
10.89	3.624e-3	3.641e-3	3.330e-3	8.83	9.35
29.80	9.019e-3	9.132e-3	9.010e-3	0.104	1.36
74.06	1.783e-2	1.830e-2	1.829e-2	2.50	0.0521
100.21	2.084e-2	2.143e-2	2.054e-2	1.46	4.32
129.73	2.293e-2	2.340e-2	2.141e-2	7.08	9.30
175.33	2.555e-2	2.590e-2	2.255e-2	13.30	14.85

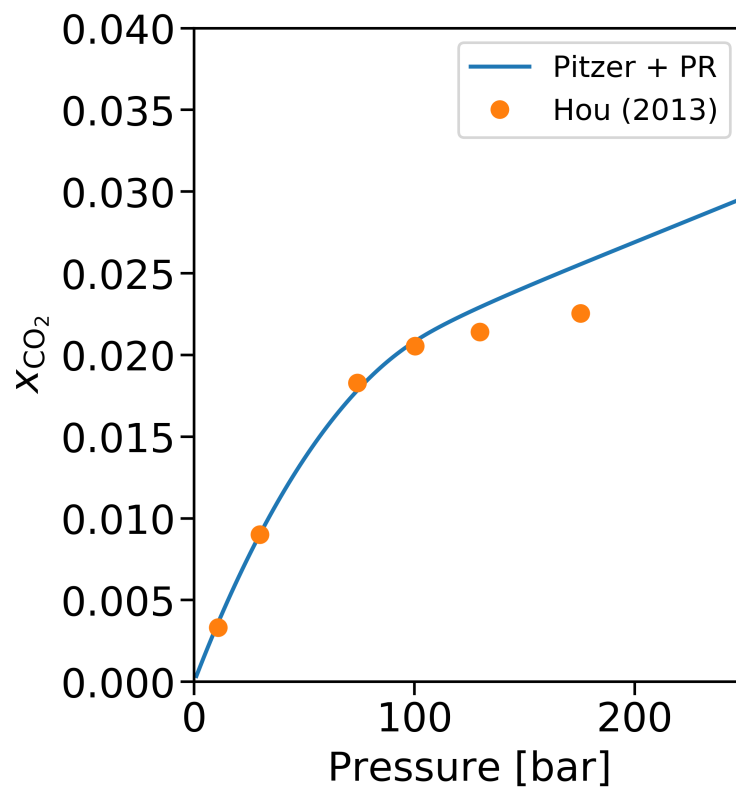


Figura 7.11: Influência da pressão na solubilidade de CO₂ a 50 °C, utilizando Peng Robinson.

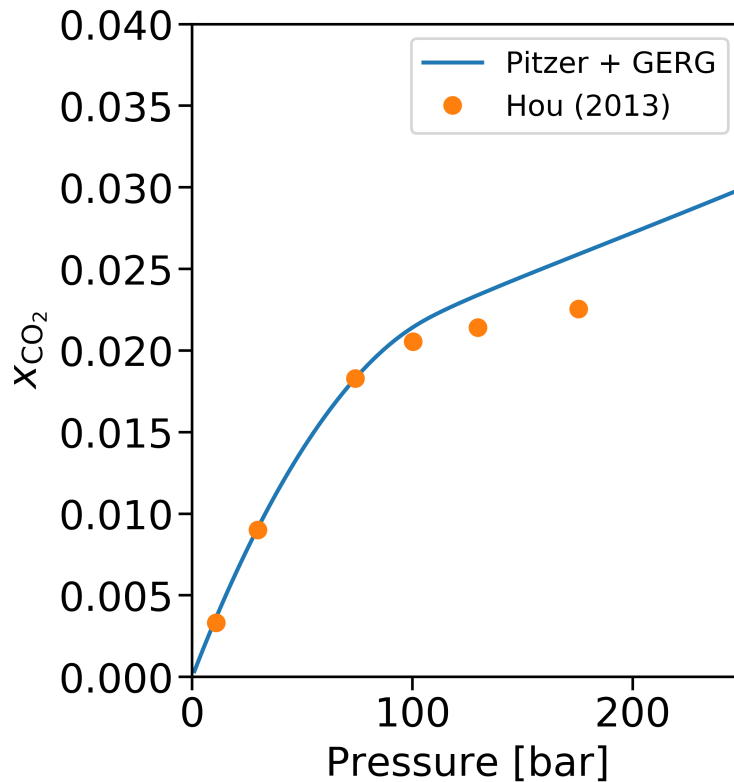


Figura 7.12: Influência da pressão na solubilidade de CO₂ a 50 °C, utilizando GERG.

7.3.2 Influência da pressão no pH da solução

Outra análise importante a ser verificada é a influência da pressão no pH da solução. Este comportamento pode ser visto nas Figuras 7.13 e 7.14. As Figuras nos mostram que o pH diminui com o aumento da pressão, este comportamento era esperado pois ao aumentarmos a pressão parcial de CO₂ o equilíbrio é alterado, aumentando assim a concentração de H⁺. O efeito da temperatura na redução da solubilidade de CO₂ também pode ser observado, pois a 125 °C há uma redução menor do pH em relação a temperatura de 50 °C.

Comparando os resultados calculados com dados experimentais Peng *et al.* (2013), pode-se observar uma boa concordância da simulação. Os erros relativos obtidos foram baixas para toda a faixa estudada, tendo como máximo erro relativo 1.30% para 50 °C corresponde a pressão de 92.8 bar, e 3.89 % para 125 °C correspondente a pressão de 10.0 bar, como pode ser visto na Tabela 7.12.

Tabela 7.12: Erro relativo do pH a 50 °C e 125 °C.

$\text{pH}_{50}^{\text{calc}}$	$\text{pH}_{50}^{\text{exp}}$	Pressão (bar)	Erro relativo (%)	$\text{pH}_{125}^{\text{calc}}$	$\text{pH}_{125}^{\text{exp}}$	Pressão (bar)	Erro relativo (%)
3.71	3.76	3.80	1.280	3.82	3.97	10.0	3.890
3.61	3.63	6.10	0.515	3.62	3.63	24.4	0.0427
3.51	3.52	9.80	0.233	3.44	3.47	62.9	0.869
3.33	3.36	24.3	0.904	3.36	3.34	93.6	0.797
3.16	3.14	62.3	0.709	3.28	3.31	153.6	1.120
3.10	3.07	92.8	1.300	-	-	-	-
3.07	3.04	153.6	0.887	-	-	-	-

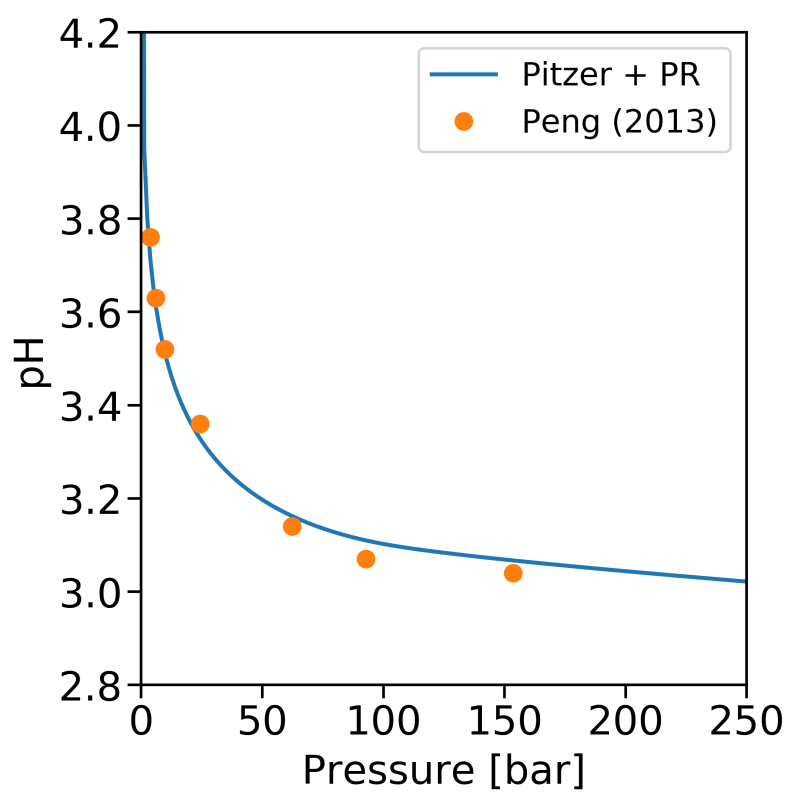


Figura 7.13: Influência da pressão no pH da solução a 50 °C.

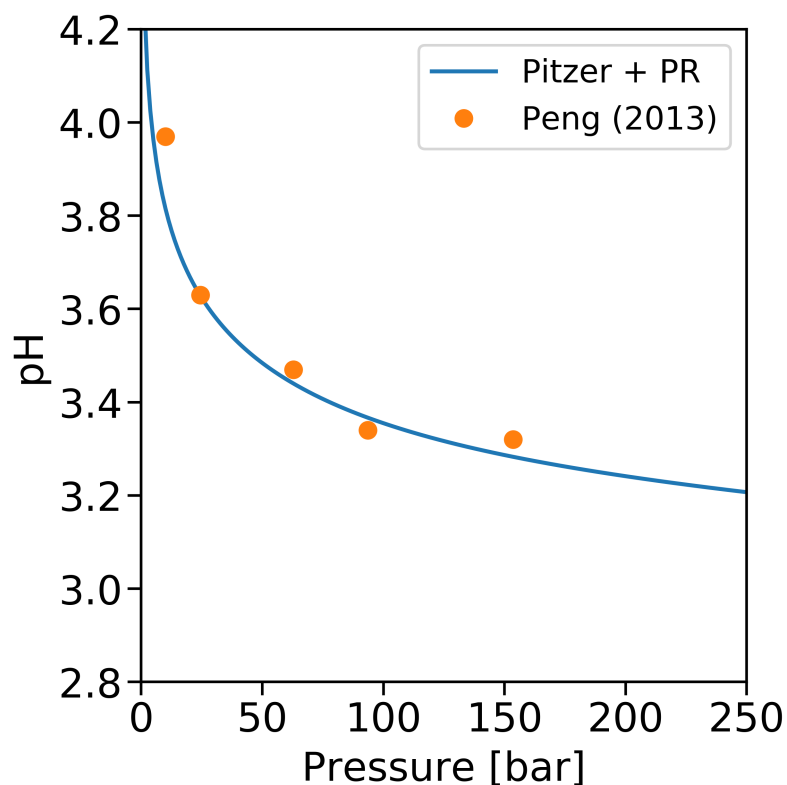


Figura 7.14: Influência da pressão no pH da solução a 125 °C.

7.3.3 Influência da pressão na solubilidade de calcita

Como mencionado anteriormente, a pressão parcial de CO_2 exerce grande influência na precipitação de carbonato de cálcio. Por isso, para entendermos melhor a influência dessa variável na precipitação de CaCO_3 , também simulamos o sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. A Figura 7.15 mostra a dependência da solubilidade de calcita em relação a pressão parcial de CO_2 a 100 °C. Pode-se observar que a concentração de cálcio total dissolvido aumenta com a pressão parcial de CO_2 , até um limite onde a solução torna-se saturada. Os resultados gerados pela simulação também foram comparados aos dados experimentais encontrados em Segnit *et al.* (1962) e apresentaram boa representatividade com os dados da literatura.

Além de pressão e pH, outros fatores também influenciam na solubilidade de CaCO_3 , como por exemplo, a presença de um íon comum e a presença de outros sais. Por isso, torna-se muito importante o entendimento desses efeitos no estudo da precipitação e incrustação do carbonato de cálcio, tendo em vista que em poços de produção de petróleo há abundância de cátions Ca^{+2} e uma elevada concentração de sais NaCl e KCl.

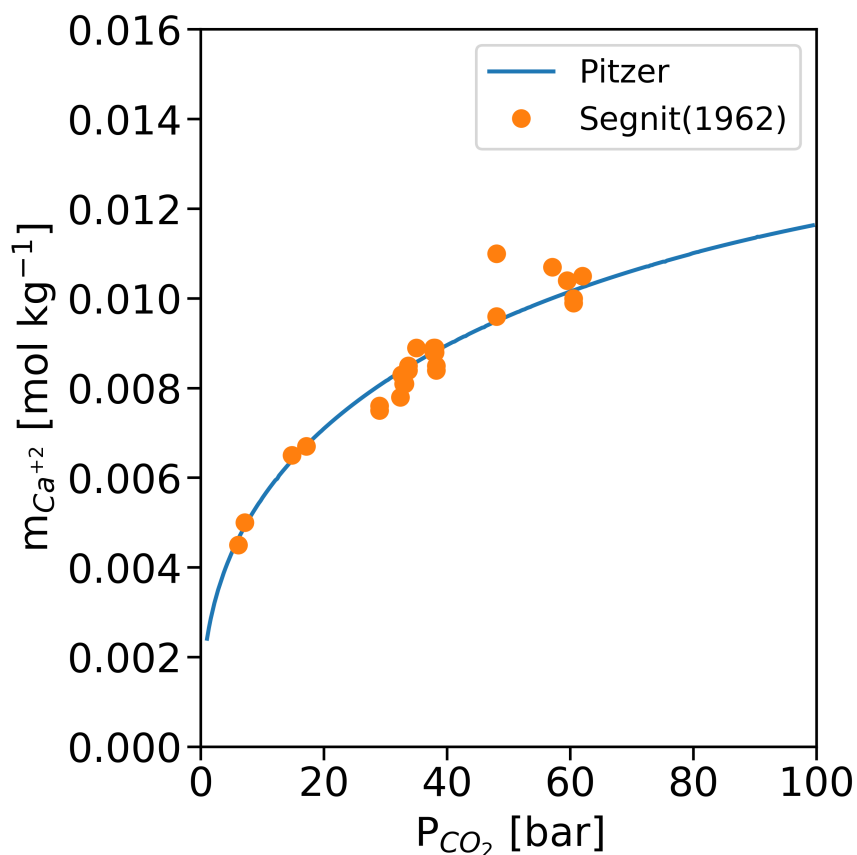


Figura 7.15: Influência da pressão parcial de CO_2 na solubilidade de calcita.

7.4 Influência de íons comuns

Nesta seção apresentamos os resultados da simulação de um sistema $CaCl_2$ - $CaCO_3$ - CO_2 - H_2O . A finalidade do estudo em questão é compreender o efeito de um íon comum na solubilidade de $CaCO_3$. A Figura 7.16 apresenta o comportamento da quantidade total de carbono dissolvido com o aumento da concentração de $CaCl_2$.

Entendendo que a precipitação de $CaCO_3$ se dá pelo desprendimento de CO_2 da solução para a fase gasosa, podemos concluir que se a concentração de carbono dissolvido total diminui, haverá um aumento da formação de sólidos de $CaCO_3$. Como pode ser observado, a concentração de carbono dissolvido diminui drasticamente entre 0.0 e 0.1 mol kg^{-1} . Após esta faixa de concentração também é perceptível a redução de carbono dissolvido com o aumento da concentração de $CaCl_2$, porém trata-se de uma redução menos acentuada.

Estes resultados eram esperados, uma vez que aumentando a concentração de cátions Ca^{+2} , tem-se mais cátion disponível para formação de $CaCO_3$. Contudo, essa formação ocorrerá apenas enquanto houver ânions CO_3^{-2} disponíveis em solução. Os resultados foram comparados com os dados experimentais produzidos por Wolf *et al.* (1989) e os resultados da simulação apresentaram uma boa concordância com

os mesmos.

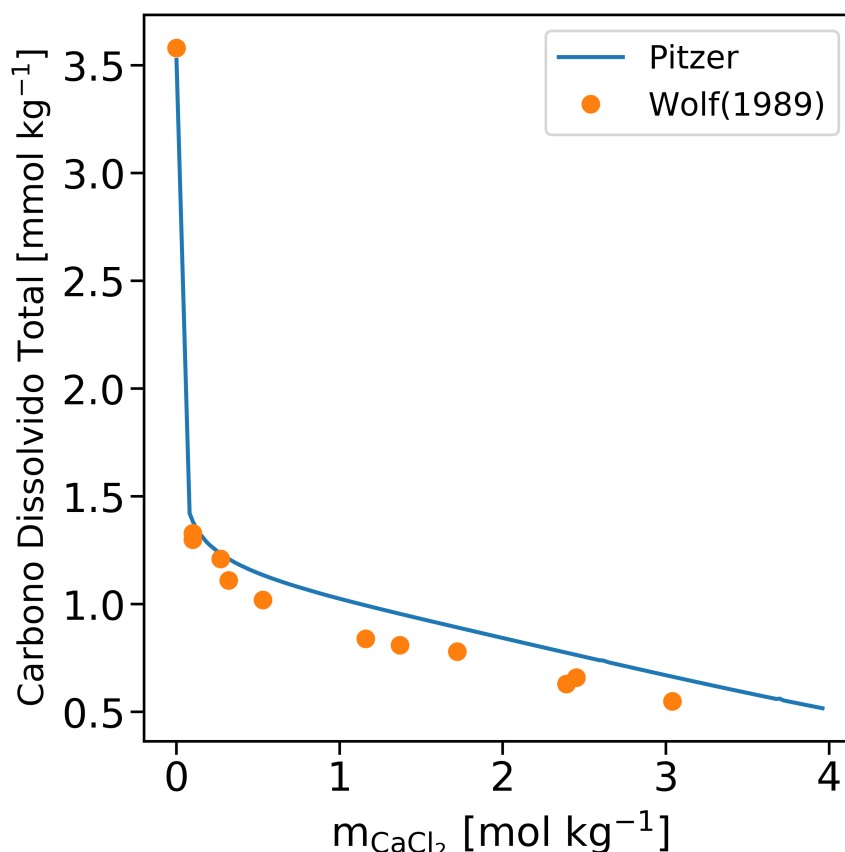


Figura 7.16: Influência da concentração de CaCl_2 .

7.5 Influência de outros sais

Em poços de produção de petróleo, a água de formação apresenta uma ampla variedade de sais dissolvidos. Estes sais por sua vez podem influenciar a formação de sólidos, a depender de sua concentração.

O NaCl é um dos principais sais dissolvidos presentes na água de formação, onde apresenta alta concentração. Portanto, estudar o efeito causado pela presença de NaCl na solubilidade de CaCO_3 torna-se importante para entender o fenômeno da precipitação nas condições de produção.

A dependência da solubilidade de calcita em relação à concentração de NaCl está representada na Figura 7.17. O que pode ser observado é um aumento da solubilidade de calcita até uma faixa próxima à 2 molal de NaCl , onde encontra-se um máximo de solubilidade. Após este ponto há a redução da solubilidade com o aumento da concentração de NaCl . Os dados desta simulação também foram comparados aos dados experimentais de Wolf *et al.* (1989) e apresentou uma boa concordância para baixas concentrações, apresentando desvios significativos no ponto

de máximo da curva e na região de salting-out.

Outro sal de importância para estes sistemas é o KCl, pois está presente na maioria das águas de formação em poços, porém não com a mesma abundância que o NaCl. A Figura 7.18 nos mostra como a solubilidade de calcita varia com a concentração de KCl.

Esta curva apresenta um perfil semelhante ao visto pelo NaCl, onde tem-se um comportamento crescente da solubilidade de calcita com o aumento da concentração, atingindo um máximo e depois há um decaimento da solubilidade. Contudo, para este sistema, os resultados calculados apresentaram uma melhor concordância com os dados experimentais, indicando uma possível necessidade de reestimar os parâmetros de interação do modelo de energia livre em excesso de Pitzer para sistemas envolvendo NaCl-CO₂-H₂O.

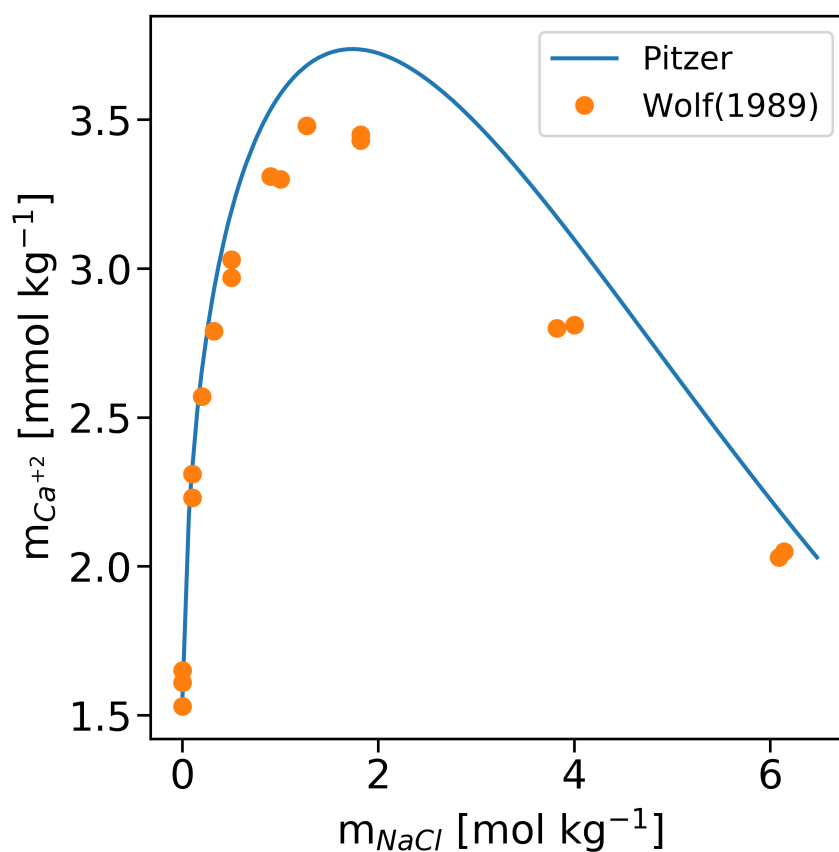


Figura 7.17: Influência da concentração de NaCl.

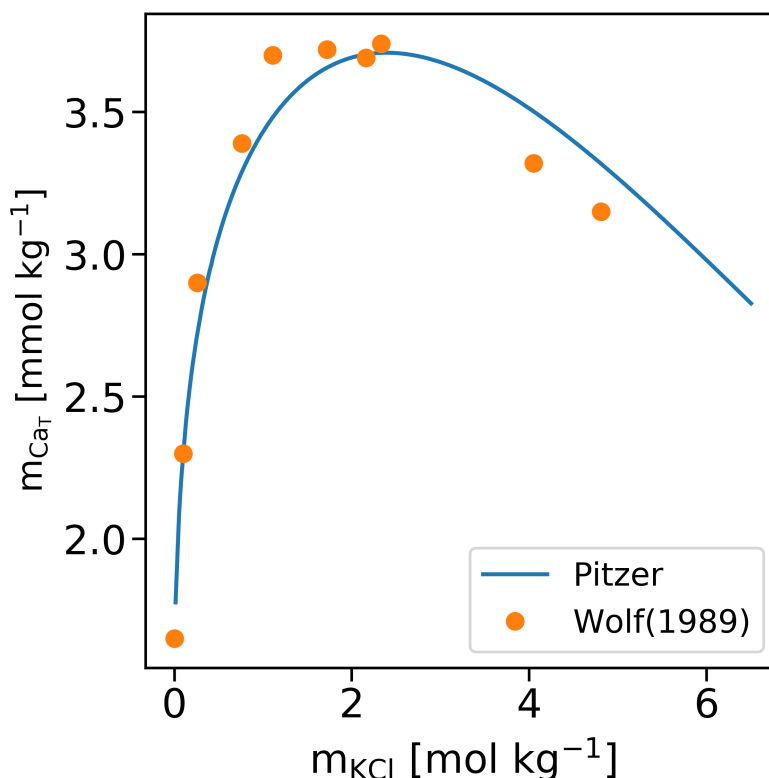


Figura 7.18: Influência da concentração de KCl.

7.6 Aplicações em campos de águas profundas no Brasil

Na Tabela 7.13 podemos observar o efeito da despressurização, que provoca a redução da concentração do CO_2 na solução, no campo de Namorado. Partindo de uma pressão de 100 bar, podemos avaliar os efeitos que uma queda de pressão no momento da extração pode causar na porcentagem de massa precipitada.

É possível notar que a altas pressões não há massa de cálcio, expressiva, precipitada na forma de carbonato de cálcio. Portanto despressurizando de 100 para 50 bar, percebemos uma porcentagem de massa precipitada próxima a 4%, isto pode ser explicado pela Figura 7.19, onde o aumento da pressão aumenta a solubilidade de calcita, contudo a variação da solubilidade de calcita em relação a pressão diminui a medida que a pressão aumenta.

Com isso, mesmo com um elevado ΔP , não é possível observar um aumento significativo de massa precipitada. Isto está intimamente relacionado ao escapamento de CO_2 para a fase gasosa, como pode ser visto na quantidade total de carbono dissolvido, que não apresenta grandes variações para este ΔP .

Tabela 7.13: Massa de cálcio precipitada e solubilidade de CO₂ para diferentes pressões, campo de Namorado.

Pressão (bar)	Concentração de Precipitado (mol/kg)	Massa de cálcio precipitada (g)	Porcentagem de massa de cálcio precipitada (%)	DIC	pH
100.0	0.0000	0.0000	0.00	0.9869	4.89
50.00	0.0029	0.1171	4.24	0.8024	4.96
10.00	0.0278	1.1103	40.23	0.2552	5.37
1.000	0.0504	2.0147	73.00	0.0556	6.02

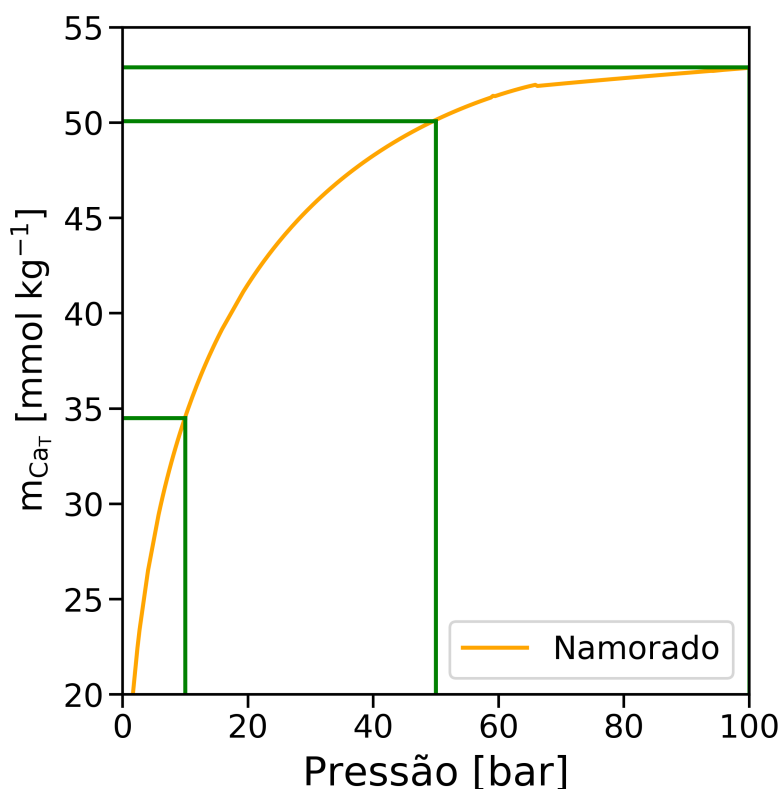


Figura 7.19: Solubilidade de calcita em função da pressão no campo de Namorado.

Ao olharmos para a variação de 50 para 10 bar já podemos observar uma grande porcentagem de massa de cálcio precipitada (36%). O que nos mostra que o fator preponderante para a precipitação, é a pressão parcial de CO₂, pois neste caso podemos perceber uma variação DIC bem mais significativa (0.5472 mol/kg).

A maior porcentagem de precipitado obtida é quando despressurizamos de 100 para 1 bar, onde é atingido uma porcentagem de precipitação de 73%. Considerando uma produção de 1000 m³ de água por dia (10⁶ kg de água por dia), podemos calcular a massa de cálcio precipitada por dia. Se em 1 kg de água, 2.0147 g de cálcio precipita, então teremos 2014.7 kg de cálcio precipitado por dia, na forma de carbonato de cálcio, devido a despressurização.

No campo de Roncador, há uma concentração mais elevada da íons cálcio em solução. Com isso, pode ser visto uma precipitação significativa mesmo à altas pressões, como visto na Tabela 7.14.

Tabela 7.14: Massa de cálcio precipitada e solubilidade de CO₂ para diferentes pressões, campo de Roncador.

Pressão (bar)	Concentração de Precipitado (mol/kg)	Massa de cálcio precipitada (g)	Porcentagem de massa de cálcio precipitada (%)	DIC	pH
100.0	0.1049	4.1965	59.11	0.6282	4.80
50.00	0.1109	4.4371	62.49	0.5158	4.87
10.00	0.1375	5.4998	77.46	0.1785	5.27
1.000	0.1599	6.3979	90.11	0.0455	5.91

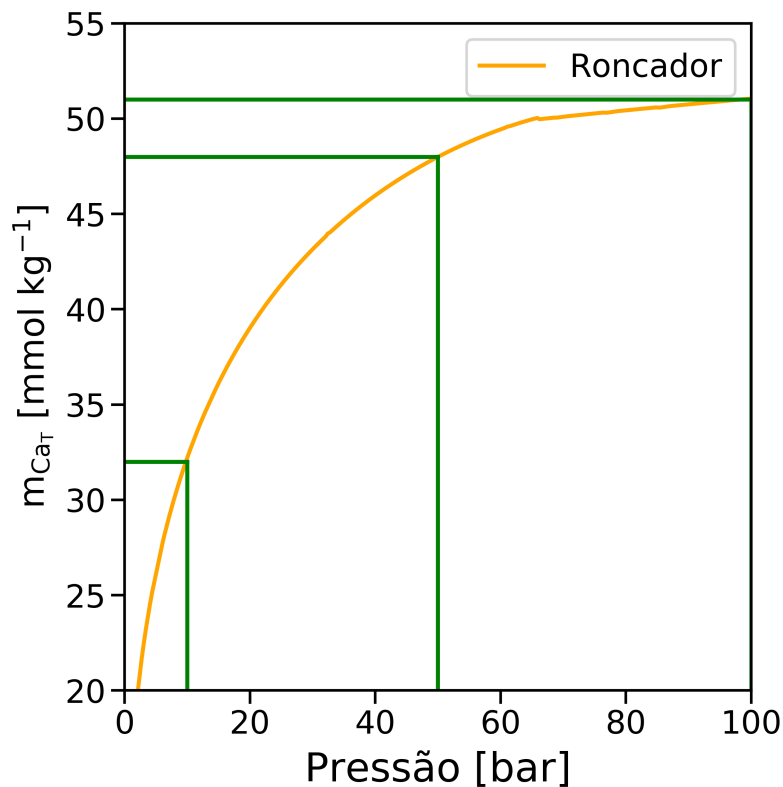


Figura 7.20: Solubilidade de calcita em função da pressão no campo de Roncador.

A porcentagem de massa de cálcio precipitada, devido a maior variação de pressão é menor, quando comparamos com o campo de Namorado. Contudo, em termos de massa total, temos uma massa de precipitado semelhante, 2201.4 kg por dia. Porém, isto simboliza um acréscimo de 31% a massa de cálcio precipitada antes da despressurização.

Capítulo 8

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Modelos de energia livre de Gibbs em excesso foram implementados e comparados com dados experimentais. O modelo de Pitzer apresentou melhor concordância com os dados experimentais, em comparação com os modelos Bdot e Davies, sendo assim mais representativo para soluções concentradas.

Um modelo para o cálculo de equilíbrio de fases da especiação do CO_2 em água e em salmoura também foi implementado, onde pode-se avaliar a influência de diferentes variáveis.

Na avaliação da influência do pH na solubilidade de CO_2 , pode-se observar uma boa representatividade do modelo aos dados experimentais, o que indica uma boa implementação do modelo. Os resultados mostraram que o aumento do pH provoca um decréscimo da solubilidade do CO_2 , para diferentes temperaturas.

Também foi observado o efeito da pressão na solubilidade de CO_2 e de calcita. Em ambos os casos, o modelo apresentou boa representatividade aos dados experimentais. Para o caso da solubilidade de CO_2 foram também utilizados modelos de equação de estado para o cálculo da fugacidade. Pode-se observar que a pressão faz com que a solubilidade de ambos, CO_2 e calcita aumente, todavia esse aumento não é linear e apresenta uma tendência a um ponto de saturação. Por outro lado, como esperado, o aumento da pressão faz com que o pH da solução diminua.

O efeito da presença de íon cálcio na solubilidade de calcita também foi avaliado. Este mostrou que o aumento da concentração de íons cálcio em uma solução de CaCO_3 faz com que a solubilidade do mesmo diminua.

Diferentemente, quando avaliamos a presença de outros contaminantes, como por exemplo NaCl e KCl , percebemos um aumento da solubilidade de calcita com o aumento da concentração desses sais, onde atinge-se um pico em aproximadamente 2 molal de NaCl e 2.5 molal de KCl , e após este ponto há um decréscimo da solubilidade. Contudo, para o caso do NaCl , não há uma perfeita representação

quantitativa do modelo, porém em termos qualitativos o modelo representa bem o fenômeno.

Por fim foi quantificado o efeito da despressurização do CO_2 na solubilidade de calcita em salmoura de NaCl em condições de poço. Os resultados da modelagem mostraram que, no pior caso (de 100 para 1 bar), pode-se precipitar 2014.7 kg/dia de calcita no campo de Namorado e 2201.4 kg/dia para o campo de Roncador, considerando uma produção de 1000 m^3 de água por dia.

A modelagem termodinâmica para predição de precipitação de calcita é de fundamental importância. Embora não haja nenhuma consideração cinética nos cálculos aqui apresentados, pode-se prever o pior caso de precipitação.

Foi observada uma representatividade não muito satisfatória do modelo em sistemas com concentrações mais elevadas de NaCl. Com isso, a estimativa dos parâmetros desses sistemas se torna atraente, para que assim o modelo apresente uma maior acurácia para estes cálculos.

Análises importantes ainda podem ser incorporadas em futuros trabalhos, como por exemplo, a avaliação da influência da razão $\text{Ca}^{+2}/\text{HCO}_3^-$ na solubilidade de calcita, de forma a caracterizar sistemas de interesse.

Para melhor avaliar o efeito da pressão na solubilidade de CO_2 e calcita, e obter respostas que representem bem os dados experimentais em pressões mais elevadas, torna-se necessária a implementação de EdEs mais robustas como SAFT e CPA.

A implementação do coeficiente osmótico baseado no modelo de Pitzer, e o posterior cálculo da atividade da água, se torna interessante para a obtenção da composição de água na fase vapor, e assim pode-se considerar a fase gasosa como uma mistura de gases. Esta implementação também tem a sua importância para estudos de formação de hidratos.

Os modelos disponíveis na literatura apresentam boa concordância com os dados experimentais. Contudo, há a necessidade da criação de um modelo fenomenológico para eletrólitos, que necessite de uma quantidade menor de parâmetros a serem estimados e que represente bem os dados experimentais, para que a capacidade preditiva do modelo não seja comprometida.

Bibliografia

- Abrams, D. S., Prausnitz, J. M., 1975, “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, *AIChE Journal*, v. 21, pp. 116–128.
- Ahmadi, P., Chapoy, A., 2018, “CO₂ solubility in formation water under sequestration conditions”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 463, pp. 80–90.
- Anderson, G. M., 2005, *Thermodynamics of Natural Systems*. Cambridge University Press.
- Appelo, C. A. J., 2015, “Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200 °C and 1 to 1000 atm”, *Applied Geochemistry*, v. 55, pp. 62–71.
- Atkins, P., de Paula, J., 2012, *Físico-Química 1*. gen LTC.
- Bezerra, M. C. M., Rosario, F. F., Rocha, A. A., et al., 2004, “Assessment of Scaling Tendency of Campos Basin Fields Based on the Characterization of Formation Waters”, *Society of Petroleum Engineers Inc.*, v. SPE 87452.
- Bockris, J. O., Reddy, A. K. N., 2002, *Modern Electrochemistry*. Kluwer Academic.
- Bordalo, S. N., Oliveira, R. D. C., 2001, “Escoamento Bifásico Óleo-Água com Precipitação de Parafinas em Dutos Submarinos de Produção de Petróleo”, *4° PDPetro*, pp. 1–11.
- Butler, J. N., 1998, *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations*. John Wiley & Sons, Inc.
- Carmo, R. P., 2016, “Estudo experimental da precipitação de asfaltenos em solução-modelo induzida por n-heptano”, *Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*.
- Carmo, R. P., Silva, V. M., Fleming, F. P., et al., 2018, “Paraffin solubility curves of diesel fuels from thermodynamic model adjusted through experimental DSC thermograms”, *Fuel*, v. 230, pp. 266–273.

- Cosmo, R. P., 2013, “Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço”, *Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo*.
- Cosmo, R. P., Pereira, F. A. R., Ribeiro, D. C., et al., 2019, “Estimating CO₂ degassing effect on CaCO₃ precipitation under oil well conditions”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 181.
- Coto, B., Martos, C., Peña, J. L., et al., 2012, “Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 324, pp. 1–7.
- Davies, C. W., 1962, *Ion Association*. Butterworths.
- Debye, P., Huckel, E., 1923, “The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena.” *Zeitschr. Physik*, v. 24, pp. 185–206.
- Dehaghani, A. H. S., Taleghani, M. S., Badizad, M. H., et al., 2019, “Simulation study of the Gachsaran asphaltene behavior within the interface of oil/water emulsion: a case study”, *Colloid and Interface Science Communications*, v. 33.
- Ellis, A. J., 1959, “The Solubility of calcite in carbon dioxide solutions”, *American Journal of Science*, v. 257, pp. 354–365.
- Figueiredo, C. M. S., Barreto Jr, A. G., Flaten, E. M., et al., 2015, “Crystal growth of FeCO₃ in mixed monoethylene glycol and water solvent”, *Crystal Research & Technology*, pp. 1–8.
- Góes, M. R. R. T., Teixeira, R. G. D., Tavares, F. W., et al., 2019, “Wax appearance and prevention in two-phase flow using the multi-solid and drift-flux model”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 177, pp. 374–383.
- Haghi, R. K., Chapoy, A., Peirera, L. M. C., et al., 2017, “pH of CO₂ saturated water and CO₂ saturated brines: Experimental measurements and modeling”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 66, pp. 190–203.
- Hassanzadeh, H., Pooladi-Darvish, M., Elsharkawy, A. M., et al., 2008, “Predicting PVT data for CO₂–brine mixtures for black-oil simulation of CO₂ geological storage”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 2, pp. 65–77.

- Haynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J., 2016, *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press.
- Helgeson, H. C., 1969, “Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperature and Pressures”, *American Journal of Science*, v. 267, pp. 729–804.
- Hou, S. X., Maitland, G. C., Trusler, J. P. M., 2013, “Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15K to 448.15K”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 73, pp. 87–96.
- Huang, Z., Senra, M., Kapoor, R., 2011, “Wax Deposition Modeling of Oil/Water Stratified Channel Flow”, *AIChE Journal*, v. 57, pp. 841–851.
- Kaasa, B., 1998, *Prediction of pH, Mineral Precipitation and Multiphase Equilibria During Oil Recovery*. Doctor’s Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Trondheim.
- KONTOGEORGIS, G. M., FOLAS, G., 2010, *Thermodynamic Models for Industrial Applications – From classical and advanced mixing rules to association theories*. Wiley.
- Kunz, O., Wagner, W., 2012, “The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 57, pp. 3032–3091.
- Lewis, G. N., Randall, M., 1923, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. McGraw-Hill.
- Li, J., Wei, L., Li, X., 2014, “Modeling of CO₂-CH₄-H₂S-brine based on cubic EOS and fugacityactivity approach and their comparisons”, *Energy Procedia*, v. 63, pp. 3598–3607.
- Li, X., Chi, P., Guo, X., et al., 2019, “Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity”, *Fuel*, v. 255.
- Lucia, A., Henley, H., Thomas, E., 2015, “Multiphase equilibrium flash with salt precipitation in systems with multiple salts”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 93, pp. 662–674.
- Marques, R. T. M., 2015, “Investigação experimental de inibidores físicos na precipitação de carbonato de cálcio em tubulações”, *Dissertação de mestrado*.

Programa de Engenharia Mecânica - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- McQuarrie, D. A., 1976, *Statistical Mechanics*. Harper & Row.
- Michelsen, M. L., Mollerup, J. M., 2007, *Thermodynamic models: Fundamentals and Computational aspects*. Tie-Line.
- Millero, F. J., Milne, P. J., Thurmond, V. L., 1984, “The solubility of calcite, strontianite and witherite in NaCl solutions at 25°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, pp. 1141–1143.
- Neto, J. R. T., 2018, “Estudo da formação de carbonato de cálcio sob a influência de campos magnéticos”, *Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro*.
- Oddone, D., Amaral, A., Amorelli, D., et al., 2018, “Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás no Brasil”, *Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*.
- Oddone, D., Amaral, A., Amorelli, D., et al., 2019, “Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível 2019”, *Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*.
- Oliveira, F. C., Khani, S., Maia, J., et al., 2019a, “Concentration and solvent effects on structural, dynamical and rheological properties of asphaltene suspensions”, *Energy Fuels*.
- Oliveira, I. A., Barreto Jr, A. G., Tavares, F. W. Sum, A. K., 2019b, “Phase Equilibria Data and Thermodynamic Analysis for Liquid–Hydrate–Vapor (LHV) with High Ethanol Concentrations”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 65, pp. 349–359.
- Olofsson, G., Hepler, L. G., 1975, “Thermodynamics of Ionization of Water over Wide Ranges of Temperature and Pressure”, *Journal of Solution Chemistry*, v. 4, pp. 127–143.
- Peng, C., Crawshaw, J. P., Maitland, G. C., et al., 2013, “The pH of CO₂-saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressures up to 15 MPa”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 82, pp. 129–137.
- Peng, D. Y., Robinson, D. B., 1976, “A New Two-Constant Equation of State”, *Ind. Eng. Chem., Fundam*, v. 15, pp. 59–63.

- Pitzer, K. S., 1973, “Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equation”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, pp. 268–277.
- Pitzer, K. S., 1975, “Thermodynamics of Electrolytes. V. Effects of Higher-Order Electrostatic Terms”, *Journal of Solution Chemistry*, v. 4, pp. 249–265.
- Pitzer, K. S., 1991, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., Busey, R. H., 1984, “Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 13, pp. 1–102.
- Plummer, L. N., Busenberg, E., 1982, “The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, pp. 1011–1040.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall.
- Rashid, Z., Wilfred, C. D., Iyyaswami, R., et al., 2019, “Investigating the solubility of petroleum asphaltene in ionic liquids and their interaction using COSMO-RS”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 79, pp. 194–203.
- Renon, H., Prausnitz, J. M., 1968, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures”, *AIChE Journal*, v. 14, pp. 135–144.
- Rodil, E., Vera, J. H., 2001, “Individual activity coefficients of chloride ions in aqueous solutions of MgCl₂, CaCl₂ and BaCl₂ at 298.2 K”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 187–188, pp. 15–27.
- Rogers, L., Varughese, K., Prestwich, S., et al., 1990, “Use of inhibitors for scale control in brine-producing gas and oil wells”, *SPE Production Engineering*, v. 5, pp. 77–82.
- Sarica, C., Panacharoensaward, E., 2012, “Review of Paraffin Deposition Research under Multiphase Flow Conditions”, *Energy & Fuels*, v. 6, pp. 3968–3978.
- Segnit, E. R., Holland, H. D., Biscardi, C. J., 1962, “The solubility of calcite in aqueous solutions The solubility of calcite in water between 75 ° and 200° at CO₂ pressures up to 60 atm”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 26, pp. 1301–1331.

- Segtovich, I. S. V., 2018, *Thermodynamic modeling of compressible hydrates and calculations of multiphase equilibrium diagrams*. Doctor's Thesis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Segtovich, I. S. V., Barreto Jr, A. G., Tavares, F. W., 2016a, "Simultaneous multiphase flash and stability analysis calculations including hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, v. 413, pp. 196–208.
- Segtovich, I. S. V., Barreto Jr, A. G., Tavares, F. W., 2016b, "Phase diagrams for hydrates beyond incipient condition d Complex behavior in methane/propane and carbon dioxide/iso-butane hydrates", *Fluid Phase Equilibria*.
- Shahsavani, B., Malayeri, M. R., Riazi, M., 2019, "Impact of aqueous phase in emulsified form on distribution and instability of asphaltene molecules", *Journal of Molecular Liquids*, v. 295.
- Sheu, E. Y., 2002, "Petroleum Asphaltenes Properties, Characterization, and Issues", *Energy & Fuels*, v. 16, pp. 74–82.
- Silva, V. M., Carmo, R. P., Fleming, F. P., et al., 2017, "Paraffin solubility and calorimetric data calculation using Peng-Robinson EoS and modified UNIQUAC models", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 156, pp. 945–957.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., 2007, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. LTC.
- Smith, R. W., 1988, *Calculation of Equilibria at Elevated Temperatures Using The MINTEQ Geochemical Code*. Battelle.
- Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Kilpatrick, P. K., 2003, "Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 267, pp. 178–193.
- Sulaimon, A. A., Castro, J. K. M., Vatsa, S., 2019, "New Correlations and Deposition Envelopes for Predicting Asphaltene Stability in Crude Oils", *Journal of Petroleum Science and Engineering*.
- Sztukowski, D. M., Jafari, M., Alboudwarej, H., et al., 2003, "Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 265, pp. 179–186.

- Wilczek-Vera, G., Rodil, E., Vera, J. H., 2006, "Towards accurate values of individual ion activities Additional data for NaCl, NaBr and KCl, and new data for NH₄Cl", *Fluid Phase Equilibria*, v. 241, pp. 59–69.
- Wilson, G. M., 1964, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, pp. 127–130.
- Wolf, M., Breitkopf, O., Puk, R., 1989, "Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10 ° and 60 °C and at CO₂ partial pressures of about 1 kPa", *Chemical Geology*, v. 76, pp. 291–301.
- Zhang, F., Dai, Z., Zhang, Z., et al., 2017, "Scaling Risk and Inhibition Prediction of Carbonate Scale at High Temperature", *Society of Petroleum Enngineers Inc.*, v. SPE-184518-MS.
- Zhang, P., Allan, K., Hugh, B., 2015, "Selection of Calcium Carbonate Scale Critical Values for Deepwater Production", *Society of Petroleum Enngineers Inc.*, v. SPE-173747-MS.

Apêndice A

Modelo de Debye-Huckel

A equação que relaciona o potencial eletrostático (Ψ_r) de um íon com a densidade de carga (ρ) em um elemento de volume dV a uma distância r do íon central, é a equação de Poisson (Equação A.1).

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi_r}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho \quad (\text{A.1})$$

A densidade de carga em excesso em um elemento de volume dV , é o somatório do número de íons i por cm^3 (n_i), multiplicado pela carga desse íon ($z_i e_0$), conforme a Equação A.2.

$$\rho = \sum n_i z_i e_0 \quad (\text{A.2})$$

A distribuição de Boltzmann relaciona o número de íons por cm^3 no elemento de volume (n_i), com o potencial eletrostático (Ψ_r) e com o número de íons por cm^3 no bulk (n_i^0), como descrito na Equação A.3.

$$n_i = n_i^0 z_i e_0 \exp \left(-\frac{z_i e_0 \Psi_r}{\kappa_B T} \right) \quad (\text{A.3})$$

Dessa forma, a expressão para a densidade de cargas em excesso fica:

$$\rho = \sum n_i^0 z_i e_0 \exp \left(-\frac{z_i e_0 \Psi_r}{\kappa_B T} \right) \quad (\text{A.4})$$

Considerando o potencial eletrostático muito menor que a energia térmica ($\kappa_B T$), podemos expandir o termo exponencial em uma série de Taylor.

$$\exp \left(-\frac{z_i e_0 \Psi_r}{\kappa_B T} \right) = 1 - \frac{z_i e_0 \Psi_r}{\kappa_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{z_i e_0 \Psi_r}{\kappa_B T} \right)^2 + \dots \quad (\text{A.5})$$

Ao truncarmos a série no segundo termo, chegamos a seguinte expressão para a densidade de cargas:

$$\rho = \sum n_i^0 z_i e_0 \left(1 - \frac{z_i e_0 \Psi_r}{\kappa_B T} \right) \quad (\text{A.6})$$

Considerando agora a eletroneutralidade, chegaremos a Equação A.7 para a densidade de cargas em excesso.

$$\rho = - \sum \frac{n_i^0 z_i^2 e_0^2}{\kappa_B T} \Psi_r \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a Equação A.7 na Equação A.1 obtemos a equação diferencial que é denominada equação de Poisson-Boltzmann linearizada (Equação A.8).

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi_r}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi_r \quad (\text{A.8})$$

Onde,

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon \kappa_B T} \sum n_i^0 z_i^2 e_0^2 \quad (\text{A.9})$$

A equação de Poisson-Boltzmann linearizada pode ser resolvida utilizando as condições de contorno mostradas em Bockris e Reddy (2002). Dessa forma, a expressão para o potencial eletrostático considerando o íon como carga pontual fica:

$$\Psi_r = \frac{z_i e_0}{\varepsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (\text{A.10})$$

Todavia, como os íons possuem tamanho finito, é preciso solucionar a Equação A.8 considerando este tamanho. A Equação A.11 é a solução da equação de Poisson-Boltzmann linearizada considerando as condições de contorno apresentadas em McQuarrie (1976) ou em Michelsen e Mollerup (2007), onde a é o parâmetro ajustável que corresponde ao tamanho efetivo do íon.

$$\Psi_r = \frac{z_i e_0}{\varepsilon r} \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \exp(-\kappa r) \quad (\text{A.11})$$

Sendo conhecido o potencial eletrostático a uma distância r do íon de referência (Ψ_r), podemos determinar o potencial eletrostático na atmosfera ao redor do íon central (Ψ_{cloud}) a partir da lei de superposição de potenciais (Equação A.12).

$$\Psi_r = \Psi_{\text{cloud}} + \Psi_{\text{ion}} \quad (\text{A.12})$$

O potencial eletrostático na atmosfera ao redor do íon central é expresso conforme a Equação A.13.

$$\Psi_{\text{cloud}} = \frac{z_i e_0}{\varepsilon r} \left\{ \frac{\exp[\kappa(a-r)]}{1 + \kappa a} - 1 \right\} \quad (\text{A.13})$$

Sabendo o potencial da atmosfera ao redor do íon de referência, podemos determinar a variação do potencial químico que surge da interação entre o íon de referência e os outros íons da solução ($\Delta\mu_{i-1}$).

Podemos considerar como um estado de referência uma situação hipotética na qual o íon i não interage com os outros íons. Ou seja, se a origem das interações íon-íon for eletrostática, essa condição hipotética inicial implica em um conjunto de íons descarregados.

A energia necessária para levar o íon i do estado inicial (descarregado) até o estado final (carregado), é o potencial químico de interação íon-íon, que pode ser determinado multiplicando o trabalho de carregamento pela constante de Avogadro.

$$\Delta\mu_{i-1} = WN_A = \frac{z_i e_0 N_A}{2} \Psi_{\text{cloud}} \quad (\text{A.14})$$

A definição de potencial químico de um estado ideal é:

$$\mu_i(\text{ideal}) = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (\text{A.15})$$

Já para um estado real, multiplicamos a concentração (m_i) por um fator de correção chamado coeficiente de atividade (Equação A.16).

$$\mu_i(\text{real}) = \mu_i^0 + RT \ln m_i \gamma_i \quad (\text{A.16})$$

Dessa maneira chegamos à Equação A.17

$$\mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = \Delta\mu_{i-1} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{A.17})$$

Substituindo a Equação A.13 e A.14 na Equação A.17, e considerando $r = a$ chegamos à equação para o coeficiente de atividade (Equação A.18).

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 e_0^2 N_A}{2RT\epsilon\kappa^{-1}} \frac{1}{1 + \kappa a} \quad (\text{A.18})$$

As Equações A.19 e A.20 relacionam a unidade de concentração para uma unidade de fácil medição, onde d_s é a densidade do solvente em kg/cm^3 , e c_i e m_i são as concentrações em mol/L e mol/kg de solvente, respectivamente.

$$n_i^0 = \frac{c_i N_A}{1000} \quad (\text{A.19})$$

$$c_i = \frac{1000 m_i d_s}{1000 + m_i M_i} \quad (\text{A.20})$$

Então podemos introduzir a variável denominada força iônica (Equação A.21), e substituindo na Equação A.18 a equação do coeficiente de atividade fica conforme

indicado por Butler (1998):

$$I = \sum m_i z_i^2 \quad (\text{A.21})$$

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (\text{A.22})$$

Onde

$$A = \frac{1.8248 \times 10^6 d_s^{1/2}}{(\varepsilon T)^{3/2}} \quad (\text{A.23})$$

$$B = \frac{5.0292 \times 10^9 d_s^{1/2}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \quad (\text{A.24})$$