



ANA LÚCIA GODOY RIGOBELLO

**POTENCIAL DE INCRUSTAÇÕES
CARBONÁTICAS NO SISTEMA DE PRODUÇÃO
DE PETRÓLEO**

CAMPINAS
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ANA LÚCIA GODOY RIGOBELLO

POTENCIAL DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS NO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Exploração.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Pelaquim Mendes

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Ana Lúcia Godoy Rigobello, e orientada pelo Prof. Dr. José Ricardo Pelaquim Mendes.

A handwritten signature in blue ink is written over a horizontal line. The signature is stylized and appears to read "Ana Lúcia Godoy Rigobello".

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R449p Rigobello, Ana Lúcia Godoy, 1986-
Potencial de incrustações carbonáticas no sistema de produção de petróleo /
Ana Lúcia Godoy Rigobello. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: José Ricardo Pelaquim Mendes.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Petróleo. 2. Incrustações. 3. Carbonato de cálcio. I. Mendes, José Ricardo
Pelaquim, 1971-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Scale carbonate potential on production system of petroleum

Palavras-chave em inglês:

Petroleum

Scale

Calcium carbonate

Área de concentração: Exploração

Titulação: Mestra em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

José Ricardo Pelaquim Mendes [Orientador]

Sérgio Nascimento Bordalo

José Anderson do Nascimento Batista

Data de defesa: 24-09-2013

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

POTENCIAL DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS NO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Autora: Ana Lúcia Godoy Rigobello

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Pelaquim Mendes

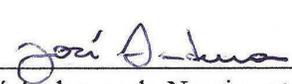
A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:



Prof. Dr. José Ricardo Pelaquim Mendes, Presidente
DEP/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Sérgio Nascimento Bordalo
DEP/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. José Anderson do Nascimento Batista
DRH/FEC/UNICAMP

Campinas, 24 de setembro de 2013

Dedicatória

A Deus, por ser o meu guia e fortaleza em todos os momentos.

Aos meus pais, Roberto e Lúcia Maria, por proporcionarem todos os recursos e suporte necessários, por serem exemplos e motivadores para concluir este trabalho.

Aos meus irmãos Marcelo e João Paulo pelo carinho, força e amizade acima de tudo.

Em especial ao meu pai, por ser um modelo de dedicação, estudo e perseverança.

Agradecimentos

Agradeço ao orientador Prof. Dr. José Ricardo Pelaquim Mendes e ao Prof. Dr. Kazuo Miura, por toda dedicação, atenção e ensinamentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Um agradecimento especial ao Prof. Flávio José da Silva, por ser o primeiro incentivador a iniciar este mestrado. Pelas longas horas de conversas, atenção e amizade.

Ao Fellipe Figueiredo, por seu incentivo e apoio. Por me proporcionar todo suporte necessário para concluir este trabalho. Pelo carinho e amor demonstrado em todos os momentos e circunstâncias.

A meus amigos do DEP, pelo apoio constante: Samuel, Danilo, Renato, Leandro e Simone. Em especial a amiga Michele, pelo incentivo, cooperação e amizade sincera.

A amiga Fabíola Figueiredo, por me apoiar em todos momentos e dificuldades. Pela amizade conquistada ao longo do mestrado, que permanecerá por muitos anos. Por sua compreensão e acolhida em todas as horas.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-15/ANP), pelo financiamento dos meus estudos e desenvolvimento desta pesquisa.

Aos funcionários do DEP, em especial à Sônia, Michele e Alice, pela ajuda e prestatividade.

"Quando me invocardes, ireis em frente, quando orardes a mim, eu vos ouvirei. Quando me procurardes, vós me encontrareis, quando me seguides de todo o coração, eu me deixarei encontrar por vós."

Jeremias 29, 12:14

Resumo

GODOY RIGOBELLO, Ana Lúcia, POTENCIAL DE INCRUSTAÇÕES CARBONÁTICAS NO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013. 73p. Dissertação de Mestrado.

Incrustações consistem em um subproduto indesejável na forma de depósitos cristalinos, provenientes da precipitação de sais presentes na água. Dependendo da natureza da incrustação e da composição do fluido a deposição pode ocorrer no reservatório de petróleo, próximo ao poço causando dano à formação, ou em instalações de produção ocasionando graves problemas operacionais além do declínio da produtividade. O controle de incrustação atualmente tem sido um problema desafiador na indústria do petróleo além de impactar fortemente no valor econômico do produto final. A variedade e complexidade dos tipos de tal deposição formados aumentam a dificuldade de desenvolver métodos adequados para aliviar esses problemas. Anualmente as empresas de petróleo gastam milhões de dólares na manutenção de equipamentos e produção, e alguns dos mais altos custos ocorrem na prevenção da incrustação. São necessários estudos em diferentes áreas com o intuito de reduzir e combater a formação de depósitos destes sais, evitando assim perdas e danos à formação. A prevenção e mitigação da incrustação é de grande importância além de ser bastante complexa. Um método eficaz é através do cálculo do chamado índice de incrustação, representado neste trabalho por I_s . A presente pesquisa visa o estudo de incrustação, em especial incrustações por carbonato de cálcio no sistema de produção como um todo, bem como o estudo das variáveis que influenciam em sua formação através do mapa do potencial de incrustação. Com o intuito de realizar tal estudo, foi utilizado um modelo termodinâmico previamente existente para realizar os cálculos do índice baseado em dados de poços hipotéticos, além de exemplos reais. O modelo mostrou-se válido, e, conforme esperado, obteve-se um comportamento de variação de pressão, temperatura e pH condizente ao descrito nas literaturas.

Palavras-chave: petróleo, incrustação, carbonato de cálcio, índice de incrustação.

Abstract

GODOY RIGOBELLO, Ana Lúcia, SCALE CARBONATE POTENTIAL ON PRODUCTION SYSTEM OF PETROLEUM. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013. 73p. Master Dissertation.

Scale consists in an undesirable product in the form of crystalline deposits from precipitation of salts in the water. Depending on the scale nature and the composition of fluid deposition can occur in the oil reservoir, near the well damaging the formation, or in production facilities causing serious operational problems in addition to the decline of productivity. The control of scale currently has now been a challenging problem in the oil industry and also impact strongly on the economic value of the final product. The variety and complexity of this type of deposition increases the difficulty of developing suitable methods to relieve these problems. Each year oil companies spend millions of dollars in equipment maintenance and production, and some of the highest costs occur in the scale prevention. Several studies are needed in different areas in order to reduce and control the formation of deposits of these salts, thus avoiding damages to the formation. The scaling prevention and mitigation are of great importance as well as being quite complex. An effective method is by calculating the index scale, represented in this work by I_s . This research aims to study scale, specially calcium carbonate scale into the production system as a whole, as well as the study of the variables that influence its formation through the map of scale potential. In order to accomplish this study, we used a previously existing thermodynamic model to perform calculations of the index based on data from hypothetical wells and real examples. The model proved to be valid, and, as expected, there was obtained one behavior of variation of pressure, temperature and pH consistent to that described in the literature.

Keywords: petroleum, scale, calcium carbonate, scale index.

Sumário

Dedicatória	vii
Agradecimentos	ix
Resumo	xiii
Abstract	xv
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxi
Nomenclatura	xxii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Organização do trabalho	3
2 Fundamentos	5
2.1 Constante de Equilíbrio	5
2.2 Energia de Gibbs	6
2.3 Força Iônica	8
2.4 Alcalinidade	8
2.5 Atividade	9
2.6 Fugacidade	12
2.7 Equilíbrio Químico	13

2.7.1	Reversibilidade das Reações	14
2.7.2	A resposta do equilíbrio às mudanças nas condições (Princípio de Le Chatelier)	16
2.8	Solubilidade dos Sais	21
3	Revisão Bibliográfica	23
4	Incrustação	34
4.1	Localização	35
4.2	Causas	36
4.3	Mecanismo de Formação	38
4.4	Tipos de Incrustação	41
4.5	Consequências	42
4.6	Predição / Mitigação	43
4.7	Carbonato de Cálcio	44
4.7.1	Mecanismo de formação	44
4.7.1.1	Equilíbrio	44
4.7.1.2	Supersaturação $CaCO_3$	45
4.7.2	Causas	46
4.8	Índice de Incrustação	49
4.8.1	Modelos	51
4.8.1.1	Modelo Termodinâmico X Modelo Cinético	52
4.8.2	Modelo Utilizado	52
4.8.3	Sensores	55
4.8.3.1	Sensores de pH	55

4.8.3.2	Sensores de Pressão e Temperatura	57
5	Metodologia	59
5.1	Conjunto de dados utilizados	61
6	Resultado e Discussão	62
6.1	Aplicação do modelo utilizando um perfil predefinido	64
6.2	Aplicação do modelo utilizando dados de sensores	66
7	Conclusão / Trabalhos Futuros	69
	Referências	71

Lista de Figuras

2.1	Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2 , H_2 e NH_3 mudam com o tempo até atingirem valores correspondentes a uma mistura na qual todos os três estão presentes, não havendo mudanças no momento em que se estabelece o equilíbrio (ATKINS et al., 2001).	15
2.2	Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe, e a composição resultará em uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio (ATKINS et al., 2001).	15
2.3	Tipos de variações esperadas ao adicionarmos hidrogênio e amônia (ATKINS et al., 2001).	17
2.4	Efeito da compressão sobre o equilíbrio de dissociação de uma molécula diatômica (ATKINS et al., 2001).	19
3.5	Valores de K a diferentes forças iônicas (STIFF; DAVIS, 1952)	26
3.6	Gráficos de conversão de <i>ppm</i> de cálcio e alcalinidade em <i>pCa</i> e <i>pAlk</i> (STIFF; DAVIS, 1952)	28
4.7	Exemplo da deposição de $BaSO_4$ em uma coluna de produção no Campo de Namorado (SILVA et al., 2007)	35
4.8	Ilustração de uma linha de descarte de água (ARAI, 2010)	36
4.9	Comportamento do Índice de Saturação com variação da temperatura (MOGHADASI et al., 2006)	37
4.10	Comportamento do Índice de Saturação com variação da temperatura (MOGHADASI et al., 2006).	37
4.11	Comportamento do Índice de Saturação com variação da temperatura (MOGHADASI et al., 2006)	37
4.12	Curva de solubilidade e supersolubilidade (DAHER, 2003)	40

4.13	Representação de um índice de incrustação de calcita em função da temperatura e pressão (BELLARBY, 2009)	46
4.14	Comportamento da formação de incrustação em relação à variação da pressão (MOGHADASI et al., 2006)	48
4.15	Predições do índice de incrustação em função da profundidade (BELLARBY, 2009) .	49
4.16	Esquema configuração de medição de <i>pH</i> do fundo de poço	56
4.17	Esquema ilustrativo da localização dos sensores TPT, PDG e da montante de choke (PM) no sistema de produção.	58
5.18	Superfície de incrustação utilizando dados reais e variação de temperatura e pressão	60
6.19	Mapa do potencial de incrustação utilizando o Poço D1 e diferentes situações de <i>pH</i> a) <i>pH</i> = 4,5 b) <i>pH</i> = 6,0 c) <i>pH</i> = 7,5 d) <i>pH</i> = 8,5. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta.	63
6.20	Mapa do potencial de incrustação com um perfil hipotético utilizando o Poço D2 em diferentes situações de <i>pH</i> a) <i>pH</i> = 4,7 b) <i>pH</i> = 5,7 c) <i>pH</i> = 6,7 d) <i>pH</i> = 7,7. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta.	65
6.21	Mapa do potencial de incrustação utilizando o Poço D3 e dados reais de sensores do Poço X1 com variação do <i>pH</i> a) <i>pH</i> = 6,7 b) <i>pH</i> = 7,7. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta. Pontos representados pelos sensores PDG, TPT e plataforma estão representados pelo quadrado em azul, círculo em vermelho e asterisco em preto, respectivamente.	67
6.22	Mapa do potencial de incrustação utilizando o Poço D4 e dados reais de sensores do Poço X2 com variação do <i>pH</i> a) <i>pH</i> = 4,9 b) <i>pH</i> = 6,9. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta. Pontos representados pelos sensores PDG, TPT e plataforma estão representados pelo quadrado em azul, círculo em vermelho e asterisco em preto, respectivamente.	68

Lista de Tabelas

2.1	Variações dos coeficientes de atividade para diferentes forças iônicas (ARAI, 2010) .	11
3.2	Fatores utilizados para conversão de força iônica (STIFF; DAVIS, 1952)	27
4.3	Principais tipos de deposições e respectivas causas (CHILINGAR et al., 2008)	38
4.4	Tipos de incrustações mais comuns em campos petrolíferos (MOGHADASI et al., 2006)	42
6.5	Parâmetros utilizados para os Poços D1 a D4	62
6.6	Dados dos Poços X1 e X2 e seus respectivos sensores	66

Nomenclatura

SUBSCRITO

- i Íon
 s Saturação
 eq Equilíbrio

LETRAS GREGAS

- ϕ Coeficiente de fugacidade
 γ Coeficiente de atividade

SIGLAS

- GWR Razão gás água
LSI Índice de Saturação de Langelier
ODR *Optical Density Ratio*
PDG *Permanent Downhole Gauge*
TPT Temperatura Pressure Transmitter

LETRAS LATINAS

- a Atividade [M]
 A_{lk} Alcalinidade [$\frac{mg}{L}$]
Alky. Alcalinidade [ppm]
An Ânion
 C Concentração do íon [$\frac{mol}{L}$]
 f Fugacidade
 I Força iônica da solução [M]
 I_s Índice de Incrustação [-]
 k Constante de Stiff e Davis

K	Constante de equilíbrio	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
K_{ps}	Constante do produto de solubilidade	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
m_i	Concentração molar do íon i presente na solução	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
Me	Cátion	
p	Número de moles precipitados	$[mol]$
p	Pressão parcial	
P	Pressão	$[psi]$
Q	Quociente da reação	
R_s	Razão de saturação	
SI	Índice de estabilidade	
T	Temperatura	$[^{\circ}C]$
T	Temperatura	$[K]$
$T_{Ca^{2+}}$	Concentração total de Ca^{2+}	$[M]$
x	Fração molar	
z_i	Carga do íon	

1 Introdução

A formação de depósitos de sais inorgânicos, conhecido na indústria como incrustação ou do inglês *scale*, consiste em um dos problemas mais importantes na garantia de escoamento. Yeboah et al. (1993) afirmam que a incrustação pode causar diversos danos, limitando e até mesmo bloqueando totalmente a produção de petróleo. Tais danos podem ocasionar a diminuição de fluxo no poço, reservatório, fraturas e canhoneados, além de gerar altos custos com a manutenção e diminuir a eficiência da produção. Os tipos de incrustação mais comuns são os sulfatos de bário ($BaSO_4$) e sulfato de estrôncio ($SrSO_4$) além dos carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) e carbonato de magnésio ($MgCO_3$). Os sulfatos precipitam devido à mistura de água do mar, rica em íons de sulfato (SO_4^{2-}), com a água conata, rica em íons de bário (Ba^{2+}) e íons de estrôncio (Sr^{2+}). Por outro lado, os carbonatos precipitam devido a mudanças na saturação ocasionada por mudanças em parâmetros tais como a temperatura, pressão e alcalinidade, podendo ocorrer tanto no poço como nas instalações de superfície (YEBOAH et al., 1993). Dependendo da quantidade de deposição formada, podem causar um bloqueio nas linhas de produção e equipamentos, prejudicando assim o fluxo dos fluidos.

Incrustações consistem em subprodutos indesejáveis, formados a partir da precipitação de sais presentes seja na água conata ou água de injeção, utilizada como Método de Recuperação Avançada (*Enhanced Oil Recovery*). Podem ocorrer em qualquer local onde a solubilidade de um par de cátion e ânion é excedido, formando-se em qualquer ponto de um sistema de injeção de água assim como no próprio poço e instalações de superfície.

No instante em que os fluidos começam a escoar, sofrem constantes transformações químicas e um novo sistema de equilíbrio é formado através de cada queda de pressão, além de mudanças na temperatura. Tais mudanças geram diferentes critérios para o equilíbrio do sistema, alterando assim o processo de formação de diferentes tipos de incrustação.

Segundo Becker (1998), a interação das espécies de incrustação e sólidos dispersos é um mecanismo bastante importante no processo produtivo, levando à formação de incrustação em sistemas de fluidos de petróleo. Petróleo bruto muitas vezes contém quantidades substanciais de sólidos insolúveis dispersos e não dispersos resultantes de mudanças de comportamento e alguns parâmetros,

como por exemplo pressão e temperatura. Os sólidos insolúveis presentes podem sofrer o processo de cristalização levando a formação da incrustação. Apesar de ainda não terem sofrido o processo de nucleação, esses sólidos fornecem superfícies que favorecem o crescimento dos sistemas saturados de incrustação. O autor afirma ainda que esta grande capacidade para o crescimento, nucleação e formação de incrustação explica, em partes, a frequente ação de inclusão de silicatos, argilas, parafinas, e asfaltenos nas incrustações formadas em fluidos de petróleo.

A prevenção e mitigação de incrustações são de grande importância, uma vez que esta causa grande impacto na produção de petróleo. Alguns tipos podem ser removidos por acidificação enquanto outros são removíveis apenas por métodos mecânicos. Prever deposição de incrustação é algo bastante difícil até mesmo nos dias de hoje. Um método bastante eficaz é através do uso do chamado Índice de Incrustação, representado neste trabalho de pesquisa por I_s .

Ao decorrer do processo de produção de petróleo a água é geralmente produzida e, em sua composição, existem diversos sais presentes que podem precipitar formando deposições diversas. Estes depósitos causam inúmeros problemas prejudiciais ao processo, diminuindo o fluxo do poço e até mesmo causando um bloqueio total da produção. As incrustações carbonáticas vem se tornando cada vez mais prejudiciais e comuns em poços de produção bem como no sistema de produção, incluindo equipamentos e instalações de superfície. Com o intuito de prever o potencial de incrustação de um processo, realiza-se uma avaliação do potencial de incrustação. Este estudo pode ser termodinâmico, avaliando a tendência de sua formação, ou cinético, avaliando a velocidade de formação. A capacidade de prever a formação de incrustações tem sido um problema cada vez mais desafiador (YEBOAH et al., 1993). Devido à recente descoberta de reservatórios carbonáticos constituindo o chamado pré-sal, com reservas da ordem de dezenas de bilhões de barris, o tema relacionado à incrustação de $CaCO_3$ ganha grande importância no que diz respeito ao escoamento do poço na produção de petróleo.

A modelagem também pode ser feita, entretanto, através de dois tipos diferentes de modelos, ou até mesmo uma combinação de ambos. Para uma correta predição é necessário ter um modelo termodinâmico confiável para realizar a previsão da tendência de haver ou não o depósito, bem como um modelo cinético para a previsão das taxas de incrustação. Atkinson e Mecik (1997) discutiram em seu trabalho detalhes a respeito da termodinâmica completa dos minerais formadores de incrustação, além de analisar os efeitos de temperatura, pressão, soluções não-ideais e, em especial, a formação de $CaCO_3$. Um problema geralmente encontrado na análise do potencial de incrustação é a dificuldade em encontrar todas as variáveis necessárias para realizar o estudo. Normalmente, o operador de campo não tem controle sobre todas as variáveis que determinam a deposição de incrustação, em especial a composição da água (ZHANG et al., 2001). Através da correta aplicação desses modelos poderíamos então minimizar a deposição de incrustação bem

como facilitar a escolha de tratamentos mais eficazes durante a produção em campos petrolíferos.

Neste trabalho é realizado um estudo e aplicação direta de um modelo termodinâmico, utilizando um modelo de cálculo de I_s específico para o caso de incrustações por $CaCO_3$. Existem diferentes métodos para a previsão deste índice desenvolvidos ao longo dos anos, cada qual com suas respectivas considerações e adaptações. Diferentes autores (Larson e Buswell (1942), Stiff e Davis (1952), Vetter e Kandarpa (1980), Oddo e Tomson (1982), Valone e Skillern (1982), Oddo e Tomson (1994), Abtahi et al. (1996)) realizaram o estudo e desenvolvimento baseado no índice em questão. Diversas pesquisas foram realizadas adaptando-se os modelos existentes, considerando mais parâmetros e realizando modificações em cada modelo.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve, como principal objetivo, o estudo da previsão de incrustação de $CaCO_3$ no sistema de produção com o intuito de melhorar o processo como um todo, evitando assim custos adicionais com a manutenção do poço devido a depósitos formados. Propõe-se um mapa do potencial de incrustação, onde pode ser visualizado as faixas de temperatura e pressão e seus respectivos valores de índice de incrustação. Desta forma, torna-se possível uma visualização dos locais do sistema produtivo com maior tendência à formação de depósitos.

1.2 Organização do trabalho

O trabalho foi estruturado da maneira como segue.

O Capítulo 2 compreende os fundamentos essenciais para a compreensão química do fenômeno de incrustação e do índice em estudo.

No Capítulo 3 é apresentada a pesquisa bibliográfica realizada, com os principais trabalhos existentes.

No Capítulo 4 é feita uma discussão detalhada a respeito das incrustações, onde e como ocorrem além de suas consequências. Destaca-se o caso especial de incrustações por $CaCO_3$. Discute-se ainda os tipos de modelos bem como o modelo específico utilizado neste trabalho. Apresenta-se também alguns tipos de sensores e pesquisas existentes atualmente.

No Capítulo 5 é apresentado a metodologia utilizada buscando uma maneira mais eficiente de análise do comportamento do potencial de incrustação de um poço.

No Capítulo 6 detalha-se os resultados obtidos, seguido pelas conclusões e sugestões de trabalhos futuros descritos no Capítulo 7.

2 Fundamentos

2.1 Constante de Equilíbrio

A relação matemática entre as concentrações dos reagentes e produtos é conhecida por quociente de reação, e denominado por Q . Esta relação varia em função do tempo até atingir um valor que é constante, no momento em que o sistema atinge um estado de equilíbrio dinâmico, onde as velocidades das reações direta e inversa se tornam iguais. Esta constante de equilíbrio é denominada por K ou K_{eq} e é conhecida como sendo a constante termodinâmica de equilíbrio.

A constante termodinâmica de equilíbrio pode ser expressa em termos das frações molares ou das molalidades das substâncias químicas. Para resolvê-lo basta conhecer os coeficientes de atividade de cada espécie. Por exemplo, no caso de um equilíbrio da forma descrito na Equação 2.1, no qual todas as quatro espécies são solutos, escrevemos conforme representado na Equação 2.2.



$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \tag{2.2}$$

Os coeficientes de atividade devem ser estimados na composição da mistura em equilíbrio, levando a cálculos complexos uma vez que esta composição só se calcula sabendo exatamente os coeficientes (ATKINS, 1999). Nos cálculos elementares, e mesmo para principiar uma sequência iterativa de aproximações, admite-se a hipótese de os coeficientes de atividades serem muito próximos da unidade ou de se cancelarem. Chega-se assim ao resultado muito usado na química elementar, onde discutem-se os equilíbrios somente em termos de molalidades ou molaridades.

- Considerando um sistema em equilíbrio:

Segundo Atkins et al. (2001), quando estamos considerando um sistema em equilíbrio, considera-se que as pressões parciais tem seus valores de equilíbrio e, Q tem um valor especial que chamamos de constante de equilíbrio, K , da reação.

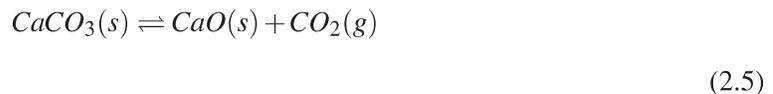
A expressão para K é também conhecida como a lei de ação das massas. A fórmula geral para a constante K é representada pela Equação 2.3, com cada atividade elevada a potência da equação estequiométrica. As atividades são interpretadas em termos de pressões parciais (em bar) ou concentrações (em $mol.L^{-1}$).

$$K = \left\{ \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \right\}_{\text{equilíbrio}} \quad (2.3)$$

Então, para a reação geral na Equação 2.1, com todas as espécies em fase gasosa e tratadas como ideais, temos a Equação 2.4.

$$K = \left\{ \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right\}_{\text{equilíbrio}} \quad (2.4)$$

Tomemos agora como exemplo a Equação 2.5 do carbonato de cálcio ($CaCO_3$).



Observou-se empiricamente, e a termodinâmica justifica, que os líquidos puros ou sólidos não devem aparecer na constante de equilíbrio K . Assim, ainda que $CaCO_3(s)$ e $CaO(s)$ participem do equilíbrio eles não aparecem na expressão da constante de equilíbrio, que é $K = \frac{P_{CO_2}}{P^o}$ (ou, mais simplificada, $K = P_{CO_2}$), ou ainda na forma do conceito de atividade (a_j).

2.2 Energia de Gibbs

A energia livre de Gibbs é a energia que o processo dispõe para realizar um trabalho útil à temperatura e pressão constantes. Existem reações que são chamadas de espontâneas ou não es-

pontâneas. A combustão é um exemplo de uma reação espontânea pois, uma vez iniciada, irá prosseguir até que todo o combustível seja consumido ou até que todo oxigênio acabe. A eletrólise por sua vez, trata-se de um processo não espontâneo, onde a energia elétrica é transformada em energia química.

O conceito da energia de Gibbs envolve os conceitos de entalpia H e entropia S . A entalpia é uma forma de energia de uma substância, não sendo conhecida até o momento uma forma de determiná-la. Utilizando calorímetros pode-se, portanto, medir a variação da entalpia de um determinado processo, representada por ΔH . Esta variação consiste na quantidade de energia que foi liberada ou absorvida no processo. A entropia, por sua vez, é a grandeza termodinâmica que mede o chamado grau de desordem de um sistema.

A variação da energia de Gibbs é normalmente conhecida por equação de Gibbs-Helmholts. Possui este nome pois foi proposta em 1878 pelo físico norte-americano Josiah Willard Gibbs (1839-1903) e pelo físico alemão Hermann Helmholtz (1821-1894), com a finalidade de avaliar a espontaneidade do sistema. Seu cálculo é dado conforme a Equação 2.6.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{2.6}$$

Onde:

ΔG : variação da energia livre

ΔH : variação da entalpia

T : temperatura (K)

ΔS : variação da entropia

A espontaneidade de uma reação pode ser medida por meio desta equação, da seguinte maneira:

- $\Delta G > 0$: processo não espontâneo
- $\Delta G < 0$: processo espontâneo
- $\Delta G = 0$: sistema em equilíbrio

Se a reação em questão for endotérmica, e portanto com $\Delta H > 0$ e a entropia ΔS diminuir, então teremos um valor de ΔG positivo. Neste caso, trata-se de uma reação não espontânea. Por outro

lado, se o valor de ΔG for negativo, significa que a energia livre do sistema reduziu, ou seja, realizou-se trabalho, sendo portanto neste caso um processo espontâneo. Para maiores detalhes, consulte Callen (2006).

2.3 Força Iônica

Os compostos iônicos dissociam-se em íons ao serem dissolvidos na água. A força iônica dos íons de uma solução é uma medida da concentração dos íons, conceito introduzido por Lewis e Randall (1921). Essa propriedade é representada por I e definida conforme Equação 2.7.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s m_i z_i^2 \tag{2.7}$$

Onde:

I : força iônica

m_i : concentração molar do íon i presente na solução

z_i : carga do íon

Lewis e Randall (1921) constataram que "o coeficiente de atividade de um dado eletrólito forte é o mesmo em todas as soluções de mesma força iônica".

2.4 Alcalinidade

A alcalinidade é uma indicação da quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio, sendo assim a capacidade de neutralizar um ácido forte até um pH determinado (ALVES, 2010). Ela ocorre devido principalmente à presença de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-).

Outros íons, tais como cloretos, nitratos e sulfatos não contribuem para a alcalinidade. A distribuição entre as formas de alcalinidade ocorre em função de seu pH conforme a seguir:

- $pH > 9,4$ hidróxidos e carbonatos;
- $8,3 < pH < 9,4$ carbonatos e bicarbonatos;

- $4,4 < pH < 8,3$ bicarbonatos.

2.5 Atividade

A atividade de um determinado componente é uma medida do seu potencial químico. Pode ser definida como uma pressão parcial efetiva ou uma concentração efetiva em relação a um valor padrão.

Segundo Rocha et al. (2001), a atividade consiste em uma forma diferente e realista para descrever a concentração de diferentes espécies em uma solução salina. Está diretamente relacionada com o potencial químico (μ) de uma solução, conforme Equação 2.8:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (2.8)$$

Onde:

μ : potencial químico

μ_0 : potencial químico padrão

R : constante universal dos gases

T : temperatura [K]

a : atividade

De acordo com Junior e Nascimento (2011), o efeito da força iônica sobre o equilíbrio químico pode ser descrito quantitativamente com o auxílio do conceito de atividade, representada em sua forma simplificada pela Equação 2.9:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (2.9)$$

Onde:

a_i : atividade do íon $\left[\frac{mol}{L}\right]$

c_i : concentração do íon $\left[\frac{mol}{L}\right]$

γ_i : coeficiente de atividade [*adimensional*]

O coeficiente de atividade encontra-se em função da temperatura T , da pressão P , e da força iônica I .

Um método bastante conhecido para o cálculo de atividade é o proposto por Debye e Huckel em 1923, sendo dividido em três passos básicos de cálculo:

Passo 1: Cálculo da força iônica através da Equação 2.7.

Passo 2: Obtenção dos coeficientes de atividade utilizando-se a Equação 2.10.

$$\log \gamma_z = \frac{-0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (2.10)$$

Onde:

γ_z : coeficiente de atividade da substância Z

Passo 3: Cálculo da atividade de um íon de carga z pela Equação 2.11.

$$a_{ion} = \gamma_z \cdot C_{ion} \quad (2.11)$$

Onde:

C : concentração do íon

Através da Equação 2.7, pode-se concluir que quanto mais íons na solução maior é o valor da força iônica, uma vez que trata-se de um somatório. Pelas Equações 2.7, 2.10 e 2.11, nota-se que as forças iônicas e as atividades são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a força iônica, menor será a atividade dos íons, aumentando assim a solubilidade dos sais (ARAI, 2010).

A Tabela 2.1 indica os valores de atividade para cada força iônica, variando a carga dos íons.

Tabela 2.1: Variações dos coeficientes de atividade para diferentes forças iônicas (ARAI, 2010)

Força iônica	Coeficiente de atividade (γ_{\pm})			
	Carga dos íons			
	Simples	Dupla	Tripla	Quádrupla
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,3
0,01	0,9	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

Consideremos uma substância qualquer J . A atividade a_J desta substância pode ser expressa como segue para os casos de um sistema ideal e real, respectivamente.

Para um sistema ideal, temos que:

- Para um gás ideal, $a_J = \frac{P_J}{p^\circ}$, sendo a_J o valor numérico da pressão parcial da substância, $a_J = P_J$.
- Para um soluto em uma solução diluída, $a_J = \frac{[J]}{c^\circ}$, sendo a_J o valor numérico da molaridade, $a_J = [J]$.
- Para um sólido ou líquido puros $a_J = 1$.

Note que todas as atividades são números puros e adimensionais, ou seja, eles não tem unidade.

Assim, numa solução ideal o coeficiente de atividade é aproximadamente igual a 1 e a atividade pode ser aproximada como sendo igual a concentração.

Por outro lado, para sistemas reais a atividade não é exatamente igual a pressão ou a molaridade, sendo:

- Para um gás J , $a_J = \gamma_J P_J$
- Para um soluto J , $a_J = \gamma_J [J]$
- Para um sólido ou líquido puro, $a_J = 1$

Podemos notar as atividades para sólidos e líquidos puros equivalem a uma unidade.

De acordo com Arai (2010), os efeitos da atividade são resultados das diferentes interações existentes entre os íons, sejam elas eletrostáticas como covalentes. A atividade de um íon é influenciada pela sua vizinhança. Por esta razão, em soluções muito diluídas as interações de um íon podem ser consideradas desprezíveis, podendo-se assumir que a solução comporta-se idealmente. Nesse caso uma aproximação pode ser feita, substituindo a atividade pela concentração.

As atividades são utilizadas como formas reduzidas para facilitar a escrita da expressão da constante de equilíbrio K . Segue exemplo para uma reação qualquer entre A e B resultando em C e D conforme Equação 2.12, 2.13 e 2.14.



$$K = \left\{ \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \right\}_{\text{equilíbrio}} \quad (2.13)$$

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.14)$$

Cada reação tem sua constante de equilíbrio cujo valor só será alterado pela variação da temperatura (ATKINS; BUENO, 2003). Veremos mais detalhes à respeito das constantes de equilíbrio nas seções a seguir.

2.6 Fugacidade

Segundo Prausnitz et al. (1998), o conceito de fugacidade foi criado com o intuito de facilitar a expressão do potencial químico. A fugacidade pode ser definida como uma espécie de pressão corrigida onde, para um determinado componente em uma mistura de gases ideais, será igual a sua respectiva pressão.

Tomemos como exemplo, conforme conceitos da química elementar, a constante de equilíbrio da reação $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ representada pela Equação 2.15.

$$K_p = \frac{P_{HBr}^2}{P_{H_2}P_{Br_2}} \quad (2.15)$$

Onde:

p : é a pressão parcial da substância

Esta expressão consiste em uma aproximação (ATKINS, 1999). A expressão está termodinamicamente representada pela Equação 2.16, onde f é a fugacidade.

$$K = \frac{f_{HBr}^2}{f_{H_2}f_{Br_2}} \quad (2.16)$$

A Equação 2.16 é a forma termodinamicamente correta de representação da fugacidade, e embora seja uma equação exata, só tem utilidade se soubermos exprimir as fugacidades em termos das pressões parciais (ATKINS, 1999). Desta maneira, obtemos a representação da fugacidade conforme a Equação 2.17.

$$f = \phi p \quad (2.17)$$

Onde:

ϕ : coeficiente de fugacidade, adimensional. ϕ depende da natureza do gás, da pressão e da temperatura.

Para mais detalhes, consulte Prausnitz et al. (1998) e Atkins (1999).

2.7 Equilíbrio Químico

Equilíbrio químico pode ser definido como sendo o estágio da reação química onde não há mais a tendência de mudar a composição da mistura em reação. Ao atingir o equilíbrio as velocidades direta (sentido de formação dos produtos) e inversa da reação (sentido da volta aos reagentes) são iguais, e portanto, a composição da mistura da reação é constante neste momento. Os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos, susceptíveis às mudanças nas condições da reação (ATKINS et

al., 2001).

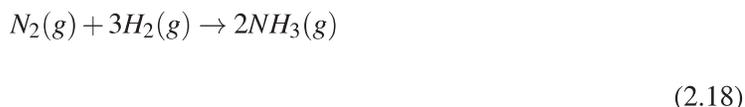
Existem dois critérios básicos para identificação de um equilíbrio químico. São eles:

- A reação direta e a reação inversa estão ocorrendo.
- Elas estão fazendo isso na mesma velocidade, não havendo assim nenhuma mudança aparente.

Um modo de verificar se uma reação está em equilíbrio é mudar as condições, como por exemplo adicionando mais reagentes. Se a reação estiver em equilíbrio, a composição irá mudar e voltará ao seu estado anterior quando as condições retornarem aos seus valores anteriores (ATKINS; BUENO, 2003).

2.7.1 Reversibilidade das Reações

Algumas reações parecem prosseguir até se completar, mas outras aparentam parar mais cedo. Tomemos como exemplo a Equação 2.18. Trata-se de uma reação explosiva entre o nitrogênio e o hidrogênio, formando a amônia.



No início, a reação produz amônia rapidamente, mas eventualmente ela para de produzir. Neste momento dizemos então que a reação atingiu o chamado equilíbrio químico. Podemos visualizar este efeito nas Figuras 2.1 e 2.2. Os gráficos correspondem a experimentos em duas temperaturas distintas.

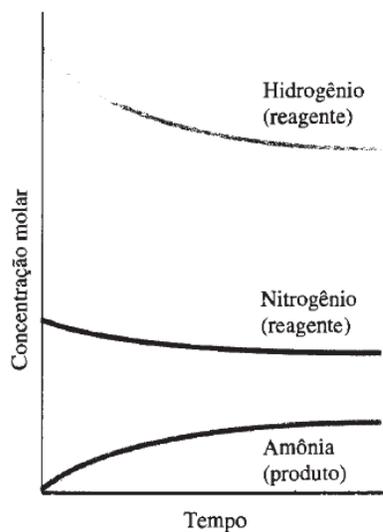


Figura 2.1: Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2 , H_2 e NH_3 mudam com o tempo até atingirem valores correspondentes a uma mistura na qual todos os três estão presentes, não havendo mudanças no momento em que se estabelece o equilíbrio (ATKINS et al., 2001).

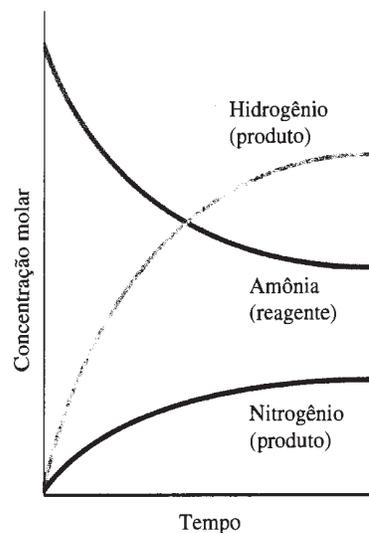
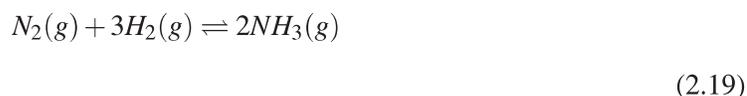


Figura 2.2: Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe, e a composição resultará em uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio (ATKINS et al., 2001).

Nota-se que, não importa o quanto esperemos, não se formam mais produtos. A reação portanto atingiu o seu estado de equilíbrio.

Aparentemente a reação não está ocorrendo mais, porém, ela continua ocorrendo com as velocidades iguais das reações direta e inversa, não havendo mudança na sua composição. Atkins e Bueno (2003) afirmam que o que realmente acontece quando a formação da amônia parece parar é que a velocidade da reação inversa $N_2(g) + 3H_2(g) \leftarrow 2NH_3(g)$ aumenta à medida que mais amônia vai sendo produzida. No equilíbrio, a amônia se decompõe rapidamente assim que é formada.

Este estado de equilíbrio é representado por dois arpões conforme Equação 2.19, sendo que o arpão superior simboliza a direção da reação direta e o arpão inferior a reação inversa.



2.7.2 A resposta do equilíbrio às mudanças nas condições (Princípio de Le Chatelier)

Os equilíbrios respondem a mudanças nas condições do sistema. Esta característica nos permite ter um certo grau de controle sobre a composição do equilíbrio.

O químico francês Henri Le Chatelier identificou os princípios gerais: "Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação" (ATKINS; BUENO, 2003).

O princípio consiste em uma regra prática, não fornecendo uma explicação ou previsão quantitativa.

Agora vejamos como funciona o princípio de Le Chatelier diante de mudanças de algumas condições tais como pressão, temperatura e adição de reagentes.

- Adição e remoção de reagentes:

Ao adicionarmos reagentes a uma mistura em equilíbrio a reação tende a formar produtos. Por outro lado, ao remover reagentes, mais reagentes tendem a se formar. Quando adicionamos um produto a reação tende a formar reagente e, ao remover um produto, mais produto será formado (ATKINS et al., 2001).

Inicialmente, vamos considerar as mudanças na composição do sistema. Vamos supor que a Equação 2.19 da reação de síntese da amônia tenha atingido o equilíbrio. Suponhamos agora, a introdução de mais gás hidrogênio na reação.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação irá caminhar no sentido direto ou inverso com o objetivo de reduzir ao mínimo o efeito do aumento no número de moléculas de hidrogênio através da reação do hidrogênio com o nitrogênio. Como resultado, haverá uma quantidade adicional de amônia formada. Se adicionássemos amônia ao invés de hidrogênio, a reação tenderia a formar reagentes às custas da amônia adicionada. A reação então tenderia a deslocar-se no sentido de formação dos reagentes. Podemos visualizar estes efeitos na Figura 2.3. A figura representa os diferentes tipos de variações que podem ser esperadas na composição quando adicionamos excessos de hidrogênio, e portanto amônia, a uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio. É importante observar que a adição de hidrogênio resulta na formação de amônia. Por outro lado, a adição de amônia resulta na decomposição de pequenas quantidades de amônia. Em cada caso a mistura é ajustada a uma composição, de acordo com a constante de equilíbrio de cada reação (ATKINS et al., 2001).

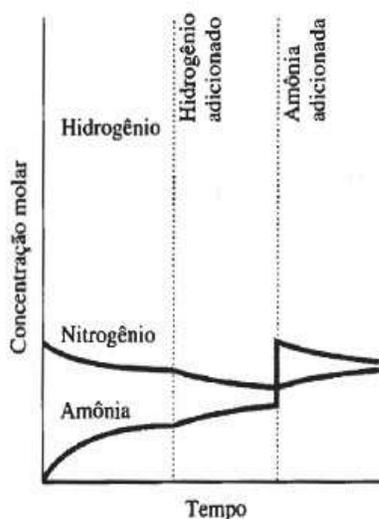


Figura 2.3: Tipos de variações esperadas ao adicionarmos hidrogênio e amônia (ATKINS et al., 2001).

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um bom caminho para assegurar que a reação continue gerando uma substância é simplesmente remover continuamente os produtos formados. Com o intuito de permanecer no equilíbrio, as reações geram mais produtos (ATKINS et al., 2001).

Por essa razão, os processos industriais raramente atingem o equilíbrio. Na síntese comercial da amônia, por exemplo, a amônia é removida continuamente, fazendo-se circular a mistura em equilíbrio por uma unidade de refrigeração na qual somente a amônia se condensa. Dessa maneira, o nitrogênio e o hidrogênio reagem para produzir mais produto e atingir o equilíbrio da reação

(ATKINS; BUENO, 2003). Outro método bastante utilizado é através da dissolução da amônia em água. A amônia pode ser continuamente removida através da sua dissolução em água uma vez que tanto o nitrogênio como o hidrogênio são insolúveis neste solvente. Continua assim a produção de mais produtos.

- Compressão de uma mistura de reação:

Um equilíbrio em fase gasosa reage à compressão gerando uma conseqüente redução no volume. Segundo o princípio de Le Chatelier, a composição irá mudar de tal forma que minimize o resultado do aumento da pressão.

A compressão de uma reação que está no equilíbrio possui a tendência de deslocar-se no sentido que minimize o efeito da perturbação. O equilíbrio tenderá então a deslocar a reação na direção que reduzirá o número de moléculas na fase gasosa. Em contrapartida, o aumento da pressão ocasionado pela introdução de um gás inerte não ocasionará nenhum efeito sob a composição em equilíbrio (ATKINS et al., 2001).

O grau de dissociação diminui conforme a pressão aumenta, o que condiz com o princípio de Le Chatelier (ATKINS, 1999). Tomando novamente como exemplo a Equação 2.19 de formação da amônia, observamos que 4 *mols* de moléculas de reagentes produzem 2 *mols* de moléculas de produtos. A reação direta diminui o número de moléculas no recipiente e conseqüentemente ocorre a diminuição da pressão. Pode-se concluir, portanto, que quando uma mistura sofre compressão, a composição do equilíbrio tenderá a deslocar-se na direção dos produtos, uma vez que este deslocamento minimiza o aumento da pressão. Este efeito pode ser visualizado na Figura 2.4. De acordo com o princípio de Le Chatelier, quando a reação em equilíbrio é comprimida, o número de moléculas na fase gasosa tenderá a diminuir. Este diagrama ilustra exatamente este efeito da compressão sobre o equilíbrio de dissociação de uma molécula diatômica, observe o aumento na concentração relativa das moléculas diatômicas quando o sistema é comprimido (ATKINS et al., 2001).

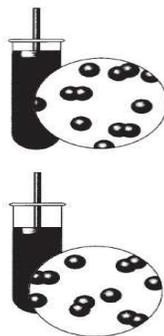


Figura 2.4: Efeito da compressão sobre o equilíbrio de dissociação de uma molécula diatômica (ATKINS et al., 2001).

A expansão, segundo o princípio de Le Chatelier, resulta em uma resposta contrária, favorecendo assim a decomposição dos produtos (ATKINS et al., 2001). Podemos concluir que, para aumentar o rendimento da amônia, necessitamos conduzir a reação à alta pressão, ou seja, necessitamos conduzir a síntese com gases fortemente comprimidos.

Podemos visualizar este efeito em outro exemplo, como no caso da dissociação de I_2 representada na Equação 2.20. Na dissociação de I_2 para formar átomos de iodo, 1 mol de moléculas do reagente na fase gás produz 2 mols de produto na fase gás. A reação inversa diminui o número de moléculas no recipiente e, também, a pressão. Logo, quando a mistura é comprimida, a composição de equilíbrio tende a se deslocar na direção do reagente, I_2 , porque isso reduz ao mínimo o efeito do aumento da pressão. A expansão provoca a resposta contrária, isto é, favorece a dissociação de I_2 em átomos livres.



Suponha que aumentássemos a pressão interna total no vaso de reação bombeando argônio ou outro gás inerte, em volume constante. Os gases que reagem continuariam ocupando o mesmo volume, logo, suas concentrações molares e suas pressões parciais permaneceriam inalteradas apesar da presença de um gás inerte. Neste caso uma vez que os gases possam ser considerados ideais a composição de equilíbrio não é afetada, ainda que a pressão total tenha aumentado (ATKINS; BUENO, 2003).

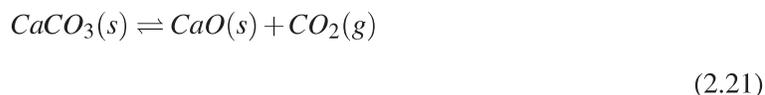
- Temperatura e Equilíbrio:

O princípio de Le Chatelier prevê que o equilíbrio de um sistema reacional tenderá a se deslocar no sentido endotérmico se a temperatura for elevada, pois haverá uma absorção da energia térmica. Inversamente, o equilíbrio se deslocará no sentido exotérmico se a temperatura for abaixada, pois então o sistema se oporá à perturbação. Resumindo, temos que:

- Em reações exotérmicas, o aumento da temperatura favorecerá os reagentes.
- Em reações endotérmicas, o aumento da temperatura favorecerá os produtos.

O princípio de Le Chatelier está de acordo com essas observações. Podemos imaginar que o aquecimento gerado na reação exotérmica ajuda a compensar o abaixamento da temperatura. Do mesmo modo, podemos imaginar que o calor absorvido em uma reação endotérmica ajuda a compensar o aumento da temperatura. Em outras palavras, o aumento da temperatura de uma mistura de reação desloca o equilíbrio na direção endotérmica. A explicação desta observação, todavia, baseia-se no fato de que a constante de equilíbrio de uma reação varia com a mudança de temperatura (ATKINS et al., 2001).

Tomemos como exemplo a decomposição dos carbonatos conforme a Equação 2.21.



A Equação 2.21 é fortemente endotérmica no sentido direto e uma considerável pressão parcial de dióxido de carbono está presente no equilíbrio somente se a temperatura for alta o suficiente (ATKINS et al., 2001).

Por exemplo, em $800^\circ C$ a pressão parcial é $0,22 atm$ em equilíbrio. Se o aquecimento ocorre em um recipiente aberto, essa pressão parcial nunca é atingida, porque o equilíbrio nunca é atingido. O gás se dispersa e o carbonato de cálcio decompõe-se completamente, deixando um resíduo sólido de CaO - um processo semelhante ao da água que se evapora completamente em um recipiente aberto. No entanto, se o ambiente for rico em CO_2 e com uma pressão parcial acima de $0,22 atm$, não ocorrerá nenhuma decomposição. Neste caso, para cada molécula de CO_2 formada, uma molécula será reconvertida a carbonato (ATKINS; BUENO, 2003).

- Catalisadores:

Os catalisadores não afetam de maneira alguma a composição de uma mistura em reação no equilíbrio (ATKINS ET AL., 2001). Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma

reação química, sem ser consumido ou influenciar na composição do equilíbrio da reação. Um catalisador pode acelerar a velocidade na qual uma reação atinge o equilíbrio, sem afetar em sua composição, apenas nos fornecendo uma rota mais rápida para o mesmo produto.

De acordo com Atkins (1999), se faz bastante importante observar que reações industriais raramente atingem o equilíbrio devido às velocidades de mistura dos reagentes. Nessas condições onde o equilíbrio não é atingido, os catalisadores podem ter efeitos inesperados, modificando assim a composição produto final da mistura reacional.

2.8 Solubilidade dos Sais

O processo de solubilização de um sal em água pode ser dividido em duas fases que são: a separação dos íons do retículo cristalino, e posterior solvatação dos íons separados. A solvatação é o processo no qual os íons separados do retículo cristalino são cercados por moléculas de água (ARAI, 2010).

É através desse balanço que se percebe a maior ou menor solubilidade do sal em água. Para quantificar o fenômeno, basta quantificar a energia final e inicial do sistema, ou seja, pode-se aplicar a Lei de Hess. A baixa solubilidade de um sal pode ser entendida como um resultado de uma baixa energia liberada no processo de solvatação e uma alta energia reticular para a quebra de ligações.

O K_{ps} é a constante termodinâmica do produto de solubilidade como demonstrado na Equação 2.22 a seguir, sendo a_b e a_a as atividades dos cátions B e A respectivamente. O K_{ps} vai depender da pressão, temperatura, pH e salinidade. É calculado por relações empíricas derivadas de dados experimentais ao longo de intervalos de pressão, temperatura, etc.

$$K_{ps} = [a_b] \cdot [a_a] \quad (2.22)$$

De acordo com Oddo e Tomson (1994), a razão de saturação, R_s , é usualmente definida como a divisão entre o produto atividade do íon e o produto de solubilidade K_{ps} :

$$R_s = \frac{[Me][An]}{K_{ps}}$$

Onde:

Me = cátion, como por exemplo Ca^{2+}

An = ânion, como por exemplo CO_3^{2-}

K_{ps} = produto de solubilidade

A indústria de petróleo utiliza muito o termo índice de saturação ao invés da razão de saturação, sendo necessário portanto apresentar uma definição para o termo. O índice de saturação geral, I_s , pode ser expresso como \log de R_s conforme demonstrado nas Equações 2.23 e 2.24.

$$I_s = \log(R_s) = \log \frac{[Me] \cdot [An]}{K_{ps}(T, P, Si)} \quad (2.23)$$

$$I_s = \log [Me] \cdot [An] + pK_{ps}(T, p, Si) \quad (2.24)$$

Onde os parênteses representam as concentrações em unidades molares, e $pK_c = -\log K_c$ (ODDO; TOMSON, 1994).

Quando $I_s = 0$, a solução está em equilíbrio; já $I_s > 0$, indica uma condição de supersaturação ou condição de incrustação; e $I_s < 0$ é condição de subsaturação ou condição de não-incrustação da solução em relação a incrustação em questão. Desenvolvimento de índices de saturação para os vários sais depende de se encontrar os valores de K_c que são uma função de forças iônicas, temperaturas, e pressões comuns na indústria do petróleo.

3 Revisão Bibliográfica

Um dos primeiros métodos de previsão de precipitação de $CaCO_3$ é baseado no índice de saturação de Langelier (1934). Este método foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar ou determinar o conteúdo de $CaCO_3$ da superfície dos solos (VETTER; KANDARPA, 1980). Langelier (1934) foi o primeiro a propor uma fórmula geral para a previsão de incrustação, levando em consideração diferentes variáveis da água afetando a solução de $CaCO_3$. O chamado índice de saturação de Langelier (LSI) é utilizado para avaliar a tendência de precipitação de incrustação ou dissolução de $CaCO_3$, fornecendo um indicador do grau de saturação da água em relação ao carbonato. O LSI não fornece nenhuma indicação de quanto de incrustação vai realmente precipitar, simplesmente indica a força motriz para a formação e crescimento de incrustação em termos de pH como uma variável mestre.

O LSI é definido basicamente conforme Equação 3.1.

$$LSI = pH - pH_s \quad (3.1)$$

Onde:

pH : pH medido da água

pH_s : pH em saturação da calcita

O pH_s é calculado conforme a Equação 3.2.

$$pH_s = (pK'_2 - pK'_s) + pCa^{2+} + pA_{lk} \quad (3.2)$$

Onde:

$(pK'_2 - pK'_s)$: constantes empíricas, tabeladas em função da força iônica e da temperatura

pH : pH da amostra

Ca^{2+} e A_{lk} : são expressos em $\frac{mg}{L}$

K'_2 e K'_s são constantes aparentes calculadas a partir de constantes termodinâmicas verdadeiras K_2 e K_s , nos valores nos quais tenham sido determinados. K'_2 é a segunda constante de dissociação para o ácido carbônico, e K'_s é o produto de solubilidade do carbonato de cálcio. O termo $(K'_2 - K'_s)$ varia de acordo com a força iônica, sólidos dissolvidos, e temperatura.

O índice de Langelier (1934) utiliza o pH como a variável principal e pode ser interpretado como uma mudança no pH necessária para levar a água ao equilíbrio. Pelo uso destas equações, o pH de uma água em equilíbrio pode ser calculado, determinando-se assim o potencial de incrustação. Se $pH_{real} > pH_{calculado}$ haverá precipitação e, portanto, a água tem uma tendência a formar incrustação ($LSI > 0$). Se apresentar valores menores que zero ($LSI < 0$), a água está subsaturada em relação ao $CaCO_3$ e haverá dissolução do carbonato, além de indicar uma tendência corrosiva da água. Esta equação aplica-se às águas com concentrações de sólidos total tão alto quanto 4.000 ppm.

Larson e Buswell (1942) discutiram em sua pesquisa o trabalho feito anteriormente por Langelier, com o intuito de aumentar a aplicabilidade geral da equação de saturação, incluindo algumas simples considerações. O objetivo deste trabalho foi corrigir os coeficientes de atividade para a salinidade de acordo com dados mais recentes existentes na época, além de indicar as constantes corretas a diferentes temperaturas. Os autores realizaram ainda algumas correções em relação a temperatura e salinidade. Da mesma maneira, um valor positivo para o índice de saturação indica uma tendência para depositar $CaCO_3$, enquanto um valor negativo indica uma tendência de dissolver $CaCO_3$. Uma vez que o cálculo do total de CO_2 livre é limitado em precisão pela sensibilidade da determinação do pH , o índice de saturação, I_s , pode ser também utilizado para designar a presença, (-), ou a falta, (+), do excesso de CO_2 .

Stiff e Davis (1952) simplificaram o trabalho realizado por Langelier (1934), tentando assim superar as deficiências no que diz respeito às águas com alto teor de sólidos dissolvidos. Stiff e Davis (1952) afirmam que muitas águas de campos petrolíferos contêm uma concentração de sais maior que 4.000 ppm. Uma vez que a equação proposta por Langelier (1934) possui uma limitação no que diz respeito à salinidade (máximo de 4.000 ppm), Stiff e Davis (1952) desenvolveram uma nova proposta de cálculo onde pode-se considerar uma alta concentração de sais. Este método consiste então em uma extensão à equação proposta anteriormente por Langelier (1934) para águas de alta concentração de sais. De acordo com os autores, desta maneira pode-se prever a tendência de deposição de $CaCO_3$ por águas de campos petrolíferos.

Tal como o LSI , o índice de Stiff e Davis (1952) tem sua base no conceito do nível de satu-

ração. O produto de solubilidade utilizado para prever o pH em saturação (pH_s) para uma água é empiricamente modificado. O índice de Stiff e Davis (1952) irá prever que uma água é menos formadora de incrustação em relação ao LSI, ambos calculados com as mesmas condições. A diferença (desvio) entre os índices aumenta conforme o aumento da força iônica. A interpretação do índice desenvolvido por Stiff e Davis (1952) é da mesma escala que o LSI.

Stiff e Davis (1952) definiram então o chamado índice de estabilidade (SI), conforme Equação 3.3.

$$SI = pH - pCa - pAlk - K \quad (3.3)$$

Foram desenvolvidos diversos valores experimentais para o termo K na equação de Langelier e com o uso desses valores calculou-se o índice de estabilidade de águas de campos petrolíferos. Os autores realizaram diferentes avaliações estatísticas desses valores experimentais, e várias aplicações do índice de estabilidade para os problemas de produção são dados. A Figura 3.5 mostra os diferentes valores de K obtidos a diferentes forças iônicas.

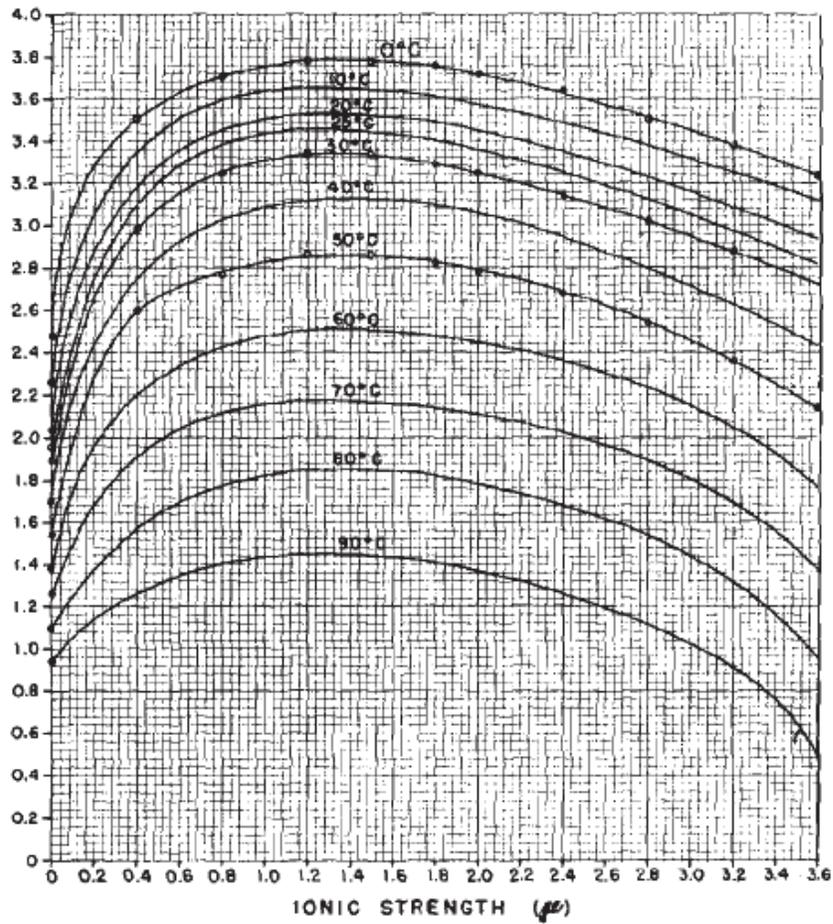


Figura 3.5: Valores de K a diferentes forças iônicas (STIFF; DAVIS, 1952)

Curvas em 0° , 30° , e 50°C foram traçadas utilizando os dados experimentais. Para as outras temperaturas foi feita uma extrapolação.

Stiff e Davis (1952) incluíram também, em seu trabalho, a Tabela 3.2 com o intuito de facilitar o cálculo, uma vez que esta possui fatores utilizados para obter a força iônica a partir de resultados de uma análise de água padrão.

Tabela 3.2: Fatores utilizados para conversão de força iônica (STIFF; DAVIS, 1952)

Íon	Fator, ppm	Fator, $\frac{meq}{litro}$
<i>Na</i>	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
<i>Ca</i>	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
<i>Mg</i>	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
<i>Cl</i>	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^1$
<i>HCO₃</i>	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
<i>SO₄</i>	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Esta tabela pode ser manuseada, multiplicando a concentração do íon individual pelo fator apropriado. A força iônica é obtida através da soma dos produtos de todos os íons presentes. Também foi desenvolvido a Figura 3.6, facilitando assim a obtenção dos valores de $pAlk$ e pCa a partir das concentrações dos mesmos em ppm .

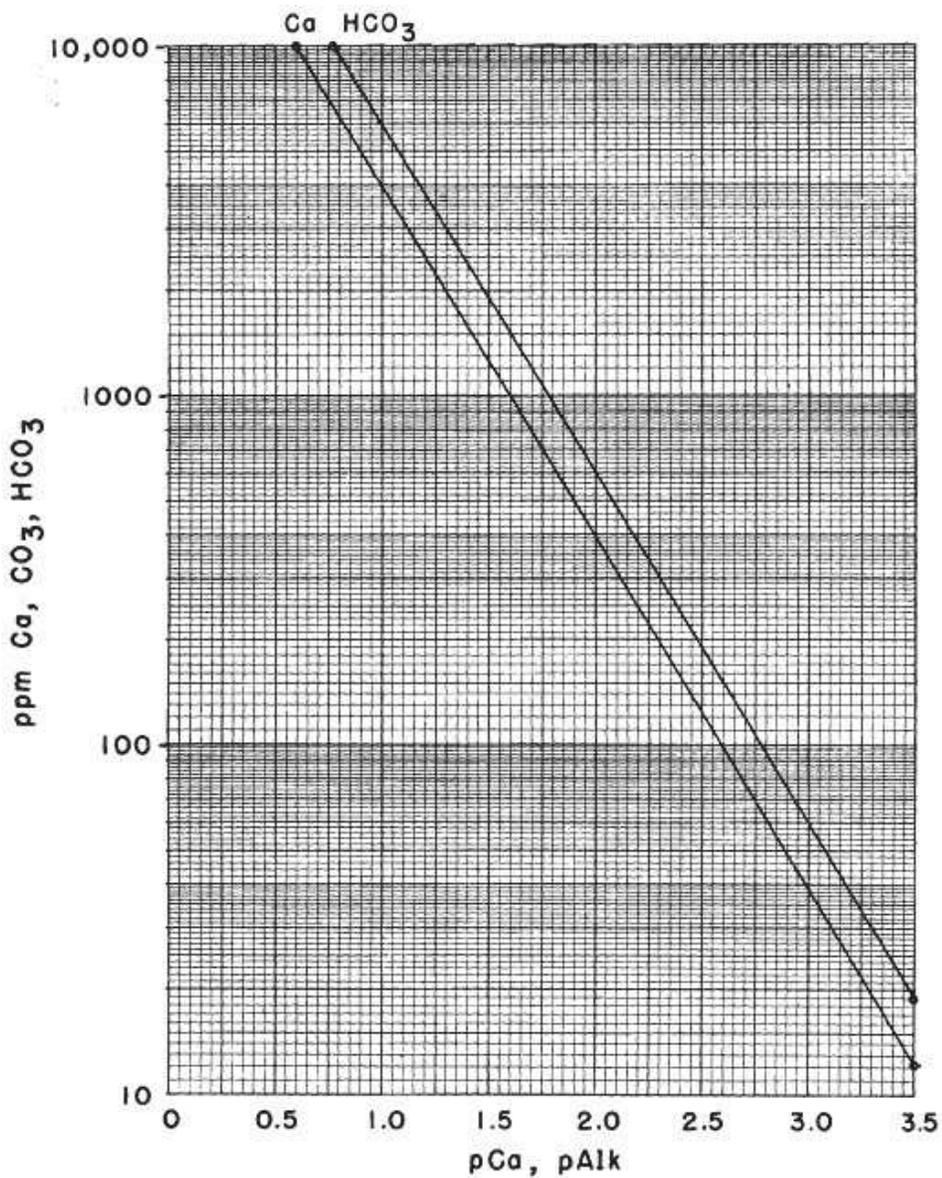


Figura 3.6: Gráficos de conversão de ppm de cálcio e alcalinidade em pCa e $pAlk$ (STIFF; DAVIS, 1952)

Vetter e Kandarpa (1980) realizaram em seu trabalho o desenvolvimento de um modelo para prever a formação de incrustação de $CaCO_3$ em qualquer localização, como uma função da composição da água, temperatura e pressão. Consiste em um modelo capaz de calcular o comportamento do CO_2 e a precipitação de $CaCO_3$. Os autores citam que este modelo baseia-se no equilíbrio

termodinâmico porém utiliza somente parâmetros medidos experimentalmente. O modelo exige diferentes dados de entrada, como por exemplo, a análise da composição da água, o pH da salmoura, a concentração de CO_2 , além da temperatura e pressão, dentre outros.

Diante dos dados medidos, o modelo calcula a composição da salmoura em equilíbrio no reservatório. Segundo os autores Vetter e Kandarpa (1980), os dados da composição da salmoura calculados podem ser utilizados para prever a precipitação de $CaCO_3$ para qualquer conjunto de condições estabelecidas, ou também podem prever a precipitação de $CaCO_3$ em várias localizações de um campo petrolífero. O modelo realiza um cálculo de decisão para determinar onde condições de fase única ou duas fases existem para a salmoura para cada conjunto de temperatura e pressão.

No caso da existência de uma salmoura de uma fase única, o modelo calcula a quantidade de precipitado de $CaCO_3$ levando em consideração as reações químicas relevantes envolvendo as várias espécies de carbonato. Por outro lado, no caso da existência de duas fases de salmoura, o modelo primeiro computa a emissão de CO_2 e seus efeitos nas reações pertinentes envolvendo as várias espécies de carbonato e, posteriormente, calcula a quantidade de $CaCO_3$ precipitado. De acordo com Vetter e Kandarpa (1980), com estes dois tipos de análises este modelo nos permite calcular os efeitos da pressão, temperatura e composição da água na distribuição das espécies de CO_2 e seus efeitos na precipitação de $CaCO_3$.

Oddo e Tomson (1982) desenvolveram um método simplificado para realizar o cálculo da saturação de $CaCO_3$, utilizando somente parâmetros que normalmente são medidos em campo. Métodos menos sofisticados para a determinação da tendência de incrustação, como os descritos anteriormente, desenvolvidos por Langelier (1934) e Stiff e Davis (1952), possuem restrições ao considerar sistemas aquosos fechados. A constante K de Stiff e Davis (1952) possui uma limitação, uma vez que esta não é conhecida em valores acima de $194^\circ F$. Com ambos os métodos o pH da solução deve ser conhecido para iniciar os cálculos, por sua vez, o método desenvolvido por Oddo e Tomson (1982) também permite o cálculo do pH . Segundo os autores, não havia até então nenhuma técnica confiável responsável pela medição do pH a altas pressões e temperaturas. Nenhum dos métodos podia ser responsável por mudanças na pressão do sistema ou na solubilidade do $CO_{2(g)}$ com a variação da temperatura ou pressão. O método desenvolvido por Oddo e Tomson (1982) foi utilizado ao longo deste trabalho. Maiores detalhes a respeito dele serão dados na Seção 4.8.2.

Valone e Skillern (1982) realizaram um trabalho inovador, desenvolvendo um método computacional diferenciado referente a análise da tendência da incrustação de calcita. Os valores calculados são obtidos resolvendo as expressões de equilíbrio químico para a precipitação da calcita. As previsões obtidas por Valone e Skillern (1982) são denominadas $Q - value$, consistindo em uma extensão e melhoria sobre o método de Stiff e Davis (1952) para prever a ocorrência de incrustação

de calcita em sistemas de campos petrolíferos. O método proposto pode também ser aplicado a misturas de águas de campos de petróleo, com o intuito de determinar sua compatibilidade. Segundo Valone e Skillern (1982), o método obtém melhores resultados quando aplicado a previsões da formação de incrustação de calcita, porém esta técnica pode ser utilizada na previsão de qualquer outro tipo de incrustação além de ser aplicável para todos os valores pH , temperatura, e/ou condições de salinidade.

Valone e Skillern (1982) desenvolveram um programa computacional, o qual determina quantitativamente os valores de incrustação existentes em salmouras de campos petrolíferos, ou até mesmo uma mistura de várias salmouras, sob distintas condições de temperatura e pH . O programa baseia-se no conceito do chamado $Q - value$. De acordo com Valone e Skillern (1982), considerando-se um composto qualquer MA , pode-se estipular que as concentrações iniciais de M^{++} e A^{--} podem eventualmente ser reduzidas por algum número químico equivalente, o chamado número Q . Após a formação do mineral de incrustação, MA , as concentrações de M^{++} e A^{--} em solução conseqüentemente tornam-se $m - Q$ e $a - Q$, respectivamente. A expressão do produto de solubilidade após precipitação de MA é descrita na Equação 3.4.

$$(m - Q)(a - Q) = K_{ps} \quad (3.4)$$

A solução geral desta expressão, Equação 3.5, consiste em uma equação quadrática e torna-se assim a base do programa computacional desenvolvido por Valone e Skillern (1982) para a previsão de incrustação.

$$Q = (m + a) \pm \frac{\sqrt{(m + a)^2 - 4(ma - K_{ps})}}{2} \quad (3.5)$$

Segundo Valone e Skillern (1982), para o caso da calcita a típicos valores de pH de campos petrolíferos onde a concentração de bicarbonato é utilizada para a alcalinidade do carbonato, podemos utilizar a equação Equação 3.6.

$$Q = \frac{(Ca + B)}{2} - \frac{\left((Ca + B)^2 - 4 \{ (Ca)(B) - 10^{k-pH} \} \right)^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (3.6)$$

Onde Ca e B representam as concentrações do peso equivalente de cálcio e bicarbonato, respectivamente, e k é a constante de Stiff e Davis (1952). Desta mesma maneira pode-se escrever equações similares para o caso de diferentes compostos, como por exemplo o $SrSO_4$, $BaSO_4$, e $CaSO_4$. Os autores afirmam que existem algumas restrições em relação ao parâmetro k de Stiff e Davis (1952) e portanto o programa computacional desenvolvido é somente aplicável em faixas de temperatura de 35° a $194^\circ F$, entre valores de pH de 5,5 a 8,5, e valores de salinidade de menos de aproximadamente 20.000 ppm . De acordo com as previsões de Stiff e Davis (1952), por exemplo, qualquer ponto acima de $I_s = 0$ indica que a deposição de incrustação pode ocorrer. O método proposto por Valone e Skillern (1982) possui um diferencial no que diz respeito a interpretação de seus resultados finais, subdividindo a região acima da linha de $I_s = 0$ em três diferentes zonas. A interpretação dos resultados finais subdivide regiões entre zonas onde é possível ocorrer pouca incrustação ($Q < 100 PTB$), zonas onde o aumento de incrustação é possível ($100 < Q < 250 PTB$), e onde grave incrustação definitivamente vai ocorrer ($Q > 250 PTB$).

Existem ainda diversos métodos para previsão de incrustação de sulfatos. Oddo e Tomson (1994) desenvolveram um novo método de previsão para os casos de incrustação de $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ e, para o caso de $CaCO_3$, trata-se de uma versão atualizada do modelo anteriormente proposto em Oddo e Tomson (1982). Neste trabalho, os autores realizaram correções para os efeitos da fugacidade e mudanças na solubilidade do CO_2 . Tais métodos, segundo os autores, são fáceis de usar, confiáveis e projetados para uso em campo e por um operador que pode ser inexperiente em química.

Equações de predição foram desenvolvidas para $SrSO_4$, gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), hemihidrato ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$), $CaSO_4$, e $BaSO_4$. Na versão original do índice de saturação de $CaCO_3$ o pH pode ser calculado, porém, alguns efeitos foram ignorados tais como as mudanças na fugacidade de CO_2 e efeitos de ácidos fracos sobre a alcalinidade. Tais efeitos foram incluídos na versão atualizada desenvolvida por Oddo e Tomson (1994). O novo modelo desenvolvido envolve algoritmos para calcular a mudança da fração molar de CO_2 com variações das condições de temperatura e pressão, incluindo também as fases de óleo e de CH_4 no sistema, além de possuir logaritmo adicional para calcular as fugacidades de CO_2 e CH_4 . A derivação utilizada nas equações de I_s do sulfato e carbonato de cálcio é análogo a utilizada pelos autores para desenvolver o I_s original para o caso do $CaCO_3$.

Yeboah et al. (1993) criaram um modelo inovador para previsão de incrustações, denominado de OSPMod. O modelo é aplicável a todas as incrustações de campos petrolíferos comuns, como por exemplo os sulfatos ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e carbonato ($CaCO_3$), além de fornecer diferentes entradas e opções de saída. Os autores utilizaram em seu trabalho dados de solubilidade experimentais em $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ e suas misturas e em diferentes tipos de salmouras naturais

de campos petrolíferos, com o intuito de determinar o índice de saturação.

OSPMo possui um diferencial, por ser o primeiro a incorporar, além dos fatores termodinâmicos, os fatores cinéticos, prevendo a formação real de incrustação. Yeboah et al. (1993) afirmam ainda que seu modelo define os índices de saturação crítico para além do qual tanto a termodinâmica quanto a cinética são favorecidas, e portanto a incrustação está prevista para ocorrer. É importante ressaltar que a confiabilidade do modelo cinético depende da disponibilidade de dados cinéticos confiáveis para cada caso específico de incrustação que se deseja analisar.

Abtahi et al. (1996) desenvolveram um modelo de previsão de incrustação melhorado. Segundo os autores, esta melhoria surgiu devido a necessidade da indústria de petróleo em ser capaz de calcular o *pH* nas condições *downhole* e para calcular *pH* e precipitação de $CaCO_3$ a baixas temperaturas e pressões de CO_2 elevadas, onde a medição é difícil de ser realizada. Tal modelo utiliza uma equação de estado melhorada para o CO_2 gasoso com o intuito de realizar cálculos de precipitação de $CaCO_3$ e *pH* de soluções aquosas de interesse para a indústria do petróleo. No modelo também está incluída a influência do CH_4 na fugacidade do CO_2 .

No trabalho de Moghadasi et al. (2006) foi criado um modelo preciso para prever os fenômenos de incrustação devido à mistura de águas incompatíveis, mudanças na termodinâmica, cinética e/ou condições hidrodinâmicas nas operações de campos petrolíferos. Os autores desenvolveram o modelo com base em dados experimentais e correlações empíricas correspondentes às condições precisas de um campo de petróleo, onde também foi incorporado a deposição simultânea de diferentes incrustações. Moghadasi et al. (2006) afirmam que o modelo sugerido foi amplamente utilizado para investigar o potencial para a precipitação de incrustação em vários campos Iranianos on-shore e off-shore, onde o método de injeção de água foi amplamente utilizado como método de recuperação secundária do poço ou manutenção da pressão.

A derivação de equações de I_s do sulfato de cálcio e de carbonato de cálcio é análogo ao utilizado para desenvolver os índices de saturação originais para $CaCO_3$ por Oddo e Tomson (1982), Stiff e Davis (1952) e Valone e Skillern (1982). O método desenvolvido por Moghadasi et al. (2006) foi desenvolvido partindo do pressuposto de que é possível estimar a quantidade máxima de incrustação que poderia formar, assumindo que o sistema possa atingir o equilíbrio. Desta forma, se temos uma determinada solução com um sal supersaturado, como por exemplo o $CaCO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$, ou $SrSO_4$, a precipitação pode ser esperada. Considerando o caso geral da formação de uma incrustação mineral, MA , a reação geral é dada pela Equação 3.7.



Supondo que a solução é supersaturada em relação ao MA , temos a relação de solubilidade conforme a Equação 3.8.

$$[M][A] > K_{ps} \quad (3.8)$$

Os autores citam que seja p igual ao número de moles de MA que precipita no ato de alcançar a saturação, então:

$$K_{ps} = [M - p][A - p]$$

Esta idéia consiste no pressuposto básico para o desenvolvimento do seu modelo. Moghadasi et al. (2006) desenvolveram assim um modelo computacional para previsão de incrustação, levando em conta o efeito de todos os parâmetros importantes sobre os fenômenos de incrustação, além de considerar a precipitação simultânea e deposição de vários minerais nos processos de formação de incrustações.

4 Incrustação

As chamadas incrustações inorgânicas são constituídas por sais de baixa solubilidade. Ao precipitar, aglomeram-se em diferentes pontos do sistema de produção, causando perda parcial ou até mesmo total da vazão, acarretando um prejuízo pela inoperância do poço além de gerar custos operacionais extras de intervenção e limpeza. Tais deposições são produtos da precipitação de um mineral sólido, e ocorre sempre que o produto iônico de um sal pouco solúvel excede o seu produto de equilíbrio de solubilidade. Incrustações formam-se quando a concentração de um determinado sal excede o seu "limite de saturação", gerando um precipitado do sal (SHEIKHOLESAMI, 2011).

Segundo Atkinson e Mecik (1997), incrustação é a precipitação de um mineral sólido a partir de uma salmoura. Consiste em uma forma comum de dano a formação podendo ocasionar até mesmo o bloqueio, prejudicando o escoamento de petróleo.

Todos os reservatórios de petróleo contém a chamada água conata, do inglês *connate brines*, consistindo em águas quimicamente modificadas durante milênios de interações com o petróleo, a rocha matriz do próprio reservatório e uma fase gasosa, se for o caso. No reservatório, a água conata está em equilíbrio químico com o ambiente na sua temperatura e pressão, podendo ou não ser saturada em relação a qualquer dado mineral. Conforme a água vai sendo produzida, o equilíbrio é perturbado de acordo com a variação de temperatura e pressão. No caso do $CaCO_{3(s)}$, por exemplo, o equilíbrio pode também ser perturbado por uma desgaseificação de dióxido de carbono ($CO_{2(g)}$) proveniente da água conata e/ou do petróleo (ATKINSON; MECIK, 1997).

Precipitação de incrustação também é um grave problema durante as operações de injeção de água, realizada com o intuito de suprir a perda da pressão através da injeção seja de água do mar ou de produção. A água do mar, extremamente rica em sulfato (concentração média do íon sulfato SO_4^{2-} de aproximadamente 2800 mg/L), é normalmente utilizada para estimular e aumentar a produção de óleo, mantendo assim a pressão do reservatório. A água de formação por sua vez, contém sais de cátions de metais alcalinos terrosos (Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+}). A água do reservatório pode ser quimicamente incompatível com a água injetada, e, ao misturarem-se, precipitam na forma de sais inorgânicos formando assim as chamadas incrustações inorgânicas. Este fenômeno é bastante comum em trabalhos offshore, onde a água do mar é o fluido de injeção mais utilizado (ATKINSON;

MECIK, 1997). Atkinson e Mecik (1997) enfatizam que a formação de incrustações pode ser muito perigosa, uma vez que o dano de formação pode não ser notado até muito tempo após o início da injeção.

A solubilidade do sal é de extrema importância para o conhecimento do potencial de incrustação uma vez que a deposição de sais inorgânicos só ocorrerá em salmouras de baixa solubilidade para uma determinada espécie de sal (ARAI, 2010). Algumas dessas incrustações, como por exemplo a de $BaSO_4$, são bastante insolúveis, e causam perdas significativas na produção, conforme ilustrado na Figura 4.7.



Figura 4.7: Exemplo da deposição de $BaSO_4$ em uma coluna de produção no Campo de Namorado (SILVA et al., 2007)

No caso da deposição por $CaCO_3$, por sua vez, possui solubilidade com uma forte dependência nas variações de pressão e temperatura. O grande desafio é ser capaz de determinar um critério para definir este limite de saturação, e, além disso, determinar o tempo requerido para nucleação e a cinética da formação de incrustação (SHEIKHOESLAMI, 2011). De acordo com Oddo e Tomson (1994), com a utilização de injeção de água como método de recuperação hidrocarbonetos dos campos existentes de modo mais eficiente, a formação de incrustação e corrosão vão se tornando problemas cada vez mais graves.

4.1 Localização

Depósitos de incrustação inorgânica podem formar em qualquer local onde a solubilidade de um par particular de ânion e cátion é excedido. Ocorrem em qualquer ponto do sistema de produção onde há uma supersaturação em consequência da mudança das condições (como por exemplo temperatura ou pressão) ou através da mistura de duas águas incompatíveis.

Há uma grande variedade de locais onde ocorrem formação de tais deposições durante o processo de produção de petróleo. Encontram-se em bombas de fundo de poço, coluna de produção, revestimentos, rochas reservatório, aquecedor-tratador, tanques, canhoneados, no *gravel pack*, e outros equipamentos de produção e instalações. Podem ser encontradas em qualquer ponto de sistemas de injeção de água bem como no fundo de poço ou em instalações de superfície.

Pode-se observar na Figura 4.8 uma linha de descarte de água que sofreu uma grande diminuição em seu diâmetro interno devido à deposição de incrustação.



Figura 4.8: Ilustração de uma linha de descarte de água (ARAI, 2010)

Tais deposições resultam portanto em diversos problemas técnicos e econômicos, gerando um aumento nos custos além de perda de produção.

4.2 Causas

As deposições inorgânicas são afetadas por diversos fatores, como por exemplo as variações termodinâmicas (pressão, temperatura e pH). Essas variações ocorrem ao longo de todo o processo de produção do petróleo. As principais formações de incrustações ocorrem devido à mistura de água quimicamente incompatíveis ou à mudanças em condições físicas. Tais mudanças ocorrem durante o processo de produção de petróleo. Devido a grande variação de temperatura e pressão durante o processo de produção, a simulação do processo de precipitação de sais torna-se cada vez mais complexa.

Frequentemente a causa direta da formação de incrustação é a queda de pressão e mudanças na temperatura, porém a supersaturação e mistura de águas incompatíveis também são fatores a serem considerados. Moghadasi et al. (2006) estudaram os efeitos da temperatura sob a formação de diferentes tipos de incrustações. As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram o efeito da temperatura

sobre a deposição de carbonato de cálcio, estrôncio e sulfato de cálcio.

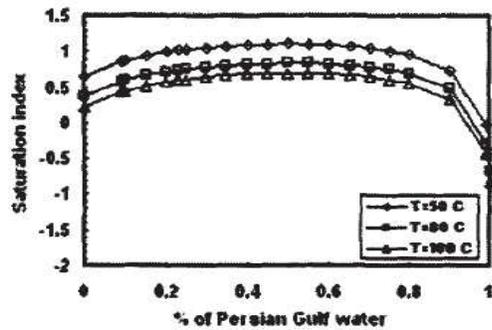


Figura 4.9: Comportamento do Índice de Saturação com variação da temperatura (MOGHADASI et al., 2006)

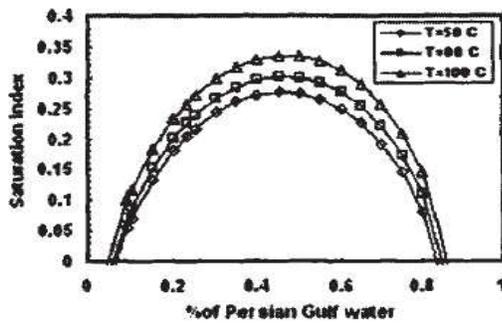


Figura 4.10: Comportamento do Índice de Saturação com variação da temperatura (MOGHADASI et al., 2006).

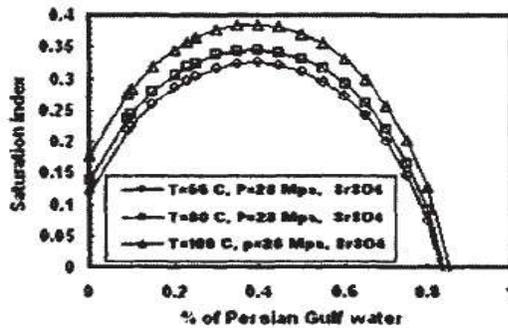


Figura 4.11: Comportamento do Índice de Saturação com variação da temperatura (MOGHADASI et al., 2006)

É claramente visualizado que as incrustações aumentam com o aumento da temperatura.

A mudança no *pH* ocorre devido a um deslocamento no equilíbrio químico da reação. Uma fração de gás dissolvido, como por exemplo o CO_2 , se separa da fase óleo/água na pressão de bolha. Isto ocorre durante o fluxo ascendente dos fluidos, desde o reservatório até a superfície. Como consequência, o sistema se desloca para um novo ponto de equilíbrio (mudança de *pH*) mediante a precipitação de sais supersaturados na fase aquosa (ARAI, 2010).

A Tabela 4.3 apresenta alguns tipos de incrustações possíveis de se formarem e respectivas condições de formação (CHILINGAR et al., 2008).

Tabela 4.3: Principais tipos de deposições e respectivas causas (CHILINGAR et al., 2008)

Causas da formação de incrustação	Nome químico	Nome mineral
Perda de gases dissolvidos	Carbonato de Cálcio	Calcita, aragonita
	Solução de gases	Goethita
	Sulfeto ferroso	Sulfeto de ferro amorfo
Mistura de águas	Sulfato de bário	Barita
	Sulfato de estrôncio	Celestita
	Sulfato de cálcio ^a	
	Carbonato de cálcio	Calcita Aragonita
Aquecimento sem evaporação	Carbonato de cálcio	Calcita, aragonita
	Sulfato de cálcio	Gesso, anidrita
	Oxido de ferro misturado	Magnetita
Produtos químicos incompatíveis	Fosfato de cálcio	Hidroxiapatita
	Ferricianeto ferroso	

^a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (dihidrato ou gesso), $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (hemihidrato), $CaSO_4$ (anidrido)

4.3 Mecanismo de Formação

Cada reação possui um produto de solubilidade, função da temperatura e pressão. A partir deste produto inicia-se o processo de precipitação e consequente deposição de incrustação. A cristalização e formação de incrustação necessitam de três fatores principais para sua formação, sendo eles a supersaturação, a nucleação e o tempo de contato ou crescimento dos cristais. Segundo

Chen et al. (2005), cristalização de $CaCO_3$ consiste em dois estágios básico: a nucleação e o crescimento dos cristais. No período de nucleação, diversas partículas pequenas se formam e seu número aumenta rapidamente durante este período.

Conforme citado anteriormente, todas as substâncias possuem uma solubilidade, função da temperatura e pressão, a partir do qual inicia-se o processo de precipitação. O limite máximo de solubilidade de uma solução é definido pelo produto de solubilidade (K_{ps}). Quando a quantidade de soluto dissolvida na solução é inferior ao K_{ps} , obtemos uma solução insaturada. Por outro lado, quando a quantidade de soluto dissolvido é igual ao K_{ps} , obtemos uma solução saturada. Uma solução é dita saturada quando contém uma quantidade de soluto dissolvido, igual a solubilidade da solução, numa dada temperatura, contendo a máxima quantidade de soluto dissolvido nas mesmas condições. Quando estamos numa condição de supersaturação, trata-se de uma região acima da saturação. Uma solução é dita supersaturada quando contém uma quantidade de soluto dissolvido maior do que a da respectiva solução saturada. O fato de uma solução estar supersaturada não significa que já ocorreu o processo de precipitação, indica apenas que a probabilidade de que ocorra a precipitação é muito alta (DAHER, 2003).

A supersaturação ocorre devido à variação de pressão, temperatura, pH e por influência de agitações e evaporação, promovendo assim a precipitação do sal excedente e conseqüentemente tornando o meio quimicamente estável (DAHER, 2003). A redução da solubilidade ocorre de maneira diferente para cada tipo de deposição. Segundo Daher (2003), no caso do $BaSO_4$ a diminuição da solubilidade se dá pela redução da temperatura, pressão e salinidade. Isso se dá também pelo aumento da concentração dos íons Ba^{2+} e SO_4^{2-} . Por outro lado, no caso do $SrSO_4$, a redução da solubilidade ocorre devido ao aumento da temperatura e concentração dos íons Sr^{2+} , além da redução de pressão e salinidade.

A indústria de petróleo utiliza muito o conceito de índice de saturação ou índice de incrustação. O índice de saturação geral, representado por I_s , é expresso como $\log(R_s)$ e será detalhado nas seções seguintes.

A interpretação de tal índice é realizada conforme segue:

$I_s = 0$: solução está em equilíbrio

$I_s > 0$: supersaturação ou condição de incrustação. Haverá uma tendência da formação de deposição e a água está supersaturada

$I_s < 0$: subsaturação ou condição de não-incrustação. A água está subsaturada em relação ao $CaCO_3$, por exemplo, e haverá dissolução de carbonato

Uma solução supersaturada, portanto, não necessariamente indica uma solução que já sofreu o

processo de precipitação, apenas indica que a probabilidade de ocorrer tal fenômeno é muito alta. A Figura 4.12 representa a existência de dois tipos de supersaturação (DAHER, 2003).

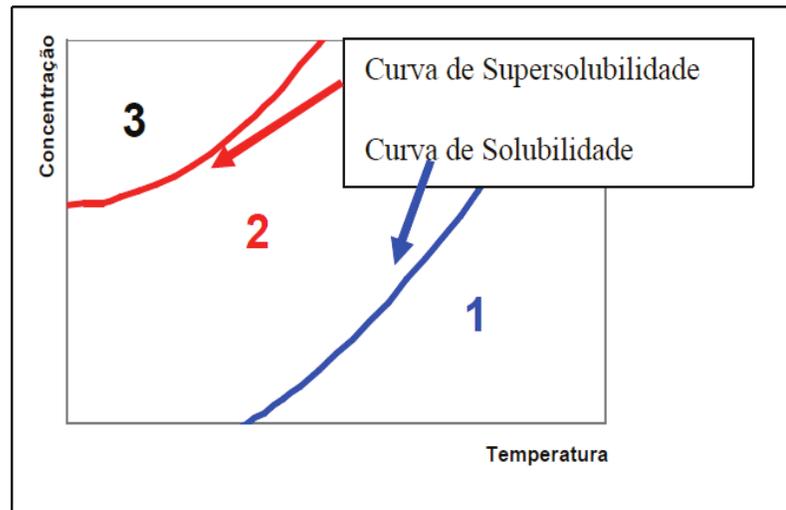


Figura 4.12: Curva de solubilidade e supersolubilidade (DAHER, 2003)

Daher (2003) afirma que a Região 1 é a região estável do sistema. Nesta região a solução está abaixo do estado de saturação sendo considerada uma solução subsaturada, não ocorrendo assim a precipitação. Por outro lado, a Região 2 representa a supersaturação metaestável, onde a cristalização tem baixíssima possibilidade de ocorrência, sendo retardada. Já a Região 3 é outra região de supersaturação, sendo esta uma região instável e com grande probabilidade de ocorrência da cristalização.

A supersaturação ($I_s > 0$) é a causa primária da formação de incrustação. As alterações em outros fatores como por exemplo variações na pressão, temperatura e pH são consideradas causas secundárias, uma vez que estes fatores influenciam na solubilidade de um determinado composto (ARAI, 2010). Os cristais submicroscópicos rotineiramente precipitam primeiro e são mais solúveis do que as partículas maiores dos mesmos cristais, gerando portanto o que chamamos de supersaturação (DAHER, 2003).

O índice I_s reflete o grau de supersaturação de uma solução. As variáveis dos índices de incrustação existentes diferenciam-se nos valores utilizados de K_{ps} para os diferentes sais, em função da temperatura e pressão. Considerações diversas são feitas nos diferentes casos, dando origem aos índices existentes e utilizados atualmente. Incrustações, portanto, podem ser previstas utilizando o I_s , consistindo em uma indicação da tendência de incrustação uma vez que tendo um $I_s > 0$ haverá

grande possibilidade de formação de depósitos.

Nucleação, por sua vez, é o início de um processo de precipitação. Esta forma inicial do precipitado de incrustação pode ser originado a partir de dois mecanismos distintos, sendo eles a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea. A nucleação heterogênea ocorre quando há substâncias "estranhas" como, por exemplo, partículas em suspensão, microorganismos, etc. Tais substâncias reduzem a quantidade de energia necessária para a formação de uma superfície inicial para o crescimento da incrustação em questão (ARAI, 2010). A nucleação pode sofrer também influências, como por exemplo de microorganismos, agitação e partículas em suspensão.

4.4 Tipos de Incrustação

Formação de incrustação é um grande problema na indústria petrolífera e sua composição é tão variável quanto a natureza das águas que as produzem. Os depósitos formados são tipicamente sulfatos moderadamente solúveis e os carbonatos.

Dentre os sulfatos podemos citar os sulfatos de estrôncio ($SrSO_4$) também conhecido por celestita, sulfato de bário ($BaSO_4$) ou barita e sulfato de rádio. Há também o sulfato de cálcio em diferentes formas, formados geralmente devido a um aumento de temperatura. Dentre suas diferentes formas, temos o sulfato anidro ($CaSO_4$) também conhecido por anidrita, ou o sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) também conhecido por gipsita. Moghadasi et al. (2006) cita que a gipsita é a forma mais comum de deposição e geralmente ocorre à temperaturas relativamente baixas. Por outro lado, a fase mais estável (anidrita, $CaSO_4$), ocorre em temperaturas mais elevadas, acima de cerca de $100^\circ C$.

Moghadasi et al. (2006) afirma em seus estudos que a solubilidade de $BaSO_4$ aumenta conforme ocorre o aumento da temperatura, força iônica da salmoura, e pressão. Dentre estes, a precipitação de $BaSO_4$ é mais fortemente afetada pela temperatura. Os autores constatam também que o $SrSO_4$ se comporta como $BaSO_4$, com a única diferença de que o $SrSO_4$ é mais solúvel nas mesmas condições (MOGHADASI et al., 2006). Rosario e Bezerra (2001) realizaram um estudo envolvendo a previsão da precipitação de $BaSO_4$ para várias relações de mistura de água de injeção e formação ocorrendo durante a vida de um determinado campo.

Entre os carbonatos podemos citar o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), forma mineral mais comum em incrustação. A precipitação dos carbonatos geralmente ocorre devido a um aumento da temperatura e redução da pressão. As incrustações mais comuns ocorrentes em campos petrolíferos com suas respectivas variáveis principais que afetam a solubilidade estão listadas na Tabela 4.4 (MOGHADASI et al., 2006).

Tabela 4.4: Tipos de incrustações mais comuns em campos petrolíferos (MOGHADASI et al., 2006)

Nome	Fórmula Química	Variáveis Primárias
Carbonato de Cálcio (calcita)	$CaCO_3$	Pressão parcial de CO_2 , Temperatura, Total de sais dissolvidos pH
Sulfato de Cálcio: Gipsita (mais comum)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Temperatura, total de sais dissolvidos, Pressão
Hemidrato	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	
Anidrato	$CaSO_4$	
Sulfato de Bário	$BaSO_4$	Temperatura, Pressão
Sulfato de Estrôncio	$SrSO_4$	Total de sais dissolvidos
Compostos de ferro: Carbonato ferroso	$FeCO_3$	Corrosão, gases dissolvidos, pH
Sulfeto ferroso	FeS	
Hidróxido ferroso	$Fe(OH)_2$	
Hidróxido ferroso	$Fe(OH)_3$	

4.5 Consequências

As deposições inorgânicas causam diversos danos, além de problemas técnicos e econômicos, resultando em um consequente aumento de custos de manutenção. Geram a perda de produção, além de contribuir para o desgaste e falhas nos equipamentos de produção, *shutdown* de emergência e diminuição da eficiência do processo em geral. A formação de incrustações podem causar o tamponamento das linhas de produção e diversos equipamentos, prejudicando assim o fluxo dos fluidos. Todas estas falhas e consequências podem resultar em graves riscos de segurança em geral.

Os custos relacionados à incrustações de petróleo são altos principalmente devido ao drástico declínio da produção de petróleo e gás que provocam. Consequentemente temos também a necessidade de frequente substituição dos equipamentos do poço, re-perfuração dos poços de óleo tamponados, estimulação e outros trabalhos de remediação. A incrustação pode causar o tamponamento do poço, obstruindo assim o fluxo de produção. A deposição de formação de incrustações causa o gasto anual substancial pela indústria de petróleo. Além do custo de produtos químicos

utilizados em tratamentos da água, despesas adicionais ocorrem no que diz respeito a limpeza para remoção de incrustações dos poços (VALONE; SKILLERN, 1982).

4.6 Predição / Mitigação

A prevenção da formação de incrustação é de extrema importância, uma vez que esta causa danos à produção de petróleo como um todo. Alguns tipos de incrustações podem ser removidos por acidificação, como por exemplo as incrustações de carbonato, hidróxido, óxido, e sulfeto. Outros tipos, como incrustações por sulfato, fosfato, e ferricianeto não são solúveis em ácido (CHILINGAR et al., 2008).

Os ferricianetos, por exemplo, são extremamente difíceis de remover por outro método a não ser os métodos mecânicos.

De acordo com Bellarby (2009), problemas como por exemplo a formação de incrustações e asfaltenos, são muito importantes para a "Garantia de Escoamento" além de ser uma preocupação para muitas indústrias de petróleo e gás. Estes problemas vem sendo resolvidos historicamente por técnicas de intervenção de poço. No entanto, o engenheiro de completação deve identificar o potencial do problema de produção químico durante o projeto da fase de completação com os devidos métodos de mitigação em mente.

Acúmulo de incrustação na formação pode reduzir a quantidade de produção significativamente, gerando a necessidade da implementação de programas de tratamento para interferir neste processo. Becker (1998) cita que uma prática bastante utilizada envolve a injeção de altas concentrações do inibidor químico de incrustação no fundo do poço. A incrustação ocorre em diversos pontos da linha de produção de petróleo como por exemplo na coluna de produção, linhas de tratamento e a própria formação. O ponto em que esta incrustação ocorre determina o local e o método que será empregado a injeção química, por exemplo.

As incrustações depositadas rapidamente muitas vezes podem ser de fácil solução e remoção com a injeção de ácidos. Por outro lado, incrustações depositadas lentamente pode ser muito densa e de difícil remoção com ácidos ou outros produtos químicos, sendo necessário neste caso a utilização da remoção mecânica. Para solucionar os problemas causados por tal deposição existem então os chamados métodos preventivos e métodos corretivos. As técnicas de remoção de incrustação devem ser simples, rápidas e fáceis de implementar, além de não poderem danificar o poço, coluna, e ambiente da formação (ARAI, 2010). De acordo com Arai (2010), é preciso saber escolher bem a melhor técnica a ser utilizada. A melhor técnica a empregarmos depende de sabermos a quantidade de incrustação e o seu tipo, assim como a composição física ou textura. É necessário avaliar com

cuidado os problemas dos potenciais de produção química, porém, uma valorização dos métodos de previsão de deposições, suas incertezas e os métodos de mitigação são essenciais.

4.7 Carbonato de Cálcio

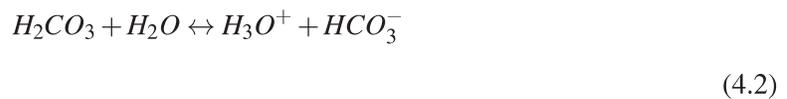
A deposição por sulfato é bastante importante nas operações de produção em geral porém a maioria dos problemas causados por incrustações envolvem a precipitação de $CaCO_3$. Incrustação por $CaCO_3$, embora presente em todas as variações de temperatura e pressão, prevalece mais a altas temperaturas e altas pressões, uma vez que a solubilidade do $CaCO_3$ diminui com o aumento da temperatura (ODDO; TOMSON, 1982).

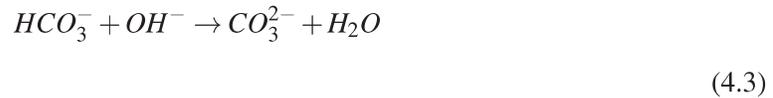
4.7.1 Mecanismo de formação

Depósitos de $CaCO_3$ em poços produtores consistem em um sério problema, gerando impactos na diminuição de produção e danos em equipamentos. Fundamentalmente, tais depósitos aparecem devido à queda de pressão que permite a fuga do CO_2 . O descolamento resultante no equilíbrio causa a precipitação do $CaCO_3$. Normalmente, o equilíbrio não é completamente alcançado de modo que as amostras das águas na cabeça de poço muitas vezes dão uma indicação da tendência de formação de incrustação se formar no poço. Deve ser salientado ainda que o índice de incrustação prevê o comportamento futuro da água e não indica necessariamente o seu passado (STIFF; DAVIS, 1952).

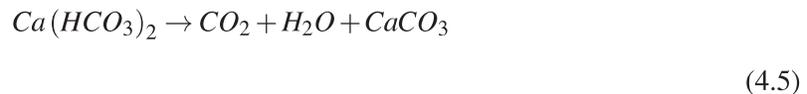
4.7.1.1 Equilíbrio

Segundo Becker (1998), de todos os tipos de incrustações presentes em campos petrolíferos o tipo mais abundante é a incrustação constituída por carbonatos. A química da formação de incrustação por $CaCO_3$ compreende as Equações parciais 4.1, 4.2, 4.3, 4.4.





Tais equações resultam na equação global de formação do carbonato, Equação 4.5.



Como a pressão diminui durante a produção, CO_2 é liberado e $CaCO_3$ precipita. Essas reações podem ocorrer em ambas direções, dependendo da variação de diferentes parâmetros tais como pressão, temperatura e pH . O princípio de Le Chatelier pode ser aplicado para determinar qual direção da reação é favorecida. Tal princípio diz que se um sistema está em equilíbrio, qualquer mudança que possa ocorrer na concentração, volume, pressão ou temperatura, irá deslocar o equilíbrio com o intuito de neutralizar parcialmente a mudança imposta.

Deposição de $CaCO_3$ vai ocorrer se as Reações 4.3 e 4.4 forem deslocadas para a direita. Os itens abaixo podem ocasionar o deslocamento do equilíbrio para o sentido de formação dos produtos (CHILINGAR et al., 2008):

- aumento na temperatura
- diminuição da pressão
- perda de CO_2 dissolvido
- aumento do pH

4.7.1.2 Supersaturação $CaCO_3$

Segundo Bellarby (2009), a concentração de sal geralmente aumenta a solubilidade do $CaCO_3$. Consequentemente, é de extrema importância que a concentração de todos os íons sejam conhecidas na amostra de água. É possível definir índices que podem prever onde a incrustação é provável de

ocorrer. Tais índices são fundamentais na definição de onde o maior problema de incrustação vai ocorrer. O primeiro desses índices é a razão de saturação R_s descrita anteriormente.

O índice de supersaturação, também conhecido por índice de incrustação (I_s) é comumente usado para expressar a tendência de incrustação. É importante salientar que uma solução supersaturada não deve necessariamente imediatamente precipitar incrustação, dependerá de outros fatores tais como a presença de cristais e uma superfície adequada para precipitar. Existem diversos métodos de calcular o I_s que foram evoluindo ao longo dos anos a partir de métodos simples até os mais sofisticados. Grande parte do esforço nessa área de estudo foi liderado por John Oddo e Mason Tomson, da Rice University. Na Figura 4.13 temos um tipo de índice de incrustação.

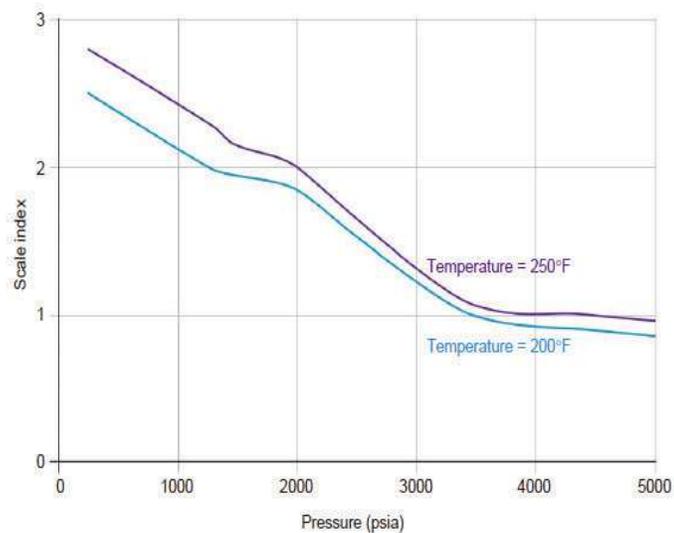


Figura 4.13: Representação de um índice de incrustação de calcita em função da temperatura e pressão (BELLARBY, 2009)

Maior detalhamento a respeito de tal índice será dado nas seções a seguir.

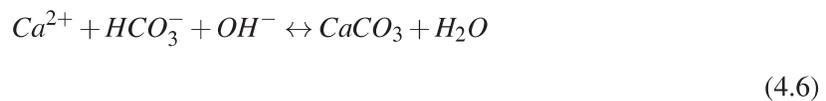
4.7.2 Causas

Incrustação por $CaCO_3$ é comum e pode se formar rapidamente. A formação de $CaCO_3$ é uma dependência complexa do pH , pressão, temperatura, força iônica da solução, composição da água e dióxido de carbono (CO_2). Tal tipo de deposição é geralmente causada por dois fatores principais, sendo eles a redução acentuada da pressão (despressurização) e altas temperaturas. Possui uma característica importante, na qual a sua solubilidade diminui à medida que a temperatura aumenta.

A redução na pressão provoca um deslocamento no equilíbrio HCO_3^-/CO_3^{2-} pela eliminação de CO_2 na fase gasosa deixando uma solução, que é supersaturada em relação ao $CaCO_3$. Em termos gerais, a possibilidade de ocorrência de incrustação cresce com o aumento da temperatura e do pH , e diminuição da pressão e da salinidade total. Tais fenômenos serão brevemente descritos a seguir.

A pressão exerce efeito fundamental neste tipo de incrustação, pois, com a queda de pressão natural durante a produção de óleo podemos ficar abaixo da pressão de bolha, ocorrendo assim o desprendimento natural do CO_2 de toda a mistura. Consequentemente, a Equação 4.5 será deslocada para a direita, para produzir mais CO_2 , conforme o princípio definido por Le Chatelier, e assim temos a formação de $CaCO_3$.

Em poços de petróleo, precipitação de $CaCO_3$ é geralmente causada pela queda de pressão decorrente da liberação de CO_2 a partir de íons (HCO_3^-), deixando então a solução com uma menor concentração de CO_2 . Quando CO_2 é liberado, temos um aumento do pH na solução, tornando-se portanto menos ácida. Consequentemente, a solubilidade dos carbonatos dissolvidos diminui e este torna-se ainda mais insolúvel. Os bicarbonatos mais solúveis são convertidos em carbonatos menos solúveis. A Equação 4.6 mostrará a dependência do pH para precipitação de $CaCO_3$.



A quantidade de CO_2 que pode dissolver na água depende da pressão parcial do gás, definida pela Equação 4.7, consistindo em um conceito de extrema importância para diversas reações químicas.

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot P_{total} \quad (4.7)$$

Onde:

P_{CO_2} : pressão parcial de vapor do CO_2 [$psia$]

P_{total} : pressão da substância [$psia$]

x_{CO_2} : concentração molar relativa à molalidade da mistura

A pressão parcial é, portanto, uma medida indireta da concentração do gás, onde a concentração pode ser aumentada através do aumento da fração molar ou da pressão total. Por exemplo consideremos um gás a uma pressão de 5000 $psia$ e porcentagem molar de 2% de CO_2 . A pressão

parcial de CO_2 será igual a 100 *psia*. As operações de *gás lift* podem também reduzir a concentração de CO_2 na fase água e dessa maneira permitem que o CO_2 se mova para a fase gasosa. Este efeito ocorre de maneira semelhante quando agitamos uma lata de refrigerante e então CO_2 é liberado (BELLARBY, 2009).

Curiosamente, segundo Yeboah et al. (1993), ao contrário de incrustações por sulfato que são mais propensas a formar no fundo de poço devido a alta temperatura, incrustações por carbonato geralmente formam-se dentro das instalações de superfície e após a cabeça do poço. Este fato ocorre devido ao desprendimento de $CO_{2(g)}$, conforme o fluido se move do fundo de poço até a superfície. Deve-se notar que apesar da fração molar de $CO_{2(g)}$ (y_{CO_2}) aumentar, a pressão total (P) diminui de forma mais significativa resultando em uma diminuição da P_{CO_2} ($P \cdot y_{CO_2}$) conforme o fluido se movimenta do fundo do poço até as instalações de superfície.

Na Figura 4.14 visualizamos o efeito da pressão em relação a deposições de incrustações.

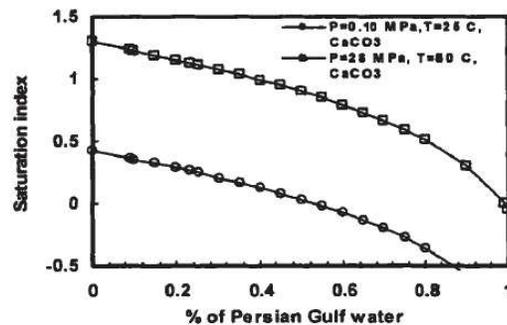


Figura 4.14: Comportamento da formação de incrustação em relação à variação da pressão (MOGHADASI et al., 2006)

Pode-se notar que a deposição de $CaCO_3$ aumenta com a diminuição da pressão. A queda de pressão ao longo do sistema de produção reduz a quantidade de CO_2 dissolvido na água e, portanto, provoca um aumento progressivo na supersaturação em relação ao $CaCO_3$, resultando num aumento da deposição de incrustações. Bellarby (2009) cita a evidência da dependência da pressão em relação a incrustação. Essa dependência sugere que a tendência de formar incrustação irá piorar na região mais acima do poço ou com grandes variações de pressão. Gráficos contendo a variação do índice de incrustação com a profundidade são muito úteis para a análise do cenário de incrustação. Na Figura 4.15 temos um exemplo deste tipo de gráfico, onde pode-se analisar o comportamento do índice a diferentes condições de pressão, temperaturas e localidades do poço.

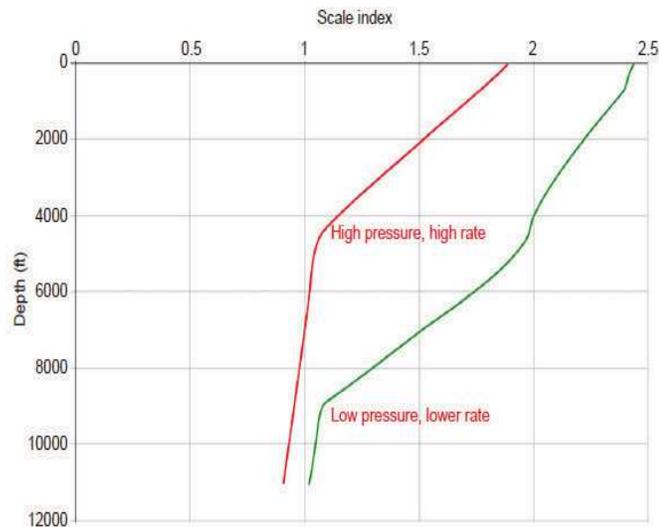


Figura 4.15: Predições do índice de incrustação em função da profundidade (BELLARBY, 2009)

Esta consiste em uma forma de análise da tendência de incrustação ao longo do poço, além de permitir uma avaliação da possibilidade de intervenções do reservatório tais como tratamentos *squeeze* de incrustação ou através da injeção de inibidores. A incrustação por $CaCO_3$ também sofre grande influência com mudanças na temperatura, aumentando conforme a elevação da mesma.

4.8 Índice de Incrustação

A capacidade de previsão da formação de diferentes tipos de incrustações tem sido uma tarefa bastante difícil na indústria petrolífera (MOGHADASI et al., 2006). A incrustação de $CaCO_3$ em especial, é geralmente prevista utilizando índices de saturação que comparam a quantidade dos constituintes de incrustação em solução com a solubilidade (ODDO; TOMSON, 1994). O índice de incrustação consiste em uma indicação da tendência da formação de incrustação, não sendo portanto uma medida de sua capacidade, consistindo em uma medida somente qualitativa.

O índice de saturação geral (I_s) é expresso como o logaritmo da razão de saturação R_s , de acordo com a Equação 4.8 ou ainda representado de outra maneira, como na Equação 4.9. Os colchetes representam as concentrações em unidades molares e $pK_{ps} = -\log K_{ps}$.

$$I_s = \log \frac{[Me][An]}{K_{ps}}$$

(4.8)

$$I_s = \log [Me] [An] + pK_{ps}$$

(4.9)

O índice é interpretado de uma maneira geral, onde $I_s = 0$ representa que a solução está em equilíbrio com a incrustação sólida e um $I_s < 0$ representa uma região subsaturada ou condição de não-incrustação. Podem ser desenvolvidos índices para diferentes tipos de incrustações.

Existem diversas técnicas para prever a tendência de incrustação. O primeiro índice existente, proposto por Langelier, foi desenvolvido para controle de corrosão em sistemas municipais de distribuição de água e para caracterizar ou determinar o conteúdo de $CaCO_3$ da superfície dos solos. Consiste em uma expressão geral que leva em consideração variáveis facilmente determinadas na água afetando a solução de $CaCO_3$ ou precipitação. A partir de então, foram desenvolvidos diversos índices com o intuito de superar as limitações no índice proposto inicialmente por Langelier.

Após o desenvolvimento do primeiro índice proposto, diversas pesquisas foram realizadas e novos cálculos e modelos foram sendo desenvolvidos (Vetter e Kandarpa (1980), Larson e Buswell (1942), Stiff e Davis (1952), Vetter e Kandarpa (1980), Oddo e Tomson (1982), Valone e Skillern (1982)) realizando correções em diferentes parâmetros como por exemplo temperatura, pressão e força iônica. Stiff e Davis (1952) modificaram o método desenvolvido por Langelier para avaliar a tendência de incrustação de calcita em salmouras de campos petrolíferos. Este método foi bastante utilizado devido à facilidade de sua aplicação. Além das dificuldades comuns existentes em relação à coleta de amostras, há também, ainda nos dias de hoje, uma grande dificuldade na correta medição do pH da salmoura. Em virtude deste problema, Oddo e Tomson (1994) desenvolveram um método no qual faz-se o uso de uma equação aproximada para realizar o cálculo do pH . Anos depois, os mesmos autores desenvolveram uma adaptação do estudo anteriormente proposto, porém para uma gama maior de tipos de incrustações, realizando também considerações como por exemplo no que diz respeito à fugacidade de CO_2 . Atualmente, existem diferentes modelos para prever a precipitação de $CaCO_3$, cada qual com sua sua limitação quando aplicados a situações reais das operações de campo.

Para gerir o potencial do problema de incrustação, é necessário saber onde e quanto de incrustação de $CaCO_3$ será depositado durante um processo de produção de petróleo. A previsão de tal problema não consiste em algo simples, porém, existem diversos índices e algoritmos computacionais que foram desenvolvidos ao longo dos anos para realizar tal determinação. Os diversos fatores que afetam o equilíbrio de solubilidade do $CaCO_3$ tem sido estudados por diversos pesquisadores

ao longo dos anos. Nesta seção descreveremos brevemente os tipos de modelos existentes bem como a apresentação do modelo.

4.8.1 Modelos

Durante a produção de petróleo, água é geralmente produzida e junto a ela existem diversos sais presentes. Devido a esses sais ocorre a formação de incrustação, causando muitos problemas e muitas vezes diminuindo as taxas de produção. Minerais carbonáticos estão entre os componentes de incrustação mais comuns em poços de produção de petróleo e em instalações de superfície. A fim de prever o potencial de incrustação, é necessário saber onde, quando e como a incrustação será depositada durante o processo de produção de petróleo. Para realizar esta análise, podemos utilizar um modelo termodinâmico, avaliando a tendência de sua formação, e podemos ainda utilizar um modelo cinético, avaliando também a velocidade de formação.

A modelagem pode ser feita, entretanto, através de dois tipos diferentes de modelos ou até mesmo uma combinação de ambos. Para uma correta predição é necessário ter um modelo termodinâmico confiável para realizar a previsão da tendência de haver ou não o depósito, bem como um modelo cinético para a previsão das taxas de incrustação. Através da correta aplicação desses modelos poderíamos assim minimizar a deposição de incrustação bem como facilitar a escolha de tratamentos mais eficazes durante a produção em campos petrolíferos. Muitos modelos computacionais foram desenvolvidos para prever a tendência termodinâmica da precipitação, mas, segundo Dawe e Zhang (1997), a cinética tem sido geralmente negligenciada devido a falta de dados cinéticos confiáveis.

Atkinson e Mecik (1997) discutiram em detalhes a termodinâmica completa dos minerais formadores de incrustação e analisaram os efeitos de temperatura, pressão e soluções não-ideais, considerando como caso especial a formação de $CaCO_3$. Qualquer que seja o tipo de previsão, em especial previsões de deposições carbonáticas, o tratamento matemático é de extrema importância. Vetter e Kandarpa (1980) afirmam que o ponto principal e passo inicial para realizar qualquer tipo de previsão de $CaCO_3$ consiste em um tratamento matemático apropriado da distribuição de concentração das espécies de CO_2 como uma função das condições termodinâmicas da solução aquosa. Afirmam ainda que, o segundo ponto mais importante, é a realização de um cálculo adequado do produto de solubilidade de $CaCO_3$ baseando-se na composição da fase aquosa em função da pressão total e temperatura. Uma vez que o produto iônico calculado excede o produto de solubilidade de $CaCO_3$ em solução, seja ele medido ou calculado, a precipitação de $CaCO_3$ pode ser esperada.

Muitos modelos e estudos foram desenvolvidos ao longo dos anos com o intuito de realizar a correta predição da formação de incrustação. Os modelos desenvolvidos, sejam termodinâmicos,

cinéticos ou uma combinação de ambos, realizam diferentes considerações. Nas seções seguintes decreveremos as principais diferenças entre um modelo termodinâmico e um modelo cinético, com foco específico no trabalho utilizado neste estudo.

4.8.1.1 Modelo Termodinâmico X Modelo Cinético

A modelagem termodinâmica consiste em um processo de fundamental importância para a previsão de deposição inorgânica no sistema de produção. Este tipo de modelo considera apenas as características químicas das águas envolvidas e as condições termodinâmicas a que estão submetidas (temperatura e pressão). O modelo termodinâmico tem por objetivo prever a tendência da formação de incrustação de um composto sólido, a partir da composição da fase aquosa. É geralmente realizada por simulação computacional.

O modelo cinético, por sua vez, é baseado nos mecanismos de reação e utiliza parâmetros experimentais permitindo avaliar o tempo de reação. A modelagem cinética da precipitação permite avaliar a velocidade e o mecanismo envolvido em cada reação química.

4.8.2 Modelo Utilizado

Oddo e Tomson (1982) desenvolveram um método para realizar o cálculo da saturação de $CaCO_3$, utilizando somente parâmetros normalmente medidos em campo. Considera a pressão total bem como a variação das pressões parciais de $CO_{2(g)}$ a partir de variáveis comumente medidas em campo. A escolha foi feita devido a sua ampla utilização e aceitação, além da facilidade de manuseio e cálculo, uma vez que, segundo os próprios autores, o índice I_s pode ser calculado até mesmo utilizando-se uma calculadora de mão. O cálculo do índice I_s envolve as mudanças do equilíbrio químico nas soluções em interesse. Tais mudanças ocorrem devido a variações, como por exemplo, na temperatura, pressão e força iônica.

Segundo os autores, a mudança de equilíbrio nas soluções pode ser manuseada assumindo que as constantes de equilíbrio nas equações químicas governantes variem de acordo com as mudanças das condições da salmoura. Dessa maneira, as constantes de equilíbrio tornam-se constantes condicionais, cujos valores dependem da temperatura, pressão, e força iônica. A mudança nas constantes de equilíbrio com relação à força iônica da solução tipicamente é expressa como o produto iônico das espécies de interesse multiplicado pelos respectivos coeficientes de atividade na força iônica da solução.

Os autores afirmam ainda que um resultado equivalente é obtido ajustando as constantes de equilíbrio a força iônica zero pelo produto dos coeficientes de atividade. Dessa maneira, os coe-

ficientes de atividade estarão contidos nas constantes condicionais de equilíbrio e são eliminados das equações seguintes para simplificar a equação. Como os valores das constantes de equilíbrio condicionais são conhecidas através de experimentos na força iônica de interesse, os valores reais do produto dos coeficientes de atividade não são expressos nas equações. Entretanto, esses valores de produto podem ser encontrados se ajustarmos as constantes de equilíbrio a zero de força iônica, não havendo necessidade de realizar cálculos complexos de coeficientes de atividade.

Os parâmetros utilizados no modelo obtido são comumente medidos, tais como pressão, temperatura, pH e fração molar de dióxido de carbono na fase gasosa (x_{CO_2}). Segundo os autores, em sistemas carbonáticos a alcalinidade (A_{lk}) é frequentemente determinada pela concentração de HCO_3^- na solução, e esta hipótese também foi adotada no desenvolvimento de seu trabalho. A equação do cálculo do índice é apresentada de diferentes formas, facilitando assim a sua aplicação. O modelo desenvolvido consiste portanto em três equações, possibilitando assim opções de cálculo.

O método criado por Oddo e Tomson (1982) envolve duas diferentes equações, uma para quando se tem o valor de x_{CO_2} e outra quando o pH é conhecido, representadas respectivamente em sua forma resultante pelas Equações 4.10 e 4.11.

$$I_s = \log \left(\frac{T_{Ca} \cdot A_{lk}^2}{p_T \cdot x_{CO_2}} \right) + 5,89 + 1,549 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4,26 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 7,44 \cdot 10^{-5} \cdot p - 2,52 \cdot I^{\frac{1}{2}} + 0,919 \cdot I \quad (4.10)$$

Onde:

I_s : índice de incrustação

T_{Ca} : concentração total de cálcio (Ca^{2+}) [M]

A_{lk} : concentração de hidrogenocarbonato (HCO_3^-) [M]

T : temperatura [$^{\circ}F$]

p_T : pressão total [psi]

I : força iônica [M]

x_{CO_2} : fração molar de CO_2 na fase gasosa

Quando o valor do pH é conhecido, pode-se fazer o uso da Equação 4.11.

$$I_s = \log(T_{Ca} \cdot A_{lk}) + pH - 2,78 + 1,143 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4,72 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4,37 \cdot 10^{-5} \cdot p_T - 2,05 \cdot I^{\frac{1}{2}} + 0,727 \cdot I \quad (4.11)$$

Neste caso é possível também realizar o cálculo do pH (pH_c) utilizando a Equação 4.12, e inserindo-o então na Equação 4.11.

$$pH_c = -\log\left(\frac{p_T \cdot x_{CO_2}}{A_{lk}}\right) + 8,68 + 4,05 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,58 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3,07 \cdot 10^{-5} \cdot p - 0,477 \cdot I^{\frac{1}{2}} + 0,1930 \cdot I \quad (4.12)$$

Onde pH_c denota o pH calculado, I e as concentrações são expressas em unidades molares, T em $^{\circ}F$ e P em psi . A possibilidade de cálculo do pH trata-se de algo inovador e de grande diferenciação do modelo em questão.

Ressalta-se que as formas finais dos cálculos são derivados utilizando constantes do equilíbrio condicional dependentes da temperatura, pressão e força iônica, eliminando assim a necessidade da utilização de coeficientes de atividade. A interpretação de tal índice é realizada conforme segue:

- $I_s = 0$: solução está em equilíbrio
- $I_s > 0$: indica uma solução capaz de precipitar calcita
- $I_s < 0$: indica uma solução que pode dissolver calcita

4.8.3 Sensores

O modelo utilizado neste trabalho requer diversos parâmetros para efetuar o cálculo do índice I_s , conforme descrito anteriormente. Utilizando estes parâmetros podemos efetuar os cálculos e assim realizar ações de melhoria de produção, tais como técnicas de elevação artificial, métodos de recuperação e métodos preventivos de incrustação. Estas informações podem ser coletadas através dos diferentes sensores existentes e métodos em estudo. Atualmente existem tecnologias diversificadas no que diz respeito aos sensores, além de novos modelos em desenvolvimento. Pesquisadores vem ampliando e melhorando a eficiência destas tecnologias com o intuito de coletar as informações necessárias em tempo real, identificando a tendência de ocorrerem determinados problemas. Esta seção visa descrever brevemente algumas tecnologias e estudos existentes para obtermos os parâmetros necessários e em tempo real.

4.8.3.1 Sensores de pH

O pH é um parâmetro crucial no estudo da química da água e formação de deposições inorgânicas. Variações na temperatura e pressão ocorrem, gerando diversas transformações no equilíbrio químico da água, ocasionando variações no pH . Através de um bom método de medição do pH pode-se realizar um estudo e planejamento adequado para o tratamento das incrustações, além de medidas a serem implantadas para inibir a formação das mesmas. Existem diferentes sensores e técnicas em estudo para realizar este tipo de medida, além de técnicas diversificadas em fase de estudo e desenvolvimento.

O pH de um fluido sofre constantes alterações, tratando-se assim de um parâmetro difícil de ser mensurado com a precisão necessária. Tal parâmetro sofre constantes mudanças com as variações na pressão e temperatura, decorrentes por exemplo, do transporte de uma amostra do fundo do poço até a superfície para análise em laboratório. Conforme a amostra vai sendo deslocada para a superfície, ocorre uma redução da temperatura e pressão, desprendendo gases ácidos tais como o CO_2 e H_2S e ocasionando um aumento do pH . Raghuraman et al. (2007) afirmam a grande dificuldade existente no desenvolvimento de técnicas de medição de pH .

Raghuraman et al. (2007) desenvolveram um sensor de pH para realizar a medição do *in-situ* da água da formação e em condições de reservatório. A técnica em questão utiliza corantes extremamente sensíveis ao pH que mudam de cor de acordo com a variação do mesmo. A medida é realizada em tempo real, onde o corante é injetado no fluido a ser bombeado e seus respectivos comprimentos de onda visíveis são detectados no detector óptico. Subsequentemente são utilizados para gravar o respectivo sinal do corante, tornando possível assim o cálculo do pH com precisão de 0,1 unidades. O método desenvolvido de análise de pH utiliza o princípio de fluidos ópticos

de fundo de poço onde as medições podem ser feitas utilizando corantes individuais ou até mesmo uma mistura deles. A Figura 4.16 ilustra um esquema de uma linha de fluxo típico utilizando esta técnica.

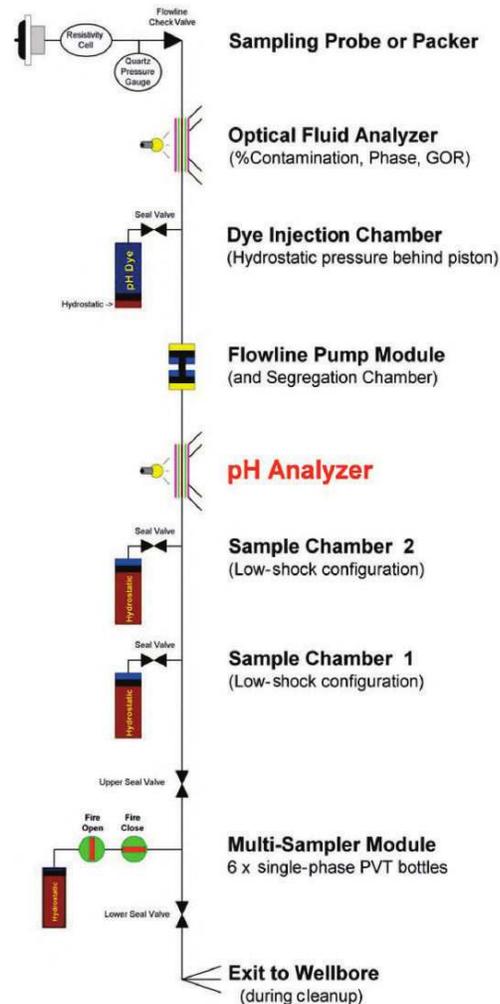


Figura 4.16: Esquema configuração de medição de pH do fundo de poço

Segundo os autores, a técnica desenvolvida tem sido aplicada com sucesso, realizando múltiplas medições de pH em uma única estação de amostragem e demonstrando assim a eficácia do método em questão. Para uma boa eficiência deste método, se faz necessário controlar a concentração do corante injetado, não podendo ser muito elevada, uma vez que pode induzir erros na medição afetando assim o valor do pH .

Flecker et al. (2000) comentam a existência de alguns tipos de sensores em desenvolvimento

contínuo, como por exemplo uma tecnologia de um sensor químico de fundo de poço. Tal sensor promoverá uma monitoração em tempo real e contínua, analisando a química do fundo de poço, não havendo assim necessidade alguma de coleta de amostras ou intervenções. Estes sensores utilizam princípios potenciométricos onde é medida a diferença de potencial entre dois eletrodos, sendo capaz assim de detectar o *pH*. O sensor detectará inicialmente o *pH* e quando houver uma diferença na concentração do íon H^+ será gerado uma mudança na diferença do potencial, originando assim um novo valor de *pH*. Segundo Flecker et al. (2000), este sensor pode ser utilizado para realizar a detecção e prevenção de incrustação por carbonato de cálcio, permitindo assim a implementação de medidas preventivas. Pode ainda ser utilizado em conjunto com os sistemas de controle de incrustações com a finalidade de controlar os tratamentos químicos empregados.

4.8.3.2 Sensores de Pressão e Temperatura

Diferentes tipos de sensores de pressão e temperatura são utilizados atualmente, em sua grande maioria, sistemas eletrônicos. Antigamente utilizavam-se sistemas cujas tecnologias eram bastante limitadas, dificultando a análise ao longo do tempo devido a variações na pressão e temperatura. Uma série de tecnologias de sensores foram e continuam sendo desenvolvidas atualmente. Ocorreram diversas variações ao longo dos anos evoluindo assim sua qualidade e eficiência, tais como a utilização de sensores de quartzo em vez de medidores de deformação. De acordo com Flecker et al. (2000), este tipo de tecnologia oferece uma alta precisão da medição de pressão.

Devido às exigências do mercado, diferentes sensores foram desenvolvidos nos últimos anos utilizando métodos variados, sejam eles elétricos ou não, visando sempre a aprimoração e a confiabilidade do sensor. Flecker et al. (2000) afirmam que uma maior confiabilidade e altas condições de pressão e temperatura dos sistemas de monitoramento de poços permanentes foram adquiridos e melhorados através de sensores que não necessitam de qualquer eletrônica de fundo de poço. Tais tecnologias incluem os sensores de Fibra Óptica e o Diagrama de Ressonância Elétrico.

Os sensores baseados na tecnologia de fibra óptica são uma boa opção, uma vez que possuem uma vantagem no que diz respeito à não utilização de energia elétrica para o seu funcionamento. Tais sensores utilizam as propriedades da fibra óptica para realizar as medições. A transmissão das informações ocorre com o deslocamento de feixes de luz, que passam pelo interior da fibra, gerando uma resposta. Estes sensores oferecem algumas vantagens se comparados com outros sistemas, como por exemplo o seu tamanho reduzido e sua resistência à corrosão (SILVA, 2008)

Os sensores de fibra óptica possuem uma limitação em sua aplicação, uma vez que existe uma grande dificuldade em se fabricar sistemas de fibras ópticas em águas profundas. Com o intuito de suprir este problema Flecker et al. (2000) desenvolveram um sistema inicial de Monitoramento

de poço de Fibra Óptica denominado FOWM, com o objetivo de atender a alta temperatura operacional e aumentar a confiabilidade da medida. Consiste em um sensor muito pequeno, o qual sofre vibração através do comprimento de onda e frequência correta. De acordo com Flecker et al. (2000), a nova geração do sistema FOWM desenvolvido baseia-se na tecnologia de sensor Fiber Bragg Grating (FBG), possibilitando a indução de flutuações das mudanças ocorridas no meio no comprimento de onda medido. Tais sensores possuem diversas vantagens, como por exemplo a possibilidade de criar uma série de sensores múltiplos com uma única fibra óptica além da imunidade à interferência eletromagnética, estabilidade, tolerância a altas temperaturas e durabilidade contra ambientes de alta radiação.

Outro tipo de sensor bastante utilizado são os sensores PDG (*Permanent Downhole Gauges*) e TPT (*Temperature Pressure Transmitter*). Tais medem a pressão e temperatura, e estão localizados na cabeça (TPT) e no fundo do poço (PDG). A Figura 4.17 ilustra a localização destes sensores.

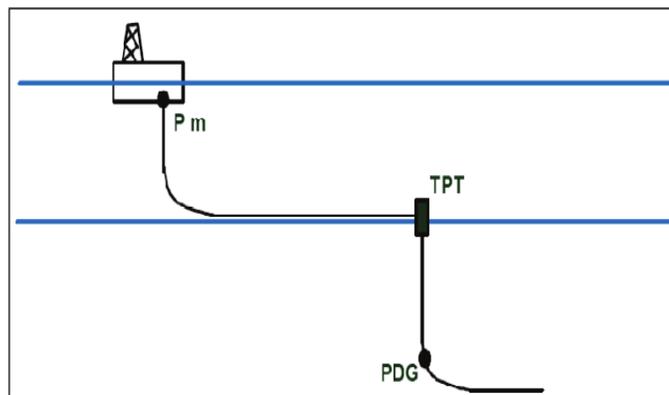


Figura 4.17: Esquema ilustrativo da localização dos sensores TPT, PDG e da montante de choke (PM) no sistema de produção.

Estes sensores consistem em um método de alta confiabilidade e alta aceitação.

5 Metodologia

Oddo e Tomson (1982) desenvolveram um método de cálculo do chamado índice de incrustação I_s , um método simples e de fácil aplicabilidade no dia-a-dia dos campos de petróleo. No trabalho desenvolvido pelos autores, foi realizada uma análise pontual utilizando dados de poços reais. Tais dados, tratam-se de dados de diferentes concentrações e poços diversos, sendo possível realizar uma análise ponto a ponto. Os autores fizeram um estudo do comportamento do índice I_s em diferentes pontos do sistema produtivo, como por exemplo no fundo do poço ou na árvore de natal. Diante disso, realizamos uma análise do sistema como um todo, onde é possível analisar o comportamento do potencial de incrustação não só pontualmente, gerando uma visão mais ampla do que ocorre desde o fundo do poço até a superfície no que diz respeito à formação de incrustações por $CaCO_3$.

Em um primeiro momento, foi elaborado um gráfico em três dimensões, sendo elas a variação da temperatura, pressão e índice I_s nos eixos x, y e z, respectivamente. Variamos a temperatura em uma faixa de $5^{\circ}C$ a $100^{\circ}C$ e a pressão em um mínimo de 60 psi a 4000 psi . Esta faixa de temperatura e pressão foi estabelecida de acordo com dados comumente encontrados em campos petrolíferos. Optamos neste caso por uma legenda em cores para a visualização da variação dos valores obtidos do índice em estudo. Utilizando dados reais de concentrações utilizados no próprio artigo e a Equação 4.11, geramos uma superfície de incrustação com os pontos calculados conforme a Figura 5.18.

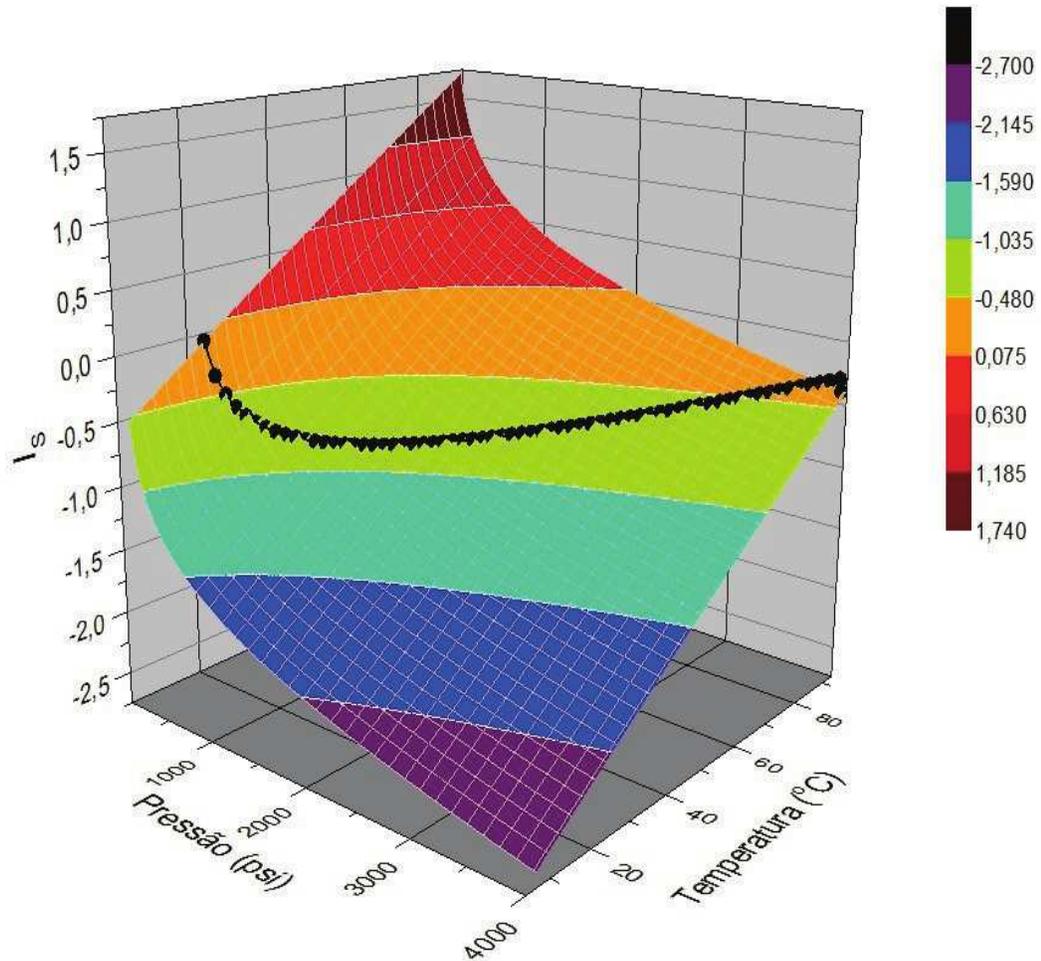


Figura 5.18: Superfície de incrustação utilizando dados reais e variação de temperatura e pressão

Nesta figura pode-se visualizar o comportamento do potencial de incrustação como um todo e não somente o comportamento pontual. Temos uma curva bem comportada, onde é possível ter uma visão geral do comportamento da variação da temperatura e pressão em relação ao I_s . Analisando, por exemplo, a região do gráfico à altas temperaturas e altas pressões, nota-se que o índice I_s encontra-se em torno de zero. A curva em preto representa um perfil de um poço hipotético, traçada com objetivo ilustrativo para visualizar o comportamento da variação de pressão e temperatura e seus respectivos índices ao longo do poço. Com a Figura 5.18 obtemos uma visão ampla do comportamento do índice com a variação da temperatura e pressão. Para verificar e analisar detalhes elaboramos um outro tipo de análise na forma de curva de nível. Desta maneira

poderemos estudar o comportamento do sistema de produção e realizar a leitura do I_s em diferentes locais desejados do sistema. Para realizar este estudo, utilizamos um conjunto de dados hipotéticos, conforme descrito na seção a seguir.

5.1 Conjunto de dados utilizados

Oddo e Tomson (1982) utilizaram em seu trabalho dados reais de concentrações de íons de diferentes poços. Tais dados foram também utilizados neste trabalho, junto a uma variação de temperatura e pressão previamente estabelecida. Realizamos ainda, uma variação do pH gerando diferentes situações.

Por outro lado, temos também um conjunto de dados reais de dois diferentes poços, denominados neste trabalho por poço X1 e X2. Tais dados foram gentilmente fornecidos pela Petrobras, e, por razões de confidencialidade, os poços não serão identificados. Foram coletados dados de pressão e temperatura em três pontos diferentes do sistema de produção. Os dados foram obtidos através de sensores instalados no fundo e na cabeça do poço, denominados de PDG e TPT, respectivamente. A pressão e temperatura do fluido na chegada à plataforma foram obtidas através do sensor presente no *choke*.

Com este cenário, temos dados reais de concentração disponibilizados no artigo, porém não temos a variação de temperatura e pressão ocorrida. Todavia, temos dados reais dos poços X1 e X2 de temperatura e pressão porém sem as concentrações dos sais da água de formação de tais poços. Utilizando estes dois conjuntos de dados, realizamos uma junção de ambos gerando assim o nosso conjunto de dados chamados hipotéticos.

6 Resultado e Discussão

Para realizar as análises utilizamos exemplos de dados de poços reais utilizados no artigo desenvolvido por Oddo e Tomson (1982). Tais exemplos foram aqui nomeados em Poços D1 a D4, conforme Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Parâmetros utilizados para os Poços D1 a D4

	$Ca^{2+} [M]$	$HCO_3^- [M]$	$I [M]$	pH
Poço D1	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,15	7,5
Poço D2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,11	7,7
Poço D3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,15	6,7
Poço D4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,49	6,9

Com o intuito de obter uma visualização e interpretação dos resultados obtidos, realizamos uma análise na forma de curva de nível. Utilizando o Poço D1 e a Equação 4.11, obtemos a Figura 6.19. Neste caso, variamos o pH em quatro situações distintas com valores de pH de 4,5, 6,0, 7,5 e 8,5.

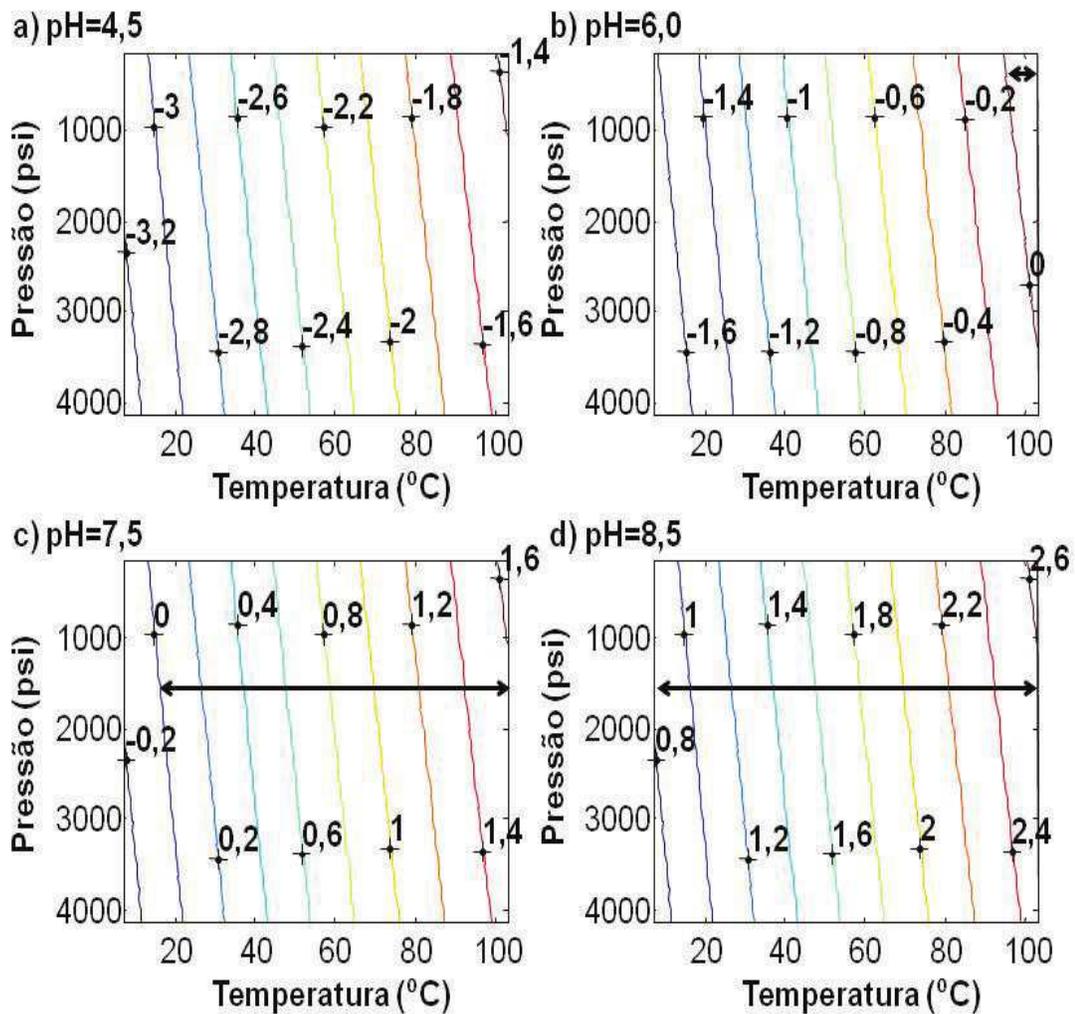


Figura 6.19: Mapa do potencial de incrustação utilizando o Poço D1 e diferentes situações de pH a) $pH = 4,5$ b) $pH = 6,0$ c) $pH = 7,5$ d) $pH = 8,5$. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta.

Na Figura 6.19 a) temos uma área com sua totalidade de $I_s < 0$, tratando-se assim de uma região com condições de não-incrustação. Já em 6.19 b), apenas uma pequena área possui $I_s > 0$, sendo esta uma região com probabilidade a ocorrer deposições. Em c) observa-se que, na região com temperatura acima de aproximadamente $20^\circ C$ temos a predominância do índice $I_s > 0$, havendo assim um maior potencial de formação de incrustação nessa área. Por outro lado, na Figura 6.19 d) temos a totalidade do mapa com $I_s > 0$, uma região com condições de formação de incrustação.

As condições de produção mudam constantemente, sendo o pH um parâmetro crítico para a determinação da ocorrência ou não de incrustação. Nota-se que, quanto menor o pH , menor será o I_s , o que condiz com as informações dos trabalhos desenvolvidos por Abtahi et al. (1996) e Raju (2009). Durante a produção de petróleo ocorre a queda natural da pressão chegando a ser inferior à pressão de bolha, gerando assim um desprendimento natural de CO_2 . Tal efeito ocasiona o deslocamento para um novo ponto de equilíbrio, dando origem a uma mudança no pH . Com a liberação de CO_2 teremos um aumento do pH da solução, tornando-se portanto menos ácida. Este efeito diminui a solubilidade dos carbonatos, aumentando a probabilidade de ocorrer incrustações por $CaCO_3$. Uma maneira de reverter a situação a condições favoráveis a produção, ou seja, condições de não-incrustação, seria manuseando a pressão de diferentes formas. Manejando a pressão do *choke* e aumentado-a, por exemplo, poderíamos mudar as condições do equilíbrio diminuindo conseqüentemente o pH do sistema.

Com o mapa do potencial de incrustação obtemos uma visualização ampla, e não somente pontual, como realizada anteriormente por Oddo e Tomson (1982). Outra forma de utilização deste mapa seria analisando, junto a ele, o perfil de temperatura ou pressão de um poço. Neste caso, utilizaremos um perfil predefinido.

6.1 Aplicação do modelo utilizando um perfil predefinido

Uma maneira de realizar uma análise detalhada da formação de depósitos de $CaCO_3$ é através do mapa de incrustação juntamente a um perfil de temperatura ou pressão. Para elaboração deste gráfico, foi utilizado um perfil hipotético do comportamento da temperatura do fluido. Os dados utilizados para traçar o mapa correspondem ao Poço D2. Dessa maneira, dispusemos de uma ferramenta onde torna-se possível a visualização do comportamento do poço durante o seu processo produtivo, localizando quais pontos e situações tornam-se mais críticos no que diz respeito à formação de depósitos inorgânicos. Na Figura 6.20 é possível visualizar qual a região de pressão e temperatura em que temos maiores potenciais de formação de depósitos de $CaCO_3$, indicada pela seta.

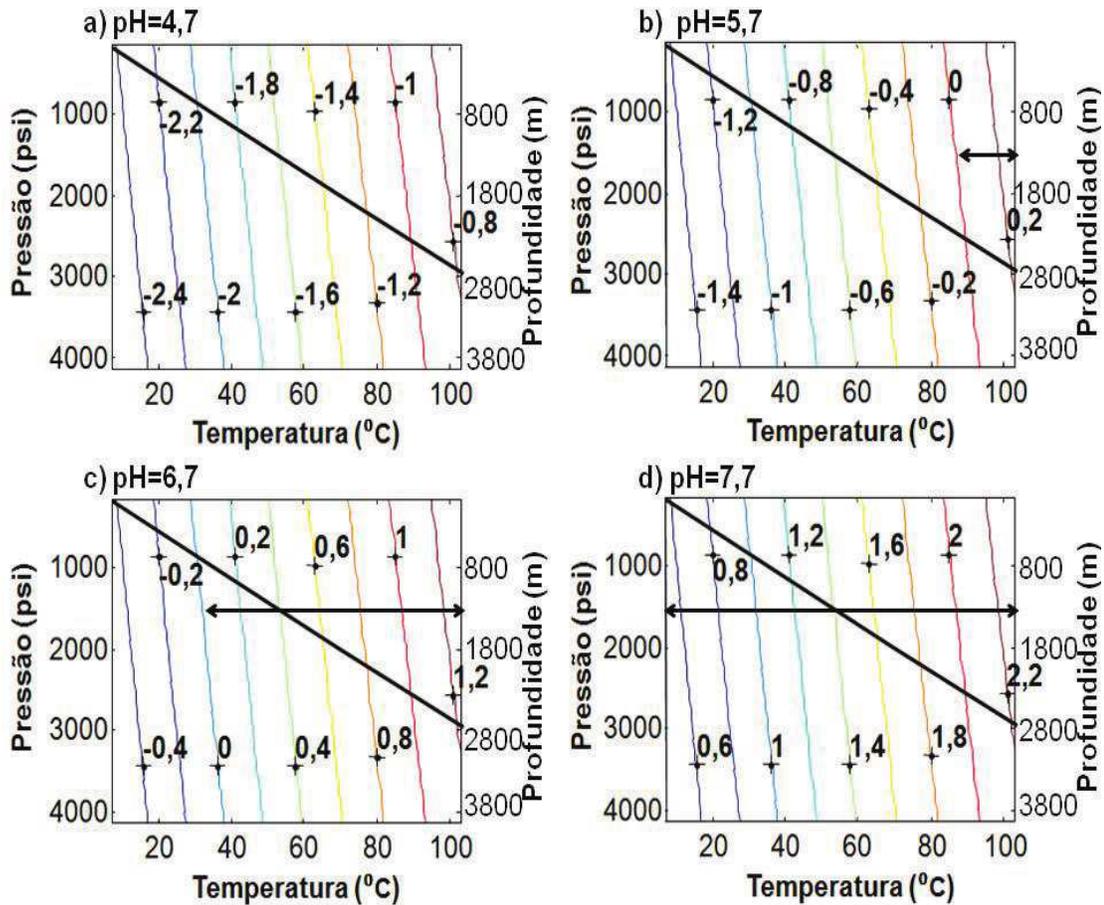


Figura 6.20: Mapa do potencial de incrustação com um perfil hipotético utilizando o Poço D2 em diferentes situações de pH a) $pH = 4,7$ b) $pH = 5,7$ c) $pH = 6,7$ d) $pH = 7,7$. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta.

Na Figura 6.20 a) temos toda região compreendida em valores de $I_s < 0$, indicando uma situação favorável à dissolução de $CaCO_3$ não havendo formação de incrustação. Em 6.20 b) aumentamos o pH em uma unidade com $pH = 5,7$, obtendo uma pequena região com índice positivo. Já na Figura 6.20 c), temos grande parte com índice maior do que zero, ou seja, trata-se de uma região com condições de formação de deposição por $CaCO_3$. Neste caso, acompanhando o comportamento do poço através do perfil, é possível notar que no fundo poço há condições de formação de incrustação, onde o I_s gira em torno de 0,8 unidades. Já na região da cabeça do poço temos índices negativos, não havendo condições de formação de incrustação. Em 6.20 d), por outro lado, temos a totalidade da região com $I_s > 0$, ou seja, toda esta região é propícia a formação de incrus-

tação, desde o fundo do poço à superfície. Nota-se que, como esperado, ao diminuir o pH obtemos menores I_s , não havendo portanto potencial de formação de deposições.

Este gráfico pode ser utilizado para a análise da formação de incrustação de $CaCO_3$ ao longo do sistema de produção, uma vez que podemos visualizar o comportamento do potencial de incrustação com a variação de temperatura, pressão e profundidade do poço de acordo com o perfil predefinido projetado no mesmo.

6.2 Aplicação do modelo utilizando dados de sensores

Uma outra forma de aplicação do mapa de potencial de incrustação, seria utilizando dados de diferentes sensores com o objetivo de monitorar o comportamento do sistema como um todo. Com este objetivo, realizou-se um estudo com dados reais de dois poços denominados neste trabalho por Poço X1 e X2. Foram coletados dados de pressão e temperatura em três pontos diferentes do sistema de produção. Os dados foram obtidos através de sensores instalados no fundo e na cabeça do poço, denominados de PDG e TPT, respectivamente. A pressão e temperatura do fluido na chegada à plataforma foram obtidas através do sensor presente no *choke*. Os dados foram organizados da maneira como segue na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Dados dos Poços X1 e X2 e seus respectivos sensores

POÇO	PLATAFORMA		PDG		TPT	
	P (psi)	T °C	P (psi)	T °C	P (psi)	T °C
X1	232,6	32,8	2592,8	77	996	56,4
X2	210,5	30,7	2208,1	73,7	745,6	61

Diante dos dados reais dos poços X1 e X2, elaborou-se um gráfico de comparação dos pontos medidos no sistema de produção para os diferentes casos, utilizando também os dados dos Poços D3 e D4 com variação do pH .

Na Figura 6.21, pode-se visualizar o comportamento do potencial de incrustação em diferentes pontos do sistema de produção. Neste gráfico foi utilizado o Poço D3 e X1. Para comparação, variamos ainda o pH em uma unidade. Os pontos PDG, TPT e plataforma estão indicados pelo quadrado em azul, círculo em vermelho e asterisco em preto, respectivamente.

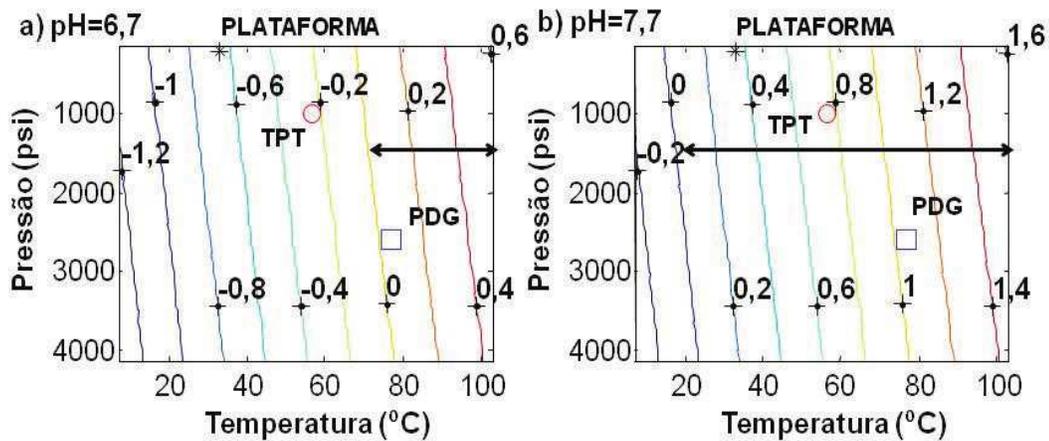


Figura 6.21: Mapa do potencial de incrustação utilizando o Poço D3 e dados reais de sensores do Poço X1 com variação do pH a) $pH = 6,7$ b) $pH = 7,7$. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta. Pontos representados pelos sensores PDG, TPT e plataforma estão representados pelo quadrado em azul, círculo em vermelho e asterisco em preto, respectivamente.

Na Figura 6.21 a) observa-se uma pequena região com condições de formação de incrustação e $I_s > 0$. Tal região compreende a área do sensor PDG, tratando-se portanto do fundo do poço. Conforme o petróleo vai sendo produzido e a pressão vai diminuindo, não há mais tendência à formação de deposições, conforme podemos identificar pelo círculo vermelho e quadrado azul. Já em b), conforme esperado, o aumento do pH em uma unidade ocasiona um aumento no índice de incrustação, tornando o meio favorável a formação de deposições. Neste caso, pelos dados dos sensores PDG e TPT e plataforma, constata-se que toda a região está propícia à formação de deposições. Vejamos agora este mesmo tipo de análise, porém utilizando o Poço D4 e X2, conforme representado pela Figura 6.22.

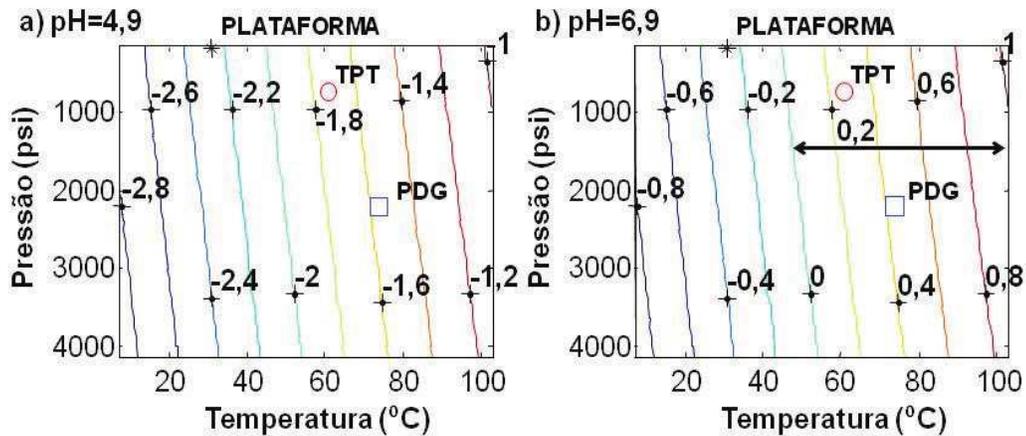


Figura 6.22: Mapa do potencial de incrustação utilizando o Poço D4 e dados reais de sensores do Poço X2 com variação do pH a) $pH = 4,9$ b) $pH = 6,9$. Valores de I_s positivos estão indicados pela seta. Pontos representados pelos sensores PDG, TPT e plataforma estão representados pelo quadrado em azul, círculo em vermelho e asterisco em preto, respectivamente.

A região da Figura 6.22 a) compreende em sua totalidade índices $I_s < 0$, sendo portanto uma condição de não-incrustação. Por outro lado, ao aumentarmos o pH em duas unidades, conforme representado por b), obtemos uma situação diferente. Neste caso, conforme o petróleo vai sendo elevado, desde o fundo do poço há um ambiente propício à formação de incrustação. Isto pode ser constatado analisando em b) a região de $I_s > 0$ destacada no gráfico pela seta, onde temos também os pontos dos sensores PDG e TPT. Nas condições de menores temperatura e pressões, na plataforma, não há potencial de formação de deposição.

Com os mapas representados pelas Figuras 6.21 e 6.22, podemos analisar o comportamento e condições de formação de depósitos de $CaCO_3$ no sistema de produção. Este tipo de análise é bastante importante pois, conhecendo o cenário de produção de um campo específico, pode-se estimar o que fazer para remediar uma determinada situação. Pode-se aplicar métodos de prevenção à formação de deposições ou até mesmo tentar manipular as variáveis que envolvem o sistema com o objetivo de mudar as condições de formação de depósitos inorgânicos. Com este tipo de estudo é possível ainda realizar o manuseio das variáveis com o objetivo de melhorar as condições de não-incrustação do poço, como por exemplo aumentar ou diminuir a pressão na cabeça do poço manipulando as válvulas do *choke* ou da árvore de natal, modificando então as condições de formação de incrustação. É importante ressaltar que, uma vez formada a incrustação, modificações na temperatura ou pressão não irão reverter este processo ou dissolver a deposição já existente.

7 Conclusão / Trabalhos Futuros

Incrustação pode ser definida como uma acumulação ou depósito químico de substâncias inorgânicas que podem crescer e aglomerar-se, por exemplo, nas paredes da tubulação ou equipamentos de superfície e reduzir assim a capacidade de fluxo.

Diversos trabalhos tem mostrado que muitos poços tem sofrido continuamente com problemas de incrustações, diminuindo o fluxo de produção e causando até mesmo o tamponamento do poço. Depositam-se em bombas, válvulas, nas telas de contenção de areia, coluna de produção e diversos equipamentos de superfície e subsuperfície. Para ocorrer sua formação são necessários três fatores básicos, sendo eles a supersaturação, a nucleação e o tempo de contato ou crescimento dos cristais. As incrustações resultam em diversos problemas econômicos, gerando aumento de custo além de ocasionar uma redução significativa da quantidade de produção. Os diversos programas de tratamento e prevenção existentes são implementados com o intuito de interferir neste processo e melhorar o desempenho do poço.

A análise termodinâmica e cinética é de fundamental importância, uma vez que com elas é possível prever a possibilidade de ocorrência de incrustação e o local onde será formada. No presente trabalho foi utilizado um modelo termodinâmico com o intuito de facilitar a previsão de incrustação. Precipitações de incrustações durante a produção de petróleo são de grande preocupação e importância para a indústria petrolífera. Devido às descobertas das enormes reservas do pré-sal, trabalhos relacionados aos carbonatos ganham cada vez mais destaque. O $CaCO_3$ constitui-se em uma das mais comuns formas de deposição inorgânica, diminuindo a permeabilidade na área próxima do poço, aderindo ao interior do tubo de produção e causando diversos outros danos ao sistema de produção de petróleo. Um modelo termodinâmico previamente existente foi utilizado para realizar os cálculos do índice baseado em uma mistura de dados hipotéticos e reais. O modelo mostrou-se válido, e, conforme esperado, obteve-se um comportamento de variação de pressão, temperatura e pH condizente ao descrito nas literaturas.

Os gráficos desenvolvidos revelam que é possível realizar a análise do comportamento do potencial da formação de incrustações por $CaCO_3$ de posse das variáveis necessárias para utilizar o modelo. Diante do resultado gráfico junto a um perfil predefinido, pode-se idealizar as condi-

ções de incrustação, tornando possível a manipulação da pressão, por exemplo, quando necessário. Todavia, para uma previsão exata, torna-se necessária a utilização de um modelo termodinâmico juntamente a um modelo cinético.

Temas relacionados à incrustação e mais especificamente à deposição por $CaCO_3$ são extremamente importantes uma vez que podem impedir o fluxo do poço através do tamponamento das linhas de produção e equipamentos. Tais efeitos impactam em prejuízos devido à necessidade de substituição de equipamentos do poço, re-perfuração, estimulação e outros trabalhos de remediação. Nos casos mais severos pode ocasionar a perda total da produção. Se a incrustação causar o tamponamento de qualquer parte do sistema de produção, então este se torna impermeável a qualquer fluido impedindo o seu fluxo. Com o presente trabalho pode-se realizar um estudo prévio das condições do poço no que diz respeito à formação de depósitos de $CaCO_3$, evitando assim gastos futuros de manutenções além de remoções de incrustações.

O mapa de potencial de incrustação desenvolvido junto a curva hipotética, conforme Figura 6.20, mostra que é possível realizar uma análise de cada poço, indicando as regiões com condições de formação de deposições por $CaCO_3$. Trata-se de uma ferramenta de fácil utilização e análise em tempo real, evitando assim futuros gastos com manutenção do poço devido a depósitos formados.

Com as análises realizadas, constatamos o efeito da pressão e temperatura sob a formação de incrustação por $CaCO_3$. Como esperado, os cálculos confirmaram o comportamento do aumento do I_s com o aumento da temperatura, além da diminuição do mesmo com o aumento da pressão. Com a análise de sensibilidade e projeção do comportamento da temperatura do fluido pode-se avaliar o potencial de incrustação em diferentes localidades do sistema de produção, como por exemplo a linha, cabeça e fundo do poço. O índice I_s pode se tornar um índice a ser utilizado em tempo real de avaliação do poço, evitando assim possíveis gastos futuros com manutenção e injeção de inibidores de incrustação.

Para trabalhos futuros sugere-se o acompanhamento de um poço específico utilizando seus dados em tempo real e posterior comparação com o histórico de produção. Sugere-se ainda, a utilização de um modelo cinético junto a um modelo termodinâmico, visando melhorar cada vez mais o método de previsão.

Referências

- ABTAHI, M. et al. Calcium carbonate precipitation and ph variations in oil field waters: A comparison between experimental data and model calculations. *Acta chemica scandinavica*, Munksgaard, v. 50, n. 2, p. 114–121, 1996.
- ALVES, THIAGO CAIQUE. Acompanhamento de análises ambientais: Efluentes, águas e alimentos relatório de estágio supervisionado realizado no laboratório de análises freitag: Divisão ambiental. 2010.
- ARAI, A. *Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas*. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- ATKINS, PW. Físico-química,(tradução), vol 1 6ª edição. *LTC Editora SA, RJ*, 1999.
- ATKINS, P; BUENO, W. *Química Geral*. [S.l.]: Bookman Companhia Editora, 5a edição, 2003.
- ATKINS, Peter William; JONES, Loretta; CARACELLI, Ignez. *Princípios de Química: questionando a vida moderna eo meio ambiente*. [S.l.]: Bookman, 2001.
- ATKINSON, G.; MECIK, M. The chemistry of scale prediction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 17, n. 1-2, p. 113–121, 1997.
- BECKER, JR. *Corrosion and scale handbook*. [S.l.]: Pennwell Corp, 1998.
- BELLARBY, J. *Well completion design*. [S.l.]: Elsevier Science, 2009.
- CALLEN, Herbert B. *THERMODYNAMICS & AN INTRO. TO THERMOSTATISTICS*. [S.l.]: Wiley. com, 2006.
- CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M. Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 46, n. 3, p. 185–194, 2005.
- CHILINGAR, George M.; MAURHATCH, Ryan; AL-QAHTANI, Ghazi D. *Fundamentals of corrosion and scaling - for petroleum and environmental engineers*. 2008.
- DAHER, J.S. Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica. *Portuguese, MS Thesis, North Fluminense State University-Lenep/UENF, Macaé, RJ, Brazil*, 2003.
- DAWE, R.A.; ZHANG, Y. Kinetics of calcium carbonate scaling using observations from glass micromodels. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 18, n. 3-4, p. 179–187, 1997.

- FLECKER, Michael et al. Maximizing reservoir production using new technologies for permanent continuous downhole sensors. In: *Offshore Technology Conference*. [S.l.: s.n.], 2000.
- JUNIOR, Clenilson da Silva Sousa; NASCIMENTO, Marisa. Propriedades termodinâmicas dos íons em solução—cálculo da atividade. *Vértices*, v. 13, n. 2, p. 147–160, 2011.
- LARSON, TE; BUSWELL, AM. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. *Journal of the American Water Works Association*, v. 34, n. 11, p. 1667, 1942.
- LEWIS, Gilbert N; RANDALL, Merle. The activity coefficient of strong electrolytes. 1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 43, n. 5, p. 1112–1154, 1921.
- MOGHADASI, J. et al. Prediction of scale formation problems in oil reservoirs and production equipment due to injection of incompatible waters. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, Wiley Online Library, v. 14, n. 3-4, p. 545–566, 2006.
- ODDO, J.; TOMSON, M. Simplified calculation of CaCO_3 saturation at high temperatures and pressures in brine solutions. *Journal of Petroleum Technology*, Society of Petroleum Engineers, v. 34, n. 7, p. 1583–1590, 1982.
- ODDO, JE; TOMSON, MB. Why scale forms and how to predict it. *SPE Production and Facilities (Society of Petroleum Engineers);(United States)*, v. 9, n. 1, 1994.
- PRAUSNITZ, John M; LICHTENTHALER, Rudiger N; AZEVEDO, Edmundo Gomes de. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. [S.l.]: Pearson Education, 1998.
- RAGHURAMAN, Bhavani et al. Real-time downhole pH measurement using optical spectroscopy. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, Society of Petroleum Engineers, v. 10, n. 3, p. 302–311, 2007.
- RAJU, Krishnam. Successful scale mitigation strategies in Saudi Arabian oil fields. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. [S.l.: s.n.], 2009.
- ROCHA, AA et al. Numerical modeling of salt precipitation during produced water reinjection. In: *International Symposium on Oilfield Scale*. [S.l.: s.n.], 2001.
- ROSARIO, FF; BEZERRA, MCM. Scale potential of a deep water field—water characterisation and scaling assessment. In: *International Symposium on Oilfield Scale*. [S.l.: s.n.], 2001.
- SHEIKHOLESLAMI, R. Composite scale formation and assessment by the theoretical scaling potential index (spi) proposed previously for a single salt. *Desalination*, Elsevier, 2011.
- SILVA, Antonio de Pádua Martins da. *Uso do DSP na Instrumentação Associada à Medição Distribuída de Temperatura*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- SILVA, M. et al. Integrated management on a mature field in the Brazilian continental margin. In: *Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference*. [S.l.: s.n.], 2007.
- STIFF, HA; DAVIS, L.E. A method for predicting the tendency of oil field waters to deposit calcium carbonate. *Transactions AIME*, v. 195, p. 213–216, 1952.

VALONE, F.; SKILLERN, K. An improved technique for predicting the severity of calcium carbonate. In: *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*. [S.l.: s.n.], 1982.

VETTER, OJ; KANDARPA, V. Prediction of CaCO_3 scale under downhole conditions. In: *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*. [S.l.: s.n.], 1980.

YEBOAH, YD; SOMUAH, SK; SAEED, MR. A new and reliable model for predicting oilfield scale formation. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. [S.l.: s.n.], 1993.

ZHANG, Y. et al. The kinetics of carbonate scaling—application for the prediction of downhole carbonate scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 29, n. 2, p. 85–95, 2001.