



**Celso de Castro Machado**

**Efeito de uma solução de água do mar e gás carbônico supercrítico sobre um calcário calcítico**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Rio de Janeiro  
Maio de 2017



**Celso de Castro Machado**

**Efeito de uma solução de água do mar e gás carbônico supercrítico sobre um calcário calcítico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Sonia Letichevsky**

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

**Prof. José Brant de Campos**

UERJ

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de maio de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Celso de Castro Machado**

Graduou-se em Química no Instituto de Química da UFRJ em 1983, graduou-se em Física no Instituto de Física da UERJ em 2010. Coursou a Especialização em Química de Fluidos de Perfuração na Petrobras. Trabalhou como Químico de Fluidos de Perfuração em Unidades Operacionais da Petrobras e atualmente é Químico Sênior no laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do CENPES (Petrobras).

#### Ficha Catalográfica

Machado, Celso de Castro

Efeito de uma solução de água do mar e gás carbônico supercrítico sobre um calcário calcítico / Celso de Castro Machado ; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez. – 2017.

84 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses.
2. Engenharia Química – Teses.
3. Dolomitização.
4. Calcário.
5. Interação rocha-fluido.
6. Pré-sal.
7. Rietveld. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Para minha esposa, Mônica, pelo incentivo e orações.

## Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Roberto Ribeiro de Avillez pela parceria, paciência e confiança depositada.

À Vice-Reitoria para Assuntos Comunitários e à CAPES pela concessão das bolsas ao longo do curso.

Aos colegas do CENPES que me ajudaram com ideias, materiais, laboratório, amostras, reagentes, equipamentos, conhecimentos, ferramentas, análises químicas, discussões, incentivos, liberação de horas, mão de obra, etc...

## Resumo

Machado, Celso de Castro; Avillez, Roberto Ribeiro. **Efeito de uma solução de água do mar e gás carbônico supercrítico sobre um calcário calcítico**. Rio de Janeiro, 2017. 84p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A injeção de fluidos é uma prática comum na indústria de petróleo e um dos objetivos desta operação é aumentar o fator de recuperação dos campos petrolíferos. À medida que o óleo vai sendo produzido há naturalmente perda da quantidade de energia nativa, inerente ao reservatório, que manteria a continuidade da produção. Nesse ponto, fazem-se necessárias intervenções nos poços para dar continuidade à produção, lançando-se mão dos métodos de recuperação, dos quais a injeção de fluidos é um deles. As formulações desses fluidos de injeção são via de regra baseadas na utilização de água do mar (que é rica em magnésio) e em solução supercrítica com gás carbônico oriundo do próprio reservatório. Esses fluidos quando em contato com as rochas carbonáticas do pré-sal, propiciam a uma condição de ambiente químico nunca vivenciada quando este tipo de operação era realizada nos reservatórios nacionais anteriores à exploração no pré-sal. As rochas carbonáticas são reativas e a injeção de fluidos pode provocar alterações tanto na composição mineralógica quanto na composição dos fluidos produzidos. O objetivo deste trabalho é buscar evidências objetivas, identificação e quantificação, da precipitação ao longo do tempo de espécies minerais contendo magnésio formadas a partir de interações de rocha calcária (mais especificamente a calcita ( $\text{CaCO}_3$ )) e fluido de injeção utilizado na recuperação avançada de poços de petróleo. Realizaram-se experimentos em que uma rocha calcária conhecida interagiu com  $\text{CO}_2$  supercrítico em meio a uma solução salina de água do mar sintética sob condições de temperatura e pressão da ordem de grandeza das encontradas em reservatórios do pré-sal. As amostras de rocha foram expostas ao fluido a  $150^\circ\text{C}$  e 276 bar sob diferentes tempos de reação. Em seguida foram realizados ensaios de DRX e de composição química elementar (ICP-OES) onde ficou evidenciada a presença de magnésio na calcita após interação com o fluido de injeção, as análises por DRX não conseguiram constatar alterações na estrutura cristalina dessas calcitas pós reação.

## Palavras-chave

difração; raios-X; dolomitização; dolomita; calcita; rocha calcária; calcário; interação rocha-fluido; pré-sal; carbonatos; CO<sub>2</sub>; Rietveld; calcita magnesiana.

## Abstract

Machado, Celso de Castro; Avillez, Roberto Ribeiro (Advisor). **Effect of sea water solution and supercritical carbon gas on a calcium limestone.** Rio de Janeiro, 2017. 84p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fluid injection is a common practice in oil industry and one of its targets is to increase the recovery factor of oil fields. As the oil is being produced, there is naturally loss in the amount of the reservoir native energy to sustain production. At this point, human intervention is necessary to continue production, so recovery methods are used, of which fluid injection is one of them. These injection fluid formulations are usually based on seawater (which is rich in magnesium) and supercritical carbon dioxide solution from the reservoir itself, which in contact with the pre-salt carbonate rocks will lead to a condition of chemical environment never experienced when this operation was performed in national reservoirs prior to pre-salt exploration. The carbonate rocks are reactive and fluid injections can cause changes in both mineral composition and produced fluids composition. This work objectives the searching for evidences, identification and quantification, of mineral species precipitation containing magnesium from interactions of limestone (more specifically calcite ( $\text{CaCO}_3$ )) and injection fluid used in the enhanced oil recovery. Experiments were performed in which a known powdered limestone rock interacted with supercritical  $\text{CO}_2$  in a saline solution of synthetic sea water under typical conditions (temperature and pressure) found at pre-salt reservoirs. The rock samples were exposed to fluid at  $150^\circ\text{C}$  and 276 bar under different reaction times. Then, XRD analysis and elemental chemical composition (ICP-OES) tests were performed, showing the presence of magnesium in the calcite after interaction with the injection fluid, although the XRD analysis failed to verify changes in the crystalline structures of these calcites after reaction.

## Keywords

diffraction; X ray; dolomitization; dolomite; calcite; limestone; rock-fluid interaction; pre-salt; carbonates;  $\text{CO}_2$ ; Rietveld; magnesian calcite.

## Sumário

1 Introdução	15
2 Revisão bibliográfica	17
2.1. Recuperação avançada de petróleo (EOR, Enhanced Oil Recovery)	17
2.2. Breve resumo da geologia dos reservatórios do pré-sal	19
2.3. Interações rocha-fluido	21
2.4. Estudos da incorporação de magnésio à calcita	25
3 Procedimentos experimentais	33
3.1. Simulação em minirreator	33
4 Metodologias analíticas empregadas	36
4.1. ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado)	36
4.2. DRX (Difração de Raios X) e Refinamento de Rietveld	36
4.3. Titulação potenciométrica ácido-base por retorno	37
5 Resultados experimentais e discussão	39
6 Conclusões	54
7 Referências Bibliográficas	55
8 Apêndices	59

## Lista de Figuras

- Figura 1 - Distribuição das rochas reservatórios do pré-sal (Pré-sal: Geologia e Exploração, dossiê desafios do pré-sal. Set-out-nov 2012, Revista USP, N 93, P33-42) 20
- Figura 2 - Modelo esquemático de acumulação de hidrocarbonetos no pré-sal na bacia de Santos. (Pré-sal: Geologia e Exploração, dossiê desafios do pré-sal. Set-out-nov 2012, Revista USP, N 93, P33-42) 21
- Figura 3 - Estrutura cristalina da calcita, em vermelho os átomos de oxigênio, carbono em cinza e cálcio em ciano. (ICSD 423568) 25
- Figura 4 - Variação do espaçamento (112) de calcitas naturais com a substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. A linha reta foi obtida por análise de mínimos quadrados. (Goldsmith et al. 1955) 26
- Figura 5 - Variação do espaçamento (521) de calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955) 27
- Figura 6 - Variação no espaçamento da reflexão (663), (552) para calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955) 27
- Figura 7 - Variação do espaçamento (11 $\bar{2}$ ) de calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955) 28
- Figura 8 - Variação do espaçamento (444) de calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955) 28
- Figura 9 - Variação das constantes de células unitárias de carbonatos de cálcio e magnésio misturados artificiais com composição. Os pontos enegrecidos representam dolomita nativa. (Erenburg 1961) 29
- Figura 10 - Valores de “c” e “c/a” versus “a” em carbonatos mistos e dolomitas.  $\Delta$  e  $\square$ ) Carbonatos mistos precipitados. e) carbonatos mistos de alta temperatura; e) (fora das curvas) - dolomita nativa. (Erenburg 1961) 30

Figura 11 - Valores de c/a representados em relação a % molar de Mg para vários carbonatos de Mg sintéticos. ●) Esponja de coral Alcyonaria ○) Glover e Sippel, 1967 Δ) Érenburg, 1961 □) Goldsmith, 1956 X) Howie, 1958. (Glover e Sippel, 1967)	30
Figura 12 - Volume molar de carbonatos de cálcio-magnésio ordenados e desordenados 1. Calcita calculada a partir de Chessin et al. (1965). 2. Calcita magnesiana (Althoff 1977) 3. Dolomita, este artigo (Althoff 1977) 4. Magnesita calculada a partir de Oh et al (1973) 5. Mistura de 50% de calcita e 50% de Magnesita x. Composições desordenadas calculadas a partir da Tabela 3 de Goldsmith et al (1961) (Althoff 1977)	31
Figura 13 - Evolução da alcalinidade do filtrado	40
Figura 14 - Evolução da concentração de magnésio no filtrado	41
Figura 15 - Evolução das concentrações de elementos nos sólidos pós-reação	43
Figura 16 - Evolução da concentração de Mg no sólido com o tempo de reação	50
Figura 17 - Evolução do percentual de anidrita formada	51
Figura 18 - Evolução temporal das massas de Mg retirada do fluido e acrescida ao sólido	53
Figura 19 - Visão do minirreator mostrando a camisa cilíndrica e termopar	61
Figura 20 - Visão dos componentes do minirreator	62
Figura 21 - Visão do minirreator montado (a menos do parafuso superior) no interior da câmara do cromatógrafo	63
Figura 22 - Minirreator em operação. Visão do manômetro acoplado ao sistema tendo ao fundo o software de controle da bomba HPLC e a controladora de temperatura	64
Figura 23 - Esquema da montagem utilizada nos experimentos	65
Figura 24 - Minirreator montado e em operação	65
Figura 25 - Detalhe da solda dos parafusos dos resistores abraçadeiras	67
Figura 26 - Retirada dos resistores	68

Figura 27 - Desmontagem da camisa cilíndrica	68
Figura 28 - Minirreator semidesmontado	69
Figura 29 - Detalhe da retirada do parafuso superior, usando uma chave de boca de 13/16" (parafuso) e uma chave de boca 7/8" (porca)	70
Figura 30 - Detalhe da conexão do termopar à controladora de voltagem dos resistores	70
Figura 31 - Retirada da base metálica de sustentação do minirreator	71
Figura 32 - Retirada dos resistores abraçadeiras	71
Figura 33 - Minirreator, com termopar, totalmente retirado da câmara do cromatógrafo	72
Figura 34 - Kitasato com filtro de vidro sinterizado acoplado	72
Figura 35 - Filtração à vácuo das misturas reacionais	73
Figura 36 - Refinamento por Rietveld da amostra in natura Desert Pink (AJ_654)	74
Figura 37 - Refinamento por Rietveld da amostra EX1	75
Figura 38 - Refinamento por Rietveld da amostra EX2	76
Figura 39 - Refinamento por Rietveld da amostra EX4	77
Figura 40 - Refinamento por Rietveld da amostra NR_EX4	78
Figura 41 - Refinamento por Rietveld da amostra EX8	79
Figura 42 - Refinamento por Rietveld da amostra NR_EX8	80
Figura 43 - Refinamento por Rietveld da amostra NR_EX16	81
Figura 44 - Refinamento por Rietveld da amostra NR_EX24	82
Figura 45 - Refinamento por Rietveld da amostra EX48	83
Figura 46 - Refinamento por Rietveld da amostra EX72	84

## Lista de Tabelas

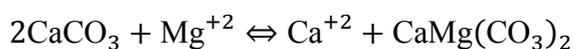
Tabela 1 - Propriedades do calcário Desert Pink	33
Tabela 2 - Composição da água do mar sintética	34
Tabela 3 - Descrição dos experimentos realizados	35
Tabela 4 - Experimentos realizados no minirreator a 150 °C e 276 bar com seus devidos tempos de reação e alcalinidades dos filtrados obtidos	39
Tabela 5 - Análise de cátions nos filtrados por ICP-OES	41
Tabela 6 - Análise de elementos por ICP-OES nos sólidos obtidos a cada experimento	42
Tabela 7 - Dados de calcita: tempo de reator (T), parâmetros de rede (a e c), Volume de célula unitária (V), percentagem mássica de calcita (% (m/m)), Rwp e GOF	44
Tabela 8 - Distribuição das fases encontradas nas amostras	44
Tabela 9 - Programação no TOPAS do sítio de cálcio ocupável por magnésio	45
Tabela 10 - Volumes de célula unitária e razão c/a das amostras	46
Tabela 11 - Concentrações de magnésio nas frações sólidas	49
Tabela 12 - Comparação entre Mg acrescentado ao sólido e o retirado do fluido	52

*Melhor é o fim das coisas do que o  
princípio delas; melhor é o paciente de  
espírito do que o altivo de espírito.  
(Ec 7:8)*

# 1 Introdução

Fluidos de injeção são usados em campos petrolíferos a fim de se maximizar o fator de recuperação de óleo. Inicialmente os reservatórios brasileiros eram conhecidos por serem geologicamente formados por arenitos turbidíticos, quimicamente inertes. Diferentemente dos arenitos, os reservatórios carbonáticos, como os do pré-sal, são constituídos de rochas bastante reativas e a injeção desses fluidos pode provocar alterações na composição mineralógica do reservatório e também no fluido produzido devido a reações geoquímicas.

Além da dissolução das calcitas ( $\text{CaCO}_3$ ) e das dolomitas ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ), uma das possíveis reações entre os carbonatos da rocha reservatório e os fluidos de injeção é a dolomitização. Frequentemente as rochas carbonáticas contêm o carbonato de cálcio e os fluidos de injeção costumam conter consideráveis concentrações de magnésio, uma vez que é usual a utilização de água do mar para produzi-los. A circulação de águas carregadas de sais magnesianos é responsável pelo processo de dolomitização que pode ser representado pela Equação 1.



## Equação 1

Esta reação ocorre na natureza, em escala geológica de tempo, quando o  $\text{CaCO}_3$  é exposto a uma salmoura contendo magnésio. O cálcio presente no mineral é parcialmente substituído pelo magnésio da salmoura formando dolomita. Como o volume dos cristais de dolomita é 13% menor do que o da calcita, o processo de dolomitização é acompanhado por um aumento da porosidade das rochas, tornando-a cavernosa e perdendo os traços da estratificação primitiva (Demani et al., 2017).

Essa interação pode promover uma série de alterações no sistema, tais como: aumento da porosidade e da permeabilidade devido à dissolução da matriz rochosa, aumento da concentração dos íons cálcio e bicarbonato pela dissolução de carbonatos, elevando assim o potencial de incrustação e impactando a produção de óleo devido a obstrução pela deposição de sais em partes do reservatório ou nos

poços de produção. Há também o aumento do pH da água, tornando-a menos corrosiva.

Há indícios da impregnação do magnésio da água do mar por parte de amostra de rocha pulverizada e submetida a reator simulando condições de poço em virtude da redução da concentração deste na solução simuladora do fluido de injeção, porém ainda é desconhecida a forma como esse magnésio é incorporado à matriz rochosa (de Faria, R. M. B. et al, 2013).

Neste trabalho pretendeu-se simular uma situação de interação de rocha carbonática, calcário, com fluido de injeção composto de água do mar sintética e CO<sub>2</sub> supercrítico; foram usadas condições típicas de fundo de poço da camada pré-sal com temperatura de 150 ° C e pressão de 276 bar. As amostras de um mesmo calcário foram submetidas a esta condição em diferentes tempos de exposição. Após expostas a um determinado tempo de simulação, a mistura reacional foi retirada do reator, filtrada e as respectivas frações sólidas de cada experimento de simulação foram analisadas pelas técnicas de ICP-OES e DRX.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1. Recuperação avançada de petróleo (EOR, Enhanced Oil Recovery)

Para que haja a produção do petróleo é necessária uma certa quantidade de energia que muitas vezes não é possível se obter do próprio reservatório, daí a necessidade dos métodos de recuperação. Variáveis do reservatório, tais como volume, porosidade, dimensões, permeabilidade, pressão, temperatura, além de variáveis do próprio fluido, como densidade, viscosidade, teor de impurezas, etc... influenciam no montante dessa energia. Nos casos onde o próprio reservatório encerra a quantidade de energia suficiente para que haja a produção, tem-se a chamada recuperação primária (Thomas, J. E. 2004).

Mesmo nos casos em que se pode dispor da energia do próprio reservatório, com o decorrer da produção pode ocorrer a perda de uma parcela dessa quantidade de energia, devido a descompressão dos fluidos do reservatório fazendo-se necessária a intervenção por meio dos chamados métodos de recuperação.

Para minimizar os efeitos da perda de energia primária é praticada a chamada recuperação secundária, que consiste na adição de energia através da injeção de fluidos específicos nos chamados poços de injeção. Esse tipo de recuperação possui limitações de rendimento que advém de aspectos físico-químicos como a alta viscosidade do óleo e as elevadas tensões interfaciais entre este e o fluido injetado. Durante o escoamento da rocha reservatório para o interior do poço, o óleo precisa competir com a água de formação existente nos reservatórios. Pelo fato dos fluidos óleo e água serem imiscíveis e o óleo ser mais viscoso, há a tendência de que a água adquira uma maior mobilidade e com isso ocorra uma crescente produção de água nos poços produtores, o que obviamente compromete a vazão de óleo produzido (Thomas, J. E. 2004).

Outro modelo de método de recuperação de óleo é a chamada recuperação terciária, ou avançada, ou pela sigla em inglês EOR, *Enhanced Oil Recovery*, onde a variável em que se intervém não mais é a energia do reservatório, mas as tensões interfaciais entre os fluidos nele contido. Nesse contexto, uma das formas de recuperação do óleo é a injeção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em estado supercrítico juntamente com água do mar. O CO<sub>2</sub> interage com óleo reduzindo a tensão

interfacial entre ele e a água, causando emulsão e reduzindo a viscosidade. Com isso tem-se uma maneira de extrair uma quantidade adicional de óleo, que seria de difícil extração, além de ser uma forma interessante de se estocar CO<sub>2</sub> no subsolo (Raymond e Leffler, 2006). As baixas recuperações do método convencional de injeção de fluidos são basicamente devido a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Para superar este obstáculo, os métodos especiais de recuperação, ou métodos de recuperação avançada (EOR), vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos (Curbelo et. al, 2008).

Os métodos avançados são agrupados com base nos princípios de recuperação utilizados, a saber: térmicos, químicos e miscíveis. Este último trata de processos em que se procura reduzir substancialmente ou eliminar as tensões interfaciais através do contato entre o fluido injetado e o óleo retido nos poros da rocha.

A injeção de CO<sub>2</sub> supercrítico juntamente com água do mar classifica-se dentro dos chamados métodos miscíveis de recuperação terciária, promovendo a redução das tensões interfaciais entre os fluidos (óleo e água) e com isso fazendo com que o óleo adquira mobilidade para sair do reservatório. Nesse contexto, parâmetros que expressem as interações entre a rocha (como porosidade e permeabilidade) e o fluido (tipo, quantidade e propriedades) precisam ser considerados.

Em condições supercríticas o CO<sub>2</sub> é particularmente adequado aos métodos EOR, pois promove o deslocamento do óleo residual (que permaneceu preso entre os poros da rocha reservatório sob a forma de gotas), atuando como solvente. O processo miscível de multicontato (MCM, do inglês *multicontact miscible*) rege o comportamento da mistura entre o CO<sub>2</sub> e o óleo considerando ambos em fases distintas. Esse processo pode ser entendido em três etapas que são: (i) o CO<sub>2</sub> é condensado no óleo, tornando-o mais leve; (ii) os componentes mais leves do óleo são vaporizados na fase rica em CO<sub>2</sub>, tornando-a mais densa; (iii) a densidade dessa fase aproxima-se da densidade do óleo aumentando ainda mais a sua solubilidade no óleo (Metcalf, R. S. ; Yarborough, L, 1979).

Na técnica de EOR usando o CO<sub>2</sub> o fluido deve ser comprimido a altas pressões a fim de que alcance níveis desejáveis de densidade, de forma a torna-lo solúvel no óleo bruto. Essa pressão é denominada pressão mínima de miscibilidade

(PMM) e indica a pressão mínima em que ocorre o múltiplo contato entre o CO<sub>2</sub> e o óleo. O CO<sub>2</sub>, além de possuir uma PMM menor que a de hidrocarbonetos gasosos, facilitando a operação, tem seu uso incentivado por razões ambientais. A motivação inicial para o uso do CO<sub>2</sub> para injeção em reservatórios petrolíferos se deu pela sua disponibilidade natural nas proximidades das regiões produtoras e por consequência de questões ambientais relacionadas ao efeito estufa, ele se apresenta como alternativa interessante para realização de sequestro de carbono (da Rocha, 2014).

Os reservatórios brasileiros do pré-sal são ricos em CO<sub>2</sub>, e este teria que ser tratado e separado quando trazido a superfície, e fatalmente acabariam tendo seu destino final na atmosfera aumentando a concentração de gases de efeito estufa. Uma ótima alternativa econômica e ecologicamente interessante é a reinjeção desse CO<sub>2</sub> no reservatório, sob condições supercríticas, de forma a incrementar a recuperação de óleo.

## **2.2.**

### **Breve resumo da geologia dos reservatórios do pré-sal**

A exploração do pré-sal se depara com muitos desafios não só pelas grandes profundidades de lâmina d'água (entre 1500 a 3000 m), e espessura de coluna de rocha (entre 3000 a 4000 m), associadas a grandes pressões e temperaturas, mas também devido a características qualitativas do tipo de rocha reservatório a ser atravessada (Riccomini et. al., 2012). Essas rochas são de natureza carbonática e muitas contêm heterogeneidades.

A camada geológica do pré-sal, contendo campos gigantes e supergigantes, estende-se por aproximadamente 800 km ao longo da costa do Espírito Santo até Santa Catarina e com uma largura aproximada de uns 200 km. Seu potencial petrolífero é estimado em 70 a 100 bilhões de barris de óleo equivalente (boe), sendo 1 boe (definido pelo United States Geological Survey) o volume de óleo cru equivalente em energia a 6000 pés cúbicos de gás natural, fornecendo 1,70 MWh (assim definido pelo US Internal Revenue Service). Na Figura 1 podemos ver um mapa com a localização da camada pré-sal.



Figura 1: Distribuição das rochas reservatórios do pré-sal (Pré-sal: Geologia e Exploração, dossiê desafios do pré-sal. Set-out-nov 2012, Revista USP, N 93, P33-42)

Na Bacia de Campos as rochas geradoras do pré-sal são folhelhos<sup>1</sup> lacustres intercalados a rochas carbonáticas, com espessuras entre 100 a 300 m, com altos teores de hidrocarbonetos saturados (Chang et al, 2008). Os reservatórios do pré-sal são considerados de três tipos: rochas calcárias com coquinas<sup>2</sup>, calcário microbialítico<sup>3</sup> (porção superior da seção rifte<sup>4</sup>) e fraturas em rochas vulcânicas (porção inferior da seção rifte). Como rocha capeadora temos o sal que, juntamente com o próprio folhelho gerador, comporta-se como selo e também exerce o efeito de soterramento e sobrecarga. Na Figura 2 tem-se um modelo de como podem se apresentar essas armadilhas naturais que acumulam óleo.

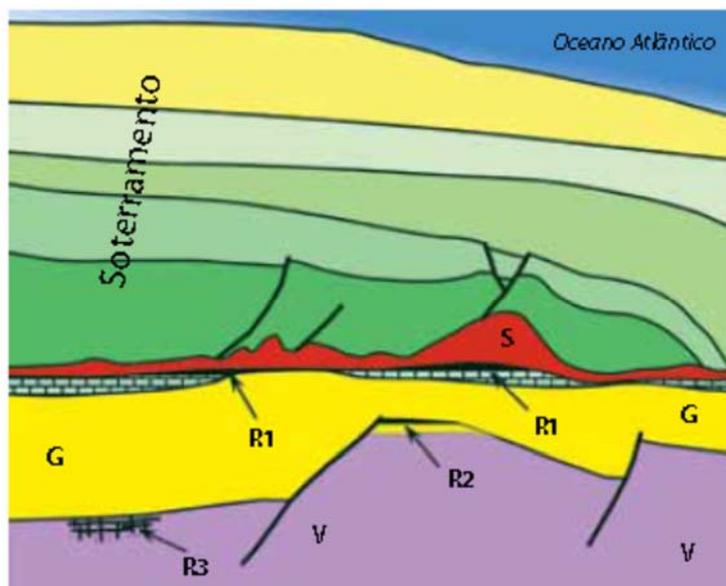
1 Rocha sedimentar, argilácea, de granulação fina, com tendência a dividir-se em folhas segundo a estratificação.

2 Rocha sedimentar composta de fragmentos de conchas de moluscos e outros invertebrados.

3 Depósitos organo-sedimentares desenvolvidos sobre um substrato geológico que crescem pela associação de comunidades microbianas.

4 Vale estreito e comprido resultante do rebaixamento de um bloco na crosta terrestre entre falhas ou zonas de falhas aproximadamente paralelas.

Acima do sal encontram-se camadas de rochas sedimentares contendo turbiditos<sup>5</sup> que se constituem em importantes campos petrolíferos. Esses são intercalados por folhelhos e armadilhas estruturais geradas por deformações decorrentes da movimentação do sal.



**V** - rochas vulcânicas; **G** - rochas geradoras (folhelho); **R** - reservatórios: **R1** - calcários microbialíticos, **R2** - calcários com coquina, **R3** - fraturas em rochas vulcânicas (basalto); **S** - selo (sal)

Figura 2: Modelo esquemático de acumulação de hidrocarbonetos no pré-sal na bacia de Santos.

(Pré-sal: Geologia e Exploração, dossiê desafios do pré-sal. Set-out-nov 2012, Revista USP, N 93, P33-42)

### 2.3. Interações rocha-fluido

Tradicionalmente os reservatórios nacionais conhecidos antes do pré-sal são caracteristicamente arenitos turbidíticos. Nos reservatórios do pré-sal predominam os carbonatos microbiais que são formações heterogêneas e praticamente sem precedentes na história da exploração petrolífera e possuem comportamento pouco conhecido em termos da recuperação de óleo (de Faria et al., 2013).

<sup>5</sup> Depósitos sedimentares originados por correntes de turbidez submarinas, consistindo de estratos arenito/pelito (folhelhos e argilitos) depositados.

As rochas carbonáticas são rochas sedimentares que apresentam em sua composição carbonatos. A mais comum, o calcário, é assim denominado quando há uma quantidade superior a 50% em carbonato de cálcio (Fairbridge et al., 1967), entre outros carbonatos e impurezas, podendo ocorrer carbonatos sob as mais diversas formas mineralógicas como calcita, dolomita, aragonita, magnesita, siderita, malaquita, smithsonita além de outros carbonatos como os de níquel, cobalto, manganês, estanho e demais associações (Fairbridge et al., 1967).

Diferentemente dos arenitos, as rochas carbonáticas são reativas e a injeção de fluidos para aumentar o fator de recuperação de um campo petrolífero pode provocar alterações na composição mineralógica e no fluido produzido do reservatório devido a reações geoquímicas.

A injeção de fluidos, mais especificamente a operação WAG (*water alternating gas*) ([www.glossary.oilfield.slb.com](http://www.glossary.oilfield.slb.com) consultado em 25/09/2017) na qual são injetados água e CO<sub>2</sub>, provoca reações geoquímicas com as rochas reservatório de característica carbonática da região do pré-sal.

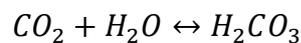
A água utilizada nessas operações, por evidentes questões logísticas, é a própria água do mar. A fim de evitar formação de incrustações nas tubulações e até mesmo danos ao reservatório devido à possível formação de sulfato de cálcio e também em virtude da possibilidade de presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que poderiam levar à produção e evolução de gás sulfídrico (extremamente prejudicial tanto ao aço das tubulações quanto aos trabalhadores), é de praxe (não propriamente uma regra) que a água do mar utilizada seja previamente desulfatada. Esta água do mar desulfatada é injetada alternadamente com o CO<sub>2</sub> bombeado em condições supercríticas, este por sua vez é oriundo dos próprios poços produtores (de Faria, 2013).

A reação de CO<sub>2</sub> supercrítico com salmouras e calcários resulta em alteração da composição tanto do fluido quanto da rocha. Essas mudanças dependem da composição inicial da salmoura. (Rosenbauer, R. J. et al., 2005).

Os detalhes da reação geoquímica entre CO<sub>2</sub> supercrítico, os fluidos hospedeiros e as formações rochosas precisam ser entendidos na sua totalidade. Esse entendimento faz-se necessário tanto do ponto de vista do fluido injetado, por suas possíveis consequências relacionadas à formação de incrustações nas

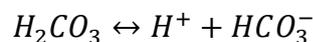
tubulações ou mesmo alterações no potencial corrosivo, quanto também do ponto de vista de fenômenos que possam ocorrer com a rocha reservatório, concernentes à integridade das paredes do poço ou evolução das propriedades petrofísicas das rochas capeadoras. Tais alterações tipicamente reduzem a porosidade e a permeabilidade da rocha, podendo constituir uma potencial barreira ao fluxo de fluidos.

De acordo com Rosenbauer et al. (2005), o dióxido de carbono reage com água para produzir ácido carbônico (Equação 2). O ácido carbônico, e não o  $CO_2$ , é reativo com a rocha carbonática.



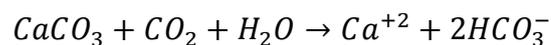
### Equação 2

Na ausência de outros fluidos ou de interações com paredes de rochas, o  $CO_2$  dissolvido resulta em solução ácida de pH 3.4 devido à dissolução do ácido carbônico, conforme a Equação 3 (Rosenbauer et al., 2005).



### Equação 3

Esta dissociação do ácido carbônico potencialmente inicia uma complexa série de reações com os fluidos nativos e as rochas da formação que irão fixar o  $CO_2$  nas fases aquosa e mineral. A dissolução da calcita devido ao aumento da acidez produzida pela dissociação do ácido carbônico e sua fixação como bicarbonato é um típico exemplo de armadilha iônica para  $CO_2$ . Conforme Equação 4.

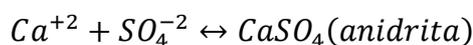


### Equação 4

As reações envolvendo CO<sub>2</sub> supercrítico e ácido carbônico com fluidos aquosos e formações rochosas são muitas e variadas, e dependem da composição química do fluido e da mineralogia da rocha. Em geral, interações com o CO<sub>2</sub> causam a dissolução de fases carbonatadas.

Nos experimentos conduzidos por Rosenbauer et al. (2005) usando calcário (Leadville Limestone, (LVL)) e salmoura (águas subterrâneas de Paradox Valley, Colorado) em presença e em ausência de CO<sub>2</sub> supercrítico, mostraram inicialmente decréscimos nas concentrações medidas de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Ca<sup>+2</sup>, sendo que os dois primeiros tiveram suas concentrações em solução continuamente decrescente enquanto que o Ca<sup>+2</sup>, devido às muitas reações competindo em solução, primeiramente é precipitado e posteriormente redissolvido à solução, apresentando um ponto de mínimo de concentração.

Estes resultados das medidas de concentração dos íons em solução, trabalhados por cálculo computacional de modelagem geoquímica de interações água-rocha, indicaram que nas concentrações de equilíbrio os índices de saturação dos minerais individuais foram consistentes com as precipitações de anidrita, calcita e dolomita conforme Equações 5 e 6.



#### **Equação 5**



#### **Equação 6**

Resultados semelhantes são encontrados pelo grupo de interação rocha fluido do CENPES (de Faria, R. M. B. et al., 2013) ao simularem a interação de fluidos de injeção, estes elaborados livres de sulfatos, com plugues de testemunhos de rocha calcária onde se notou também acentuado decréscimo na concentração de magnésio em solução. Simulações computacionais indicam a precipitação de dolomita ou calcitas magnesianas.

## 2.4. Estudos da incorporação de magnésio à calcita

A estrutura geral da calcita exhibe uma célula unitária romboédrica centrada com o grupo espacial trigonal  $R\text{-}3cH$  (conforme a Figura 3) e uma perfeita clivagem ao longo da superfície  $hkl$  (104). Ela é caracterizada por camadas de íons  $\text{Ca}^{+2}$  alternado com camadas de  $\text{CO}_3^{-2}$  ao longo do eixo  $c$  (Reeder, 1983). Assim, os grupos  $\text{CO}_3^{-2}$  têm orientações dentro de cada camada, porém orientações reversas em cadeias sucessivas.

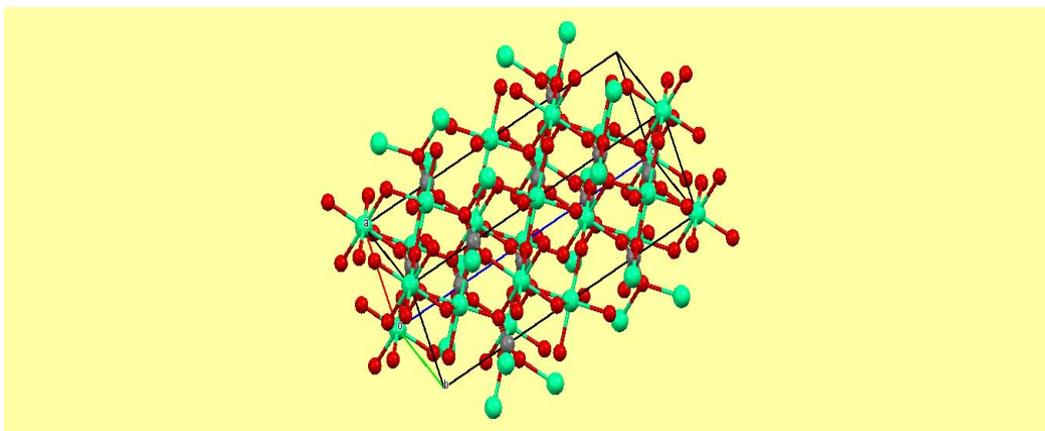


Figura 3: Estrutura cristalina da calcita, em vermelho os átomos de oxigênio, carbono em cinza e cálcio em ciano. (ICSD 423568)

A mesma estrutura é observada em muitos outros carbonatos de cátions divalentes como Mg, Fe, Cd, Mn, Zn, Co e Ni. A calcita faz solução sólida com todos esses, à exceção do Zn (Reeder 1983). Fe, Mn, Co e Ni podem apenas ser incorporados na rede de carbonato de cálcio quando em seus estados divalentes. Magnésio, diferentemente dos elementos anteriores, é divalente sob condições oxidantes, o que pode explicar a frequente ocorrência de  $\text{MgCcs}$  (calcitas magnesianas) em ambientes naturais. Além das  $\text{MgCcs}$  as únicas formas de impregnação de metais em calcitas, encontradas naturalmente, são as calcitas contendo ferro e manganês.

A determinação de magnésio em calcitas por meio de DRX tem sido bastante explorada. Os métodos baseiam-se na lei de Vegard, que estabelece que, em solução sólida perfeita, as dimensões da célula variam linearmente com a composição. No caso das  $\text{MgCcs}$ , a incorporação randômica de  $\text{Mg}^{+2}$  na rede da calcita causa uma redução da célula unitária devido ao menor raio iônico do  $\text{Mg}^{+2}$

(0,72 Å em uma coordenação de seis lados) comparado ao  $\text{Ca}^{+2}$  (1,00 Å em uma coordenação de seis lados) (Makenzie et al. 1983). Esta redução pode ser descrita como uma relação linear, pelo menos com respeito ao conteúdo de magnésio entre 2 e 16 mol% (Chave 1952).

Chave (1952) correlacionou a relação entre percentual em peso de  $\text{MgCO}_3$  quimicamente determinado com a distância interplanar paralela ao plano de clivagem (100).

Goldsmith et al. (1955) verificou variações da distância interplanar de planos cristalinos da calcita em função do teor de magnésio. As Figuras 4, 5, 6, 7 e 8 mostram variações ocorridas nas distâncias interplanares de calcitas com graus crescentes de substituição de cálcio por magnésio.

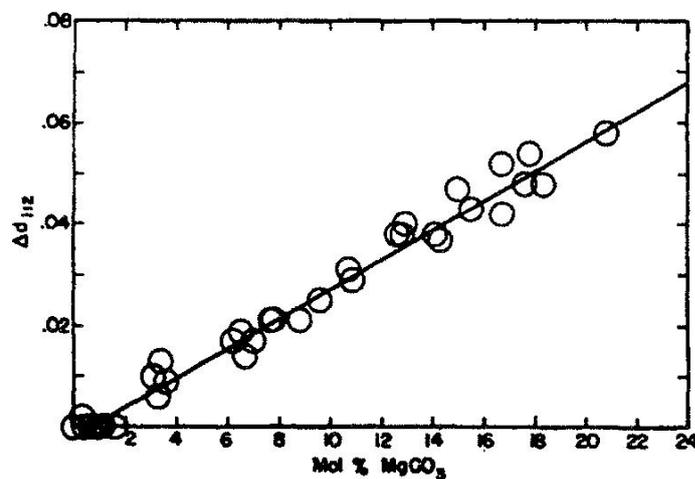


Figura 4: Variação do espaçamento (112) de calcitas naturais com a substituição crescente de Mg, referindo-se a  $\text{CaCO}_3$  Specpure como padrão. A linha reta foi obtida por análise de mínimos quadrados. (Goldsmith et al. 1955)

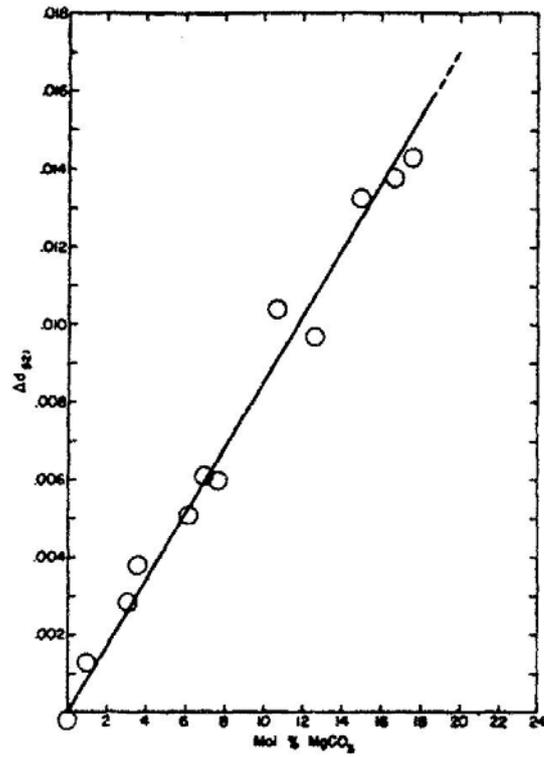


Figura 5: Variação do espaçamento (521) de calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955)

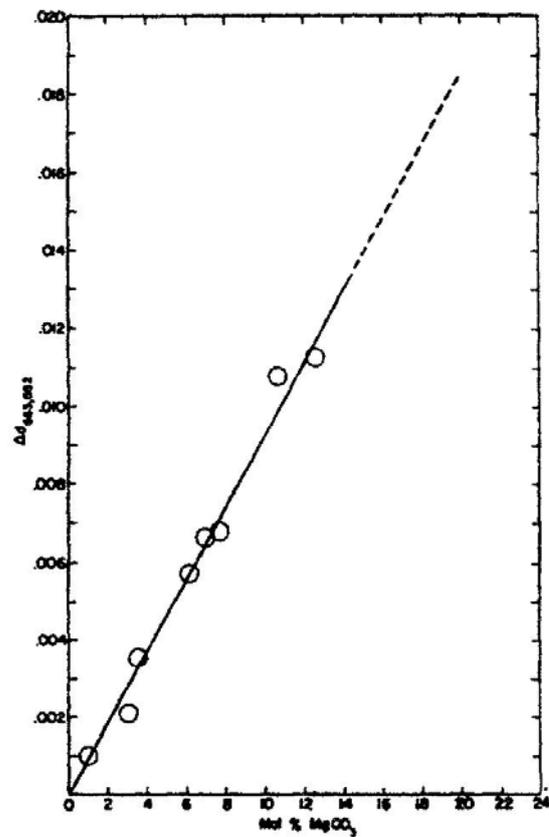


Figura 6: Variação no espaçamento da reflexão (663), (552) para calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955)

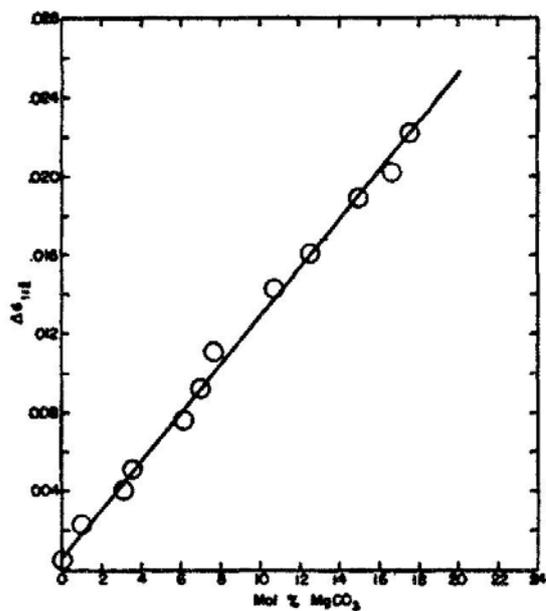


Figura 7: Variação do espaçamento (112) de calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955)

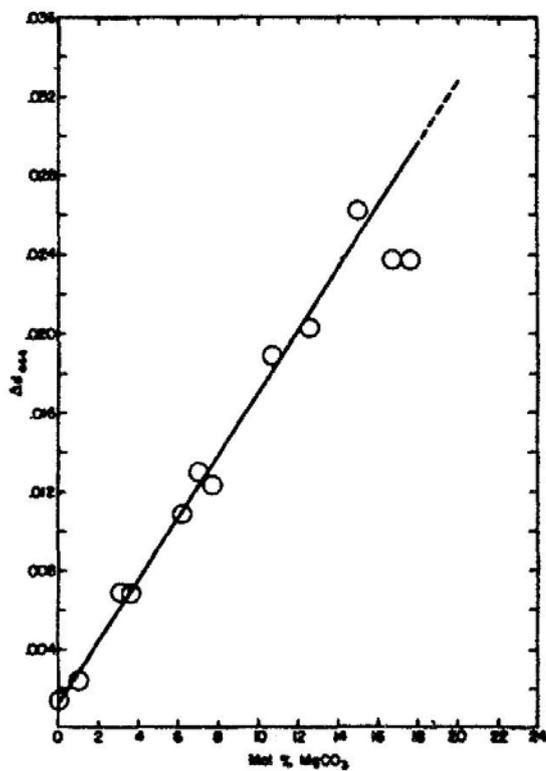


Figura 8: Variação do espaçamento (444) de calcitas naturais com substituição crescente de Mg, referindo-se a CaCO<sub>3</sub> Specpure como padrão. (Goldsmith et al. 1955)

Goldsmith e Graf (1958) determinaram a composição de dolomitas à partir de padrões de DRX. A composição foi determinada pela mudança no espaçamento de três reflexões com os índices {400}, {521} e {655}, que aparecem em difratogramas tomados com radiação de Fe.

Erenburg (1961) estudou as variações das constantes da célula unitária de carbonato de cálcio e magnésio artificial com a composição em termos de magnésio, correlacionando graficamente parâmetros como: "c versus % molar  $MgCO_3$ "; "c/a versus % molar  $MgCO_3$ "; "a versus % molar  $MgCO_3$ "; "c/a versus a"; "c versus a". Além disso verificou também a relação entre percentual molar de  $MgCO_3$  quimicamente determinado com o valor de  $d$  paralelo ao plano de clivagem (100). Comparou também a geometria da célula unitária da dolomita com a célula unitária da mistura carbonato de cálcio-magnésio próximo a composição da dolomita. Esses dados são mostrados na Figura 9 e Figura 10.

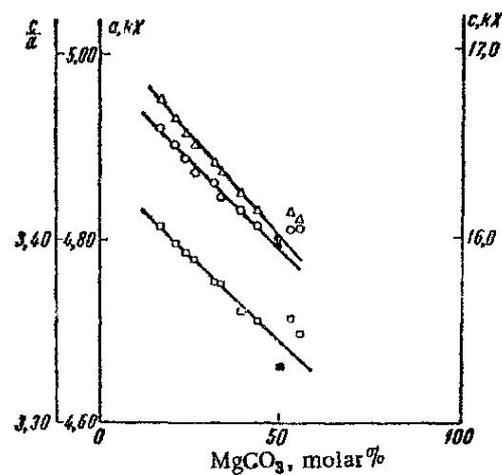


Figura 9: Variação das constantes de células unitárias de carbonatos de cálcio e magnésio misturados artificiais com composição. Os pontos enegrecidos representam dolomita nativa. (Erenburg 1961)

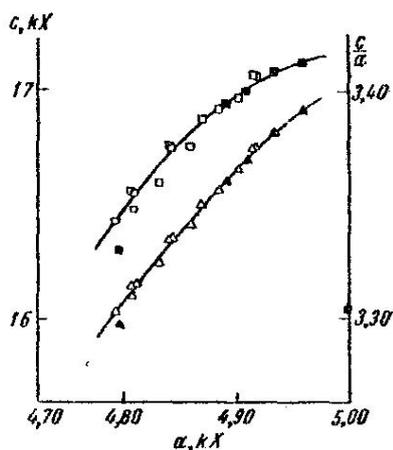


Figura 10: Valores de “c” e “c/a” versus “a” em carbonatos mistos e dolomitas.  $\Delta$  e  $\square$ ) Carbonatos mistos precipitados.  $\blacktriangle$  e  $\blacksquare$ ) carbonatos mistos de alta temperatura;  $\blacktriangle$  e  $\blacksquare$ ) (fora das curvas) - dolomita nativa. (Erenburg 1961)

Glover e Sippel (1967) também exploraram a relação de c/a versus percentual de magnésio (Figura 11); Althoff (1977) explorou substituições de magnésio na estrutura da calcita e como elas distorcem o sítio octaédrico, diminuindo a blindagem do cátion. Correlacionou o volume da célula unitária com a concentração de  $\text{MgCO}_3$ . (Figura 12).

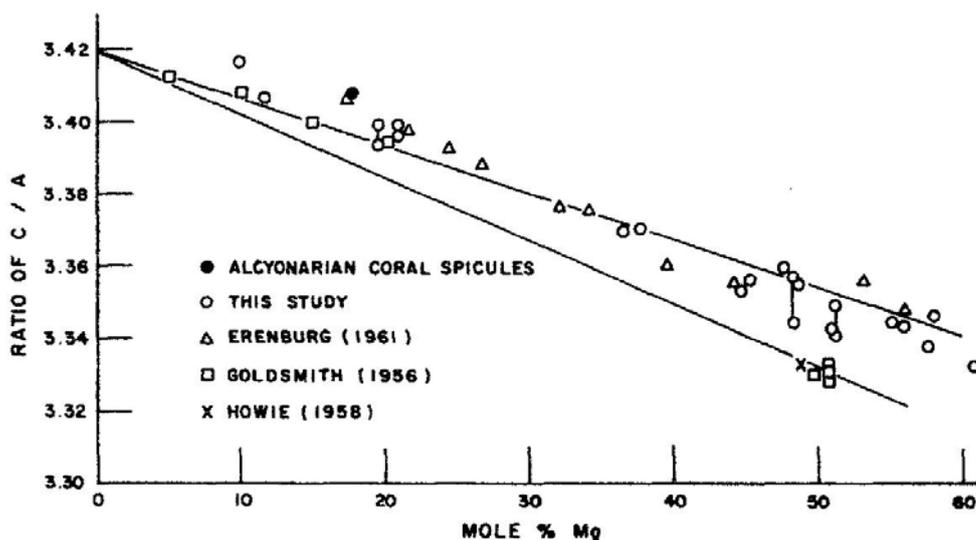


Figura 11: Valores de c/a representados em relação a % molar de Mg para vários carbonatos de Mg sintéticos.  $\bullet$ ) Esponja de coral Alcyonaria  $\circ$ ) Glover e Sippel, 1967  $\Delta$ ) Érenburg, 1961  $\square$ ) Goldsmith, 1956  $\times$ ) Howie, 1958. (Glover e Sippel, 1967).

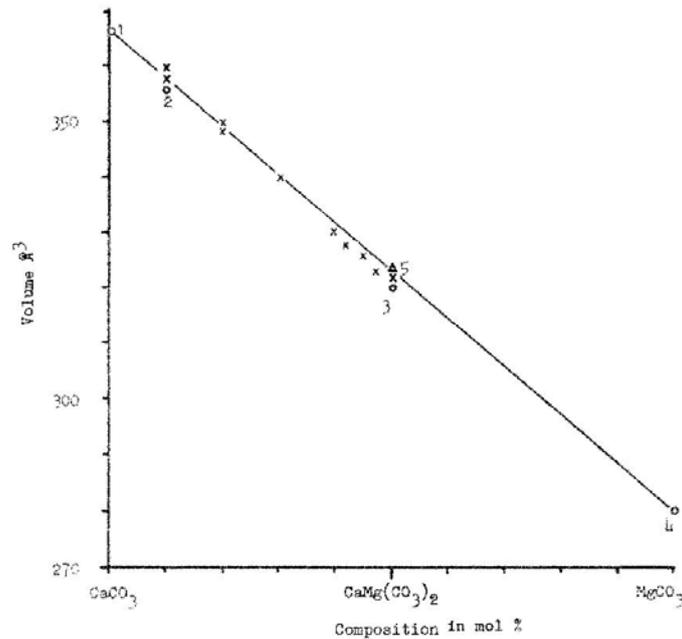


Figura 12: Volume molar de carbonatos de cálcio-magnésio ordenados e desordenados 1. Calcita calculada a partir de Chessin et al. (1965). 2. Calcita magnesiana (Althoff 1977) 3. Dolomita, este artigo (Althoff 1977) 4. Magnesita calculada a partir de Oh et al (1973) 5. Mistura de 50% de calcita e 50% de Magnesita x. Composições desordenadas calculadas a partir da Tabela 3 de Goldsmith et al (1961) (Althoff 1977)

Muitas das propostas de calibração para determinação do conteúdo de magnésio em calcitas foram baseadas em deslocamentos de picos isolados (Chave 1952; Goldsmith et al. 1955) ou em parâmetros de rede, volumes de células, ou variações da razão c/a (Goldsmith e Graf 1958; Goldsmith et al. 1961; Erenburg 1961). Parâmetros de rede adicionais, razão a/c, e volumes de célula de MgCcs aparecem no trabalho de Effenberger et al. (1981), Markgraf e Reeder (1985), Paquette e Reeder (1990), e Falini et al. (1998).

Effenberger et al. (1981) estudaram as estruturas cristalinas da magnesita, calcita, rhodochrosita, siderita, smithsonita e dolomita concluindo que apresentam essencialmente o mesmo comprimento da ligação C-O. O octaedro MeO<sub>6</sub> é sempre alongado e paralelo a [001]; a distorção do octaedro é uma função da distância Me-O.

Markgraf e Reeder (1985) estudaram as correlações entre parâmetros de estrutura determinados por DRX e a temperatura em amostras de calcita e magnesita.

Falini mostrou que os principais eixos de vibração nas calcitas magnesianas se apresentam muito próximos aos da calcita sugerindo que o grande parâmetro

térmico das calcitas magnesianas se dá pelo aumento das vibrações térmicas mais do que pela desordem posicional.

Paquette e Reeder (1990) estudaram a incorporação preferencial de diferentes espécies aquosas em diferentes passos do crescimento de cristais, o que pode explicar as variações morfológicas e químicas nas calcitas naturais

No trabalho de Titschack, Goetz-Neunhoeffler, Neubauer, (2011) é apresentada uma nova forma de calibração para a determinação de magnésio em calcitas usando a abordagem de análise das medidas de DRX por meio do método de refinamento Rietveld com parâmetros fundamentais.

Valendo-se de relações matemáticas entre o parâmetro de rede  $c$  e a fração molar de magnésio substituindo cálcio em calcitas magnesianas (Zhang et al, 2010) e entre o parâmetro  $c$  da dolomita e a fração molar do excesso de cálcio ocupando sítios de magnésio tornando-a não estequiométrica (McCarty et al., 2006); Santos, Ávila e Neumann impuseram restrições matemáticas de contorno ao refinamento pelo método de Rietveld da ocupação dos sítios catiônicos de amostras de carbonatitos e de bacias sedimentares brasileiras. Obtiveram resultados com muito boa correlação com análises realizadas por fluorescência de Raios-X, quantificando frações molares de magnésio entre 0 e 28,7% e excesso de cálcio em dolomita não estequiométrica em até 25%. (dos Santos et. al., 2017)

### 3 Procedimentos experimentais

São apresentados brevemente os procedimentos laboratoriais utilizados para a realização dos experimentos. Numa primeira etapa é feita uma sucinta abordagem do tratamento das amostras de calcário submetidas a um minirreator simulando as condições de poço. Em seguida são dados breves resumos das técnicas analíticas empregadas para as análises das misturas reacionais oriundas das simulações de interação rocha-fluido realizadas no minirreator na primeira etapa.

Foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) para análise da fase sólida da mistura reacional, titulação potenciométrica ácido-base por retorno para análise da fase líquida da mistura reacional e espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para análise das fases sólida e líquida da mistura reacional.

#### 3.1. Simulação em minirreator

Foi usado calcário comercial da formação Desert Pink fornecido por Kocurek Industries INC. Hard Rock Division com especificação indicada na Tabela 1 para simular a rocha carbonática e água do mar sintética, conforme a Tabela 2, para simular o fluido de injeção.

Tabela 1 :Propriedades do calcário Desert Pink

Identificação do Produto	B-103
Formação	Edwards Plateau
Permeabilidade	50 mD – Permeabilidade à salmoura
Porosidade	29%
Resistência à compressão	2500 psi
Dimensões	Disponível em qualquer tamanho de testemunho
Homogêneo	Sim
Permeabilidade por	Est.

Tabela 2: Composição da água do mar sintética

<b>Água do Mar (Composição)</b>	
<b>Íon</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Sódio (Na <sup>+</sup> )	11498
Potássio (K <sup>+</sup> )	390
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	439
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	1376
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	20721
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	151
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2800
NaCl Equivalente (a partir do Cl <sup>-</sup> )	34158
Massa específica aproximada	1,017 g/cm <sup>3</sup>

A amostra de calcário Desert Pink foi inicialmente triturada em almofariz mecânico modelo Retsch RM200. Subamostras para cada experimento, de cerca de 1g cada, foram pesadas em balança analítica, identificadas conforme a Tabela 3. Em cada experimento a subamostra foi inserida no reator montado a partir de peças de um cromatógrafo de HPLC (*high-performance liquid chromatography*), cuja montagem e manuseio é detalhada no apêndice I e em seguida acrescentados 4,00 mL de água do mar sintética medidos com pipeta graduada. O reator foi montado, pressurizado com CO<sub>2</sub> a 276 bar e aquecido a 150 °C. Atingidas as condições de reação, a mistura reacional foi deixada reagir por um tempo determinado, conforme a Tabela 3, após o tempo de reação a mistura reacional foi retirada do reator e filtrada a vácuo em funil de vidro sinterizado para um kitasato.

Os experimentos de simulação em reator foram identificados usando-se um prefixo ("EX" para "experimento" ou "NR\_EX" para uma "nova reação do experimento") seguido de uma numeração referente ao tempo, em horas, de reação.

Tabela 3: Descrição dos experimentos realizados

Identificação da Amostra	Descrição	Massa de Calcário Desert Pink (g)	Tempo de reator (h)
Desert Pink	Amostra Original (Desert Pink)	-	0
EX1	Experimento de 1 hora	1,037	1
EX2	Experimento de 2 horas	1,076	2
EX4	Experimento de 4 horas	1,062	4
NR_EX4	Nova reação Experimento de 4 horas	1,058	4
EX8	Experimento de 8 horas	1,065	8
NR_EX8	Nova reação Experimento de 8 horas	1,011	8
EX16	Experimento de 16 horas	1,080	16
NR_EX16	Nova reação Experimento de 16 horas	1,012	16
NR_EX24	Nova reação Experimento de 24 horas	1,028	24
EX48	Experimento de 48 horas	1,083	48
EX72	Experimento de 72 horas	1,035	72

O filtrado (fração líquida da mistura reacional) recolhido no kitasato foi transferido por meio de um funil para um tubo graduado com identificação da amostra. O sólido (fração sólida da mistura reacional) restante no reator foi agregado ao já obtido no papel de filtro por meio de lavagem com água milli-Q usando-se pissete e um bastão de vidro, as águas de lavagem foram descartadas.

Após cada filtração da mistura reacional e recolhimento do sólido pós-reação e do respectivo filtrado, o minirreator foi totalmente desmontado. Desacoplou-se o termopar, para então proceder à lavagem do minirreator com água, etanol e secagem para uma nova corrida seguindo-se os tempos de reação indicados na Tabela 3. Nas frações líquidas das misturas reacionais obtidas após cada tratamento em minirreator foram medidas as alcalinidades por potenciometria e os teores de metais por ICP-OES. As frações sólidas foram analisadas por DRX e ICP-OES.

Os dados de DRX foram tratados segundo o método de Rietveld e obtidos os percentuais das fases presentes, os parâmetros de rede e os volumes das células unitárias.

## **4 Metodologias analíticas empregadas**

### **4.1. ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado)**

Foi utilizado um equipamento de ICP-OES da marca Perkin Elmer modelo Optima 7300 DV com câmara de nebulização ciclônica e nebulizador Meinhard.

Cerca de 250 mg da fração sólida foram colocados em tubo Falcon graduado e atacados com gotas de ácido clorídrico de alta pureza (Suprapur) a 30% até dissolução, em seguida avolumados a 25,00 ml e as soluções analisadas por ICP-OES Perkin Elmer 7300 usando curvas de calibração com padrão misto para sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ferro.

Os filtrados (fração líquida) foram acidulados com ácido nítrico de alta pureza, diluídos a 10,00 mL e analisados diretamente por ICP-OES.

### **4.2. DRX (Difração de raios X) e refinamento de Rietveld**

Foi utilizado um difratômetro de raios-X marca Bruker modelo D8-Discover com anodo de cobre, montagem Bragg-Brentano com varredura de ângulo  $2\theta$  entre 15 e 90 °, braço do goniômetro de 485 mm e detector sensível à posição, Lynx-Eye.

O método de refinamento de Rietveld consiste basicamente em um processo iterativo de submeter difratogramas teóricos das fases cristalinas identificadas na amostra a uma sucessão de pequenas e progressivas modificações matemáticas produzidas para simular todo tipo de perturbação física possível em um espectro de difração de raios-X (refinamento de estruturas). Constantemente no decorrer das iterações, os dois difratogramas, o real obtido do experimento e o produzido matematicamente pela convolução dos difratogramas teóricos, são estatisticamente comparados e o processo termina quando se obtém uma diferença entre os dois tão pequena quanto possível (ou quanto se queira).

Para refinamento dos difratogramas, cada um deles realizado com a massa de fração sólida não usada na análise por ICP-OES, cerca de 750 mg de amostra

(aproximadamente 1000 mg menos 250 mg), sob forma de pó, de fração sólida oriunda do experimento realizado no minirreator, foi aplicado método de Rietveld com abordagem por parâmetros fundamentais, usando software TOPAS 4.2 (Bruker).

Após identificadas as fases com o auxílio de softwares de identificação, (HighScore Plus 4.1 (Panalytical), Eva (Bruker)) usou-se o software TOPAS 4.2 (Bruker) para quantificar as fases e medir os parâmetros de rede. Para proceder aos refinamentos dos difratogramas, o software TOPAS 4.2 se utiliza de: informações obtidas diretamente da amostra (arquivos de dados tipo ".raw"), arquivos de padrões cristalográficos (arquivos tipo ".cif") e um arquivo contendo os parâmetros instrumentais do equipamento (arquivo tipo ".par"). Foram usados, em cada refinamento, arquivos de informação cristalográfica obtidos no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e com seus números de referência devidamente mencionados nos resultados de DRX. Os parâmetros instrumentais do equipamento foram obtidos diretamente de um arquivo gerado pelo equipamento de DRX ao processar um padrão. A cada amostra analisada no difratômetro foi gerado um arquivo de dados referente à mesma.

Para modelar o background foram utilizados polinômios de Chebychev de quinta ordem. A orientação preferencial das espécies majoritárias foi modelada com harmônicos esféricos de quarta ordem e mantiveram-se ajustáveis o deslocamento da amostra no eixo z, os parâmetros de rede e o coeficiente de mobilidade térmica (Beq).

### **4.3. Titulação potenciométrica ácido-base por retorno**

Utilizou-se solução padrão de ácido nítrico 0,014 M que teve seu excesso titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio 0,01 M. Utilizou-se titulador com eletrodo de pH e anotado o volume de hidróxido de sódio 0,01 M referente à primeira inflexão da curva de potencial de eletrodo ( $V_{EP_1}$ ), pH por volta de 5 e calculada a alcalinidade conforme a Equação 8. O volume de ácido nítrico usado foi calculado segundo a Equação 7.

## Cálculos

*Volume de ácido a ser adicionado*

$$V_{HNO_3} = \frac{(1 + E) \times V_{inicial} \times C_A}{C_{HNO_3}}$$

### **Equação 7**

Em que:

$V_{HNO_3}$  - Volume de ácidonítrico (mL);

E – Excesso utilizado (40% = 0,4);

$V_{inicial}$  - Volume inicial de amostra (mL);

$C_A$  – Estimativa inicial da alcalinidade da amostra<sup>6</sup> (mEqg/L)<sup>7</sup>

$C_{HNO_3}$  – Concentração de ácidonítrico (mEqg/L)

## Alcalinidade

$$\text{Alcalinidade (por fator mássico)} \left( \frac{\text{mEqg}}{\text{L}} \right) = \frac{V_{HNO_3} \times C_{HNO_3} - V_{EP_1} \times C_{NaOH} \times \left( \frac{m_{final}}{m_{titulado}} \right)}{V_{inicial}}$$

### **Equação 8**

<sup>6</sup>Com base em experimentos do grupo de Interação Rocha Fluido do CENPES, esse valor é estimado em 90 mEqg/L.

<sup>7</sup> Equivalente-grama é a quantidade de um elemento químico capaz de se combinar com 8 g de oxigênio ou 1,008 g de hidrogênio, (sendo igual ao quociente do átomo-grama pela valência)

## 5 Resultados experimentais e discussão

São apresentados os resultados de análise da fração sólida da filtração (doravante chamado apenas por "sólido") e do líquido recolhido da filtração (doravante chamado apenas por "filtrado"). Os sólidos e seus respectivos filtrados foram obtidos após cada experimento em minirreator a 150 °C e 276 bar sob tempo determinado. A alcalinidade<sup>8</sup> foi medida por meio de titulação potenciométrica ácido-base por retorno e expressa em mEq/L (Resultados na Tabela 4 e gráfico na Figura 13). Os elementos químicos nos filtrados foram analisados por ICP-OES (Perkin Elmer 7300). (Tabela 5)

Tabela 42: Experimentos realizados no minirreator a 150 °C e 276 bar com seus devidos tempos de reação e alcalinidades dos filtrados obtidos.

Experimento	Calcita	Tempo de Reator	Alcalinidade do filtrado
Água do	-	0	2,5
EX1	1,04	1	21,5
EX2	1,07	2	34,5
EX4	1,06	4	36,0
NR_EX4	1,06	4	40,4
EX8	1,06	8	47,8
NR_EX8	1,01	8	45,3
EX16	1,06	16	39,8
NREX16	1,01	16	53,1
NREX24	1,03	24	45,5
EX48MM	1,08	48	39,7
EX72MM	1,03	72	53,8

Observa-se um aumento significativo da alcalinidade do filtrado, indicando o enriquecimento da concentração de íons carbonato e bicarbonato na solução. A variação da alcalinidade do filtrado com o aumento do tempo de reação está mostrada na Figura 13.

<sup>8</sup>Alcalinidade é a medida total das substâncias presentes na água capazes de neutralizarem ácidos.

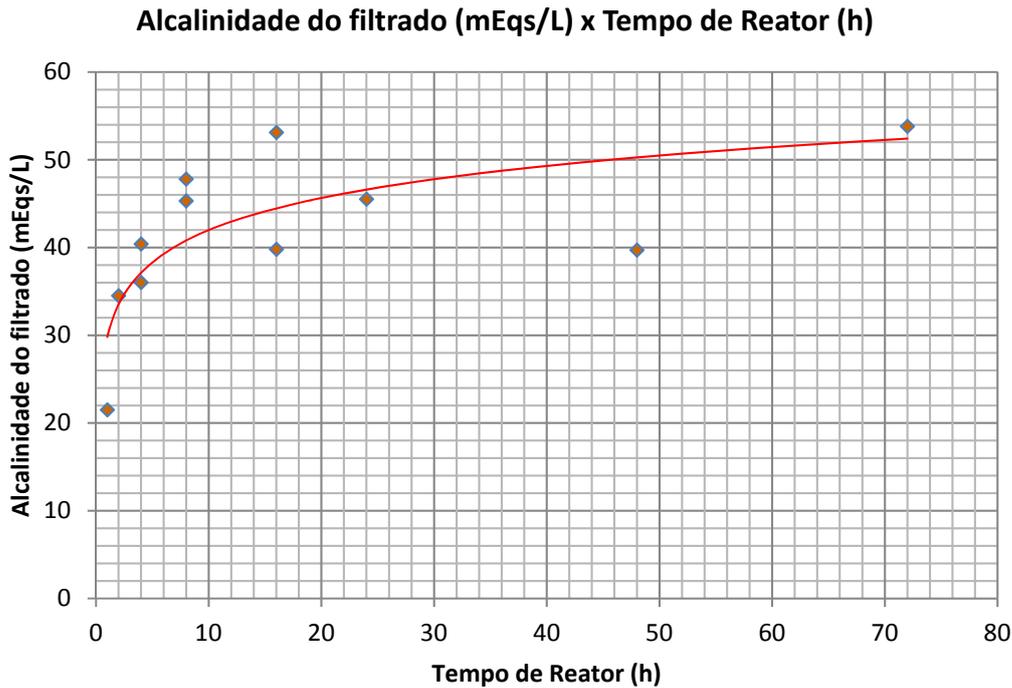


Figura 13.: Evolução da alcalinidade do filtrado

A Tabela 5 mostra um aumento significativo da concentração de cálcio no filtrado, indicando que houve a dissolução da calcita (carbonato de cálcio) com o decorrer do tempo de reação. Paralelamente observa-se o decréscimo da concentração de magnésio evidenciado na Figura 14, não havendo mudanças significativas na concentração dos demais elementos, a menos de alterações esporádicas na concentração de ferro que poderiam ser atribuídas a corrosão do equipamento, uma vez que as colunas de HPLC não são confeccionadas em aço resistente a soluções salinas, são feitas em aço inox enquanto que os reatores apropriados para este fim são confeccionados em liga metálica altamente resistente à corrosão (Hastelloy).

Tabela 5:3 Análise de cátions nos filtrados por ICP-OES.

Experimento	Tempo de Reator (h)	Resultados no líquido filtrado (ICP-OES) (mg/L)						
		Ca	Na	K	Mg	Sr	Ba	Fe
Água do Mar	0	425	11520	2,2	1320	1	< 1	-
EX1	1	721	13449	8,1	1276	< 1	< 1	40,3
EX2	2	998	12306	6,4	1213	< 1	< 1	16,8
EX4	4	999	14697	9,4	1393	< 1	< 1	4,1
NR_EX4	4	1743	13162	9,4	801	1	< 1	120
EX8	8	1366	13404	8,9	1085	1	< 1	10,4
NR_EX8	8	1497	12148	7,4	942	1	< 1	6,4
<b>EX16*</b>	<b>16</b>	<b>2742</b>	<b>26956</b>	<b>16,6</b>	<b>1262</b>	<b>2,1</b>	<b>&lt; 1</b>	<b>8,8</b>
NREX16	16	1434	12442	7,1	1065	< 1	< 1	7,1
NREX24	24	1695	13785	8,0	901	1,1	< 1	6,4
EX48	48	1848	11449	21,7	942	< 1	< 1	11,6
EX72	72	2557	12784	14,5	598	< 1	< 1	25,4

Na Tabela 5 vemos que a amostra EX16 apresentou resultados muito discrepantes para quase todos os metais (Ca, Na, K, Sr) em relação a todo o contexto das demais amostras, por esse motivo ela foi excluída da comparação.

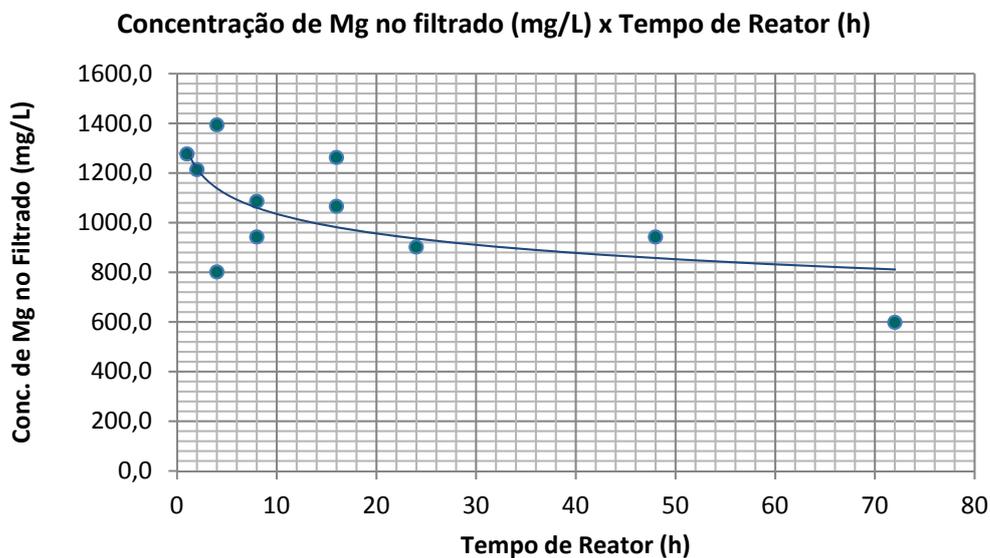


Figura 14.: Evolução da concentração de magnésio no filtrado

O decréscimo da concentração de magnésio no filtrado sinaliza para uma muito provável incorporação desse magnésio pela fração sólida da mistura

reacional, ou seja, a calcita inicialmente colocada no reator. A confirmação dessa hipótese foi investigada por meio das análises da fração sólida (calcitas pós-reação) pelas técnicas de ICP-OES e DRX.

Os sólidos foram digeridos em ácido clorídrico espectrograficamente puro, diluídos e analisados por ICP-OES (Perkin Elmer 7300 DV) e os resultados são apresentados na Tabela 6. A amostra de calcário in natura, correspondente ao tempo de reação de 0 h (zero hora) de reator está identificada como "Desert Pink".

Tabela 6 : Análise de elementos por ICP-OES nos sólidos obtidos a cada experimento.

Experimento	Tempo de Reator (h)	Resultados na fração sólida após filtração (ICP-OES) (mg/kg)						
		Ca	Na	K	Mg	Sr	Ba	Fe
Desert Pink	0	396100	158	<50	623	148	<20	237
EX1	1	435800	133	<50	1120	141	<20	390
EX2	2	408800	710	<50	980	151	<20	382
EX4	4	382900	101	<50	794	155	<20	248
NR_EX4	4	364300	159	55	2800	147	<20	1530
EX8	8	280200	158	<50	960	157	<20	234
NR_EX8	8	358400	111	<50	1545	155	<20	326
NREX16	16	403100	122	<50	1040	166	<20	163
NREX24	24	337800	314	<50	1210	149	<20	350
EX48MM	48	389800	107	<50	890	150	<20	419
EX72MM	72	356800	82	<50	2520	149	<20	1230

Os resultados experimentais das concentrações dos principais elementos nos sólidos foram plotados contra os respectivos tempos de reação e os resultados são exibidos no gráfico da Figura 15.

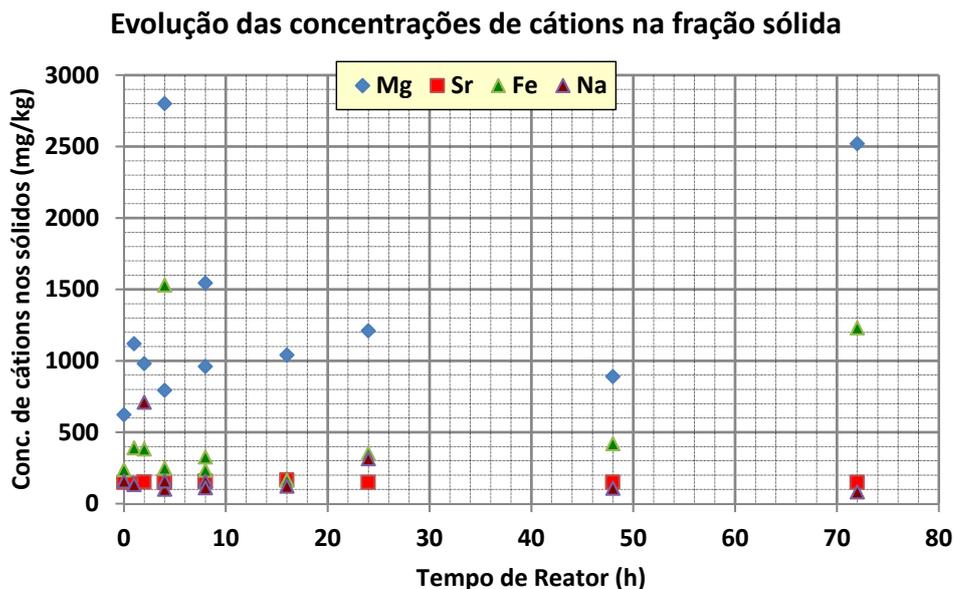


Figura 15: Evolução das concentrações de elementos nos sólidos pós-reação

Observa-se uma tendência ao crescimento da concentração de magnésio no sólido, o que não ocorre com outros elementos como o sódio e o estrôncio que se mantiveram no mesmo patamar de concentração. Com relação ao ferro, pode-se verificar um aumento expressivo de sua concentração quando o tempo de reação é mais prolongado (72 horas), o que pode ser atribuído a alguma corrosão do reator uma vez que na água do mar inicial não foi observada presença quantificável de ferro.

Em seguida são apresentados os difratogramas de raios X realizados nas frações sólidas das misturas reacionais. São mostrados os refinamentos pelo método de Rietveld, realizados com software TOPAS 4.2 (Bruker). O resumo dos principais resultados obtidos pelo método de Rietveld estão na Tabela 7 e os difratogramas estão no apêndice II. A Tabela 8 resume a análise quantitativa das fases cristalinas encontradas nos sólidos oriundos dos experimentos.

Tabela 4: Dados de calcita: tempo de reator (T), parâmetros de rede (a e c), Volume de célula unitária (V), percentagem mássica de calcita (% (m/m)), Rwp e GOF.

Amostras	T (h) (h)	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	%(m/m)	Rwp	GOF
Desert Pink	0	4,988906	17,06028	367,7287	100,000	10,75	1,57
EX1	1	4,987782	17,05637	367,479	98,30	11,15	1,53
EX2	2	4,988312	17,06024	367,6402	100,000	9,95	1,37
EX4	4	4,988615	17,06038	367,6879	98,38	11,64	1,65
NR_EX4	4	4,988934	17,06096	367,747	98,63	10,46	1,45
EX8	8	4,988723	17,06039	367,7040	98,79	10,78	1,53
NR_EX8	8	4,988651	17,06049	367,6957	97,96	11,20	1,60
NR_EX16	16	4,988134	17,05823	367,571	98,93	9,96	1,37
NR_EX24	24	4,988120	17,05902	367,5856	96,61	11,20	1,62
EX48MM	48	4,988079	17,05726	367,5416	100,000	10,94	1,55
EX72MM	72	4,988566	17,05890	367,6489	93,40	10,13	1,44

Tabela 85: Distribuição das fases encontradas nas amostras

AMOSTRA S	Calcita (%)	Erro Calc. (%)	Anidrita (%)	Erro Anid. (%)	Magnesita (%)	Erro Magn. (%)
AJ654	100					
EX1	98,3	0,14	1,7	0,14		
EX2	100					
EX4	98,38	0,13	1,62	0,13		
NREX4	98,63	0,19	1,37	0,19		
EX8	98,79	0,11	1,21	0,11		
NR_EX8	97,96	0,13	2,04	0,13		
NR_EX16	98,93	0,15	1,07	0,15		
NR_EX24	96,61	0,12	3,39	0,12		
EX48MM	100					
EX72MM	93,4	0,41	0,339	0,086	6,26	0,4

Devido ao interesse em investigar possíveis soluções sólidas de magnésio em calcita, inicialmente foi tentada uma abordagem de refinamento feita com dois arquivos de informação cristalográfica de calcita, dois arquivos de padrão ICSD 423568, um deles chamado de "Calcita" e o outro de "Calcita+Mg", ao de nome "Calcita+Mg" acrescentou-se um sítio clonado do sítio de cálcio onde se inseriu o cátion  $Mg^{+2}$ , permitindo-se que esses dois sítios pudessem ter seus graus de ocupação variáveis numa faixa entre zero e um e que fossem interdependentes um do outro a fim de que se pudesse observar alguma ocupação do sítio original de cálcio pelo cátion  $Mg^{+2}$ . A Tabela 9 mostra um trecho de como foi montada a modelagem da fase "Calcita+Mg", a coluna Occ (taxa de ocupação) em vermelho

indica que os valores são variáveis e interdependentes segundo o sistema de equações abaixo (Equação 9).

$$\begin{aligned} OccCa^{+2} &= xCa \\ OccMg^{+2} &= 1 - xCa \end{aligned}$$

### Equação 9

Tabela 96: Programação no TOPAS do sítio de cálcio ocupável por magnésio

Site	Np	x	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Ca1	6	0,00000	0,00000	0,00000	Ca <sup>+2</sup>	= xCa	1
""	6	0,00000	0,00000	0,00000	Mg <sup>+2</sup>	= 1 - xCa	1

A ideia seria verificar a incorporação de magnésio nos sítios de cálcio, o grau de ocupação e os percentuais da nova espécie, calcita magnésiana, formada e da espécie original, calcita, presente na amostra antes de ser submetida ao minirreator (amostra Desert Pink). Afim de manter uma uniformidade de metodologia, mesmo na amostra Desert Pink que não foi submetida a minirreator, foi também feita a modelagem com uma estrutura de calcita (CaCO<sub>3</sub>) e uma segunda estrutura de calcita magnésiana ((Ca,Mg)CO<sub>3</sub>).

Esse procedimento mostrou-se infrutífero e precisou ser abandonado pois não foi possível, com os difratogramas disponíveis, observar mudanças nas taxas de ocupação de magnésio e cálcio, mantendo-se elas respectivamente nos valores de zero (magnésio) e um (cálcio).

Procedendo-se os refinamentos no software TOPAS 4.2 (Bruker) percebeu-se que os difratogramas das amostras submetidas ao minirreator apresentavam picos que não conseguiam ser modulados apenas com as duas estruturas, calcita e calcita magnésiana, especialmente alguns difratogramas com picos próximos à região de 26°, indicando a presença de fases ainda não identificadas. Usando-se o software HighScore Plus 4.1 (Panalytical), identificou-se a presença de anidrita (CaSO<sub>4</sub>), que foi modelada com o padrão ICSD 1956. Uma amostra apresentou picos de magnesita, que foram modelados com o padrão ICSD 10264.

Numa segunda abordagem usou-se apenas um padrão de calcita e os padrões das demais fases quando presentes nas amostras. Os respectivos difratogramas e os

principais resultados obtidos nos refinamentos estão expostos no capítulo anterior. De posse desses refinamentos, foi elaborada uma abordagem seguindo a análise da variação apresentada nos parâmetros de rede das amostras. Foi tentada uma análise via volume de célula unitária, baseado no trabalho de Althoff (1977) e outra por meio da razão  $c/a$ , baseado no trabalho de Glover e Sippel (1966). Analisando o gráfico de volume de célula unitária versus fração molar de  $MgCO_3$  em  $CaMg(CO_3)_2$  apresentado por Althoff (Figura 12) observa-se que o maior volume de célula apresentado, correspondente à fração molar zero de  $MgCO_3$  (ponto do gráfico em  $365,6 \text{ \AA}^3$ ), é ainda assim menor que o menor volume de célula unitária obtida nos experimentos desse trabalho,  $367,5 \text{ \AA}^3$  para as amostras EX1 e EX48. Tal fato significa que se for extrapolada a curva de Althoff para contemplar os volumes de célula deste experimento, os resultados encontrados resultariam em concentrações negativas de magnésio.

Numa abordagem utilizando a curva de Glover e Sippel (Figura 11) tem-se que os valores encontrados de  $c/a$  para as amostras do experimento encontram-se todos numa faixa em que são estatisticamente indistinguíveis, posto que o erro experimental das razões  $c/a$  obtidas se encontra na terceira casa decimal e até essa ordem de grandeza os valores encontrados são todos iguais conforme mostra a Tabela 10.

Tabela 10: Volumes de célula unitária e razão  $c/a$  das amostras

	$V (\text{\AA}^3)$	$c$	$a$	$c/a$
<b>AJ654</b>	367,7	17,060	4,989	3,420
<b>EX1</b>	367,5	17,056	4,988	3,420
<b>EX2</b>	367,6	17,060	4,988	3,420
<b>EX4</b>	367,7	17,060	4,989	3,420
<b>NR_EX4</b>	367,7	17,061	4,989	3,420
<b>EX8</b>	367,7	17,060	4,989	3,420
<b>NR_EX8</b>	367,7	17,060	4,989	3,420
<b>EX16</b>	367,6	17,058	4,988	3,420
<b>NR_EX16</b>	367,6	17,058	4,988	3,420
<b>NR_EX24</b>	367,6	17,059	4,988	3,420
<b>EX48MM</b>	367,5	17,057	4,988	3,420
<b>EX72MM</b>	367,6	17,059	4,989	3,420

A partir dos dados da curva de Glover e Sippel, calculando as concentrações de magnésio para dois valores de  $c/a$  distantes de 0,001 unidades um do outro é

possível estimar qual a variação mínima de concentração de magnésio que este método é capaz de distinguir. Colocando na curva " $(c/a) \times [Mg]$ " o valor de " $c/a$ " igual a 3,420 obtém-se concentração de magnésio igual a zero (0,000 indo até a terceira casa decimal), usando " $c/a$ " igual a 3,419 obtém-se uma fração molar de magnésio de  $\sim 0,0078$ . Essa fração molar de Mg em  $CaMg(CO_3)_2$  corresponde a cerca de 1000 mg/kg de magnésio em carbonato de cálcio e magnésio. O resultado anterior indica que, em tese, seria possível identificar no DRX variações mínimas na concentração de magnésio na calcita dessa ordem de grandeza ( $\sim 1000$  mg/kg) por meio da observação das alterações que essas concentrações provocariam nos parâmetros de rede da calcita e conseqüentemente na razão  $c/a$ . As equações de 10 a 13 demonstram esses cálculos.

Tomando dois pontos na curva superior de Glover e Sippel:  $y = a \cdot x + b$

P<sub>1</sub> (0 ; 3,420)

P<sub>2</sub> (50 % ; 3,356)

E expressando como fração molar.

$$a = \frac{3,356 - 3,420}{50\% - 0} = \frac{-0,064}{0,5} = -0,128$$

**Equação10**

Em P<sub>1</sub>:  $3,420 = a \cdot 0 + b \Rightarrow b = 3,420$

$$y = -0,128 \cdot x + 3,420$$

**Equação11**

Para:

$$y = 3,419 \Rightarrow 3,419 = -0,128 \cdot x + 3,420$$

$$-0,001 = -0,128 \cdot x$$

$$x = \frac{0,001}{0,00128} = 0,007812$$

**Equação12**

Diferença mínima de 0,001 em c/a corresponde à fração molar de 0,007812 de Mg em  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

$$[\text{Mg}] \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 0,007812 * \left( \frac{24}{184} \right) * 10^6 = 1019 \text{ mg/kg}$$

### **Equação 13**

Os dados de ICP-OES apontam para variações do teor de magnésio no sólido da ordem de até próximo a 1900 mg/kg (diferença entre a concentração de magnésio da amostra EX72 e da amostra Desert Pink) sem que isso tenha influenciado em alterações nos parâmetros de rede da calcita, o que faz deduzir que esse magnésio acrescido às frações sólidas, submetidas aos experimentos, apenas poderia estar incorporado à fase calcita até ao limite de 1019 mg/kg. Esse raciocínio é reforçado pela constatação do aparecimento, no experimento de maior tempo de reação, de uma fase de magnesita, com tamanho de cristalito de ordem de grandeza nanométrica (amostra EX72). Nem todo magnésio incorporado ao sólido e quantificado pelo ICP-OES pode ser confirmado pelas análises por DRX; porém cabe lembrar que o limite inferior para quantificação de uma fase no DRX é da ordem de 1% ( $m/m$ ), que em se tratando de magnesita corresponderia a uma concentração de magnésio no sólido de aproximadamente 2857 mg/kg, conforme mostrado na Equação 14, concentração essa que estaria acima do que foi quantificado por ICP-OES em qualquer das amostras testadas, conforme se pode ver na Tabela 6.

$$\begin{aligned} 1\% (m/m) \text{MgCO}_3 &\rightarrow 1 * \left( \frac{24}{84} \right) \% (m/m) \text{Mg} \cong 0,2857\% (m/m) \text{Mg} \\ &= 2857 \text{ mg/kg de Mg} \end{aligned}$$

### **Equação 14**

Uma constatação interessante revelada pela análise por DRX foi o aparecimento de uma fase de anidrita em várias amostras analisadas. Foram quantificadas concentrações de anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) da ordem de 1 a 3% ( $m/m$ ) em oito das onze amostras da fração sólida. Podemos ver que a concentração de cálcio na fração líquida aumenta progressivamente com o tempo de reação (vide Tabela

5), este aumento favoreceu em alguns momentos à precipitação de sulfato de cálcio em algumas amostras, visto que a água do mar possui uma concentração considerável de sulfato (2800 mg/kg). Aqui fica evidenciada uma interação entre a rocha calcária como a principal fonte de cálcio, já que a sua concentração inicial na água do mar é de apenas ~440 mg/kg, e o sulfato existente na água do mar resultando na precipitação de anidrita. No caso da magnesita, tem-se como possíveis fontes de origem do magnésio a própria água do mar (com ~1370 mg/kg iniciais) e também a rocha calcária (apresentando uma concentração inicial de ~600 mg/kg de magnésio). O aumento da alcalinidade da fase líquida (vide Tabela 4), resultante da dissolução do CO<sub>2</sub> e da rocha calcária na água, é evidenciada no surgimento de carbonato precipitado como MgCO<sub>3</sub> (magnesita). O CO<sub>2</sub> dissolvido forma o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), um ácido fraco, que uma vez em contato com a rocha calcária provoca a dissolução do carbonato de cálcio fazendo aumentar tanto o cálcio quanto a alcalinidade (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) da solução.

Os resultados de concentração de magnésio no sólido são rerepresentados na Tabela 11 e na Figura 16.

Tabela 11: Concentrações de magnésio nas frações sólidas

AMOSTRAS	Tempo (h)	[Mg] (mg/kg) no sólido
Desert Pink	0	623
EX1	1	1120
EX2	2	980
EX4	4	794
NR_EX4	4	2800
EX8	8	960
NR_EX8	8	1545
EX16	16	-
NR_EX16	16	1040
NR_EX24	24	1210
EX48MM	48	890
EX72MM	72	2520

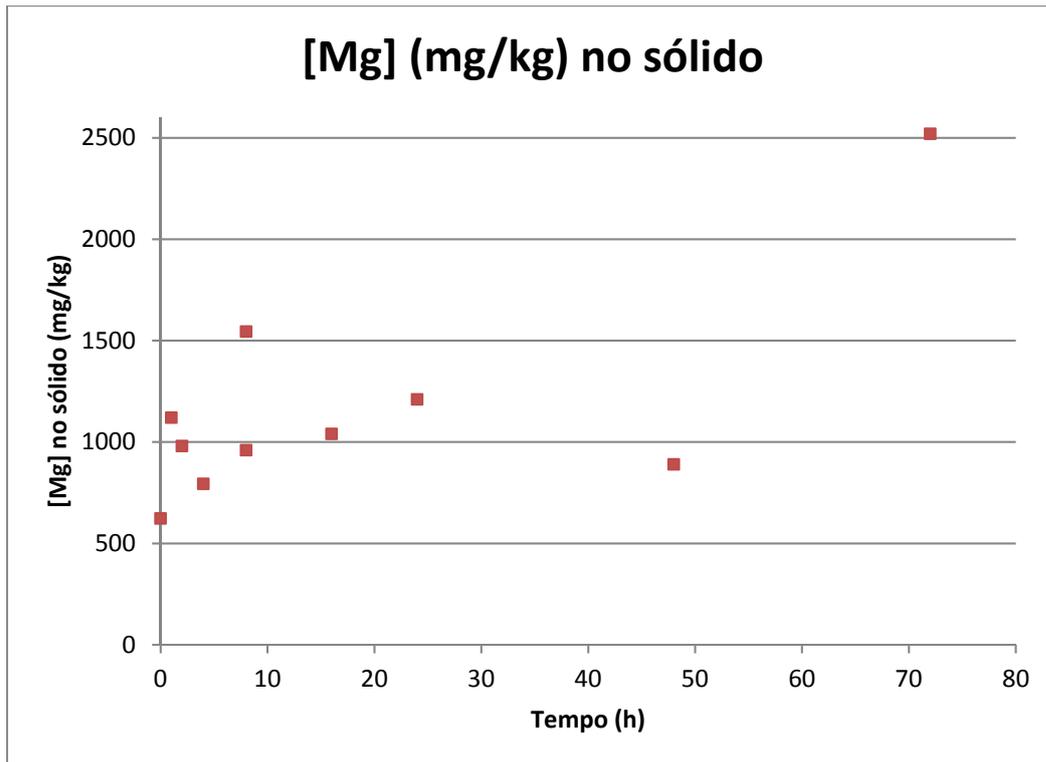


Figura 16: Evolução da concentração de Mg no sólido com o tempo de reação

É observada a formação de anidrita em praticamente todas as amostras submetidas ao reator, embora não tenha ficado evidente nenhuma correlação direta entre tempo de reação e anidrita formada. Com os resultados obtidos apenas foi possível comprovar a evidência da expectativa da formação de anidrita. Também foi identificada a magnesita na amostra submetida ao experimento de maior tempo de reação (72 horas). A Figura 17 mostra graficamente as concentrações da fase anidrita observadas após os experimentos.

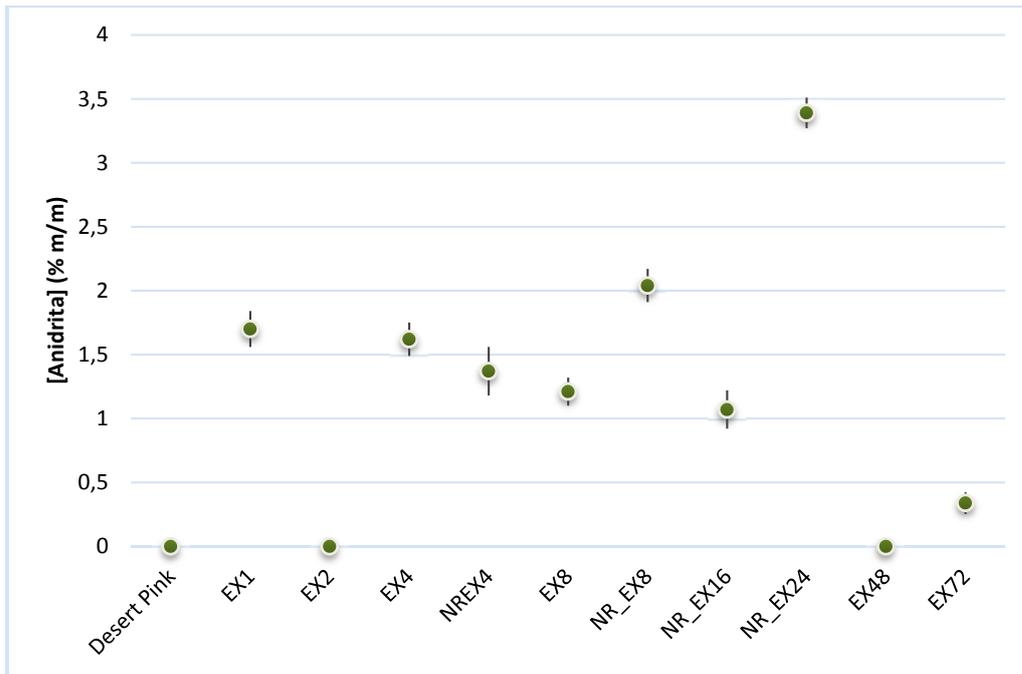
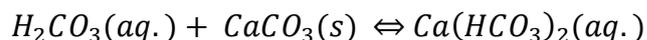
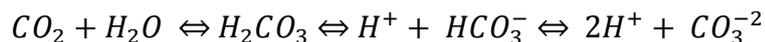


Figura 17: Evolução do percentual de anidrita formada

O eixo horizontal, com as identificações das amostras, está ordenado segundo os tempos crescentes de reação seguindo a sequência da Tabela 3. Os resultados mostram algumas alterações ocorridas no sistema rocha calcária-fluido salino após ser submetido às condições impostas (pressão de CO<sub>2</sub> de 276 bar e temperatura de 150 °C). Especialmente verifica-se o surgimento de outras fases, anidrita (CaSO<sub>4</sub>) e em tempo maior a magnesita (MgCO<sub>3</sub>), contribuindo esta significativamente no aumento da concentração de magnésio na fração sólida. A confirmação experimental da formação de anidrita vem em concordância com o trabalho de modelagem de Perkins, E. H. et al., (1990).

Paralelamente ao decréscimo observado na concentração de magnésio no filtrado, verifica-se o aparecimento de magnésio no sólido, constatado pela medição por ICP-OES, porém não em concentração suficiente em que se pudesse evidenciar alguma alteração estrutural no calcário por DRX. Constatou-se ainda um aumento significativo da alcalinidade do sistema em função da dissolução do CO<sub>2</sub> supercrítico e sua atuação sobre a rocha calcária, conforme a Equação 15, gerando carbonatos e bicarbonatos em equilíbrio à medida que era aumentado o tempo de reação.



### Equação 15

A alcalinidade dos filtrados parte de um valor na ordem dos 20 mEq/L para atingir valores próximos a 40 mEq/L nos últimos experimentos. Esse aumento de alcalinidade do fluido certamente contribuiu com a formação de magnesita quando se trabalhou com maior tempo de reação, como foi o caso do experimento a 72 horas.

Analisando a variação da massa de magnésio inicial no fluido antes e depois de cada experimento e comparando com a massa de magnésio incorporada aos respectivos sólidos, observa-se que há um acompanhamento nas tendências das curvas que mostram as variações no filtrado e no sólido, porém longe de fechar um balanço. Isto se deve a perdas, aparentemente sistemáticas, inerentes ao manuseio e manipulação das amostras e reagentes durante todo o processo de pipetagem, transferência para o minirreator, filtração à vácuo em Kitasato, transferência do filtrado para tubo graduado, secagem do sólido em dessecador à temperatura ambiente.

A Tabela 12 e a Figura 18 ilustram a análise descrita.

Tabela 17: Comparação entre Mg acrescido ao sólido e o retirado do fluido.

Experimento	Tempo de Reator (h)	Massa Mg (acrescida ao sólido) ( $\mu\text{g}$ )	Massa Mg (perdida pela solução) ( $\mu\text{g}$ )
AJ654	0	0	0
EX1	1	388	2951
EX2	2	83	2714
EX4	4	40	2063
NREX4	4	490	6594
EX8	8	82	2792
NREX8	8	220	5054
EX16	16	1110	4242
NREX16	16	49	4772
NREX24	24	144	5724
EX48MM	48	59	3055
EX72MM	72	439	4606

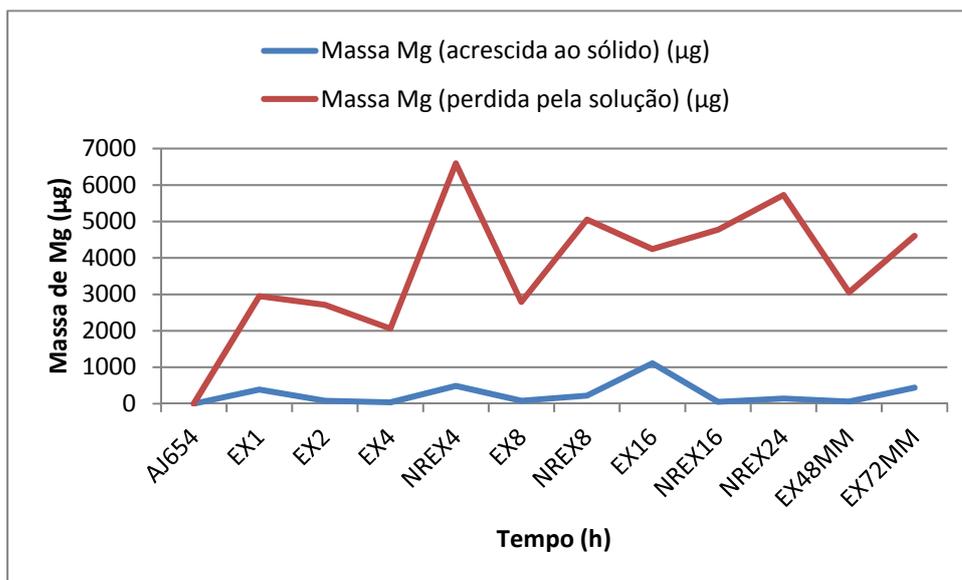


Figura 18: Evolução temporal das massas de Mg retirada do fluido e acrescida ao sólido.

Quanto ao magnésio que efetivamente se incorporou à fração sólida, quantificado pelo ICP-OES, na maioria das vezes esse não formou fase cristalina detectável pelo DRX ou pode ter sido incorporado à calcita em concentrações abaixo dos 1000 mg/kg.

O método para estimativa da concentração de magnésio em calcitas via determinação da razão c/a, em tese poderia candidatar-se a uma alternativa às análises químicas de magnésio em calcitas para casos de concentrações maiores que as aqui tratadas. Uma confirmação experimental consistente poderia ser elaborada usando-se um padrão de calcita quimicamente mais limpo e uma solução salina com menos interferentes (livre de sulfatos por exemplo), realizando um planejamento de experimentos estatisticamente orientado para este fim e dessa maneira obtendo mais uniformizadamente os sólidos pós-reação. O uso de um reator de mais confortável manuseio em que se dispusesse de um maior volume de amostra, maior rapidez para estabilização das variáveis pressão e temperatura bem como para o retorno às condições ambientes, com certeza melhorariam em muito a uniformidade dos dados conferindo maior confiabilidade aos experimentos.

## 6 Conclusões

Há um aumento significativo da alcalinidade do sistema com o aumento do tempo de reação indicando o enriquecimento da concentração de íons carbonato e bicarbonato em equilíbrio na solução, tal fato é acompanhado por um aumento progressivo da concentração de cálcio na fração líquida, evidenciando a dissolução da calcita. Por outro lado, observa-se uma tendência decrescente na concentração de magnésio na fração líquida e uma tendência ascendente da concentração de magnésio na fração sólida à medida que aumenta o tempo de reação, embora não tenha sido possível evidenciar, por DRX, alguma alteração na estrutura da calcita por conta da incorporação do magnésio à fração sólida.

Observou-se a formação de anidrita em alguns experimentos e de magnesita de cristalitos nanométricos (30 nm) no experimento de maior tempo de reação (72 horas), sugerindo uma formação incipiente do cristal e em acordo com o salto da concentração de magnésio encontrada na fração sólida submetida ao experimento de 72 horas.

## 7

### Referências bibliográficas

ALTHOFF, P. L. **Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment.** American Mineralogist. 1977. v.62, p.772-783.

CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. S.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. **Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos.** Revista Brasileira de Geociências. Junho 2008.v. 38 (2 – suplemento), p. 29-46.

CHAVE, K. E. **A solid solution between calcite and dolomite.** The Journal of Geology. mar 1952. v.60, Nº2, p.190-192.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; **A fundamental parameters approach to X-ray line profile fitting.** Journal of Applied Crystallography 1992 v 25, p.109-121.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. **Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers.** Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Jan-Fev. 2004. v. 109, p. 1-25.

CURBELO, F. D. S.; E. L. BARROS NETO; T. V. DUTRA JR. **Oil recovery performance of surfactant solutions and absorption in sandstone.** Petroleum Science and Technology. 2008. v. 26, p. 77-90.

DA ROCHA, I. C. C. **Estudo do equilíbrio de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo com CO<sub>2</sub> supercrítico.** Tese de Doutorado. 2014, UFBA.

DE FARIA, R. M. B.; NOVAES, A. M. A.; ARAUJO, C. H. V.; RODRIGUES, I. D.; DOS SANTOS, S. S. F.; DE CARVALHO, M. R. **Desenvolvimento de metodologia experimental para avaliação da interação rocha-fluido em afloramentos de calcita e dolomita.** Relatório Técnico Petrobras IRF nº 017/2013.

DEMANI, U. B.; TEIXEIRA, J. B.; BAGUEIRA, R.; SILVEIRA, C. S. **Efeito da dolomitização na modificação de propriedades petrofísicas de rochas reservatórios do Pré-sal** Anais do XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 22 a 25 Ago 2017, Búzios, RJ

DOS SANTOS, H. N.; NEUMANN, R.; ÁVILA, C. A. **Mineral quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg carbonates non-stoichiometry by X-ray diffraction, Rietveld method** Minerals 2017, 7, 164

EFFENBERGER, H; MEREITER, K; ZEMANN, J. **Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite and dolomite with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates.** Zeitschrift für Kristallographie. 1981. v. 156, p. 223-243.

EITEL, W. **Structural conversions in crystalline systems and their importance for geological problems** Out 1958, The Geological Society of America, New York

ERENBURG, B. G. **Artificial mixed carbonates in the  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  series**, translated from: Zhurnal Strukturnoi Khimii. Mar-Abr 1961. v.2, n.2, p.178-182.

FAIRBRIDGE, R. W.; CHILINGAR, G. V. **Developments in Sedimentology 9A** 1967 p. 1-28, Elsevier Netherlands

FALINI, G.; FERMANI, S.; GAZZANO, M. RIPAMONTI, A. **Structure and morphology of synthetic magnesium calcite.** Journal of Materials Chemistry. 1998. v.8 (4), p.1061-1065.

FORTE, E.; GALINDO, A; TRUSLER, J. P. M. **Experimental and molecular modelling study of the three-phase behavior of (propane + carbon dioxide + water) at reservoir conditions.** The Journal of Supercritical Fluids. Mar 2013. v.75, p.30-42.

GLOVER, E. D.; SIPPEL R. F. **Synthesis of magnesium calcites.** Geochimica et Cosmochimica Acta, 1967. v.31, Issue 4, p.603-613.

GOLDSMITH, J. R.; GRAF, D. L.; **Structural and compositional variations in some natural dolomites.** The Journal of Geology Nov. 1958 v.66, N° 678-693.

GOLDSMITH, J. R., GRAF, D. L., JOENSUU, O.I. **The occurrence of magnesian calcites in nature.** Geochimica et Cosmochimica Acta. June 1955. v.7, p.212-230.

HARKER, R. I.; TUTTLE, O. F.; **Studies in the system  $\text{CaO-MgO-CO}_2$ . Part 2, Limits of solid solution along the binary join  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ .** May 1, 1955 American Journal of Science. v.253, p.274-282.

KACZMAREK, S. E.; SIBLEY, D. F.; **On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: An alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites.** Sedimentary Geology 2011. v.240, p30-40

MACKENZIE, F.T.; BISCHOFF, W. D.; BISCHOFF, F. C.; LOIJENS, M.; SCHOONMAKER, J.; WOLLAST, R. **Magnesian calcites: Low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior** Reviews in Mineralogy 1983 In R. J. Reeder, ed. Carbonates: Mineralogy and Chemistry 11, p. 97 – 144, Chantilly, Virginia, USA.

MARKGRAF, S. A.; REEDER, R. J. **High temperature structure refinements of calcite and magnesite.** American Mineralogist 1985 v 70, p.590-600.

MCCARTY, D. K.; DRITS, V. A.; SAKHAROV, B.; **Relationship between composition and lattice parameters of some sedimentary dolomite varieties.** European Journal of Mineralogy Sep. 2006 v.18, i.5, p. 611-627

METCALFE, R. S.; YARBOROUGH, L. **Effect of phase equilibria on the CO<sub>2</sub> displacement mechanism.** Society of Petroleum Engineering Journal, 1979. v.19, p.242-252.

MORROW, D. W.; **Diagenesis 1. Dolomite - part 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation** Geoscience Canada. Nov 1981 v. 9, n.1, p. 5-13.

MORSE, J. W., MACKENZIE F. T.; **Developments in Sedimentology 48 - Geochemistry of Sedimentary Carbonates** 1990 Elsevier, Amsterdã,.

PAQUETTE J.; REEDER, R. J. **New type of compositional zoning in calcite: Insights into crystal-growth mechanism.** Geology, 1990.v. 18, p.1244-1247.

RAYMOND M. S.; LEFFLER, W. L. **Oil and gas production in non-technical language** 2006 PennWell Corporation, Tulsa.

REEDER, R. J. **Crystal Chemistry of the Rhombohedral Carbonates** Reviews in Mineralogy. 1983. v.11 p.1-48

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G.; **Pré-sal: Geologia e exploração, dossiê desafios do Pré-sal.** Revista USP Set-Out-Nov 2012. N.93. p.33-42 São Paulo.

ROSENBAUER, R. J.; KOKSALAN, T.; PALANDRI, J. L. **Experimental investigation of CO<sub>2</sub>-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: implications for CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers.** Fuel Processing Technology Out. 2005. v. 86, Issues 14-15 p.1581-1597.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição Norteamericana 2012 Cengage Learning, S. Paulo.

TAMER, M., **Quantitative phase analysis based on Rietveld structure refinement for carbonate rocks**. Journal of Modern Physics, 2013, 4, 1149-1157.

TITSCHACK, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; **Magnesium quantification in calcites [(Ca,Mg)CO<sub>3</sub>] by Rietveld-based XRD analysis: Revisiting a well-established method**. American Mineralogist, 2011. v. 96, p. 1028-1038.

THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2004, 2<sup>a</sup> Edição Editora Interciência, Rio de Janeiro.

WANG, T.; WANG, H.; ZHANG, F.; XU, T. **Simulation of CO<sub>2</sub>-water-rock interactions on geologic CO<sub>2</sub> sequestration under geological conditions in China**. 2013, Marine Pollution Bulletin. v.76, p.307-314.

## 8 Apêndices

### Apêndice I - Adaptação e manuseio de um sistema HPLC modificado

HPLC (*high performance liquid chromatograph*) é uma técnica de separação onde os componentes individuais de uma amostra líquida são carreados através de uma fase sólida estacionária (a base de grãos de sílica micrométricos compactados) contida em um tubo, formando a coluna cromatográfica. Os componentes da mistura são, portanto, separados pelas diferenças de interação entre cada um deles e a fase sólida compactada na coluna, fazendo com que cada um deles tenha um tempo de percurso diferente. À medida que vão sendo devidamente separados, os componentes são detectados e quantificados por um dispositivo detector adequado a cada situação de análise. As respostas geradas pelo detector formam o que chamamos de “cromatograma líquido”.

Para que se possa realizar este transporte de fluido através do sólido, um dos componentes básicos de um sistema de HPLC é uma bomba capaz de fornecer um fluxo uniforme e constante. Essas bombas além de resistentes são capazes de proporcionar características de fluxo reprodutíveis uso após uso. A pressão de fluxo fornecida por uma bomba de HPLC varia aproximadamente entre 130 e 345 bar (2000 e 5000 psi). Esta capacidade de pressurização, após realizadas algumas adaptações instrumentais necessárias, foi usada na montagem de um minirreator para a execução dos experimentos de simulação de interações rocha-fluido aqui estudadas.

Um pequeno pedaço de aproximadamente 20 cm de coluna de HPLC em aço inox de 1/2" (OD), sem enchimento, foi usado como reator. Utilizou-se o sistema de pressurização do cromatógrafo HPLC Mettler Toledo modelo Berger para se obter pressões de CO<sub>2</sub> da ordem de aproximadamente 276 bar (~ 4000 psi). Para obtenção da temperatura de trabalho (150 °C) optou-se por envolver externamente a coluna com resistores em forma de abraçadeira, não sendo utilizado o controle de temperatura do compartimento termostatizado do cromatógrafo.

No fundo da coluna, usada aqui como reator, foi adaptado um termopar ligado a um controlador digital de temperatura que fornecia energia aos resistores. O controlador de temperatura dispunha de um painel eletrônico onde era digitado o

valor alvo de temperatura (150 °C) e foi calibrado para exibir a temperatura acusada pelo termopar e controlar a voltagem no resistor para que o sistema atingisse a temperatura de equilíbrio no valor digitado como alvo.

As extremidades da coluna adentram em parafusos tubulares de rosca externa e cabeça sextavada (13/16") e estes se fixam à coluna por meio de porcas (7/8") e anilhas de vedação situadas entre cada parafuso com sua respectiva porca. Cada conjunto de porca e anilha de vedação envolve uma das extremidades da coluna e estes propiciam a vedação do reator ao se atarraxar as porcas aos seus respectivos parafusos tubulares.

Os parafusos tubulares são vazados na face da cabeça sextavada (13/16") e contém em seu interior uma tela de aço inoxidável com microporos da ordem de poucos micra de diâmetro chamados "*frits*". Esses "*frits*", cada um numa extremidade, tocam as bordas da coluna, ficando impressados entre a borda do tubo e o fundo espelhado (e vazado) do parafuso tubular de 13/16". As cabeças vazadas dos parafusos permitem que se faça comunicação da tubulação de entrada de gás com o interior dos parafusos e este com o interior da coluna através dos "*frits*". Os furos nas cabeças dos parafusos possuem roscas internas de 1/4" que são conectadas a parafusos sextavados de 1/4". Os parafusos de 1/4" também são vazados de maneira que tanto seja possível comunicá-los a uma tubulação de 1/16" como vedá-los com uma pequena haste de 1/16", conforme se queira.

A coluna foi montada verticalmente e vedada na parte inferior com o parafuso tubular de rosca externa (13/16"), este contendo no seu interior um "*frit*" situado entre o fundo do parafuso tubular e a borda da coluna cilíndrica. O parafuso tubular de 13/16", vazado na cabeça sextavada com um furo de rosca de 1/4", foi acoplado a um termopar por meio de um outro parafuso vazado de 1/4" e cabeça sextavada que permitia que a haste do termopar alcançasse o espaço entre o fundo do parafuso de 13/16" e o "*frit*", este mesmo termopar levava em torno de si uma pequena anilha de 1/16" que atuava, junto com o termopar, como vedante do furo do parafuso de 1/4".

O termopar acessa o espaço entre o fundo do parafuso e o "*frit*", permitindo-se medir a temperatura do interior da coluna. No topo da coluna é também montado um conjunto composto de "*frit*", parafuso tubular vazado (13/16") e parafuso vazado de 1/4". O parafuso vazado de 1/4" no topo da coluna reator é conectado por tubos de aço de 1/16" à base de um conector "T" que tem a função de

comunicara coluna tanto com a bomba de HPLC por um dos braços do “T”, usando-se tubos de aço de 1/16", como também ao sistema medidor de pressão do cromatógrafo no outro braço do “T”. Entre o “T” e o sistema de medição de pressão é colocada uma válvula agulha restritora com entrada e saída de 1/16" a fim de reduzir a vazão a um mínimo suficiente para que o sensor de pressão do cromatógrafo acusasse leitura (usou-se uma vazão de 0,500 mL/min). Envolvendo a coluna foram colocados dois resistores em formato de abraçadeira que por sua vez foram ligados (em paralelo) ao controlador de tensão para que se pudesse variar a temperatura de trabalho dos resistores, tendo como sensor de monitoramento o termopar colocado no fundo da coluna. Usou-se uma camisa cilíndrica vazada longitudinalmente, bipartida e de aço, para servir de enchimento e condutor de calor no espaço entre o resistor em formato de abraçadeira e a coluna tubular que serviu de minirreator representado nas Figuras 19 e 20.

Na Figura 19 temos o minirreator com seus componentes devidamente conectados.

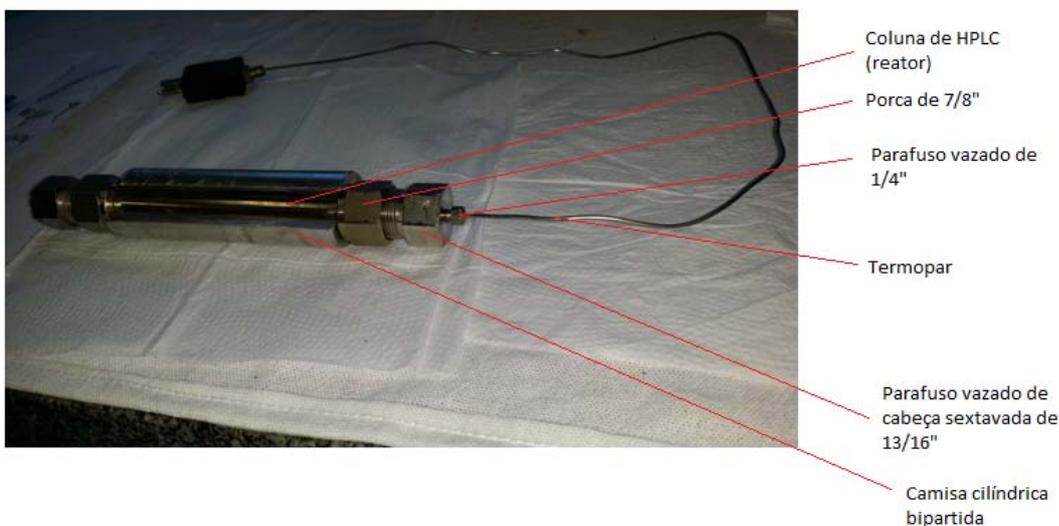


Figura 19: Visão do minirreator mostrando a camisa cilíndrica e termopar

Na Figura 20 temos uma visão explodida do minirreator.

1. Camisa cilíndrica bipartida
2. *Frit* (É colocado no interior dos parafusos de 13/16")
3. Porca de 7/8"
4. Anilha
5. Parafusos de 13/16"

6. Parafuso de 1/4"

7. Termopar

a. Posição do *frit* na montagem (no interior dos parafusos sextavados de 13/16")



Figura 20: Visão dos componentes do minirreator

A temperatura desejada foi obtida e controlada por meio do controlador de temperatura ligado aos resistores que abraçam a coluna, bastando ligá-lo e digitar a temperatura alvo no painel. A pressão desejada foi obtida pela bomba de HPLC que por sua vez era controlada pelo próprio sistema transdutor de pressão e software do cromatógrafo. Assim montado, o sistema foi usado como um minirreator permitindo-se atingir a temperatura e pressão desejadas. O sistema montado é mostrado na Figura 21.

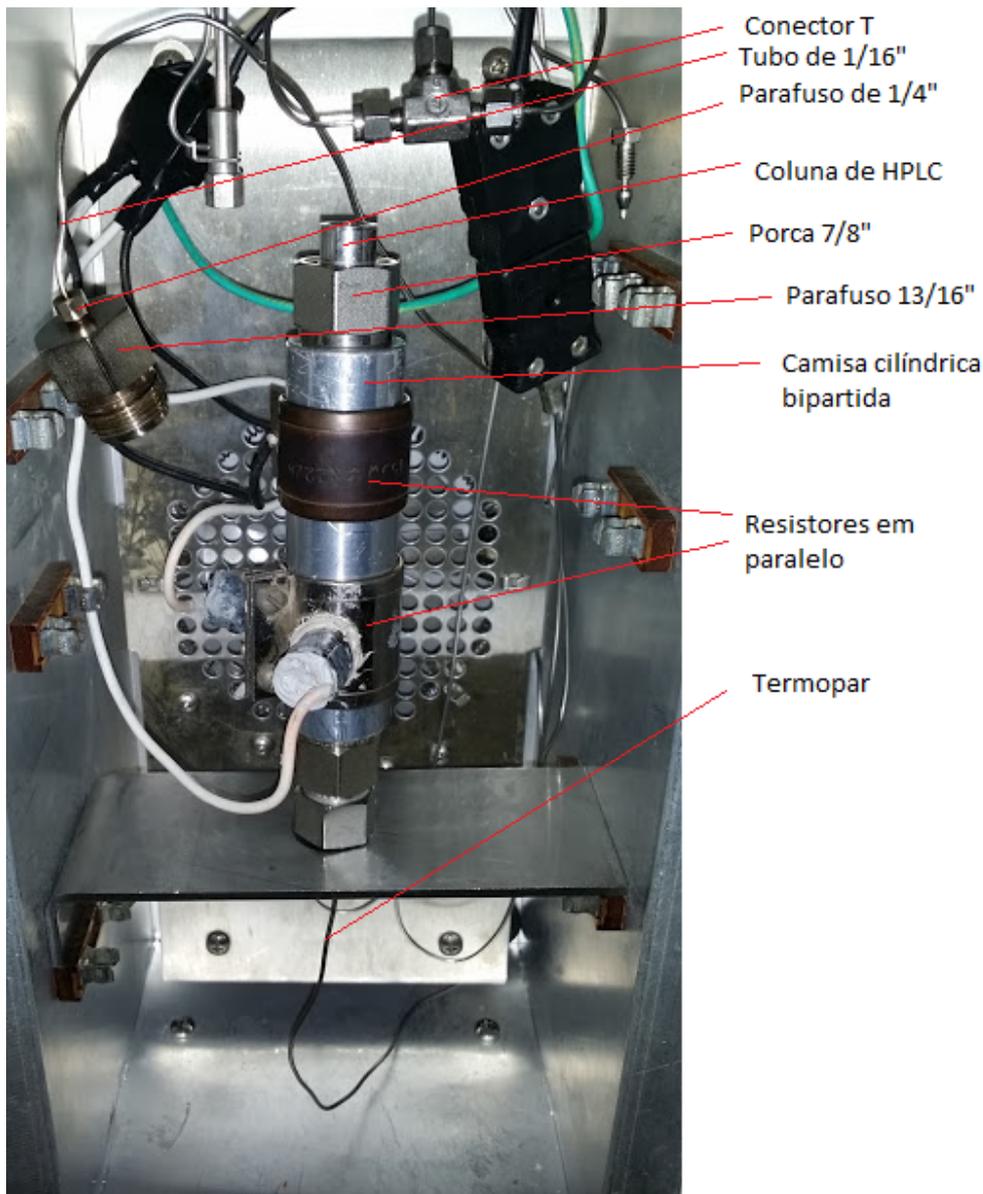


Figura 21: Visão do minirreator montado (a menos do parafuso superior) no interior da câmara do cromatógrafo.

Os sistemas de HPLC, em sua forma usual de operação, trabalham com um fluxo de gás através de uma coluna preenchida com material poroso mantendo-se uma pressão  $P$  na entrada da coluna e uma pressão  $p$  ( $p < P$ ) na saída. Essas pressões de entrada e saída da coluna são medidas no interior do módulo que contém a bomba de pistão e são controladas por um software, neste é estabelecido pelo operador uma pressão  $p$  (de saída da coluna) e uma vazão de fluxo de gás.

A fim de se aproveitar a arquitetura e recursos do equipamento de HPLC para usá-lo como reator, usou-se uma válvula de agulha para fazer o papel de coluna

preenchida e assim poder obter o diferencial de pressão ( $P$  e  $p$ ) para que os transdutores de pressão pudessem fazer a medição. No caminho entre a bomba e a válvula agulha colocou-se o conector "T" (descrito anteriormente), entre a outra saída do conector "T" e a coluna de HPLC foi conectada uma válvula de esfera e entre a válvula e a coluna conectou-se um segundo conector "T" com uma das saídas conectada a um manômetro com escala até 345 bar (5000 psi). A coluna de HPLC é vedada na outra extremidade por meio do termopar acoplado a uma anilha de 1/4", fazendo assim a função de reator.

No caso do uso normal da HPLC usando-se coluna preenchida com a fase estacionária, o software fornece a cada instante as pressões  $P$  e  $p$  de entrada e saída da coluna cromatográfica. Na situação dos experimentos essas são as pressões de bombeio (ou seja, antes da válvula restritora) e a pressão ( $p$ ) pós válvula restritora. A menos das perdas de carga do sistema, o manômetro marca uma pressão muito próxima de  $P$  e por ele podemos monitorar a pressão de trabalho do reator. Uma visão do software controlador da bomba, manômetro e controlador digital de temperatura é dada na Figura 22.

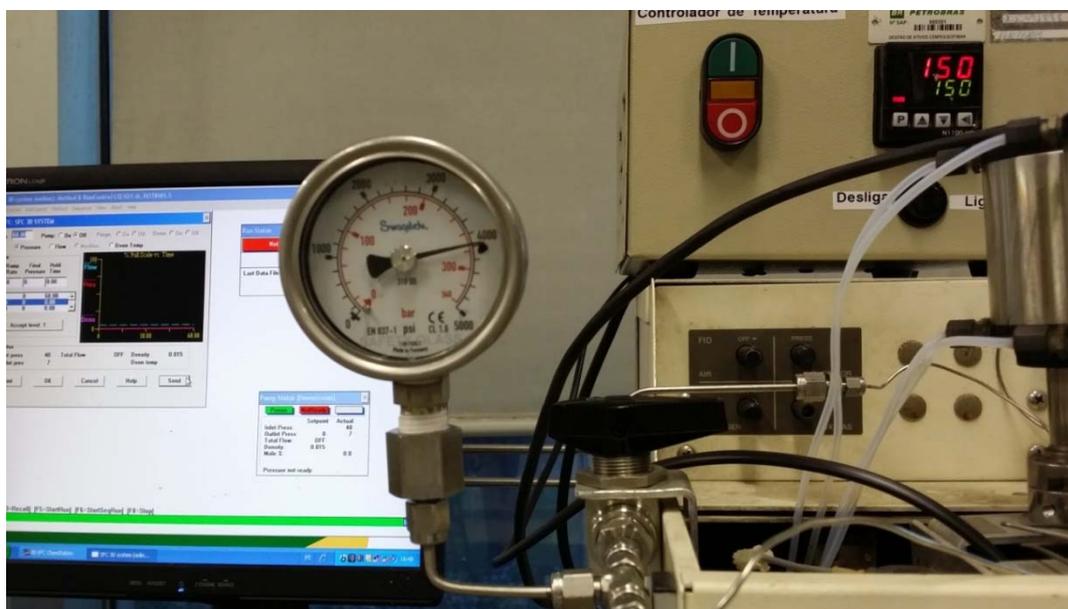


Figura 22: Minirreator em operação. Visão do manômetro acoplado ao sistema tendo ao fundo o software de controle da bomba HPLC e a controladora de temperatura.

Uma visão esquemática da montagem usada é mostrada na Figura 23.

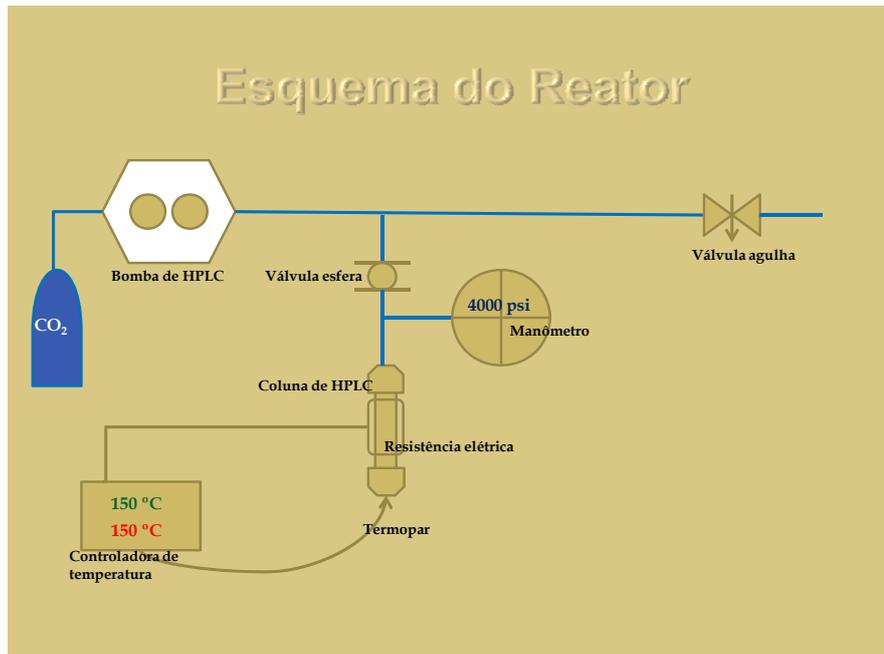


Figura 23: Esquema da montagem utilizada nos experimentos

Foram adaptados dois suportes móveis feitos de chapa metálica, apoiados em batentes preexistentes na câmara do cromatógrafo, que serviram para manter o reator suspenso na câmara na posição vertical como mostrado na Figura 24.

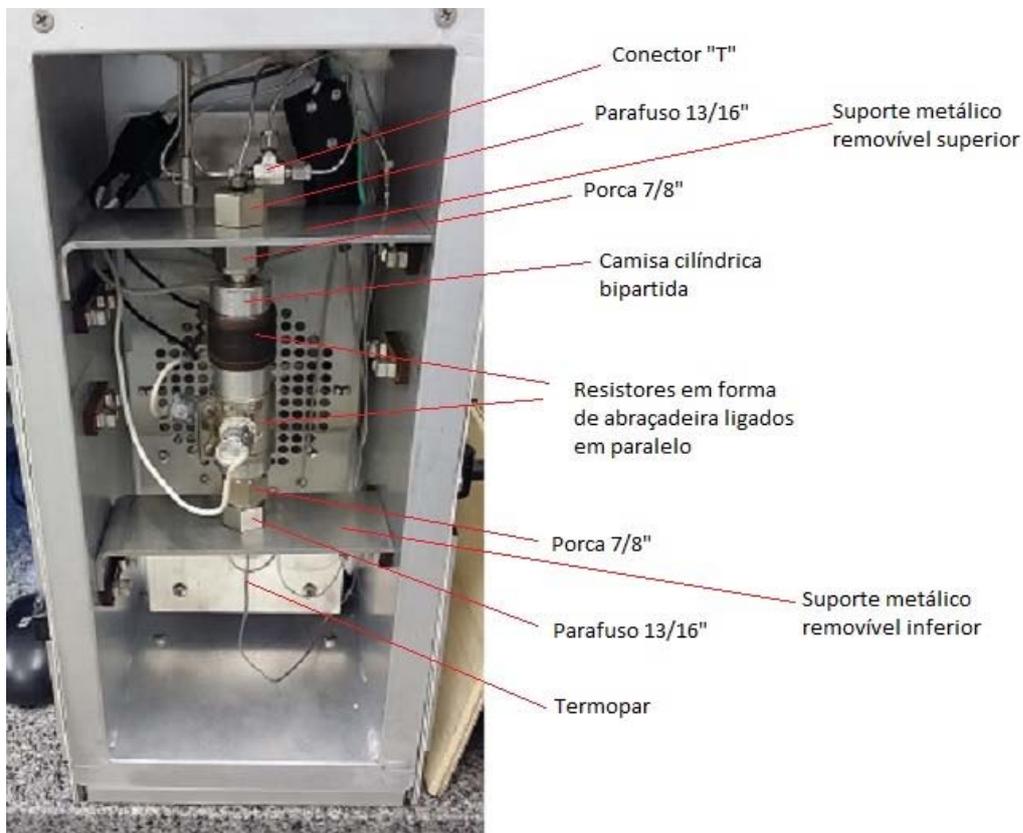


Figura 24: Minirreator montado e em operação.

A calcita moída (Desert Pink) e a água do mar foram inseridas no reator pela parte de cima do tubo. Utilizou-se um funil feito de papel vegetal para a calcita e uma pipeta de 5 mL para a água do mar.

O minirreator foi envolvido pelo cilindro vazado bipartido mantendo as metades do cilindro unidas por meio de dois pequenos resistores em forma de abraçadeiras.

Os resistores foram ligados em paralelo ao variador de tensão (controlador digital de temperatura), este controlou o aquecimento usando a informação de temperatura vinda do termopar que foi conectado ao fundo do minirreator.

Depois de inseridos o calcário e a água do mar, o minirreator foi devidamente fechado colocando-se um "frit" sobre a boca do tubo e usando-se duas chaves de boca de 7/8 " e 13/16 " para atarrachar a porca no parafuso sextavado. A vedação é feita por meio do contato da parte espelhada interna do parafuso com a anilha, entre a porca e o parafuso, que se encontra presa ao tubo.

Deve-se tomar o cuidado de não forçar os dois parafusos vazados de 1/4 " situados nas cabeças dos parafusos de 13/16 " que estão nas extremidades do reator e de não danificar a tubulação de aço de 1/16 " que permite a entrada do gás CO<sub>2</sub> pelo orifício do parafuso de cima, nem o termopar que está preso ao parafuso inferior.

É importante que ao se aquecer a mistura, o sistema esteja pressurizado o suficiente para evitar que a água no interior do pequeno cilindro entre em ebulição.

Pressurizou-se o CO<sub>2</sub> no sistema por meio da bomba de HPLC, acionada e controlada via software. A fim de se evitar que a água no interior do minirreator atingisse a fervura, inicialmente foi feita uma pressurização até ser atingido aproximadamente 61 bar (~ 60 atm) quando só então ligou-se a controladora de temperatura tendo como temperatura alvo o valor inicial de 80 °C.

O sistema de aquecimento se mostrou de mais difícil controle que a pressurização. Por conta disso, para prevenir que a temperatura ultrapassasse em muito o valor final desejado (de 150 °C) antes de atingir o equilíbrio térmico, o que tornaria mais demorado o controle por parte da controladora de tensão, foi estabelecido 80 °C como temperatura alvo inicial a uma pressão inicial de 61 bar (~60 atm).

Em um segundo passo a temperatura alvo é remarcada para a temperatura final desejada, de 150 °C, e a pressão de equilíbrio foi redefinida para 276 bar (~

4000 psi). Uma vez atingida a condição de 150 °C e 276 bar, o sistema foi aí mantido pelo tempo estipulado do experimento em execução no momento. Após o tempo estipulado para uma determinada corrida, o controlador de temperatura do reator era inicialmente desligado, o reator era deixado resfriar a uma temperatura de pelo menos 80 °C e só então se fazia a despressurização desligando-se a bomba pelo software, também aqui deve-se cuidar para que não seja atingida uma condição de ebulição no interior do reator.

Após resfriado e despressurizado, o reator foi retirado de dentro da câmara do cromatógrafo. Afrouxam-se os parafusos dos resistores em formato de abraçadeira para que estejam livres para serem posteriormente retirados por cima e por baixo do minirreator, liberando também as duas metades da camisa cilíndrica de aquecimento. Os detalhes dessa desmontagem são mostrados nas Figuras 25, 26, 27 e 28.



Figura 25: Detalhe da soltura dos parafusos dos resistores abraçadeiras



Figura 26: Retirada dos resistores

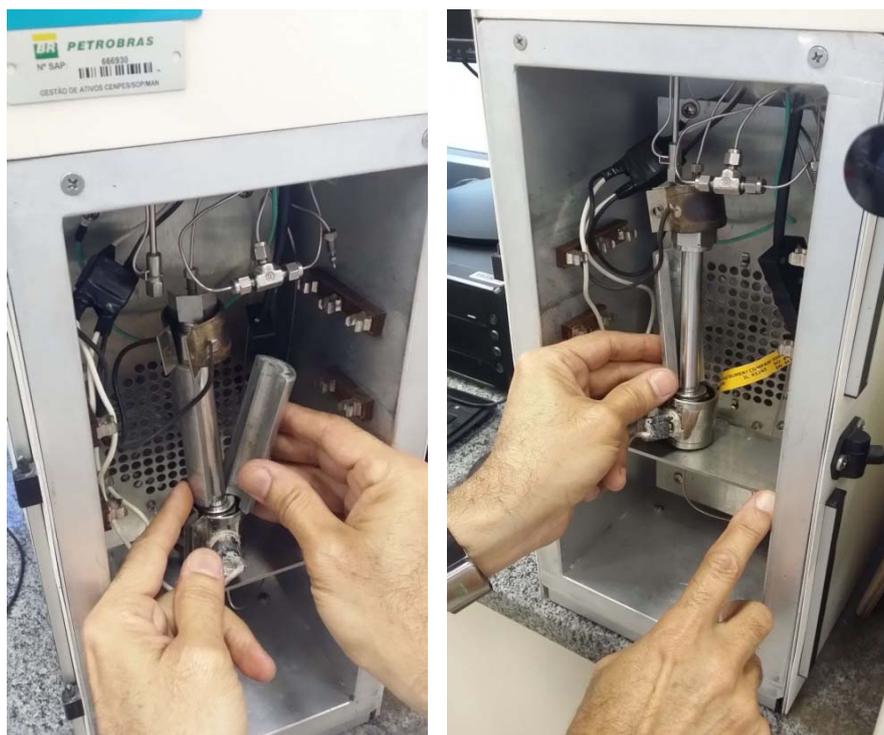


Figura 27: Desmontagem da camisa cilíndrica



Figura 28: Minirreator semidesmontado

Desenroscou-se a porca superior de 7/8" do parafuso de 13/16 " superior, fazendo de maneira a manter o parafuso imobilizado usando-se uma chave de boca e girando-se a porca no sentido horário. É importante girar a porca e não o parafuso para que se preserve a imobilidade da tubulação de 1/16" conectada ao reator por meio do parafuso vazado de 1/4". Esta operação é mostrada na Figura 29.

Em seguida, ainda com o minirreator sobre o suporte, desconectou-se cuidadosamente a tomada de conexão elétrica do termopar segurando o plugue do termopar e puxando-se o terminal da tomada que estava conectada a ele, com cuidado para não forçar a haste do termopar que permanece presa ao minirreator. A Figura 30 mostras em detalhe o plugue do termopar.

Feito isso, o conjunto do minirreator com o termopar está pronto para ser retirado do suporte, bastando puxá-lo para fora da câmara com cuidado juntamente com o suporte de metal que o sustenta sobre os apoios existentes nas paredes da câmara do cromatógrafo. Os resistores abraçadeira, a essa altura já totalmente soltos, foram retirados por cima do minirreator. As Figuras 31, 32 e 33 mostram em detalhe este procedimento.



Figura 29: Detalhe da retirada do parafuso superior, usando uma chave de boca de 13/16" (parafuso) e uma chave de boca 7/8" (porca)



Figura 30: Detalhe da conexão do termopar à controladora de voltagem dos resistores.



Figura 31: Retirada da base metálica de sustentação do minirreator



Figura 32: Retirada dos resistores abraçadeiras



Figura 33: Minirreator, com termopar, totalmente retirado da câmara do cromatógrafo.

A mistura reacional foi filtrada a vácuo usando-se kitasato e funil de vidro sinterizado com papel de filtro conforme mostrado nas Figuras 34 e 35.

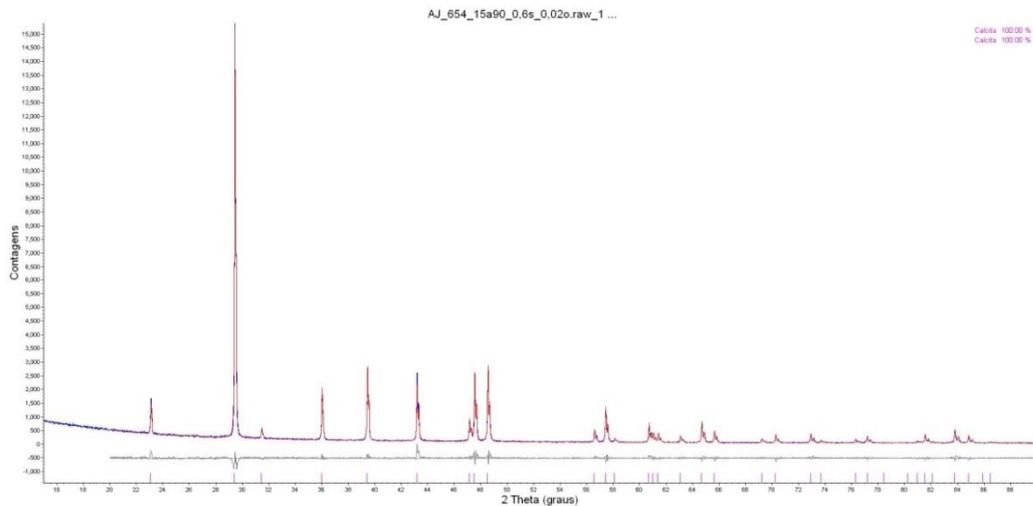


Figura 34: Kitasato com filtro de vidro sinterizado acoplado



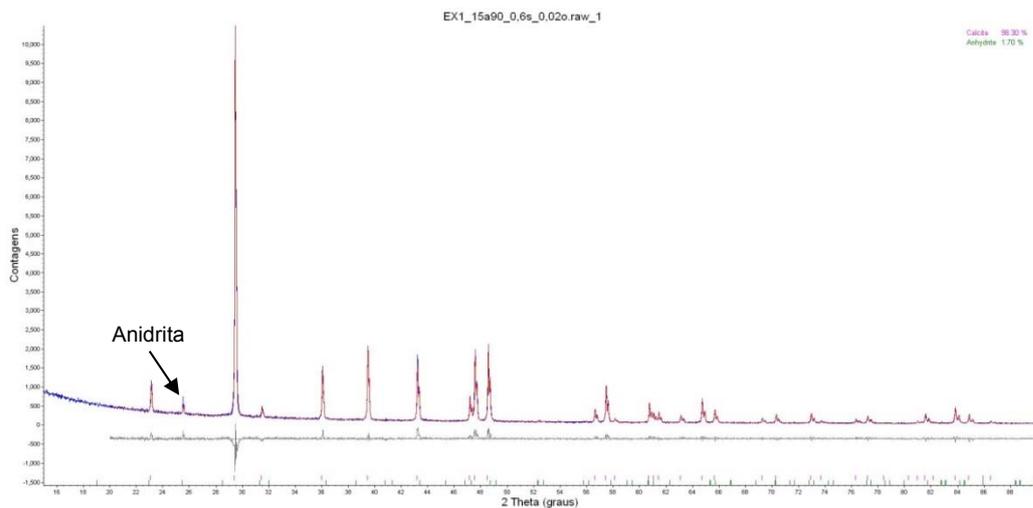
Figura 35: Filtração à vácuo das misturas reacionais

## Apêndice II – Resultados de DRX e Rietveld das amostras



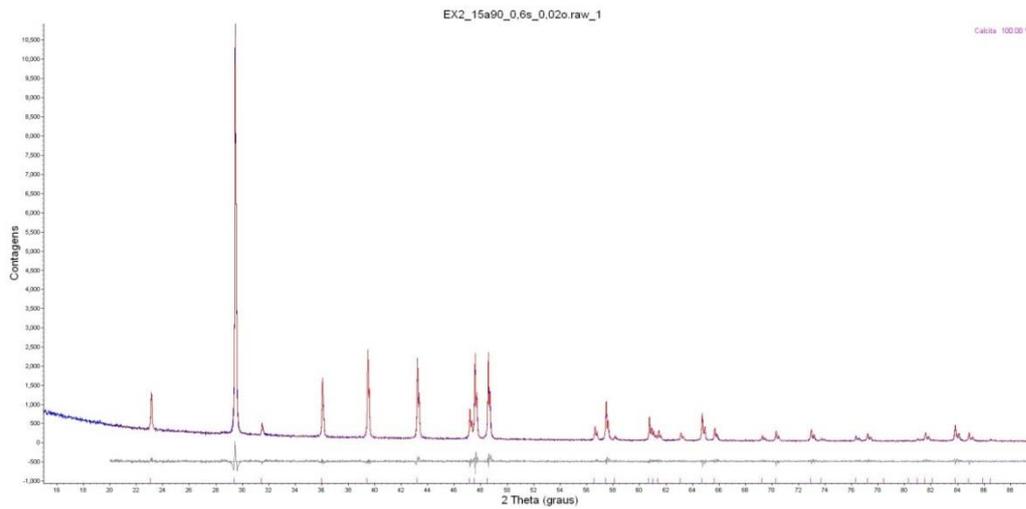
	Desert Pink (ouAJ654)	
	Tempo de reator (h)	0
Calcita (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	100,000
	a (Å)	4,988906
	Erro_a (Å)	0,000048
	c (Å)	17,06028
	Erro_c (Å)	0,00024
	V (Å <sup>3</sup> )	367,7287
	Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0087
DadosGlobais DRX	Rwp	10,75
	GOF	1,57

Figura 36: Refinamento por Rietveld da amostra *in natura* Desert Pink (AJ\_654)



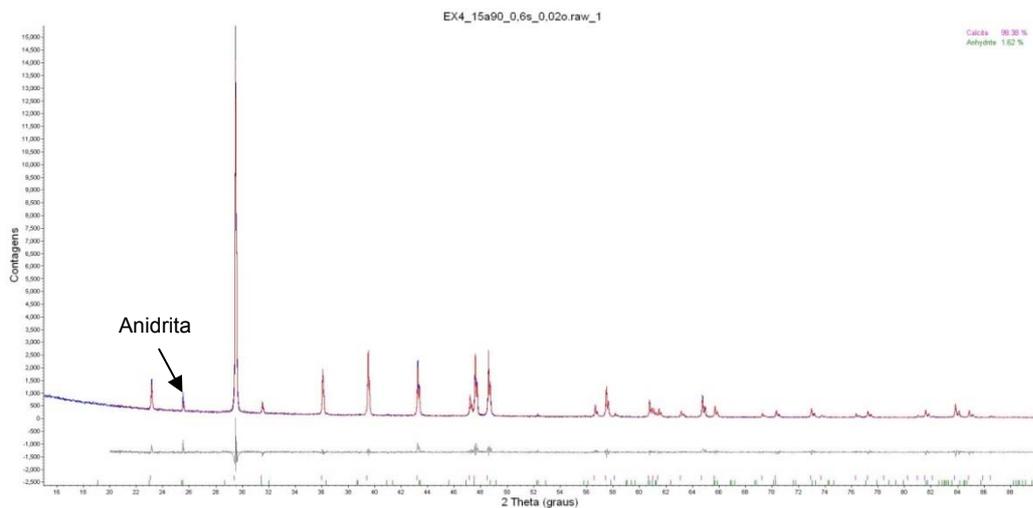
	EX1	
		Tempo de reator (h)
Calcita (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	98,3
	Erro_%	0,14
	a (Å)	4,987782
	Erro_a (Å)	0,000057
	c (Å)	17,05637
	Erro_c (Å)	0,00029
	V (Å <sup>3</sup> )	367,479
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,011	
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	1,70
	Erro_%	0,14
	a (Å)	6,9886
	Erro_a (Å)	0,0018
	b(Å)	6,9900
	Erro_b (Å)	0,0018
	c (Å)	6,2545
	Erro_c (Å)	0,0011
	V (Å <sup>3</sup> )	305,53
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,12	
Dados Globais DRX	Rwp	11,15
	GOF	1,53

Figura 37: Refinamento por Rietveld da amostra EX1



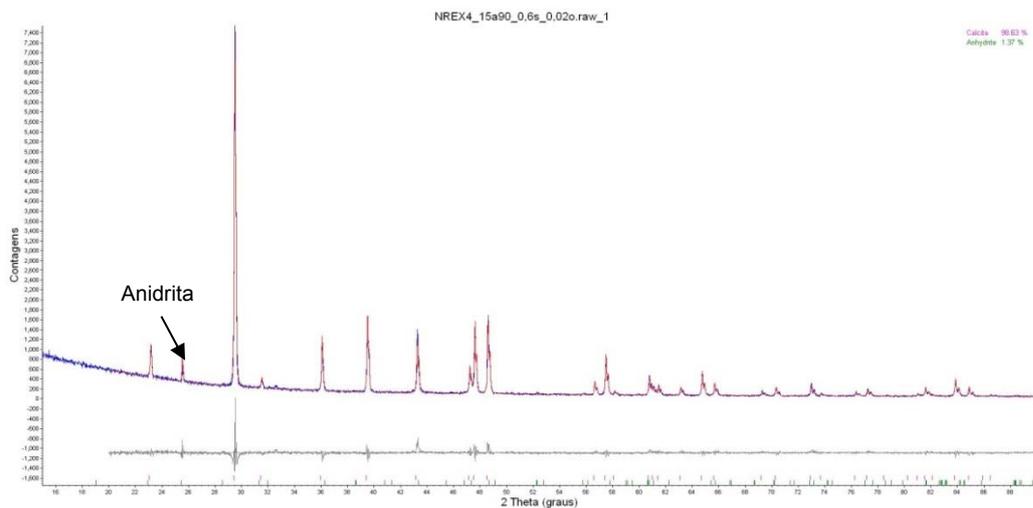
	EX2	
		Tempo de reator (h)
Calcita (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	100
	a (Å)	4,988312
	Erro_a (Å)	0,000050
	c (Å)	17,06024
	Erro_c (Å)	0,00025
	V (Å <sup>3</sup> )	367,6402
	Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0090
DadosGlobais DRX	Rwp	9,95
	GOF	1,37

Figura 38: Refinamento por Rietveld da amostra EX2



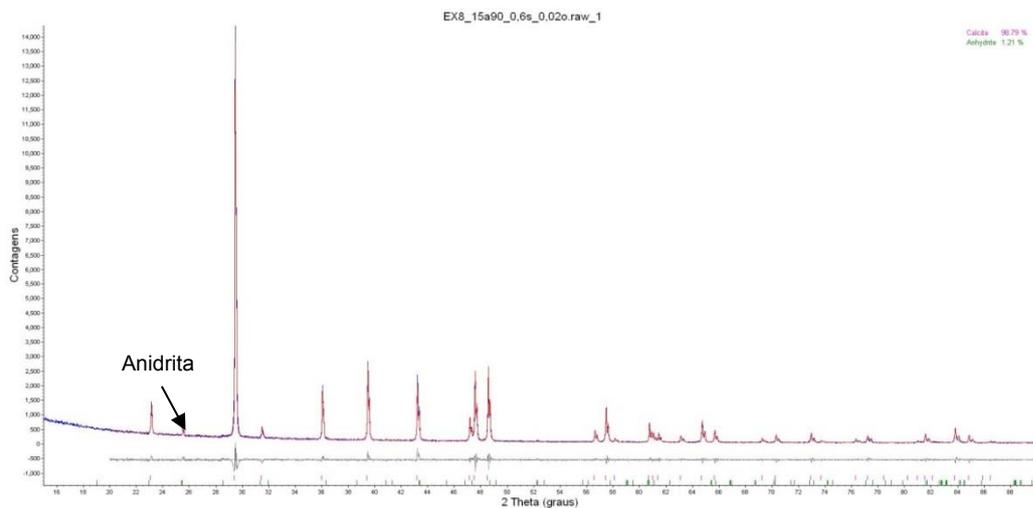
	EX4	
		Tempo de reator (h)
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	98,38
	Erro_%	0,13
	a (Å)	4,988615
	Erro_a (Å)	0,000048
	c (Å)	17,06038
	Erro_c (Å)	0,00024
	V (Å <sup>3</sup> )	367,6879
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0088	
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	1,62
	Erro_%	0,13
	a (Å)	6,9872
	Erro_a (Å)	0,0010
	b(Å)	7,0028
	Erro_b (Å)	0,0010
	c (Å)	6,2212
	Erro_c (Å)	0,0010
	V (Å <sup>3</sup> )	304,404
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,080	
DadosGlobais DRX	Rwp	11,64
	GOF	1,65

Figura 39: Refinamento por Rietveld da amostra EX4



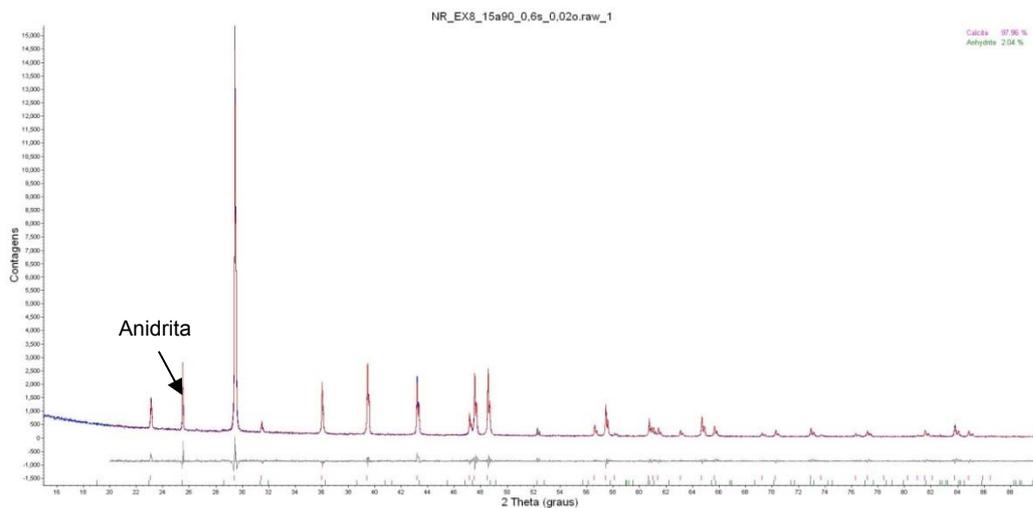
	NR_EX4	
		Tempo de reator (h)
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	98,63
	Erro_%	0,19
	a (Å)	4,988934
	Erro_a (Å)	0,000068
	c (Å)	17,06096
	Erro_c (Å)	0,00035
	V (Å <sup>3</sup> )	367,747
	Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,013
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	1,37
	Erro_%	0,19
	a (Å)	6,9932
	Erro_a (Å)	0,0030
	b(Å)	6,99860
	Erro_b (Å)	0,00051
	c (Å)	6,2443
	Erro_c (Å)	0,0020
	V (Å <sup>3</sup> )	305,61
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,17	
DadosGlobais DRX	Rwp	10,46
	GOF	1,45

Figura 40: Refinamento por Rietveld da amostra NR\_EX4



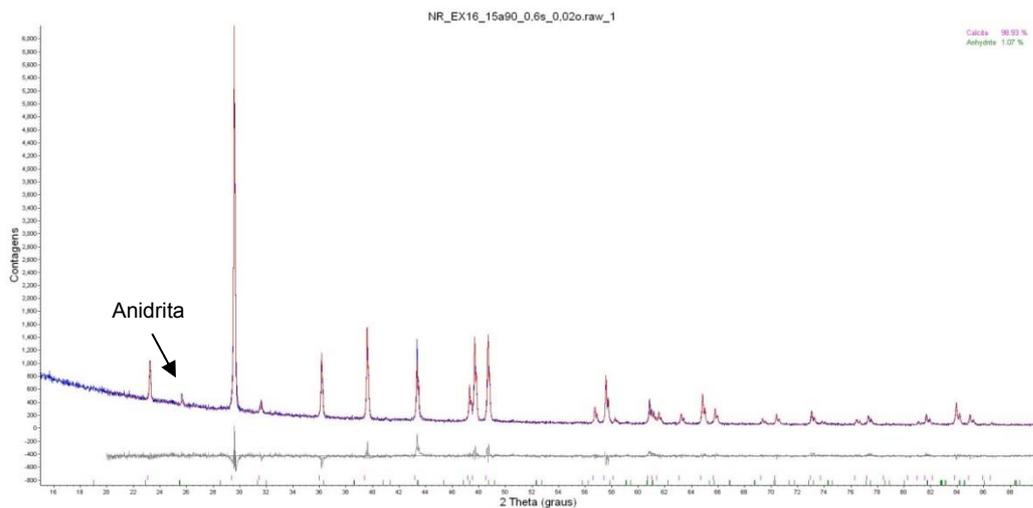
	EX8		
	Tempo de reator (h)	8	
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	98,79	
	Erro_%	0,11	
	a (Å)	4,98872	
	Erro_a (Å)	0,000047	
	c (Å)	17,0604	
	Erro_c (Å)	0,00023	
	V (Å <sup>3</sup> )	367,7040	
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0086		
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	1,21	
	Erro_%	0,11	
	a (Å)	6,9907	
	Erro_a (Å)	0,0013	
	b(Å)	6,9997	
	Erro_b (Å)	0,0013	
	c (Å)	6,2452	
	Erro_c (Å)	0,0012	
	V (Å <sup>3</sup> )	305,60	
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,10		
DadosGlobais DRX	Rwp	10,78	
	GOF	1,53	

Figura 41: Refinamento por Rietveld da amostra EX8



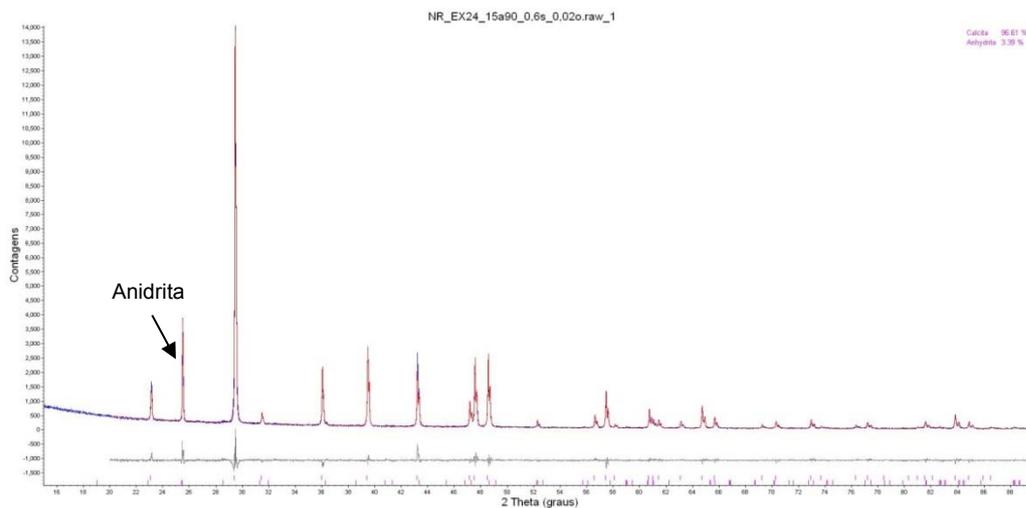
		NR_EX8	
		Tempo de reator (h)	8
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	97,96	
	Erro_%	0,13	
	a (Å)	4,988651	
	Erro_a (Å)	0,000048	
	c (Å)	17,06049	
	Erro_c (Å)	0,00023	
	V (Å <sup>3</sup> )	367,6957	
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0087		
Anidrita (Bmmb) 1956	% (m/m)	2,04	
	Erro_%	0,13	
	a (Å)	6,9976	
	Erro_a (Å)	0,0016	
	b(Å)	6,99743	
	Erro_b (Å)	0,00036	
	c (Å)	6,24192	
	Erro_c (Å)	0,00093	
	V (Å <sup>3</sup> )	305,636	
	Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,087	
Dados Globais DRX	Rwp	11,2	
	GOF	1,60	

Figura 42: Refinamento por Rietveld da amostra NR\_EX8



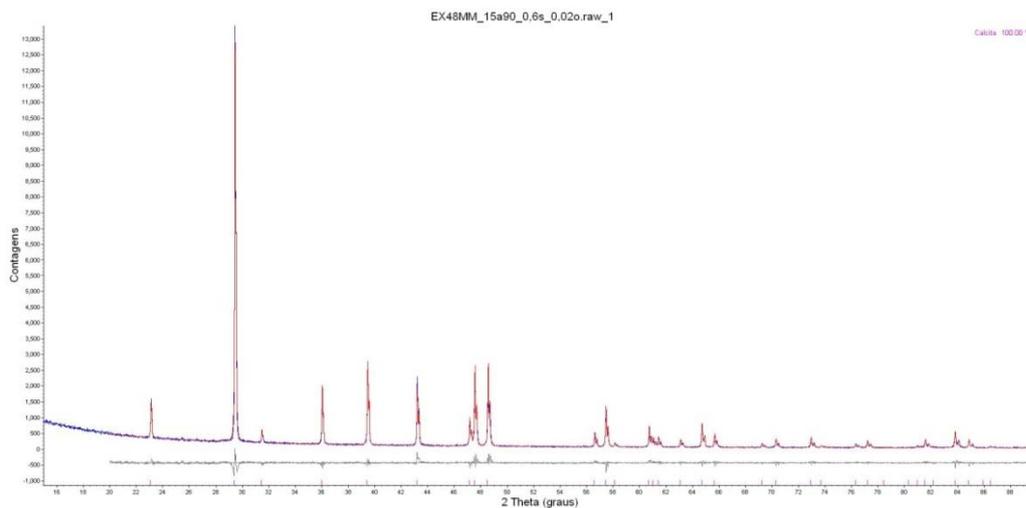
	NR_EX16	
		Tempo de reator (h)
Calcita (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	98,93
	Erro_%	0,15
	a (Å)	4,988134
	Erro_a (Å)	0,000071
	c (Å)	17,05823
	Erro_c (Å)	0,00038
	V (Å <sup>3</sup> )	367,571
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	1,07
	Erro_%	0,15
	a (Å)	6,9918
	Erro_a (Å)	0,0018
	b(Å)	6,9848
	Erro_b (Å)	0,0019
	c (Å)	6,2529
	Erro_c (Å)	0,0020
	V (Å <sup>3</sup> )	305,37
DadosGlobais DRX	Rwp	9,96
	GOF	1,37

Figura 43: Refinamento por Rietveld da amostra NR\_EX16



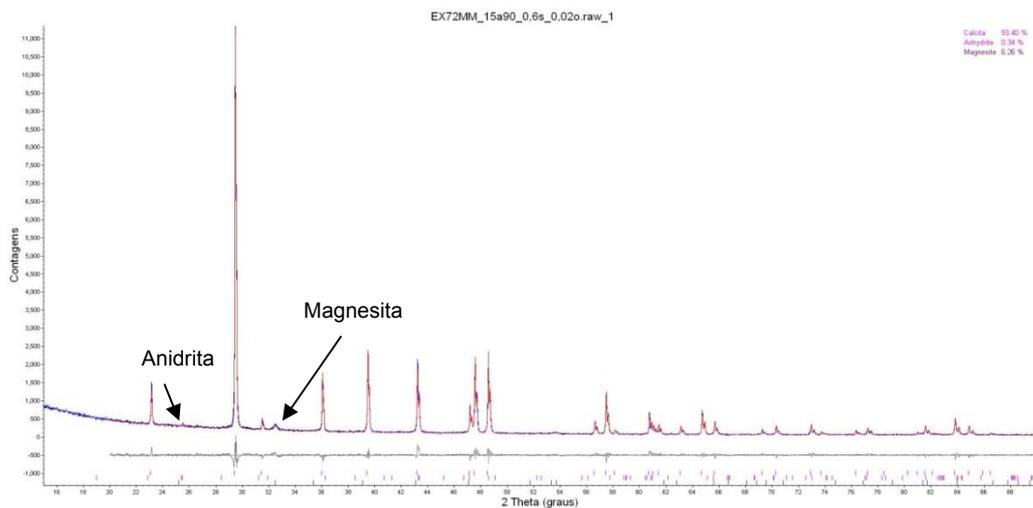
	NR_EX24	
		Tempo de reator (h)
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	96,61
	Erro_%	0,12
	a (Å)	4,988120
	Erro_a (Å)	0,000049
	c (Å)	17,05902
	Erro_c (Å)	0,00024
	V (Å <sup>3</sup> )	367,5856
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0089	
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	3,39
	Erro_%	0,12
	a (Å)	6,99361
	Erro_a (Å)	0,00053
	b(Å)	7,00029
	Erro_b (Å)	0,00015
	c (Å)	6,25342
	Erro_c (Å)	0,00080
	V (Å <sup>3</sup> )	306,151
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,046	
DadosGlobais DRX	Rwp	11,20
	GOF	1,62

Figura 44: Refinamento por Rietveld da amostra NR\_EX24



	EX48	
		Tempo de reator (h)
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	100
	a (Å)	4,988079
	Erro_a (Å)	0,000046
	c (Å)	17,05726
	Erro_c (Å)	0,00023
	V (Å <sup>3</sup> )	367,5416
	Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0085
Dados Globais DRX	Rwp	10,94
	GOF	1,55

Figura 45: Refinamento por Rietveld da amostra EX48



		EX72			
		Tempo de reator (h)	72		
Calcita-Mg (R-3cH) ICSD 423568	% (m/m)	93,40	Magnesita (R-3cH) ICSD 10264	% (m/m)	6,26
	Erro_%	0,41		Erro_%	0,40
	a (Å)	4,988566		a (Å)	4,6050
	Erro_a (Å)	0,000048		Erro_a (Å)	0,0029
	c (Å)	17,05890		c (Å)	15,220
	Erro_c (Å)	0,00025		Erro_c (Å)	0,012
	V (Å <sup>3</sup> )	367,6489		V (Å <sup>3</sup> )	279,52
	Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,0089		Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,42
Anidrita (Bmmb) ICSD 1956	% (m/m)	0,339			
	Erro_%	0,086			
	a (Å)	6,9956			
	Erro_a (Å)	0,0043			
	b(Å)	6,9995			
	Erro_b (Å)	0,0037			
	c (Å)	6,2762			
	Erro_c (Å)	0,0030			
	V (Å <sup>3</sup> )	307,32			
Erro_V (Å <sup>3</sup> )	0,29				
DadosGlobais DRX	Rwp	10,13			
	GOF	1,44			

Figura 46: Refinamento por Rietveld da amostra EX72