



AVALIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO₃) EM SISTEMA COM APLICAÇÃO DE ULTRASSOM.

WAGNER ALDEIA^{1*}, BIANCA O. AGIO¹, ANDRE L. MARTINS², HELGA E.P. SCHLUTER²,
BRUNO B. CASTRO², HUGO FRANCISCO L. SANTOS²

¹Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

²Centro de Pesq., Desenvol. e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello -
CENPES/PETROBRAS,

*e-mail: waldeia@ipt.br

RESUMO - A precipitação do carbonato de cálcio (CaCO₃) representa uma área de interesse para a indústria de produção de óleo e gás, principalmente quanto a mitigação por uso da radiação ultrassônica. Diante disso, o presente trabalho se utiliza da Solução BZ, com concentração de sais pré-estabelecidas, pH ajustado, temperatura variável entre 40 e 90 °C e pressão constante de 10 atm, para avaliar o impacto da aplicação do ultrassom na pressão referida, assim como a sua influência nas fases formadas, tamanho de partícula e massa precipitada, com base no Diagrama lnAP-T de Kawano. De forma geral, foi verificado que a aplicação do ultrassom modifica o comportamento do sistema de precipitação, visualizado pela alteração das fases formadas, em que o sistema sem ultrassom apresenta, de forma majoritária, calcita e com ultrassom as partículas mais representativas são de vaterita, com exceção de 80 e 90 °C. O tamanho da partícula e a massa precipitada, assim como as fases formadas, sofrem alteração quando a redução de tamanho e aumento da massa, respectivamente, corroborando com a literatura referente ao assunto.

INTRODUÇÃO

Na natureza, um dos minerais mais abundantes existentes é o carbonato de cálcio (CaCO₃) e a precipitação desse mineral, em lugares indesejados como superfícies de transferência de calor e sistemas de transporte, representam um grave problema na indústria (Nasser *et al.* 2013).

Na produção de óleo e gás a incrustação impacta diretamente no fluxo de exploração devido a prováveis paradas de produção de poços e campos. Entre os grupos passíveis de incrustação estão os carbonatos que surgem, principalmente, devido a alterações na pressão e temperatura entre o poço e a superfície, a auto incrustação da água de formação e algumas vezes à incompatibilidade de águas (Graham, 2018).

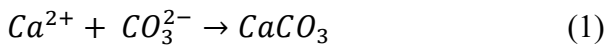
O processo de precipitação do CaCO₃, através da sua solução iônica, resulta em três formas cristalinas distintas conhecidas como calcita, vaterita e aragonita e a presença delas varia de acordo com o pH, a composição da solução, temperatura e força iônica (Chen *et al.* 1997).

Entre essas formas, a calcita é a mais termodinamicamente estável, enquanto as outras fases, por serem metaestáveis, tendem a fase mais estável (calcita) (Nasser *et al.* 2008).

Considerando a análise termodinâmica, a força motriz necessária para que se inicie o processo de cristalização é a supersaturação que indica a distância entre a concentração real da solução e no equilíbrio dinâmico (Mullin, 2003). Kawano *et al.* (2009) construíram diagramas para estimar as fases formadas em sistemas com formação do CaCO₃, considerando duas variáveis a supersaturação (necessária para o processo de nucleação) e a

temperatura. Adicionalmente indicam que a fase formada é dependente da relação entre a velocidade de nucleação e a velocidade de crescimento, definido como precipitação em estado estacionário e estado transiente.

Nesse estudo de cristalização a reação precursora é dada pela Equação 1 em solução aquosa. E a força motriz é calculada através da Equação 2.



$$\frac{\Delta\mu_i}{k_b T} = \ln AP - \ln K_i \quad (2)$$

Através de experimentos de misturas de soluções aquosas de cloreto de cálcio e carbonato de sódio, pré-aquecidas a temperaturas definidas de 20, 50 e 80 °C em um reator encamisado, construíram o diagrama de precipitação $\ln AP - T$, com as fases formadas e a constatação de 5 regiões distintas de precipitação, como reproduzido na **Figura 1**, em que é possível se obter as três principais formas do carbonato de cálcio (Kawano *et al.* 2009).

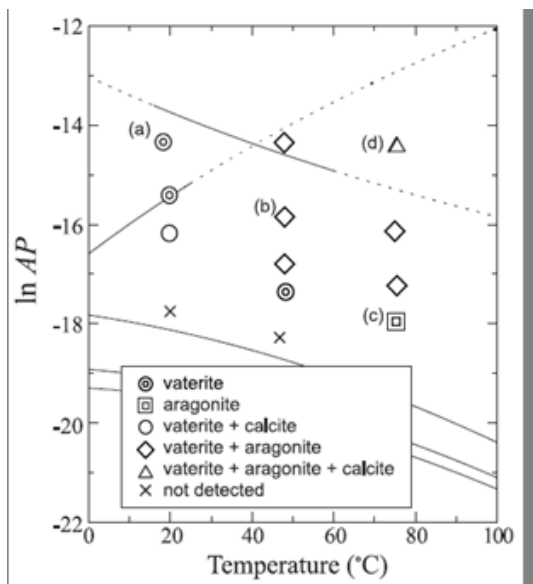


Figura 1 - Diagrama $\ln AP - T$ para o CaCO_3 e as fases precipitadas experimentalmente.

Fonte: Kawano *et al.* (2009).

A importância em compreender o processo de precipitação está ligada ao entendimento do combate ou prevenção do processo de incrustação.

Entre as possibilidades de mitigação está o uso da radiação ultrassônica na solução precursora da incrustação. A literatura explora o emprego do ultrassom quanto a taxa de crescimento (Dallas, 2001 *apud* NASSER *et al.*, 2013) e tamanho de cristais (Kim, Kiang, 2003 *apud* Nasser *et al.*, 2013), entre outras pesquisas que destacam vantagens como os custos menores e facilidade na operação do sistema, possuir um variedade grande de tecnologias (Gallefo-Juáres *et al.*, 2010 *apud* Majid *et al.*, 2015) e aumentar o rendimento e a taxa de extração ao comparar com métodos tradicionais (Balachandran *et al.*, 2006 *apud* Majid *et al.*, 2015).

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução avaliada

Para cada poço de extração de petróleo são conhecidas as concentrações médias de sais presentes nas correntes da fase aquosa, que corresponde à mistura da água de formação e da água de injeção (concentração média resultante). A partir destas concentrações, sais fornecedores de cátions e ânions são separados, gerando então as soluções catiônicas e aniônicas, para alimentação do sistema e formação de sólidos.

A **Tabela 1** apresenta os sais constituintes das soluções de alimentação (catiônica e aniônica), tendo como solução resultante denominada de “Solução BZ”

Tabela 1 - Massas de sais constituintes das soluções precursoras (ânion e cátion) para 1 litro de solução, denominada de “Solução BZ”.

Constituintes (g/L)	Solução Catiônica	Solução Aniônica
NaCl	131,78	126,94
KCl	11,61	
MgCl ₂ .6H ₂ O	10,96	
CaCl ₂ .2H ₂ O	58,61	
BaCl ₂ .2H ₂ O	0,08	
Na ₂ B ₄ O ₇		2,28
Na ₂ SO ₄		0,38
CH ₃ COONa		0,21
KBr		1,25
NaHCO ₃		6,29
Água	876,42	862,52

Antes de serem misturadas no sistema, as soluções são submetidas à ajuste de pH, sendo efetuado pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) e dióxido de carbono (CO₂) nas soluções até que o pH obtido fosse igual a 7,0.

O sistema reacional

O sistema reacional onde os experimentos foram conduzidos era composto por um vaso de alimentação à alta pressão de uma das soluções, com volume de 600 mL e um reator de 1500 mL, que antes do experimento recebe a outra solução reagente. Ambos os vasos são encamisados e a temperatura mantida por um banho termostático, responsável pelo controle da temperatura de ensaio, que variou entre 40 e 90 °C. No reator, acoplado ao topo e centralizado, foi instalado o sistema de ultrassom, composto por um *probe* contendo um transdutor e conectado a um gerador.

A alimentação e pressurização do sistema foram realizadas por entradas nas partes superiores, tanto do vaso quanto do reator, em pressões pré-definidas de 10 atm no vaso de reação e 10,5 atm no tanque de alimentação.

No fundo do reator foi posicionado um filtro responsável por impedir a perda de partículas quando o sistema era descarregado. Todo o conjunto, até a saída da solução filtrada, foi mantido em pressão de 10 atm, visando o controle de precipitação por depressurização.

Para controle da não formação de sólidos na depressurização do sistema (saída), uma bomba de cromatografia HPLC foi instalada antes da válvula *back pressure*, a qual inseria na corrente uma solução de ácido acético a 10%. A imagem do sistema reacional utilizado é apresentada na **Figura 2**.

Os sólidos precipitados foram recuperados no sistema de filtração em linha foram secos em estufa em temperatura de 70 °C, sob vácuo, por um período não inferior a 24 horas. Após este procedimento, os sólidos eram mantidos em sistema vedado e isento de umidade para se evitar a mudança de fases dos sólidos.



Figura 2: Sistema reacional a alta pressão utilizado nos experimentos.

Desenvolvimento do Ensaio e Caracterização

Após a adequação das soluções de trabalho, elas foram vertidas em seus respectivos recipientes (vaso de alimentação e reator) e o sistema foi pressurizado na temperatura referente a cada ensaio.

Da mesma forma, e como prevenção a perda de carga, o sistema de saída foi pressurizado com a solução de ácido acético (10%). Com o sistema estabelecido, a solução presente no vaso de alimentação foi descarregada no reator e contabilizou-se um tempo mínimo para reação, empregado tanto no sistema sem ultrassom como no que houve a presença dele.

Após o tempo selecionado, o sistema foi depressurizado e descarregado, a solução resultante da reação foi descartada ao final do sistema e o reator foi aberto para a coleta das partículas retidas pelo filtro.

A torta obtida através do processo de filtração foi levada a estufa e após o processo de secagem total, foi feita a pesagem para identificar a massa recuperada do ensaio. Essas partículas foram submetidas a uma análise por microscopia óptica quanto ao tamanho e presença das fases cristalinas do carbonato de cálcio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sólidos recuperados nos sistemas foram caracterizados por microscopia óptica quanto às composições aproximadas das fases constituintes dos sólidos como do tamanho característicos destes, tanto sem a aplicação de ultrassom quanto com a aplicação de ultrassom. Os resultados referente à composição das fases estão apresentados na **Tabela 3** e **Tabela 4**, respectivamente.

Tabela 3 - Composição aproximada das fases cristalinas dos sólidos recuperados nos ensaios sem ultrassom em pressão de 10 atm.

Temperatura (° C)	Fase Cristalina (%)		
	Calcita	Vaterita	Aragonita
40	88	12	-
50	85	15	-
60	90	10	-
70	67	4	29
80	58	4	28
90	53	12	25

Tabela 4 - Composição aproximada das fases cristalinas dos sólidos recuperados nos ensaios com ultrassom em pressão de 10 atm.

Temperatura (° C)	Fase Cristalina (%)		
	Calcita	Vaterita	Calcita
40	6	94	-
50	5	95	-
60	9	91	-
70	5	76	19
80	2	-	98
90	6	-	94

Como pode ser observada nas tabelas, nos ensaios sem a aplicação de ultrassom a fase predominante é a fase calcita, em toda a faixa de temperatura avaliada, sendo que em temperaturas a partir de 70° C, passa a ser observada a presença da fase aragonita, com consequente redução da fase calcita. A fase vaterita, com exceção das temperaturas de 70 e 80 °C, que apresentaram redução na composição, praticamente se mantiveram constante nos demais ensaios.

Quando da aplicação de ultrassom no sistema, foi observada uma redução considerável da fase calcita, com predominância da fase vaterita até temperatura de 70 °C, onde também se observa a presença da fase aragonita, sendo que em temperaturas a partir de 80 °C, a fase aragonita é predominante.

As **Figuras** de 3 a 14 apresentam as fotomicrografias dos sólidos recuperados nos experimentos, tanto sem como com a aplicação de ultrassom.

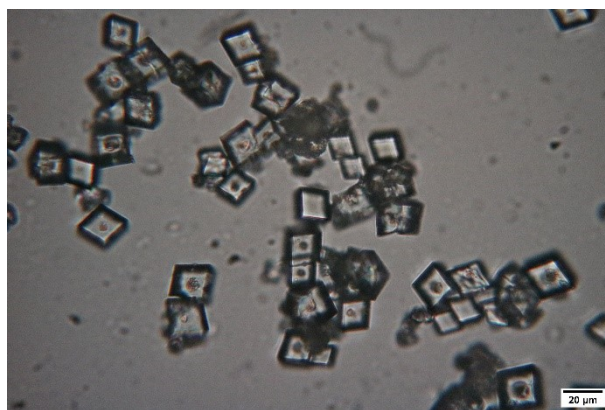


Figura 3: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 40 °C, sem ultrassom.

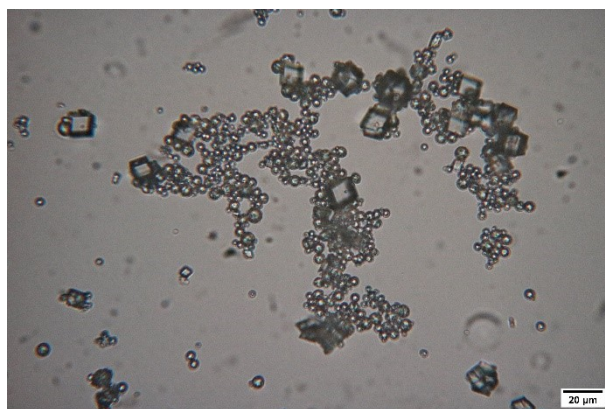


Figura 4: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 40 °C, com ultrassom.

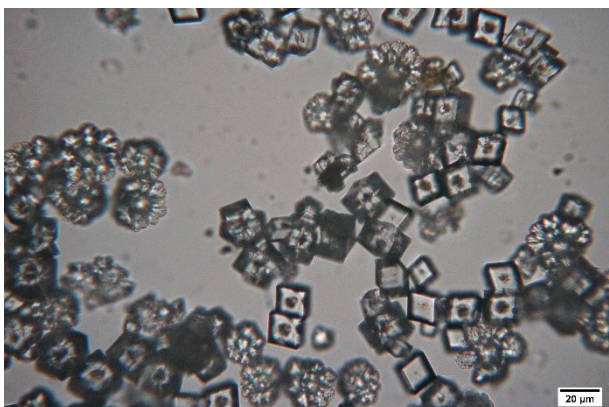


Figura 5: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 50 °C, sem ultrassom

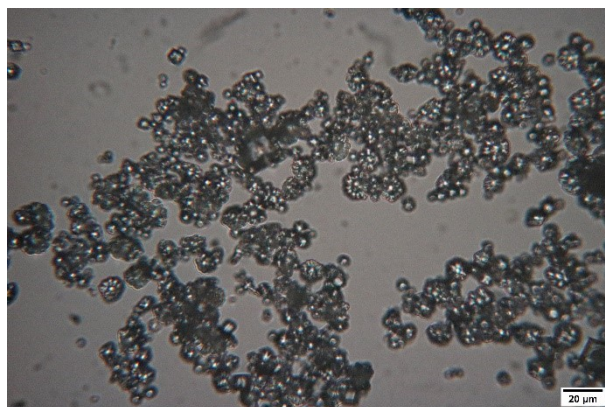


Figura 8: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 60 °C, com ultrassom.

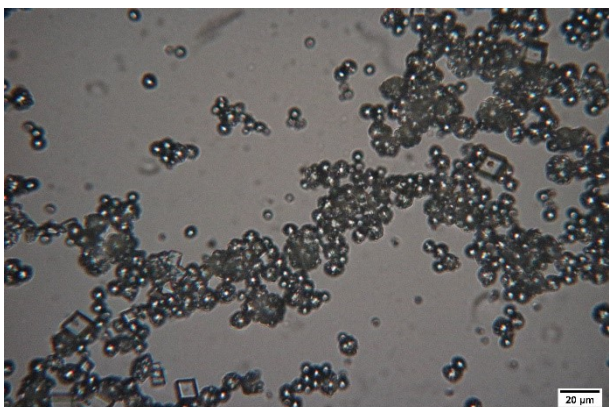


Figura 6: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 50 °C, com ultrassom.

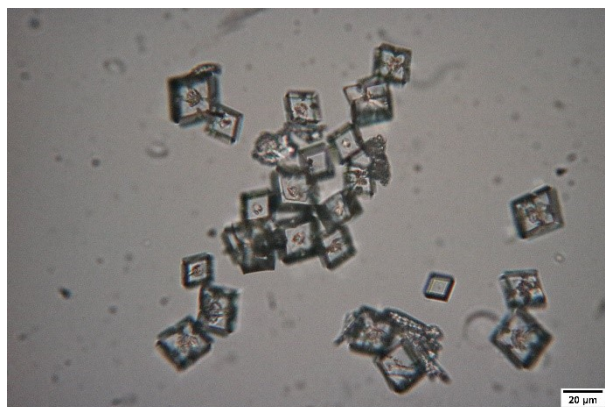


Figura 9: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 70 °C, sem ultrassom

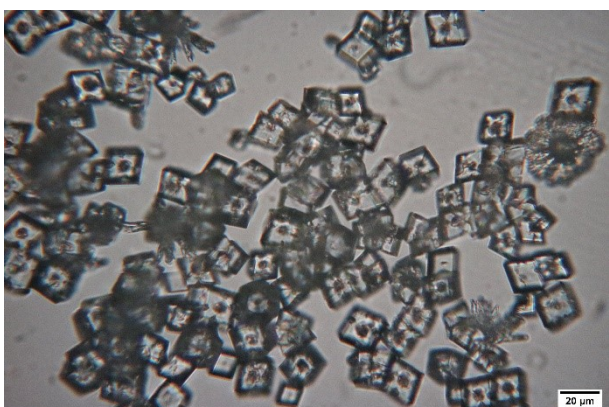


Figura 7: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 60 °C, sem ultrassom

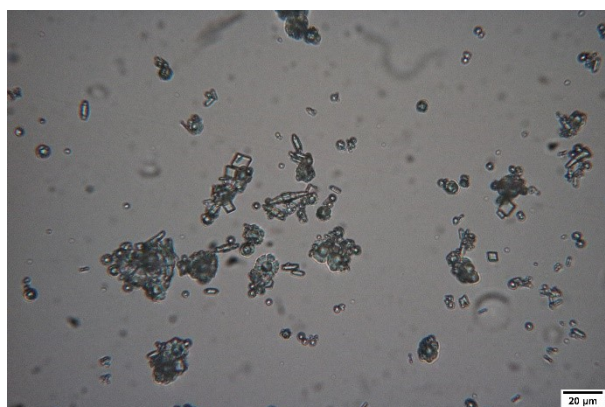


Figura 10: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 70 °C, com ultrassom.



Figura 11: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 80 °C, sem ultrassom

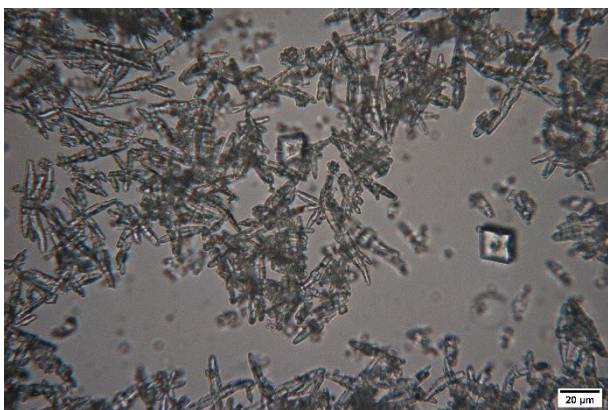


Figura 12: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 80 °C, com ultrassom



Figura 13: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 90 °C, sem ultrassom

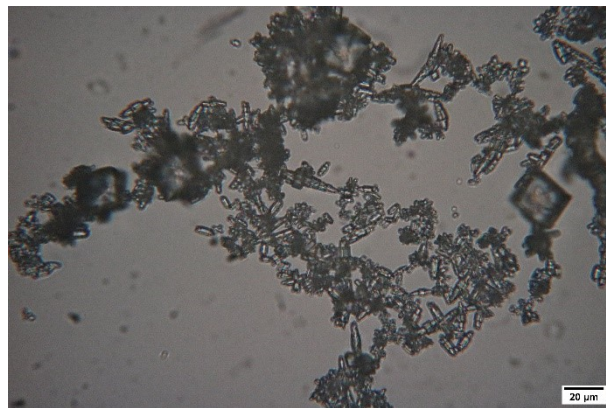


Figura 14: Fotomicrografia da amostra obtida em temperatura de 90 °C, com ultrassom

Uma avaliação das fases observadas pode ser efetuada a partir dos diagramas apresentados por Kawano *et al.* (2009), a partir da determinação do ln AP em função da temperatura, para a solução considerada nos experimentos. A **Tabela 5** apresenta os valores calculados de ln AP na faixa de temperatura entre 0 a 100 °C, e controle de pH para a solução em uso nos experimentos. Estes resultados estão representados no diagrama reproduzido na **Figura 15**.

Tabela 5 – Valores de ln AP obtidos através das equações apresentadas por Kawano *et al.* (2009).

Solução BZ	
Temperatura (°C)	ln AP
0	-17,07
10	-16,78
20	-16,58
25	-16,50
30	-16,43
35	-16,38
40	-16,34
50	-16,30
60	-16,30
80	-16,42
100	-16,68

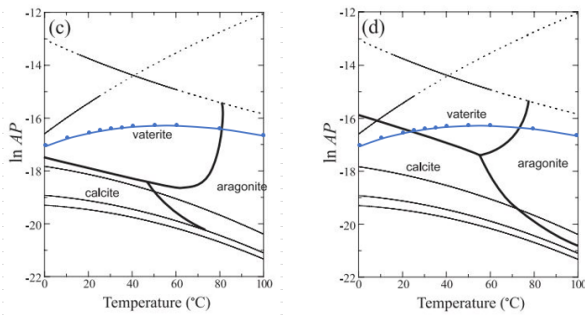


Figura 15 - Diagrama com a curvas representativa da solução utilizadas nos experimentos. Fonte: Kawano *et al.* (2009)

De acordo com as representações no diagrama e as concentrações das fases obtidas apresentadas nas **Tabelas 3 e 4**, pode-se dizer que o sistema conduzido sem a aplicação de ultrassom, promove a precipitação do carbonato de cálcio em estado transiente, representado pelo diagrama (d), enquanto que, quando se aplica ultrassom no sistema, a precipitação passa a ser em estado estacionário e, portanto, a precipitação passa a ser representada pelo diagrama (c).

Considerando que se pode associar a precipitação em estado transiente como uma precipitação em baixa supersaturação e a precipitação em estado estacionário como uma precipitação em alta supersaturação, é de se esperar que os sólidos precipitados com a aplicação de ultrassom apresentem tamanhos de partículas inferiores as sólidos precipitados no sistema sem a aplicação de ultrassom.

As **Figuras de 3 a 14** já apresentam as diferenças em termos de tamanhos dos sólidos e as **Tabelas 6 e 7** apresentam os valores aproximados obtidos por análise de imagem.

Tabela 6 - Tamanhos de partículas estimadas (μm) nos ensaios sem ultrassom a 10 atm.

Sem ultrassom	Tamanho de partícula (μm)			
	T ($^{\circ}\text{C}$)	Calcita	Vaterita	Aragonita
	40	13	22	-
	50	13	24	-
	60	12	16	-
	70	14	19	31
	80	17	34	53
	90	19	55	63

Tabela 7 - Tamanhos de partículas estimadas (μm) nos ensaios com ultrassom a 10 atm.

Com ultrassom	Tamanho de partícula (μm)			
	T ($^{\circ}\text{C}$)	Calcita	Vaterita	Aragonita
	40	9	3	-
	50	9	5	-
	60	5	3	-
	70	6	4	9
	80	14	-	22
	90	15	-	25

Como pode ser observado nas tabelas, os tamanhos aproximados das partículas reduziram com a aplicação de ultrassom, sendo que em temperaturas a partir de 80°C , o efeito com relação a fase calcita é menos pronunciado, indicando que a cinética de crescimento para esta fase nestas temperaturas é pouco afetada.

As massas recuperadas, depois se submetidas à secagem, foram quantificadas e os resultados estão apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Massas recuperadas nos ensaios realizados em pressão de 10 atm

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Massa recuperadas (g)	
	Sem US	Com US
40	0,1370	0,0383
50	0,2000	0,3067
60	0,6134	0,5037
70	0,8221	1,4940
80	0,5736	0,7343
90	0,9042	1,6775

Como pode ser observado na tabela, as massas recuperadas aumentam com o aumento da temperatura, decorrente da menor concentração de dióxido de carbono na suspensão, com menor solubilidade do carbonato de cálcio. No entanto, as massas não seguem um padrão esperado, possivelmente decorrente da dificuldade em recuperação dos sólidos suspensos em alta pressão.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pelos ensaios é possível concluir que o comportamento de precipitação do carbonato de cálcio é alterado com o uso do ultrassom,

principalmente com relação as fases formadas e tamanho de partículas.

Com relação às fases formadas, o ultrassom favorece a formação da fase vaterita com redução do tamanho dos sólidos.

O diagrama de fases desenvolvido por Kawano *et al.* (2009), apresenta-se como uma importante ferramenta na predição da fase a ser formada, em diferentes níveis de saturação das espécies reativas.

REFERÊNCIAS

- CHEN, P. C. et al. (1997), Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, Nos 21-22, p. 4171-4177.
- GRAHAM, G. M. Scaled Solutions Production Chemistry Course. Understanding Inorganic Scaling – Mechanisms, Control and Management. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2018, Aberdeen.
- KAWANO, J. et al. (1990) Precipitation diagram of calcium carbonate polyphorms: its construction and significance, *Journal of Physics: Condensed Matter*, V. 21, p. 425102.
- MAJID, I., NAYIK, G. A., NANDA, V. (2015), Ultrasonication and food technology: A review, *Cogent Food and Agriculture*, V. 1, p. 1-11.
- NASSER, W. N. Al et al. (2008), Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, p. 1381-1389.
- NASSER, W. N. Al et al. (2013), Monitoring of aggregation and scaling of calcium carbonate in the ultrasound irradiation using focused beam reflectance measurement, *Powder Technology*, Vol. 238, p.151-160.