



**UFRJ**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA



NICHOLLAS GOMES GERMANO DA SILVA

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO E POLIMORFISMO DO CARBONATO DE CÁLCIO  
EM MISTURA BIFÁSICA ÁGUA-HEPTANO**

RIO DE JANEIRO

2024

NICHOLLAS GOMES GERMANO DA SILVA

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO E POLIMORFISMO DO CARBONATO DE CÁLCIO  
EM MISTURA BIFÁSICA ÁGUA-HEPTANO**

Projeto de pesquisa apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Vinicius Tadeu Karnaller Montalvão, D. Sc.

RIO DE JANEIRO

2024

## CIP - Catalogação na Publicação

G612e      Gomes Germano da Silva, Nichollas  
              Estudo da cristalização e polimorfismo do  
              carbonato de cálcio em mistura bifásica água  
              heptano / Nichollas Gomes Germano da Silva. -- Rio  
              de Janeiro, 2024.  
              93 f.

              Orientador: Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão.  
              Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
              Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto  
              de Química, Bacharel em Química, 2024.

              1. Incrustação inorgânica. 2. Carbonato de cálcio.  
              3. Garantia de escoamento. 4. Indústria de petróleo  
              e gás. 5. Polimorfismo. I. Tadeu Kartnaller  
              Montalvão, Vinicius, orient. II. Título.

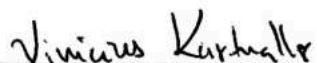
NICHOLLAS GOMES GERMANO DA SILVA

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO E POLIMORFISMO DO CARBONATO DE  
CÁLCIO EM MISTURA BIFÁSICA ÁGUA-HEPTANO**

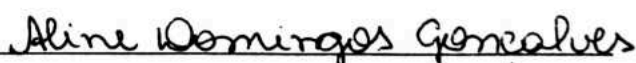
Projeto de pesquisa apresentado ao Instituto de  
Química da Universidade Federal do Rio de  
Janeiro como parte dos requisitos necessários  
a obtenção do grau de bacharel em Química  
com Atribuições Tecnológicas.

Data de Aprovação:

04 / 08 / 2024



Prof. Dr. Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão



Profa. Dra. Aline Domingos Gonçalves



Prof. Dr. Felipe Jonathan da Silva Bispo

RIO DE JANEIRO

2024

## DEDICATÓRIA

Para a minha família, que tornou meus voos mais altos, e aos meus amigos, que me garantiram que todo pouso fosse em segurança.

## **AGRADECIMENTOS**

Já faz tanto tempo da primeira versão desse texto e, como eu já não sei dizer em qual versão está agora, só me esforçarei para que seja a última. Para o último ato da minha graduação, eu esperava que a ânsia pelo seguinte criasse distância do início. Entretanto, o futuro só me parece irresoluto e as lembranças tomam minha mente como se fossem caminhar comigo para sempre.

Pensar na minha graduação, hoje, me remete aos melhores anos que passei na minha vida, mas que também trouxeram emoções amargas demais. Ao longo do meu tempo na UFRJ, sinto que engoli essas emoções amargas como pílulas de um remédio difícil de tomar, mas que não representava o todo. Olhando com calma, agora, vejo muito nitidamente a pessoa que me tornei e os passos que dei em toda essa caminhada. Vejo os instantes em que caí, as pessoas que me ajudaram a levantar.

Minha família esteve presente para mim em cada momento e, a eles, sou grato incondicionalmente. Não sei como expressar em palavras concisas o sentimento de felicidade por me incentivarem incessantemente a seguir em frente e a perseguir o que mais me cativa. A fé de vocês em mim segue como a força motriz para tudo que aconteceu até aqui e tudo o que ainda virá. Se sou o que sou, quem sou e como sou, devo muito a vocês.

Aos familiares que encontrei pelo caminho, meus amigos. Enquanto todos nós buscávamos sobreviver ao vasto deserto da incerteza, insegurança, imperfeição, indecisão, inquietude e instabilidade (ou vida, se preferir chamar dessa forma), vocês ainda assim estenderam suas mãos a mim e asseguraram que eu nunca estivesse sozinho. Dentro dessa reflexão, é muito claro para mim que eu não seria capaz de suportar tamanha pressão sem suas vozes e seus abraços nos bons e maus momentos.

Considero que sou uma pessoa de muita sorte por ter por perto tantas pessoas que, legitimamente, me querem bem e que me tratam com todo o carinho possível. Sorte essa que também me leva a lugares preciosos demais para não serem enaltecidos. Ter trabalhado no NQTR foi definitivamente uma experiência. A melhor que eu poderia ter, nos seus altos e baixos. Tendo contato, hoje, com laboratórios além do que me formou como um profissional, me fez perceber o quanto eu fui muito

bem preparado e ensinado por cada pessoa que está e esteve ali. Considero e sempre considerarei esse lugar minha segunda casa, com a segunda família que tive durante tanto tempo que me acolheu e me engrandeceu imensamente.

Me lembro do momento em que pisei ali pela primeira vez e como eu me senti intimidado pela imensidão de possibilidades que eu poderia viver ali. E me recordo da mão que foi estendida a mim me convidando a entrar. A única pessoa que será mencionada neste texto (além de mim). Minha jornada como um pesquisador iniciante e cheio de dúvidas só começou porque Vinicius Karthaller ouviu meus amigos fazendo piada comigo por estar surpreso com aquele lugar. “A gente tem vaga para IC, se você quiser”.

Não consigo pensar em uma maneira mais justa de finalizar essa etapa na minha vida diferente de ter você como orientador. E mais feliz ainda, sou, por te ter como amigo também. As múltiplas conversas filosóficas, científicas e pessoais foram capazes de me fazer enxergar de novo e de novo o caminho na minha frente. Obrigado por me tornar um profissional melhor, uma pessoa melhor e um amigo melhor. Essa brincadeira toda começou com você e tem que terminar com você também.

Não mencionarei nenhum nome aqui porque, apesar de essa ser uma finalização de graduação, sou doutor em esquecer as coisas. Não quero que ninguém se sinta mal por algo tão banal como a minha memória ruim. Mas eu sei, do fundo do meu coração, e faço questão de demonstrar a todos (pessoalmente, porque sou ruim por mensagem), o quanto sou grato ao que vocês fizeram pela minha vida. Os aguardo nas próximas aventuras, tormentos, vitórias e derrotas.

Claro, gostaria de agradecer, formalmente, ao SENAI-CETIQT pelo auxílio com a análise das minhas amostras. E quero agradecer também à Fundação COPPETEC pelo fomento ao projeto realizado.

## RESUMO

DA SILVA, Nichollas Gomes Germano. Estudo da cristalização e polimorfismo do carbonato de cálcio em misturas bifásicas água-fase orgânica. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

O estudo associado a garantia de escoamento na indústria de petróleo e gás natural para a resolução de problemas de incrustação de carbonato de cálcio apresenta, majoritariamente, sistemas aquosos como ferramenta de avaliação. A ausência de trabalhos substanciais sobre incrustações de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em sistemas multifásicos aponta uma deficiência de informações na literatura e um caminho para o desenvolvimento de novas abordagens para esta problemática. Este trabalho realiza a avaliação dos processos de precipitação e cristalização do carbonato de cálcio em um ambiente multifásico composto por água e heptano (mistura de isômeros), uma substância produzida na separação do petróleo, em diferentes proporções água:heptano. Para isso, um sistema em batelada foi proposto com o intuito de realizar reações de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  utilizando soluções de cloreto de cálcio e bicarbonato de sódio expostos a uma agitação de 1000 rpm a 25 °C em pH 7 durante uma hora. As caracterizações in-situ (FBRM e PVM) explicitaram a formação de gotas de heptano em água e sua importância na interação com o  $\text{CaCO}_3$  precipitado. Os sólidos formados em solução se aderem à interface formando uma camada de revestimento que é capaz de estabilizar o heptano na fase aquosa. O rendimento reacional calculado para as replicatas mostraram que a presença do heptano não influencia no quantidade de carbonato de cálcio total precipitado. Já a caracterização morfológica do  $\text{CaCO}_3$  formado nos ensaios indicou que o heptano possui influência no tamanho dos cristais formados e no hábito cristalino, sendo capaz de criar deformações na estrutura e mudanças na relação entre os polimorfos gerados.

Palavras-chave: Incrustação Inorgânica; Carbonato de cálcio; Sistema multifásico; Polimorfismo; Garantia de escoamento



## ABSTRACT

DA SILVA, Nichollas Gomes Germano. Evaluation of the crystallization and polymorphism of calcium carbonate in a multiphase chemical system. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2024.

The evaluation associated with flow assurance in the oil and gas industry focused on the resolution of problems generated by calcium carbonate are, mainly, studied solely in the aqueous phase. The absence of substantial work on calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) scale in multiphase systems points to a vulnerability in the database and a pathway for developing new approaches to this issue. This work evaluates the precipitation and crystallization processes of calcium carbonate in a multiphase environment composed of water and heptane (isomeric mixture), a substance that comes from the oil separation process, in different water:heptane ratios. To this end, a batch system was proposed to conduct  $\text{CaCO}_3$  precipitation reactions using calcium chloride and sodium bicarbonate solutions exposed to 1000 rpm stirring at 25 °C and pH 7 for one hour. In-situ characterizations (FBRM and PVM) highlighted the formation of heptane droplets in water and their importance in interacting with the precipitated  $\text{CaCO}_3$ . The solids formed in solution interact with the interface, forming a coating layer capable of stabilizing the heptane in the aqueous phase. The reaction yield calculated for the replicates showed that the presence of heptane does not influence the total amount of calcium carbonate precipitate. However, the morphological characterization of the  $\text{CaCO}_3$  formed in the tests indicated that heptane influences the size of the crystals formed and the crystal habit, being capable of creating deformations in the structure and changing the polymorphic ratio towards the less stable polymorph.

Keywords: Inorganic scale; Calcium carbonate; Multiphase scale; Polymorphism; Flow Assurance

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama demonstrativo da relação entre o raio de um núcleo esférico e a Energia Livre associada.....	21
Figura 2 – Modelo de Kossel-Stranski e as dinâmicas que incorporação das unidades de crescimento dentro de uma estrutura cristalina.....	22
Figura 3 - Esquemática das etapas da cristalização segundo a Teoria Clássica de Nucleação .....	23
Figura 4 – Gráfico da constante de solubilidade dos polimorfos calcita, vaterita e aragonita em função da temperatura.....	25
Figura 5 – Relação de estabilidade entre os polimorfos de carbonato de cálcio .....	26
Figura 6 – Retículos cristalinos dos polimorfos anidros de carbonato de cálcio.....	27
Figura 7 – Cristais de (a) calcita; (b) vaterita; (c) aragonita; observados a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada a sólidos de $\text{CaCO}_3$ .....	28
Figura 8 – Representação do processo de formação de incrustações inorgânicas em uma tubulação .....	29
Figura 9 – Tubulação atingida por incrustação de carbonato de cálcio.....	30
Figura 10 – Estrutura molecular de diferentes tipos de parafina .....	31
Figura 11 – Estrutura molecular típica de moléculas componentes de asfaltenos....	32
Figura 12 – Foto da sonda PVM.....	36
Figura 13 – Imagem obtida a partir da sonda PVM.....	37
Figura 14 – Foto da sonda FBRM.....	38
Figura 15 – Esquemática de aquisição de dados pelo FBRM. Em (1) há a dispersão de sólidos e a incidência do feixe de laser; em (2) observa-se o cálculo do comprimento de corda; e em (3), há a relação do comprimento de corda e a contagem de partículas do meio. ....	39
Figura 16 – Esquemática de ordenação da adição das soluções aquosas e da fase orgânica, onde (1) representa a primeira adição, (2) a segunda adição e (3) a terceira adição.....	41

Figura 17 – Esquema do sistema reacional composto pelo reator cilíndrico de 100 mL e estação de trabalho EasyMax 102 (Mettler Toledo) .....	42
Figura 18 – Montagem do aparato experimental (conjunto de sondas – FBRM e PVM – e agitador mecânico).....	43
Figura 19 – Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para o comprimento de corda menor que 10 $\mu\text{m}$ para o experimento de Heptano 0%.....	47
Figura 20 - Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para os comprimentos de corda menores que <10 $\mu\text{m}$ e de comprimento de corda entre 10 e 50 $\mu\text{m}$ para o experimento de Heptano 0%.....	48
Figura 21 – Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para os comprimentos de corda menores que 10 $\mu\text{m}$ , da faixa de 10-50 $\mu\text{m}$ e da faixa de 50-150 $\mu\text{m}$ para o experimento de Heptano 0%.....	49
Figura 22 – Gráfico de comparação entre as contagens de partículas menores que 10 $\mu\text{m}$ para as misturas com diferentes frações de heptano. ....	50
Figura 23 – Gráfico de contagem de partículas menores que 10 $\mu\text{m}$ para cada uma das misturas estudadas no período de 5 minutos iniciais dos experimentos. ....	51
Figura 24 – Gráfico de curvas de regressão linear do comportamento de contagem de partículas para os 5 minutos iniciais dos experimentos envolvendo as misturas. ....	52
Figura 25 – Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para os comprimentos de corda menores que 10 $\mu\text{m}$ , da faixa de 10-50 $\mu\text{m}$ e da faixa de 50-150 $\mu\text{m}$ para o experimento de Heptano 0%.....	53
Figura 26 – Imagem de videomicroscopia (PVM) do experimento realizado na ausência de heptano em: (a) 1 minuto; (b) 60 minutos de experimento. ....	54
Figura 27 – Imagens de videomicroscopia (PVM) dos experimentos de (a) 5%; (b) 25%; e (c) 75%; demonstrando as gotas produzidas pelo transporte de fases durante a agitação.....	54
Figura 28 – Imagens de videomicroscopia (PVM) da interação do carbonato de cálcio precipitado com a interface das gotas na mistura de 50% de heptano nos instantes: (a) 1 minuto; (b) 5 minutos; (c) 30 minutos) e (d) 60 minutos. ....	55
Figura 29 – Imagens de videomicroscopia (PVM) da interação do $\text{CaCO}_3$ com a interface das gotas de heptano presentes no experimento da solução de 25% de heptano nos 10 minutos finais.....	56

Figura 30 – Fotos em (a) vista superior; e (b) lateral do reator após o final de um experimento contendo a mistura de 50% de heptano mostrando a interação na interface.....	57
Figura 31 – Gráfico de rendimento reacional médio para as triplicatas de experimento envolvendo cada uma das misturas .....	60
Figura 32 – Imagens de MEV de sólidos de $\text{CaCO}_3$ formados nos experimentos contendo: (a) 0% de heptano; (b) 50% de heptano .....	62
Figura 33 – Imagens de MEV de sólidos de $\text{CaCO}_3$ produzidos nos experimentos contendo: (a) 5% de heptano; (b) 90% de heptano. ....	63
Figura 34 – Imagens de MEV do aspecto dos cristais de $\text{CaCO}_3$ produzidos nos experimentos contendo: (a) 0% de heptano; (b) 0% de heptano; (c) 75% de heptano; (d) 75% de heptano.....	64
Figura 35 – Difrátogramas obtidos para os ensaios com os picos característicos, onde: C = Calcita; V = Vaterita .....	66
Figura 36 – Gráfico do resultado obtido pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas relacionando a porcentagem de polimorfos presentes nas amostras de $\text{CaCO}_3$ produzido pelos experimentos com a porcentagem de heptano presente ...	67

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Composição química de água de formação em comparação com água do mar (injeção) .....	35
Tabela 2 – Informações sobre as misturas preparadas para os experimentos.....	40
Tabela 3 – Condições reacionais dos experimentos em batelada .....	43
Tabela 4 – Rendimento reacional das replicatas de experimento das misturas .....	59

## LISTA DE ABREVIATÖES E SIGLAS

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

DRX – Difractão de Raios-X

FBRM – *Focused Beam Reflectance Measurement*

K<sub>ps</sub> – Constante do produto de solubilidade

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PVM – *Particle Vision and Measurement*

r<sub>c</sub> – Raio crítico

TCN – Teoria Clássica de Nucleação

ΔG – Energia livre de Gibbs

ΔG<sub>crítico</sub> – Diferença de energia livre correspondente ao raio crítico

ΔG<sub>v</sub> – Diferença de energia livre da transformação por unidade de volume

μ – Potencial químico do equilíbrio

γ – Tensão superficial

## SUMÁRIO

1.Introdução.....	15
2. Revisão Bibliográfica.....	18
2.1. O fenômeno de cristalização.....	18
2.1.1. Nucleação.....	20
2.1.2. Crescimento do cristal.....	21
2.2. O Carbonato de Cálcio.....	23
2.2.1. Polimorfismo.....	25
2.2.2. Incrustação inorgânica.....	28
2.3. Frações do petróleo.....	30
2.3.1. Fração orgânica líquida.....	30
2.3.2. Fração gasosa.....	33
2.3.3. Fração aquosa.....	33
2.4. Técnicas analíticas de monitoramento do processo de cristalização.....	35
2.4.1. <i>Particle Vision Measurement</i> (PVM).....	36
2.4.2. <i>Focused Beam Reflectance Measurement</i> (FBRM).....	38
3. Objetivo.....	39
3.1. Objetivo geral.....	39
3.2. Objetivos específicos.....	39
4. Procedimento Experimental.....	40
4.1. Reagentes e soluções.....	40
4.2. Experimentos de precipitação.....	41
5. Resultados e Discussão.....	45
5.1. Caracterizações <i>in-situ</i> .....	45

5.2. Fim do experimento e separação do precipitado de $\text{CaCO}_3$ .....	58
5.3. Caracterização dos sólidos de $\text{CaCO}_3$ .....	61
6. Conclusão .....	68
7. Perspectivas .....	69
8. Referências bibliográficas .....	70
APÊNDICES .....	75
<b>APÊNDICE – A</b> .....	75
<b>APÊNDICE – B</b> .....	79
<b>APÊNDICE – C</b> .....	85
<b>APÊNDICE – D</b> .....	86
<b>APÊNDICE – E</b> .....	87



## 1.Introdução

A implementação, inovação e desenvolvimento de fontes renováveis de energia têm sido pauta de discussão constante no cenário econômico mundial (HAJER; PELZER, 2018; WANG; SONDI; MATIJEVIĆ, 1999). Isto se dá visto que a principal fonte energética atual (combustíveis fósseis) não só representa uma fonte não renovável de energia, o que resultará no fim deste recurso, como também contribui significativamente para o aquecimento global (KESSEL, 2000).

Contudo, colocar em prática a captação e utilização de energia por fontes renováveis não se apresenta como um cenário de transição simples (HOLECHEK et al., 2022). Mudanças socioeconômicas drásticas terão de ocorrer e que envolvem a cooperação de todos as nações. Países desenvolvidos terão as suas dinâmicas de consumo e padrão de vida radicalmente modificados. Já os países subdesenvolvidos necessitarão de assistência em diversos âmbitos para que o processo transicional seja adequado.

Logo, ainda que os combustíveis fósseis se apresentem em uma fase de avançada maturação em relação à sua tecnologia, a exploração e utilização do petróleo como fonte de energia acompanhará a humanidade pelos próximos anos. Isso acontece devido ao fato de que as fontes renováveis ainda não são capazes de suprir as demandas energéticas globais sem que alterações drásticas ocorram. Portanto, o petróleo estará presente como uma fonte de energia durante todo o processo de substituição de matrizes energéticas.

Diante dessa realidade, há uma demanda significativa pela resolução de problemáticas associadas à indústria (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019; LIU et al., 2021). Tem-se que o processo produtivo de captação de petróleo já apresenta uma série de desafios geológicos, químicos e físicos. Além disso, durante a linha de produção, a alteração nos parâmetros termodinâmicos gerada pela extração dos reservatórios proporciona diversas barreiras operacionais. Dentre estes obstáculos, pode-se destacar a formação de incrustações.

O conteúdo dos reservatórios de petróleo abrange hidrocarbonetos e diversas substâncias que se encontram em fase líquida e gasosa (BURYAKOVSKY et al., 2012). A transferência dessa matéria de uma região de alta pressão (reservatório)

para uma região de menor pressão (superfície), além das mudanças de temperatura e injeção de componentes químicos, como inibidores de incrustação e surfactantes, podem alterar o pH do meio (YOUSEF; AL-SALEH; AL-JAWFI, 2012), influenciam na alteração da estabilidade das substâncias que compõem a mistura que estava no reservatório.

Com isso, observa-se a precipitação de sólidos, resultado da mudança inerente de pH, pressão e temperatura durante a linha de produção. A adesão desses precipitados sólidos nas paredes das tubulações, válvulas e equipamentos gerais, adicionado ao fenômeno de aglomeração e crescimento de cristais, provoca o entupimento e perda de função, e isso se relaciona à incrustação (OLIVEIRA et al., 2019). Desse modo, nesses cenários, o transporte de massa não só tem seu fluxo gradativamente reduzido como também está sujeito a uma interrupção completa.

As estratégias de enfrentamento dessa problemática estão intimamente relacionadas à natureza da incrustação observada em cada caso. Como uma forma de reconhecer padrões e analisar por um escopo qualitativo, pode-se dividir as incrustações em dois grandes grupos: incrustações orgânicas e incrustações inorgânicas.

As incrustações orgânicas estão associadas às substâncias presentes na fração oleosa extraída do reservatório. São exemplos de geradores de incrustações orgânicas as parafinas – hidrocarbonetos lineares de cadeia longa (variam de 15 a 75 carbonos em sua composição) (BELATI et al., 2023) – e os asfaltenos – moléculas de alto peso molecular e polaridade composta por aromáticos interligados e presença de heteroátomos e ramificações (MOHAMMED et al., 2021). Apesar de não pertencerem estritamente à categoria de incrustações orgânicas, é possível mencionar, também a formação de hidratos – estruturas cristalinas formadas por moléculas de água capazes de aprisionar moléculas de gás (principalmente metano) no interior de sua estrutura (LAMIM et al., 2022).

Por outro lado, as incrustações inorgânicas são aquelas atreladas à fração aquosa extraída do reservatório (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008). Devido às características do papel da água na formação geológica das rochas presentes no reservatório (água de formação), há uma série de minerais solubilizados em fase aquosa. Além disso, durante o processo de extração do conteúdo do reservatório, a

injeção estratégica de água também adiciona compostos já solubilizados que irão interagir com a configuração original da água de formação (MOGHADASI et al., 2003).

Os principais cátions observados em fenômenos de incrustações inorgânicas são o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Para abordar sobre os contra-íons que interagem com os metais solubilizados na fase aquosa, é possível subdividir as incrustações inorgânicas em diferentes categorias. As mais relevantes são as incrustações inorgânicas formadas por carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), óxidos e hidróxidos ( $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ ), sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ) e silicatos ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008).

Neste cenário, as incrustações geradas por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) constam como uma das problemáticas sem solução definitiva, mas que conta com possíveis ações remediativas (KARTNALLER et al., 2018). Isso se dá, em grande parte, pela complexidade atrelada à determinação do mecanismo de cristalização desse composto, que não segue a teoria clássica de nucleação (SEAR, 2012).

Devido a isso, diversos mecanismos foram propostos para determinar como o processo de formação de sólidos do carbonato de cálcio funciona de acordo com a fase que o composto assume (RODRIGUEZ-BLANCO; SHAW; BENNING, 2011). Contudo, não há um modelo que estabeleça um mecanismo de formação de sólidos que se adeque a todos os casos, uma vez que o  $\text{CaCO}_3$  pode assumir diversas estruturas cristalinas (polimorfos) e não cristalinas (fase amorfa) diferentes (DECLET; REYES; SUÁREZ, 2016).

Os polimorfos mais relevantes observados são a calcita, a aragonita, a vaterita e há, também, uma fase amorfa. Cada fase possui propriedades distintas e estabilidades termodinâmicas diferentes (JIMOH et al., 2018). Em virtude disso, a interação de cada fase com o ambiente reacional ao qual estão inseridos é característico a cada um deles. Ademais a isso, a interação de cada polimorfo com as paredes da tubulação de transporte mássico do conteúdo do reservatório até a superfície também será dependente do polimorfo presente.

Visto isso, há uma grande complexidade na dinâmica de estudo do processo de formação de sólidos e incrustação envolvendo o  $\text{CaCO}_3$ . Diversos são os trabalhos que buscam formas de compreender melhor o processo de cristalização (CAVANAUGH; WHITTAKER; JOESTER, 2019; GOODARZ-NIA; MOTAMED, 1980).

e de inibição da cristalização (OLIVEIRA et al., 2023) em processos produtivos de petróleo.

Contudo, o observado pela literatura é composto majoritariamente por ambientes de estudo baseados em soluções aquosas. Muito pouco é averiguado sobre a cristalização do  $\text{CaCO}_3$  em ambientes multifásicos (SANNI et al., 2022; SANNI; PESSU, 2023). Dado que o conteúdo do reservatório é composto por uma fração orgânica oleosa, uma fração aquosa e uma fração gasosa, é perceptível a necessidade de se estudar os mecanismos de formação de precipitados de  $\text{CaCO}_3$  em ambientes mais similares com a realidade.

Com isso, o presente trabalho visa abordar qualitativamente um ambiente químico que se aproxima mais da realidade química observada no processo de extração do conteúdo dos reservatórios de petróleo. Para isso, heptano (mistura de isômeros) foi utilizada como fase orgânica em diferentes proporções para que pudesse ser avaliada a influência de um ambiente químico mais complexo na cristalização do  $\text{CaCO}_3$ .

## **2. Revisão Bibliográfica**

Neste capítulo, ao longo dos próximos quatro tópicos, serão debatidos aspectos teóricos fundamentais para a compreensão do presente trabalho. Inicialmente, será abordado o fenômeno de cristalização, definindo seus princípios de funcionamento e características. Em seguida, serão tratados os conceitos principais envolvendo o carbonato de cálcio, além de detalhes acerca do seu polimorfismo e comportamento durante o processo de incrustação. Posteriormente, uma exposição sobre as frações que compõem o conteúdo presente nos reservatórios de petróleo será realizada. Por fim, algumas das técnicas analíticas que foram utilizadas neste trabalho e que são menos difundidas serão comentadas.

### **2.1. O fenômeno de cristalização**

Fruto da saturação de uma solução, a cristalização resulta na formação de uma espécie sólida de estrutura cristalina que se precipita em um líquido que, previamente, era capaz de solubilizar esta substância. Portanto, trata-se de um processo em que

um ambiente químico contendo apenas uma fase passa a possuir duas fases. A alteração de parâmetros termodinâmicos é o responsável por essa mudança de estabilidade.

Como pode ser observado com mais detalhes na obra de Mullin (2001), o evento da cristalização pode ser dividido nas seguintes etapas: supersaturação, nucleação e crescimento do cristal. Na primeira etapa, de supersaturação, tem-se que a precipitação é gerada pela superação da capacidade máxima de solubilização do soluto por parte do solvente.

A concentração de um soluto em solução pode ser descrita como na equação a seguir:

$$a = C * \lambda \quad (1)$$

Onde  $a$  é a atividade,  $C$  é a concentração e  $\lambda$  é o coeficiente de atividade.

Em uma situação em que  $X^+$  representa um cátion hipotético,  $Y^-$  representa um ânion hipotético e  $XY$  é a representação do composto iônico resultante da ligação entre  $X^+$  e  $Y^-$ , tem-se que:



$$Kps = [X^+] \lambda_{X^+} * [Y^-] \lambda_{Y^-} \quad (3)$$

O  $Kps$  representa o produto máximo das atividades em que o solvente é capaz de solubilizar os íons componentes do soluto. Se as atividades dos íons em solução atingirem valores cujo produto superem o  $Kps$ , tem início o processo de precipitação. Neste momento, a energia livre ( $G$ ) do composto  $XY$  passa a ser mais baixa que a energia livre dos íons livres em solução.

Segundo a Teoria Clássica de Nucleação (TCN) (DE YOREO; VEKILOV, 2003), a construção de um cristal inicia-se com estruturação de um núcleo metaestável. Isto é, uma estrutura de mais alta energia em relação ao estado inicial, mas que se encontra em um estado energético menor em relação à energia demandada para atingir o estado final. Neste ponto, atinge-se a formação de um núcleo estrutural que servirá de base para a formação do cristal. A partir desse momento, tem início a etapa de nucleação.

### 2.1.1. Nucleação

Com a montagem do núcleo modelo inicial, estabelece-se uma base para o crescimento de cristais (THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014). É possível categorizar a nucleação de duas formas principais: nucleação primária – não há material cristalino prévio presente no meio – e nucleação secundária – há presença de material cristalino que incita o crescimento de cristais. A estruturação de núcleos estáveis pode ser identificada como a consequência de uma sucessão de reações de adição bimoleculares, conforme é evidenciado nas equações a seguir (MULLIN, 2001).



Além disso, ainda é possível classificar as nucleações primárias entre homogêneas – há apenas uma fase presente – e heterogênea – há uma segunda fase no meio, tal como impurezas. Tendo em vista isso, na nucleação heterogênea, as impurezas podem ser precursores para o crescimento de cristais, uma vez que podem atuar como núcleos. No que diz respeito à nucleação homogênea, conjuntos de íons ou moléculas (*clusters*) que passam por processos sucessivos de estruturação e redissolução até que se atinja um tamanho específico onde o crescimento do cristal resulte na diminuição da energia livre total.

O tamanho específico abordado anteriormente é definido a partir de um determinado valor de raio, denominado raio crítico ( $r_c$ ). De acordo com os princípios da TCN, a energia livre de Gibbs excedente entre uma partícula sólida de soluto, modelada como uma esfera de raio  $r$ , e o soluto em solução é igual ao somatório do excesso de energia livre na superfície ( $\Delta G_s$ ) com o excesso de energia livre de volume ( $\Delta G_v$ ).

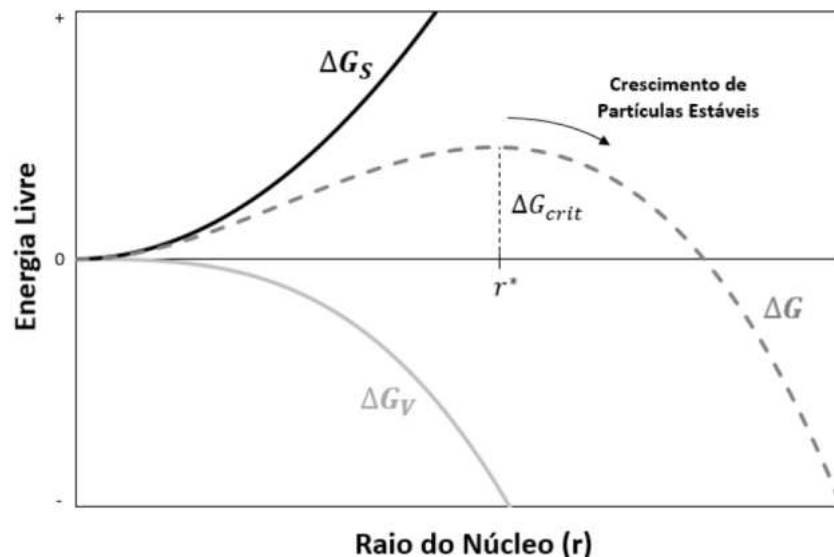
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (7)$$

Onde,  $\gamma$  representa a tensão interfacial.

A Equação 7 representa uma função que possui um máximo local. Este máximo é determinado como  $\Delta G_{\text{crítico}}$ , que é função do raio  $r_c$ . Os clusters formados durante o

processo de nucleação que atingem o  $r_c$  passam por uma mudança de estabilidade termodinâmica. A energia livre dessas partículas decresce a níveis suficientes para que a estrutura cristalina formada seja mais estável que o processo descrito anteriormente de estruturação e redissolução, como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Diagrama demonstrativo da relação entre o raio de um núcleo esférico e a Energia Livre associada



Fonte: Adaptado de KARTNALLER, 2018

### 2.1.2. Crescimento do cristal

Estabelecida a formação dos núcleos, o processo tem continuidade com a etapa final de crescimento do cristal. A matéria, antes solubilizada, que se deposita na superfície do núcleo e se reorganiza para fazer parte dessa estrutura confere o fenômeno de crescimento. Muitos são os modelos que buscam explicar como ocorre o crescimento de cristais.

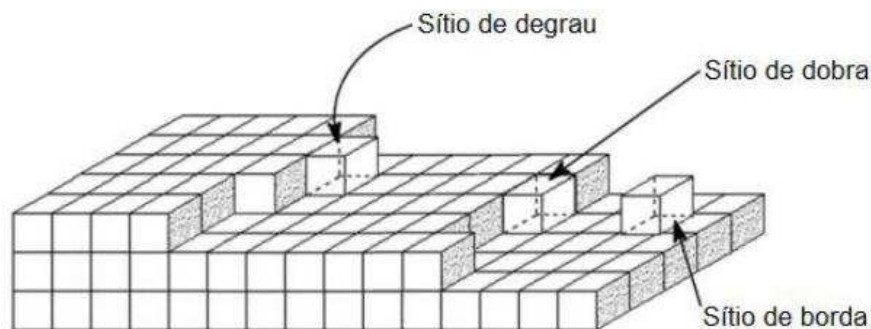
Além da TCN, pode-se observar proposições como a de Chernov (1984), onde é estabelecido que três possíveis modos de incorporação são possíveis para a matéria se agrupar na estrutura cristalina. São eles as incorporações em:

I – Sítios de borda: A adesão da matéria ocorre em uma superfície plana e com apenas um sítio de interação intermolecular disposto;

II – Sítios de degraus: A adesão ocorre em uma superfície que disponibiliza dois sítios de interações intermoleculares;

III – Sítios de dobra: A adesão ocorre em uma superfície que oferece três sítios de interações intermoleculares.

Figura 2 – Modelo de Kossel-Stranski e as dinâmicas que incorporação das unidades de crescimento dentro de uma estrutura cristalina

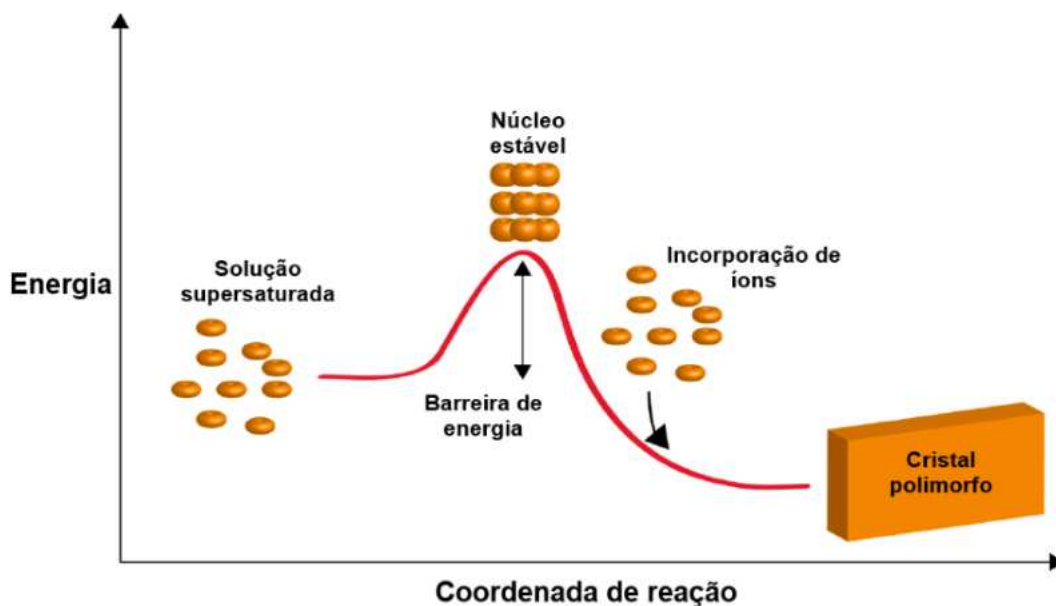


Fonte: Adaptado de (DALMOLEN, 2005)

A capacidade de geração de múltiplas redes cristalinas por uma mesma substância é uma realidade. Ou seja, diferentes cristais podem ser formados por uma mesma substância que se ordena de formas diferentes. À capacidade de uma substância de realizar esse tipo de coisa é dado o nome de polimorfismo, assunto que será abordado posteriormente neste trabalho. A Figura 3 oferece uma representação visual sintetizada do exposto até aqui.



Figura 3 - Esquemática das etapas da cristalização segundo a Teoria Clássica de Nucleação

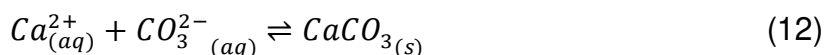
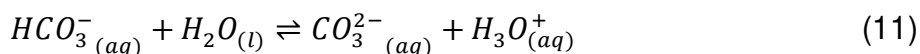
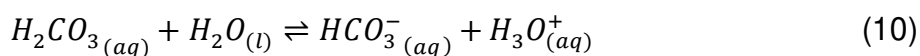
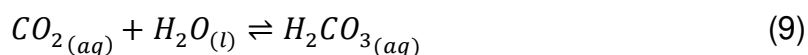


Fonte: Adaptado de (EVANS, 2017)

## 2.2. O Carbonato de Cálcio

A participação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) no planeta percorre desde sua atuação na manutenção de ciclos geoquímicos naturais até o papel como sujeito em processos antropológicos. Em sua forma cristalina, o  $\text{CaCO}_3$  possui coloração branca e se destaca por sua grande abundância no planeta. Sua função no ciclo do carbono é importantíssima para captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente na atmosfera, além de conferir a regulação do pH de águas naturais (VENANCIO, 2017).

O conjunto de equações a seguir evidencia o equilíbrio químico envolvido na formação do carbonato de cálcio envolvendo o  $\text{CO}_2$ :

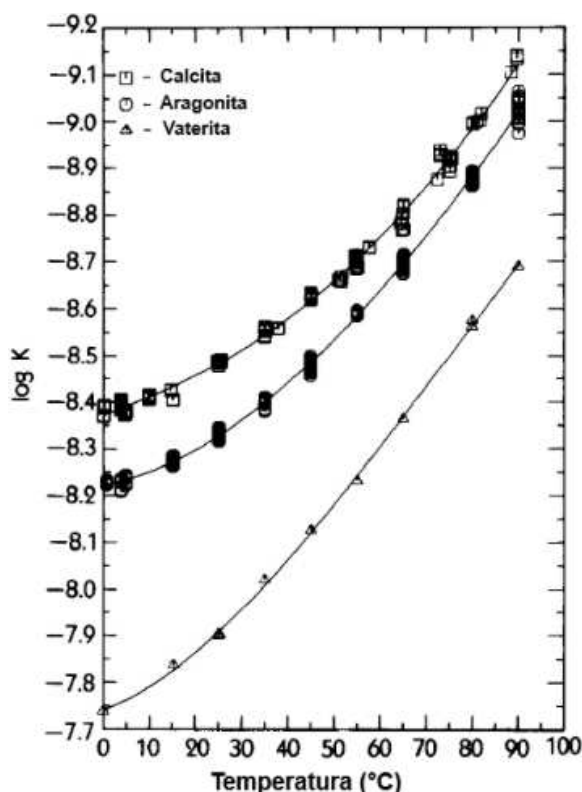


A precipitação e cristalização do  $\text{CaCO}_3$  ocorre com a presença das espécies envolvidas no sistema. O equilíbrio exposto anteriormente evidencia a influência de três fatores responsáveis pela precipitação: a concentração dos íons carbonato e íons cálcio, a temperatura e a pressão. A esta última ainda está atrelado um caráter maior de influência na formação de incrustações de  $\text{CaCO}_3$  pelo desprendimento de  $\text{CO}_2$ .

O aumento da temperatura de uma solução insaturada de  $\text{CaCO}_3$ , a mistura de soluções precursoras do sal e a desgaseificação, ou remoção, de  $\text{CO}_2$  são algumas das formas de implicar a precipitação do  $\text{CaCO}_3$  (NETO, 2018). Ao passo que a grande maioria dos sais e compostos possuem sua solubilidade elevada com o aumento da temperatura, o contrário ocorre para o  $\text{CaCO}_3$ . A justificativa para isso se encontra no fato de que um gás ( $\text{CO}_2$ ) está envolvido nas reações de equilíbrio do processo de precipitação. O aumento de temperatura é acompanhado da elevação do pH do meio gerando, assim, a precipitação do sal de  $\text{CaCO}_3$ .

Somado a esses aspectos, é de extrema relevância adicionar que a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  também é atrelada à estrutura cristalina conferida ao sólido em questão. Como abordado em tópicos anteriores, esse é um sal que possui polimorfismo, além da fase amorfa, o que lhe confere diferentes propriedades químicas e físicas de acordo com a sua estruturação organizacional. As principais formas cristalinas conhecidas do  $\text{CaCO}_3$  são a calcita, a aragonita e a vaterita, cujas propriedades serão melhor abordadas no tópico seguinte. Suas solubilidades podem ser visualizadas na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico da constante de solubilidade dos polimorfos calcita, vaterita e aragonita em função da temperatura



Fonte: Adaptado de (PLUMMER; BUSENBERG, 1982)

### 2.2.1. Polimorfismo

O processo de cristalização de uma substância pode envolver a formação de estruturas cristalinas cuja energia atrelada à manutenção da organização conformacional não representa o estado organizacional de menor energia. Nesses casos, diferentes configurações podem tomar forma, como fases metaestáveis estruturais (MULLIN, 2001)

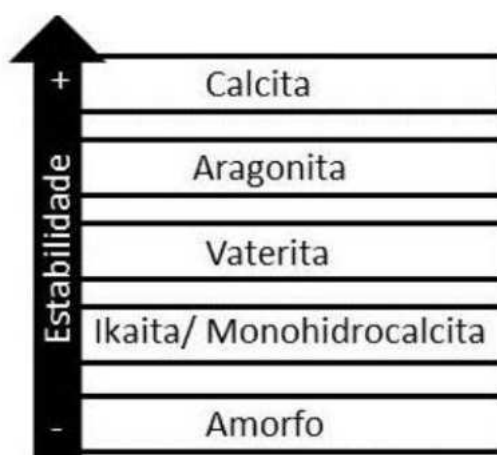
A possibilidade de uma determinada substância assumir estruturas cristalinas diferentes dentro de uma mesma composição química é definida como polimorfismo. Como já abordado, o carbonato de cálcio possui polimorfismo, podendo tomar a forma de múltiplas formas sólidas. Uma análise mais precisa e aprofundada categoriza os polimorfos em dois grupos.

O primeiro deles são os polimorfos anidros, como a calcita, vaterita e aragonita. Neste grupamento, não há participação de moléculas de água no retículo cristalino e

são as formas mais comuns de aparecimento de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). O segundo grupamento reúne os polimorfos hidratados, onde moléculas de água participam do retículo cristalino. São eles a monohidrocalcita (carbonato de cálcio monohidratado), a ikaita (carbonato de cálcio hexahidratado). Há também a estruturação não cristalina denominada fase amorfa do  $\text{CaCO}_3$  (KARTNALLER, 2018).

É possível caracterizar os polimorfos do  $\text{CaCO}_3$  de acordo com sua estabilidade termodinâmica. Como mencionado anteriormente, a capacidade de assumir múltiplas estruturas organizacionais resulta na criação de fases mais ou menos estáveis que outras. A Figura 5 sumariza essa relação de estabilidade para os polimorfos citados.

Figura 5 – Relação de estabilidade entre os polimorfos de carbonato de cálcio

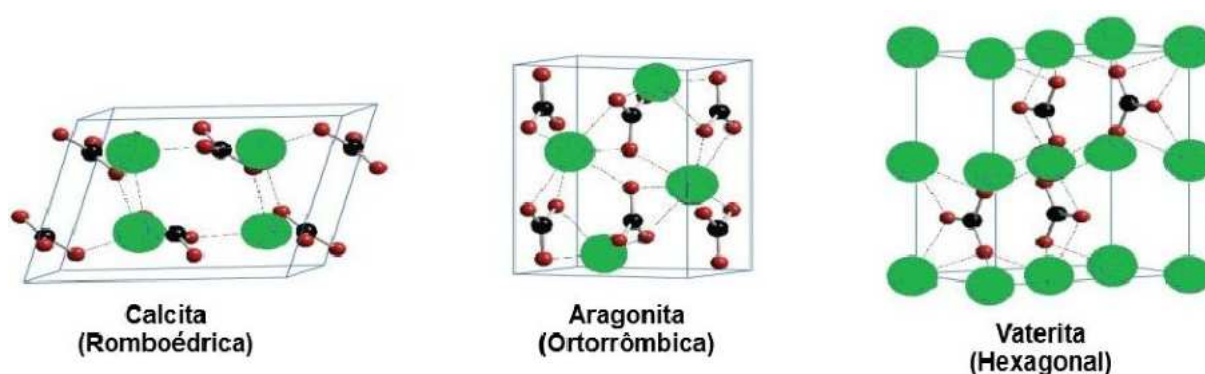


Fonte: Adaptado de (SOUSA, 2021)

A estabilidade dos polimorfos é intimamente ligada ao arranjo dos íons (e moléculas de água para o caso dos polimorfos hidratados) dentro da estrutura cristalina. Quanto mais as repulsões eletroestáticas forem minimizadas, maior a estabilidade da estrutura e, conseqüentemente, do polimorfo. Isso explica a maior estabilidade dos polimorfos calcita e aragonita, uma vez que os íons carbonato assumem um arranjo interplanar que conferem distâncias suficientes entre os íons para que as repulsões sejam as menores possíveis (ANDERSEN et al., 1991).

Outro fator importante que influencia na estabilidade do polimorfismo do  $\text{CaCO}_3$  é a temperatura. Calcita e vaterita são polimorfos observados em ambientes de temperatura variando entre 10 e 30 °C. Por outro lado, a aragonita tem sua ocorrência favorecida em temperaturas na faixa de 60 a 80 °C (SOUSA, 2021). A Figura 6 apresenta as estruturas cristalinas dos polimorfos anidros (calcita, aragonita e vaterita).

Figura 6 – Retículos cristalinos dos polimorfos anidros de carbonato de cálcio

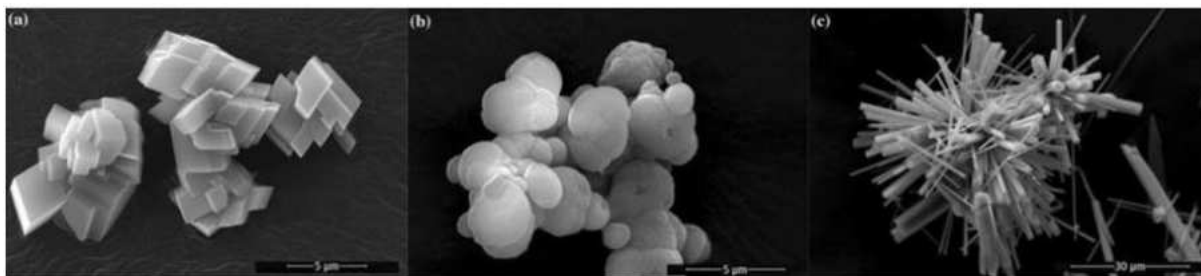


Fonte: Adaptado de (MALEKI et al., 2015)

A observação das diferentes fases cristalinas do  $\text{CaCO}_3$  pode ser realizada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir dessa técnica, imagens em alta resolução dos sólidos podem ser obtidas e que conferem uma boa noção sobre o polimorfismo do precipitado de  $\text{CaCO}_3$ . Contudo, é importante salientar que a MEV não disponibiliza uma conclusão sobre o polimorfismo dos sólidos analisados, mas apenas uma confirmação visual dos resultados quando atrelada a outras técnicas de caracterização, como a difração de raios-x (DRX).

Portanto, as imagens obtidas por MEV nos entregarão informações como a forma cúbica dos cristais de calcita, ou a aparência de agulhas de cristais de aragonita ou até a forma de couve-flor assumida por cristais de vaterita. Exemplos dessas imagens podem ser observadas na Figura 7.

Figura 7 – Cristais de (a) calcita; (b) vaterita; (c) aragonita; observados a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada a sólidos de  $\text{CaCO}_3$



Fonte: Adaptado de (ŠEVČÍK; ŠAŠEK; VIANI, 2018)

### 2.2.2. Incrustação inorgânica

As incrustações de natureza inorgânica são, usualmente, denominadas *scale* e representam a deposição de sólidos na superfície interior das tubulações de transporte mássico do conteúdo dos reservatórios de petróleo em direção à superfície. O processo gradual de cristalização, em conjunto com as propriedades físicas e químicas de interação com o material da superfície das tubulações, são os responsáveis pelo fenômeno da incrustação (COSMO, 2013).

Portanto, não é possível abordar incrustações discutindo somente sobre o processo de precipitação. Se não há adesão à superfície da tubulação, não há incrustação. Tendo isso em vista, é de suma importância o estudo da interação dos sais precipitados com os diferentes materiais que compõem as tubulações utilizadas na indústria do petróleo (OLIVEIRA et al., 2019). Contudo, por não se tratar do escopo de interesse deste trabalho, este tópico não será abordado mais profundamente.

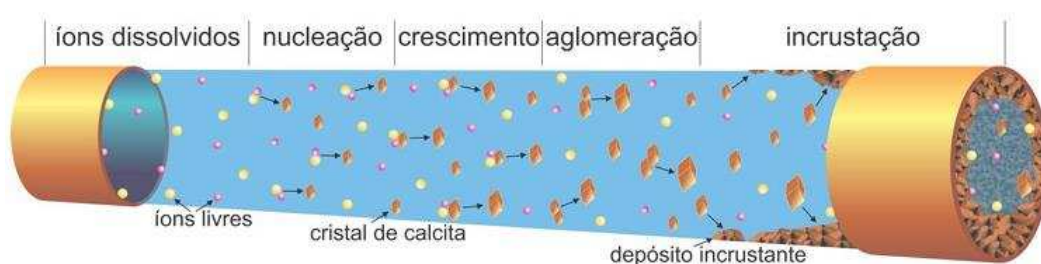
Por outro lado, a natureza do processo extrativo por si só funciona como um acionador do processo de cristalização. Isso porque o transporte do conteúdo do reservatório para a superfície envolve também mudanças nos parâmetros termodinâmicos. Uma despressurização ocorre quando o conteúdo do reservatório passa para as linhas de tubulação e, dado o equilíbrio enunciado nas Equações 8 a 12 (Página 23), isso favorece a precipitação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Com a diminuição da pressão, o  $\text{CO}_2$  que estava previamente solubilizado é liberado da água. Em seguida, a redução da concentração de  $\text{CO}_2$  resulta no deslocamento do equilíbrio na direção de produção de  $\text{CO}_2$  a partir de ácido carbônico

( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Isso afeta também a concentração de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), que reduz ao ser consumido para que se forme  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . O consumo de  $\text{HCO}_3^-$  envolve também o consumo de íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) do meio, o que eleva o pH do sistema. O aumento do pH proporciona um meio mais básico, onde a espécie carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) é favorecida.

Portanto, a cadeia de eventos descrita favorece a supersaturação e a precipitação de carbonato de cálcio no meio, como descreve a Equação 12. Uma esquemática aproximada do fenômeno geral de incrustação inorgânica pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Representação do processo de formação de incrustações inorgânicas em uma tubulação

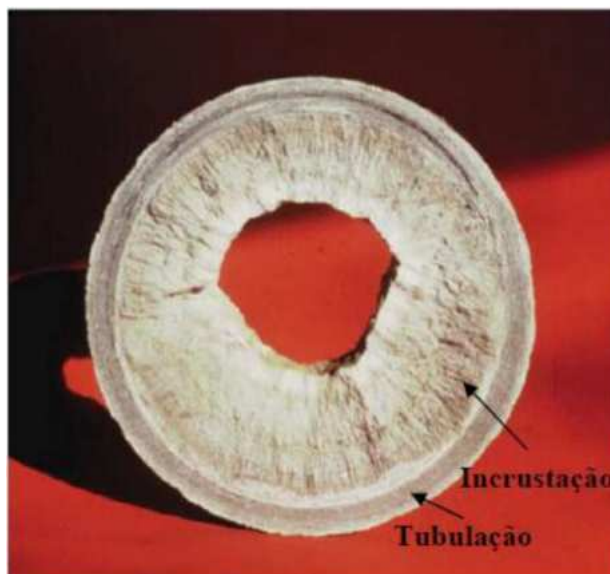


Fonte: Adaptado de (COSMO, 2013)

O prejuízo gerado pela ocorrência de incrustações envolve desde a diminuição da produção até a parada completa da produção a depender da gravidade do fenômeno. A perda de equipamentos, reestruturação para a realização de novas perfurações e até o fechamento de poços são algumas das consequências atreladas a essa problemática.

Os gastos e perdas gerados pela manutenção e perda total de poços atinge a faixa de bilhões de dólares e, apesar dos esforços para que os efeitos causados pelas incrustações possam ser remediados, não há soluções definitivas (OLAJIRE, 2015). Neste contexto, o direcionamento de investimentos para o desenvolvimento de novas tecnologias visando a implementação de possíveis soluções é desejado. Na Figura 9, é possível observar o efeito parcial obstrutivo causado por uma incrustação.

Figura 9 – Tubulação atingida por incrustação de carbonato de cálcio



Fonte: Adaptado de (NETO, 2018)

### 2.3. Frações do petróleo

Até o presente ponto da exposição teórica, sistemas aquosos serviram de base para a definição de grande parte dos conceitos abordados. Contudo, em sistemas envolvendo o escoamento de conteúdo originário de poços de petróleo e gás, outras fases estarão presentes e que participam da dinâmica de fluidos. Portanto, é de grande valia apontar que, nos reservatórios de petróleo, não há somente um fluido oleoso de composição orgânica sendo extraído.

Ainda que essa fração orgânica líquida possua alta complexidade química por se tratar da mistura de uma grande variedade de grupamentos moleculares, há ainda uma fração orgânica gasosa e uma fração aquosa. Todas essas frações estão presentes no reservatório e possuem características próprias, além das complexas interações entre si que ocorrem tanto no reservatório como nas tubulações ao longo do processo produtivo.

#### 2.3.1. Fração orgânica líquida

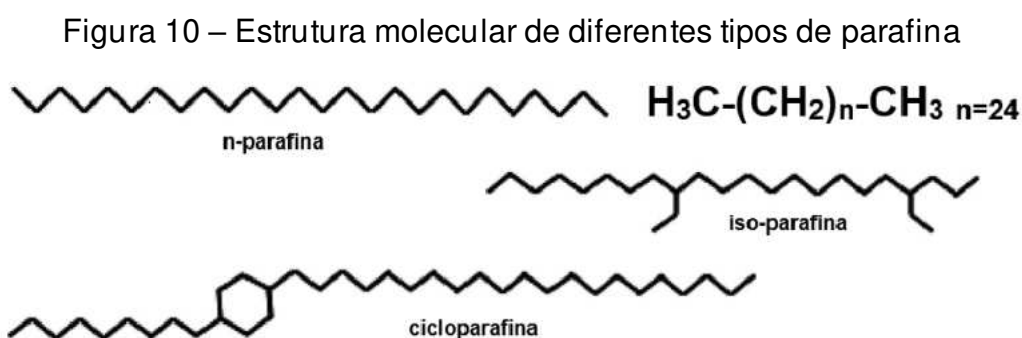
A fração orgânica líquida é a denominada oleosa e possui uma imensa complexidade química. A tentativa de separar a composição dessa mistura em



moléculas individuais é uma tarefa de extrema dificuldade e ainda não executada completamente. Isso porque, além da dificuldade envolvida com a separação dessas substâncias, há ainda a variabilidade da composição da fase oleosa a depender do reservatório de origem (PLANCKAERT, 2005).

Na indústria de refino de petróleo, uma das principais formas de classificação dos componentes do petróleo é pautada no método de análise que se baseia na polarizabilidade e polaridade das substâncias componentes da fração oleosa. Este método é denominado SARA, que é um acrônimo para “Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos”.

O grupo dos saturados é composto por hidrocarbonetos saturados de cadeia longa, ramificados e/ou cíclicos ou não, que também podem ser mencionados como parafinas (ADEBIYI, 2020). Sua temperatura de ebulição varia entre 37 °C e 370 °C e essa fração é apolar. Essas substâncias também podem ser responsáveis pela formação de incrustações na linha de produção e representam uma problemática para a indústria. Apesar disso, o valor econômico atrelado aos produtos que envolvem parafinas sustenta um grande mercado por suas propriedades estruturais e lubrificantes. Na Figura 10, é possível observar a estrutura molecular de algumas moléculas parafínicas.



Fonte: Adaptado de (ADEBIYI, 2020)

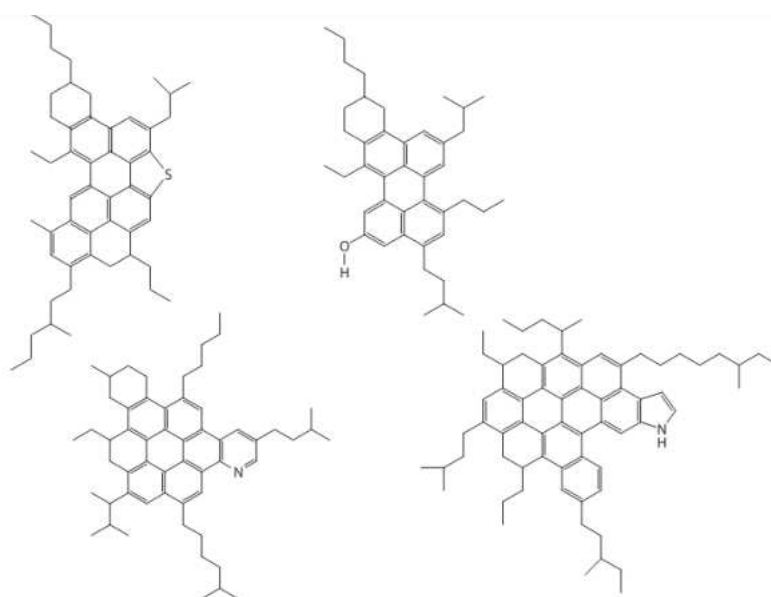
A segunda fração, dos aromáticos, é composta por moléculas que possuam um ou mais anéis aromáticos em sua estrutura. Cadeias alifáticas podem, ou não, estar acopladas à estrutura e são moléculas que possuem maior polarizabilidade quando

comparadas ao grupo dos saturados (BINJIE; XINYU, 1994). Moléculas combustíveis, componentes da gasolina e do querosene, são exemplos de integrantes dessa fração da fase orgânica. Por fim, restam os grupos das resinas e dos asfaltenos.

Ambos são os grupos cujas substâncias componentes apresentam a maior polaridade dentre os componentes da fração oleosa (FAN; WANG; BUCKLEY, 2002). As resinas possuem estrutura muito semelhante aos saturados, mas apresentam, também, substituintes polares ao longo da cadeia alifática, como heteroátomos metálicos e não metálicos. Durante o refinamento da fração oleosa, as resinas são separadas dos asfaltenos pela sua solubilidade em solventes hidrocarbonetos alifáticos, como o heptano e pentano.

Já os asfaltenos representam o grupamento molecular de maior complexidade dentro da fração oleosa (LEONTARITIS; MANSOORI, 1988). Há uma alta variabilidade na sua estrutura molecular notando-se a presença de anéis aromáticos, cadeias alifáticas e heteroátomos. Algumas possíveis estruturas encontradas durante o refino da fração asfaltênicas do petróleo podem ser observadas na Figura 11. A separação dos asfaltenos faz uso de sua solubilidade em tolueno ou da sua imiscibilidade em heptano ou pentano.

Figura 11 – Estrutura molecular típica de moléculas componentes de asfaltenos



Fonte: Adaptado de (MULLINS, 2011)

### 2.3.2. Fração gasosa

A fração gasosa que compõe os reservatórios é uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânica (LEYTHAEUSER; RÜCKHEIM, 1989). Sua composição depende inteiramente da natureza dos locais de perfuração, onde, em reservatório de gás natural, há predominância de metano (70-98%). Já em reservatórios contendo petróleo líquido, a heterogeneidade na composição é maior e substâncias como etano, propano e butano podem ser obtidas em quantidades acima de 5% do total de volume gasoso.

Além disso, reservas de nitrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e hélio também podem ser encontradas. Em reservatórios contendo frações líquidas, as quantidades estão, usualmente, em volumes percentuais traço. Contudo, em reservatórios gasosos, é possível encontrar percentuais de Hélio até 5%, além de nitrogênio até 10% (MCCAIN, 1990).

### 2.3.3. Fração aquosa

As rochas que compõem o reservatório podem atuar como uma espécie de esponja em relação aos fluidos que compõem a mistura do poço. Isso porque a porosidade inerente às rochas funciona como cavidades onde os fluidos podem permear. Em outros termos, a porosidade diz respeito à presença de poros e a permeabilidade denota o quão interconectados esses espaços estão.

A água é um dos fluidos capazes de interagir com a porosidade dessas rochas de forma a permeabiliza-las (EGEBERG; AAGAARD, 1989). Graças a isso, uma grande quantidade de sais acaba sendo solubilizada pela água, que passa a ter uma composição extremamente variável e completamente dependente da composição geológica do reservatório em questão. A essa água é dado o nome de água de formação.

A água de formação é extremamente salina, chegando a concentrações acima de 50.000 ppm de salinidade (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008). Para termos de comparação, a água do mar possui um valor médio de salinidade de aproximadamente 35.000 ppm, o que enaltece o quão concentrada em íons a água de formação é. Grande parte dos íons que compõem a água de formação são metais

alcalinos e alcalinos terrosos, como cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) e estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ).

Em adição a isso, o processo produtivo de extração de petróleo e gás realiza diversas injeções de água no reservatório em processo de recuperação avançada (SURGUCHEV et al., 2008). Em ambientes *offshore* essa injeção envolve a água do mar graças à abundância e praticidade mecânica e financeira. A injeção de água tem, como intuito, evitar a despressurização do reservatório para que o processo de extração possa permanecer funcionando a partir de um diferencial de pressão sem o uso excessivo de equipamentos de bombeamento.

A introdução de água do mar no interior do reservatório faz com que a interação entre íons de novas naturezas ocorra. Isso pois a água do mar é rica em ânions como carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que, ao se interagirem com os cátions da água de formação, provocam a precipitação de sais inorgânicos. Na última década, diversas técnicas de tratamento da água de injeção surgiram com o intuito de minimizar a presença de componentes iônicos capazes de influenciar na precipitação de sais inorgânicos (SHOJAEI et al., 2024). Contudo, a eficiência desses processos ainda não é total, o que faz com que, mesmo que em menor magnitude, a água de injeção possua concentração de íons suficiente para que a interação com a água de formação resulte na precipitação e futura formação de incrustação. Logo, o próprio sistema de extração pode intensificar a problemática da formação de incrustações inorgânicas.

Em um estudo realizado por Passos (2022), diversos trabalhos foram reunidos com o intuito de apresentar a variabilidade na composição química de diferentes águas de formação em termos da concentração de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). A Tabela 1, adaptada deste estudo, apresenta os dados obtidos.

Tabela 1 – Composição química de água de formação em comparação com água do mar (injeção)

REFERÊNCIA	[Ca <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[NaCl] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Temperatura (°C)
Al-Sulaimani et al. (2012)	3762	79	25083		
Bisatto et al. (2022)	4200	2353			
Da Rosa et al. (2016)	2620	211	109146	7,0	60-160
De Oliveira et al. (2018)	818-7100	20-968	20000-65000	4,8-8,0	
Fernandes et al. (2021)	1584	2661		6,5-7,0	100-125
Houston (2007)	68-3560	70-2935	2329-70360	5,7-6,7	80-160
Kamal et al. (2018)	16813	53			
Karar & Naamoune (2018)	256	454			
Kumar et al. (2010)	350	1400		7,2	110
Lu et al. (2019)	300	200	22900	7,0	200
Mady et al. (2019)	1020	880	30000	4-9	100
Montalvão (2018)	1000-6000	1000-6000			40-110
De Oliveira & De Lucena (2018)	7484	2752	100000		71
Palandri & Reed (2001)	76-5138	10-3457	6920-28400	5,9-7,3	70-155
Sorop et al. (2015)	3633	NA	266000		45
Ramzi et al. (2016)	3300	12	131076	6,0	120
Taheri et al. (2011)	3032	579	42215	6,8	100
Vasconcelos (2018)	5081	321			65
Venancio et al. (2018)	4000	4000	19980	6,5	72
Venancio et al. (2018)	2080	1920	19980	6,5	72
Wang et al. (2019)	3326	270	32380	7,5	80
Wang et al. (2018)	3942	500	30.000-100.000		71
Zahedzadeh et al. (2014)	8917	150-400	19047		

FONTE: Adaptado de (PASSOS, 2022)

#### 2.4. Técnicas analíticas de monitoramento do processo de cristalização

No presente trabalho, duas técnicas de microscopia foram empregadas para a realização do acompanhamento do processo de cristalização em tempo real. Foram elas o *Particle Vision and Measurement* (PVM) e o *Focused Beam Reflectance Measurement* (FBRM). Ambas as técnicas foram de extrema relevância para a confecção dos experimentos, mas não possuem alta notoriedade e difusão de

informações a seu respeito. Este tópico introduzirá os conceitos básicos de funcionamento e captação de dados referente a cada uma das técnicas.

#### 2.4.1. *Particle Vision and Measurement (PVM)*

A sonda PVM (Figura 12) é um equipamento de videomicroscopia capaz de captar imagens *in situ* em tempo real de uma solução (WERNER et al., 2017). As imagens produzidas pelo PVM (ver Figura 13) tornam visíveis as suspensões presentes no sistema em questão, o que fornece informações para a caracterização do particulado presente em solução (KUTLUAY et al., 2020).

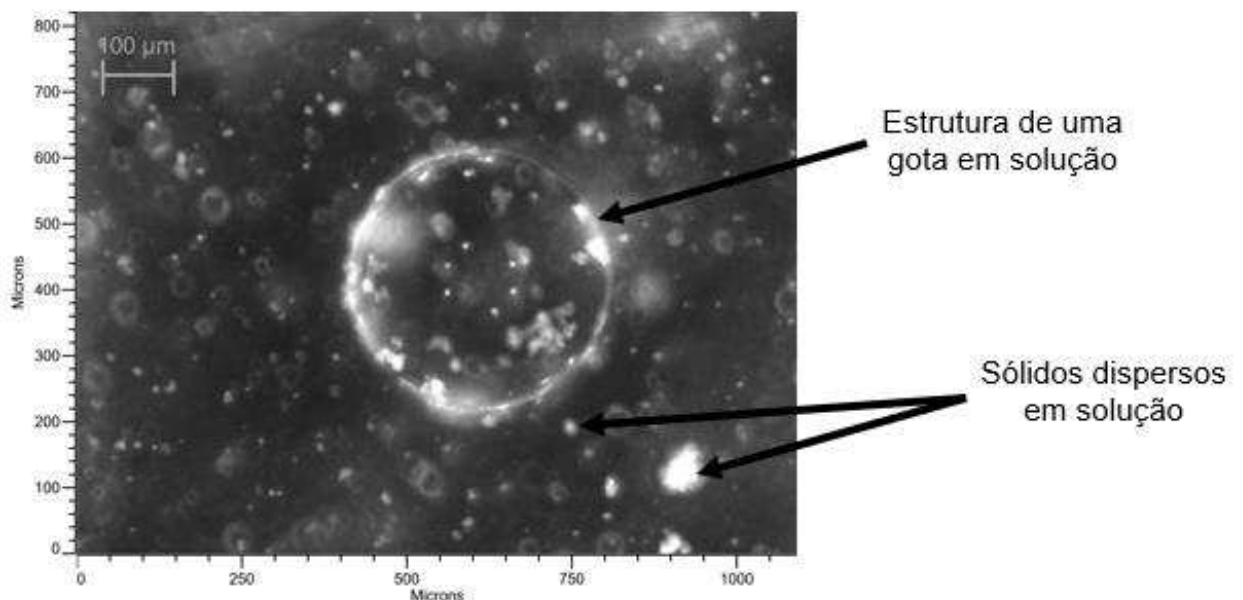
Figura 12 – Foto da sonda PVM



FONTE: AUTOR

A sonda possui uma fonte de luz que incide sobre o material suspenso em solução e uma câmera de alta velocidade realiza a captação das imagens. Seja no modo de reflexão ou no modo de transflexão, a caracterização das estruturas em suspensão é realizada pelo sinal RBI (*Relative Backscatter Index*), que se trata de um sinal de turbidez construído pelo próprio processo de captação de imagens que pode ser relacionado diretamente com a quantidade de sólidos e gotas presentes em solução.

Figura 13 – Imagem obtida a partir da sonda PVM



FONTE: AUTOR

#### 2.4.2. *Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)*

Figura 14 – Foto da sonda FBRM



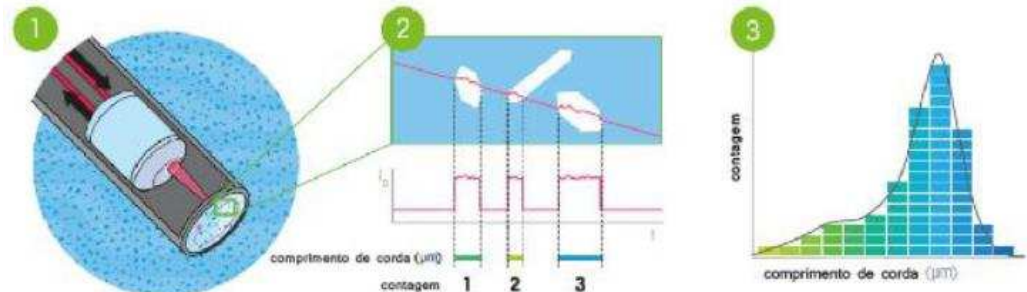
FONTE: AUTOR

A sonda FBRM faz uso do fenômeno de retroespalhamento da luz para realizar suas medidas. Um feixe de luz (laser) é incidido, a partir da sonda, na solução e o equipamento realiza a medida de dispersão da fração da luz que é refletida ao interagir com as partículas dispersas na suspensão (AL NASSER et al., 2008). Esse processo pode ser observado com mais detalhes na Figura 15.

O laser incidido realiza uma varredura, cuja trajetória é circular, na região entre as partículas dispersas e a janela da sonda. A velocidade dessa trajetória é maior do que a velocidade das partículas em solução, portanto, mais de uma varredura é realizada para uma mesma partícula, gerando informações mais precisas. A reflexão da luz é captada por um sensor presente na sonda, que traduz a informação em termos de comprimento de corda. O comprimento de corda é estabelecido como a distância, em linha reta, entre as bordas opostas de uma partícula (KYODA et al., 2019).



Figura 15 – Esquemática de aquisição de dados pelo FBRM. Em (1) há a dispersão de sólidos e a incidência do feixe de laser; em (2) observa-se o cálculo do comprimento de corda; e em (3), há a relação do comprimento de corda e a contagem de partículas do meio.



Fonte: Adaptado de Mettler Toledo

### 3. Objetivo

#### 3.1. Objetivo geral

Avaliar os impactos que a presença de uma fase orgânica (heptano – mistura de isômeros) de estrutura derivada do processo de fracionamento do petróleo pode gerar no processo de cristalização do carbonato de cálcio em um sistema multifásico do tipo água-fase orgânica no contexto de garantia de escoamento para a indústria de petróleo e gás natural com o intuito de obter mais informações para o tratamento da problemática.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Analisar a influência que o heptano tem sobre as etapas da cristalização do carbonato de cálcio;
- Estudar como a presença do heptano é capaz de atuar no polimorfismo do carbonato de cálcio;
- Avaliar o efeito que diferentes proporções água:heptano possuem no processo de cristalização do carbonato de cálcio.

## 4. Procedimento Experimental

### 4.1. Reagentes e soluções

As soluções preparadas para cada experimento foram confeccionadas no momento imediatamente anterior à execução dos experimentos. O volume total utilizado foi de 100 mL e, para produzir as misturas iniciais, foi utilizada água deionizada e heptano - mistura de isômeros - (Isofar, Rio de Janeiro) contendo  $\text{Ca}^{2+}$  na concentração de  $3290 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , produzida a partir de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  PA (Synth, São Paulo), e  $\text{HCO}_3^-$  na concentração de  $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , preparada a partir de  $\text{NaHCO}_3$  (Isofar, Rio de Janeiro). As concentrações escolhidas levaram em consideração o estudo realizado por Passos, 2022, onde a salinidade da água de formação de diferentes reservatórios foi estudada.

As proporções de mistura escolhidas foram de 0%, 5%, 10%, 25%, 50%, 75% e 90% v/v de heptano. Portanto, durante a produção das soluções, para que as concentrações estabelecidas para os íons fossem respeitadas, diferentes massas dos sais foram adicionadas a cada solução. A relação das massas utilizadas para cada mistura se encontra na Tabela 2.

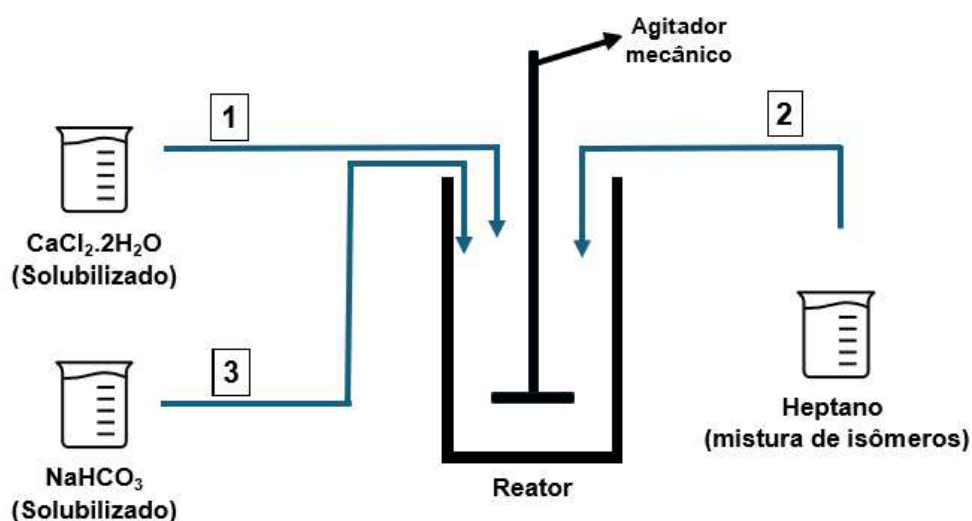
Tabela 2 – Informações sobre as misturas preparadas para os experimentos

Heptano (% v/v)	Volume de Heptano (mL)	Volume de Água (mL)	Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de $\text{NaHCO}_3$ (g)
0	0	0	1,2052	0,6887
5	5	95	1,1449	0,6543
10	10	90	1,0846	0,6198
25	25	75	0,904	0,5165
50	50	50	0,6026	0,3444
75	75	25	0,3014	0,1722
90	90	10	0,1205	0,0689

Para cada experimento a ser realizado, a massa dos dois sais foi pesada, utilizando uma balança analítica, e separada em dois béqueres diferentes (o primeiro alocando  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e o segundo contendo  $\text{NaHCO}_3$  necessários para a mistura requerida). O volume de água a ser utilizado no experimento foi distribuído entre os

dois béqueres para realizar a solubilização dos sais com o auxílio de um bastão de vidro. Após a homogeneização, apenas uma das soluções aquosas contendo um dos sais é transferida para o reator. Em seguida, heptano é adicionado ao reator no volume estabelecido de acordo com a mistura que passou pelo experimento. Após o início e estabilização da agitação mecânica, a segunda solução aquosa contendo um dos sais é adicionada e o experimento de precipitação tem início. Uma esquemática da ordenação de adição das soluções e da fase orgânica se encontram na Figura 16.

Figura 16 – Esquemática de ordenação da adição das soluções aquosas e da fase orgânica, onde (1) representa a primeira adição, (2) a segunda adição e (3) a terceira adição



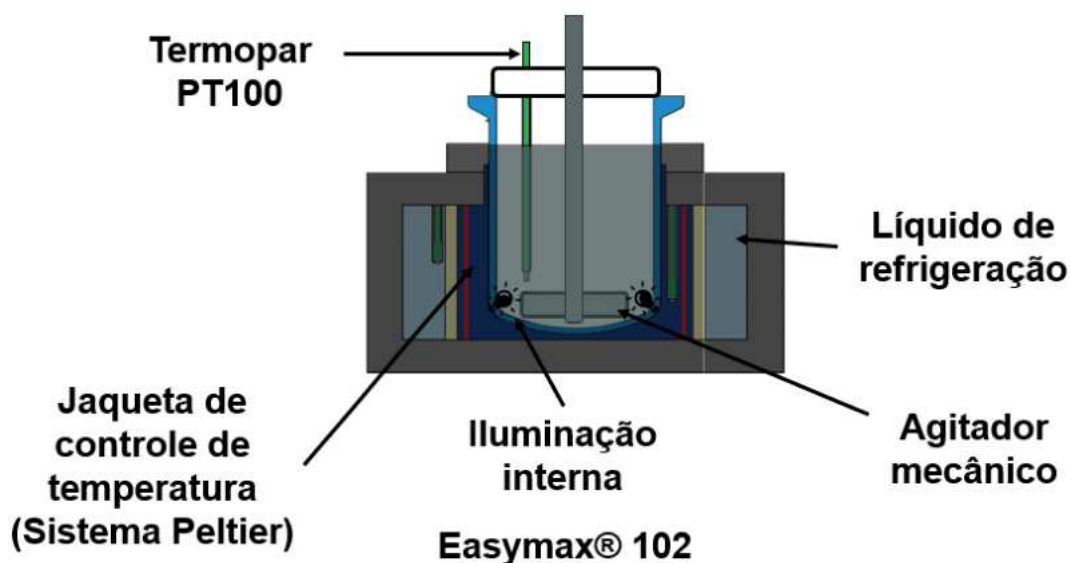
FONTE: AUTOR

#### 4.2. Experimentos de precipitação

Todos os experimentos realizados foram feitos em batelada em um reator cilíndrico de fundo redondo de 100 mL utilizando uma estação de trabalho automatizada EasyMax 102 (Metler Toledo). Na Figura 17, é possível observar uma esquemática do equipamento com o reator acoplado. Um termopar (PT100) foi posicionado para que a temperatura do meio reacional fosse acompanhada em tempo real, o controle de temperatura é efetuado por um sistema Peltier do próprio equipamento. Nesse sistema, semicondutores são unidos em uma junção e uma

corrente elétrica é aplicada. A direção do fluxo de calor é diretamente relacionada à direção da corrente, o que torna possível o aquecimento e resfriamento do reator pela jaqueta, como mostra a figura. Um sistema de refrigeração externa contendo um banho MEG/Água (1:3) acoplado realiza o resfriamento do sistema Peltier.

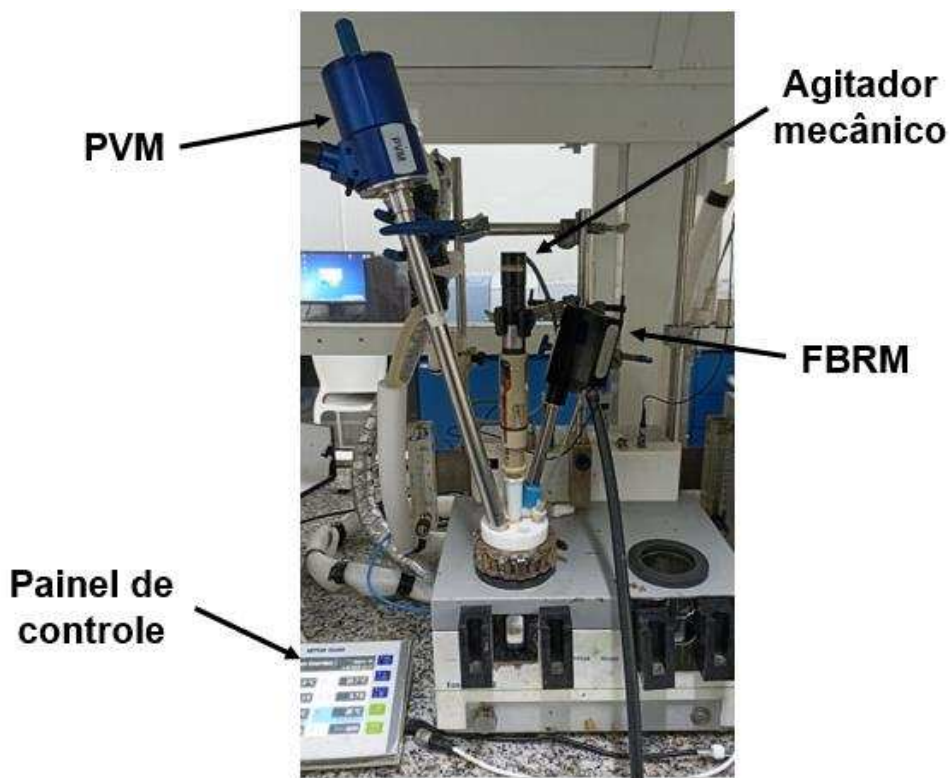
Figura 17 – Esquema do sistema reacional composto pelo reator cilíndrico de 100 mL e estação de trabalho EasyMax 102 (Mettler Toledo)



FONTE: AUTOR

Em conjunto, um agitador mecânico e dois sistemas de sonda foram introduzidos no interior do reator (ver Figura 18). São eles o *Focused Beam Reflectance Measurement* (FBRM) (Modelo PI-9.5-14/206, Mettler Toledo – EUA) e o *Particle Vision and Measurement* (PVM) (Modelo V819, Mettler Toledo – EUA) para que fosse possível realizar a captura de dados em tempo real.

Figura 18 – Montagem do aparato experimental (conjunto de sondas – FBRM e PVM – e agitador mecânico)



FONTE: AUTOR

As condições reacionais para todos os experimentos podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições reacionais dos experimentos em batelada

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	25
Agitação (rpm)	1000
Tempo (min)	60
pH	7,0
[Ca <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	3290
[HCO <sup>3-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	5000
Volume total (mL)	100

A temperatura estabelecida para a confecção dos experimentos tem, por base, o baixo volume de trabalhos na literatura que exploram a formação de carbonato de cálcio em sistemas multifásicos. Não havia resultados suficientes que fossem capazes de guiar a escolha da temperatura para valores mais elevados e próximos do ambiente observado nos reservatórios e até nas linhas de transporte. Portanto, a utilização de 25 °C se deu, principalmente, pela complexidade atrelada ao estudo da formação de carbonato de cálcio em um sistema multifásico. Os resultados obtidos, ainda que em uma temperatura mais branda, são capazes de apontar tendências e fornecer importantes informações acerca do processo em questão em um cenário com escassez de trabalhos aplicados.

A agitação de 1000 rpm teve, por intuito, fornecer um regime turbulento o suficiente para que frações das fases pudessem entrar em contato com a outra com maior facilidade. O tempo estabelecido de 60 minutos e o pH 7,0 foram determinados para que fosse possível realizar a ponte entre trabalhos já realizados que se utilizaram dos mesmos parâmetros (GARGOUM, 2018). As concentrações para os sais foram determinadas na tentativa de replicar condições de reservatório já estudadas no grupo de trabalho (PASSOS, 2022).

Com as soluções de cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{HCO}_3^-$ ) preparadas, a adição ao reator seguiu o ordenamento explicitado na Figura 16 (página 41). Após a adição da primeira solução aquosa e da fase orgânica, a agitação mecânica foi iniciada e mantida durante 1 minuto antes que a segunda solução aquosa fosse adicionada. Isso se deu, pois, após alguns experimentos envolvendo o uso do FBRM, observou-se que o período de 1 minuto é suficiente para que o regime turbulento se estabeleça completamente. Com isso, a segunda solução aquosa foi adicionada e o experimento teve início. A captação de dados, em tempo real, do PVM e FBRM também foram iniciadas com o início do experimento.

Após 60 minutos, a agitação foi desligada, assim como também foram interrompidos os monitoramentos realizados pelo FBRM e PVM. O precipitado presente na mistura foi filtrado a vácuo utilizando um papel de filtro MF-Millipore (Merck) de 0,45  $\mu\text{m}$ . As lavagens para transferência do conteúdo do reator, bem como a lavagem do sólido que se depositou no filtro foram realizadas utilizando etanol. Ao fim da lavagem, o papel filtro contendo o sólido de carbonato de cálcio precipitado foi colocado em um vidro de relógio e este foi levado para a estufa, onde permaneceu a

65 °C durante 10 minutos para a secagem. Com o fim da secagem, o sólido foi armazenado em um *eppendorf* específico para a replicata de cada experimento para que, posteriormente, pudessem ser realizadas as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX).

A quantidade de sólido produzida a cada reação se mostrou insuficiente para a realização das caracterizações do precipitado formado. Conforme ocorreu o aumento da fração de heptano, ainda que a fase aquosa estivesse presente, a concentração de carbonato de cálcio se manteve. Isso significou reduzir a massa de produto formado conforme o aumento da quantidade de heptano presente na mistura. Portanto, foram necessárias diversas replicatas para que a produção de sólidos precipitados fosse suficiente para a confecção das caracterizações.

## 5. Resultados e Discussão

A estrutura desta seção seguirá a cronologia dos eventos gerados durante o procedimento experimental. A discussão sobre a obtenção dos resultados e o debate subsequente levarão em consideração a ordem dos acontecimentos conforme cada resultado foi obtido. A explanação terá início pelas caracterizações *in-situ*, passando pelo processo de separação do precipitado de carbonato de cálcio formado e, por fim, a caracterização dos sólidos obtidos.

Portanto, os tópicos desta seção descreverão esses três momentos com seus respectivos resultados, além da discussão correspondente. Para tornar a comunicação mais objetiva, as misturas estudadas serão referidas, nesta seção, pela porcentagem de heptano presente na proporção volume/volume (v/v). Assim, por exemplo, ao mencionar o experimento que contém 0% (v/v) de heptano, pode ser utilizada apenas a designação "0%". Da mesma forma, ao discutir o experimento com 25% (v/v) de heptano, pode ser utilizada apenas a designação "25%".

### 5.1. Caracterizações *in-situ*

Durante a confecção dos experimentos, duas sondas de microscopia atuaram na captação de informações do sistema reacional em tempo real. Foram elas a *Particle Vision and Measurement* (PVM) e a *Focused Beam Reflectance Measurement* (FBRM). A partir dos dados fornecidos por essas técnicas, foi possível acompanhar o

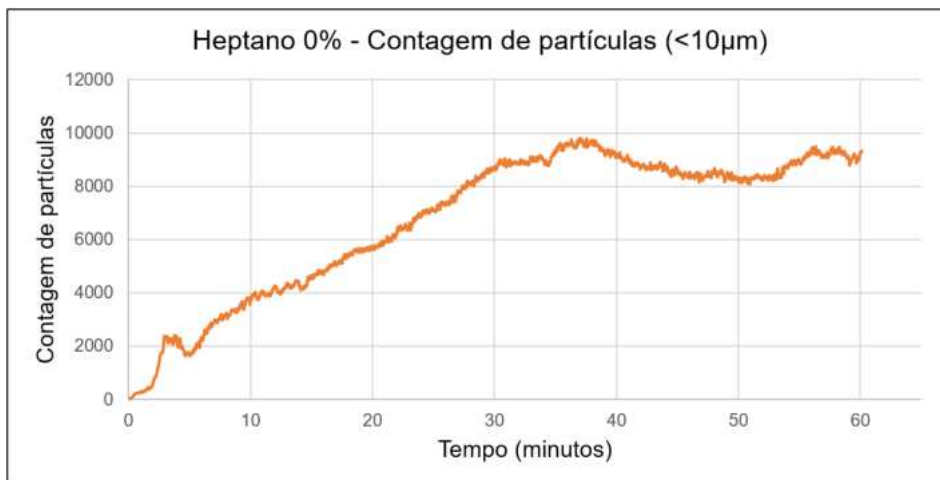
processo de precipitação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), assim como observar a interação do sólido precipitado com as fases do sistema.

Os dados obtidos a partir do FBRM fornecem informações sobre a presença de partículas em solução ao longo do tempo, bem como o tamanho de corda atrelado a esses particulados. Logo, é possível monitorar o início e a evolução da precipitação de carbonato de cálcio em solução no decorrer do experimento a partir da contagem de partículas tanto pela variação da contagem em relação ao tempo, como pela distribuição do tamanho de corda das partículas em momentos específicos do processo. Já as imagens produzidas pelo PVM proporcionam a visualização da formação dos sólidos suspensos na fase líquida e a formação de gotas provenientes da interação entre as fases durante o fluxo turbulento provocado pela agitação.

Com o início dos experimentos, ao acompanhar os dados em tempo real produzidos pelo FBRM, foi possível observar o surgimento de partículas com tamanho de corda inferior a  $10\ \mu\text{m}$ . Pelo tamanho em questão, trata-se do início do processo de nucleação, onde pequenas estruturas sólidas surgem suspensas em solução. A Figura 19 apresenta um gráfico de contagem de partículas em função do tempo para o monitoramento realizado pelo FBRM cujo tamanho de corda era inferior a  $10\ \mu\text{m}$  para o experimento de 0% de heptano.



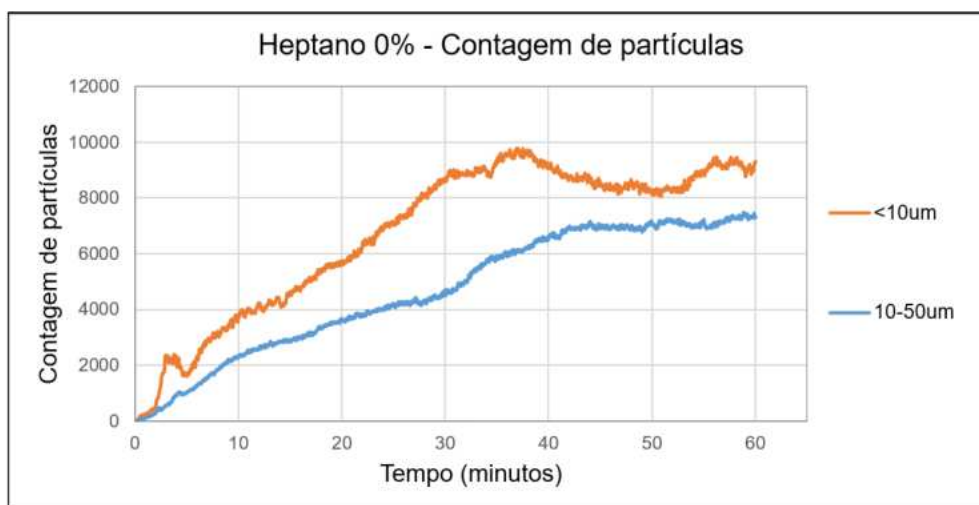
Figura 19 – Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para o comprimento de corda menor que 10  $\mu\text{m}$  para o experimento de Heptano 0%.



FONTE: AUTOR

A partir da leitura do gráfico, pode-se observar o comportamento da precipitação ao longo do experimento. Os 5 minutos iniciais são marcados pelo surgimento de sólidos no meio aquoso (uma vez que não há fase orgânica neste experimento). Logo, uma alta variação na contagem de partículas é observada nesse momento inicial. Em seguida, a contagem de partículas cresce com um comportamento semelhante ao linear desde os 10 minutos de experimento até cerca de 40 minutos. Após isso, a contagem atinge uma certa estabilidade até o fim do experimento em 60 minutos. A Figura 20 compila os dados para a contagem de partículas para dois tamanhos diferentes, onde pode-se notar o surgimento de partículas com tamanhos maiores com o passar do tempo.

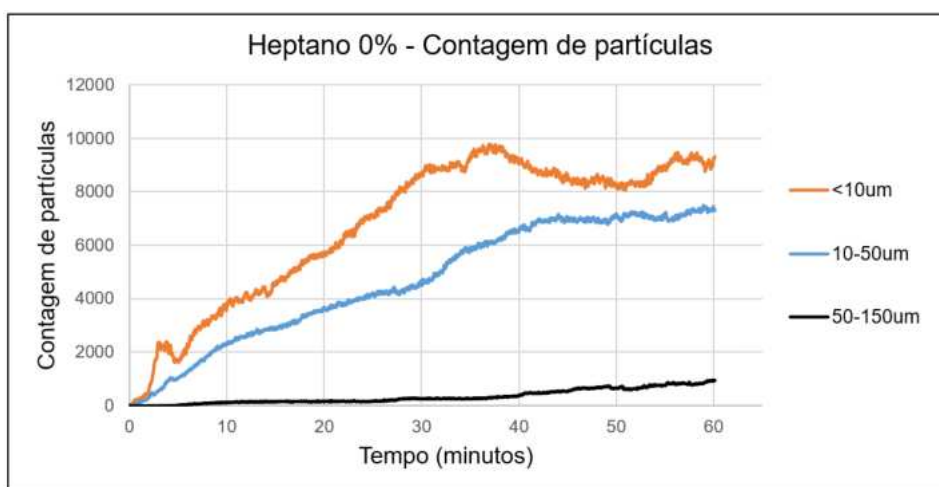
Figura 20 - Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para os comprimentos de corda menores que  $<10\ \mu\text{m}$  e de comprimento de corda entre 10 e  $50\ \mu\text{m}$  para o experimento de Heptano 0%.



FONTE: AUTOR

A contagem de partículas na faixa de  $10\text{-}50\ \mu\text{m}$  se manteve abaixo da contagem de partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$  ao longo de todo o experimento, mas o comportamento das curvas foi bastante semelhante com exceção do crescimento inicial (primeiros 5 minutos) que é observado na contagem de partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$ . Ao invés disso, o crescimento da contagem é semelhante ao comportamento linear desde o início até atingir cerca de 40 minutos de experimento. Há ainda a contagem realizada para a faixa de tamanho de corda que compreende de  $50\ \mu\text{m}$  a  $150\ \mu\text{m}$ . A Figura 21 mostra o gráfico que resume todas as informações de contagem de partícula em função do tempo para o experimento com 0% de heptano.

Figura 21 – Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para os comprimentos de corda menores que 10  $\mu\text{m}$ , da faixa de 10-50  $\mu\text{m}$  e da faixa de 50-150  $\mu\text{m}$  para o experimento de Heptano 0%.



FONTE: AUTOR

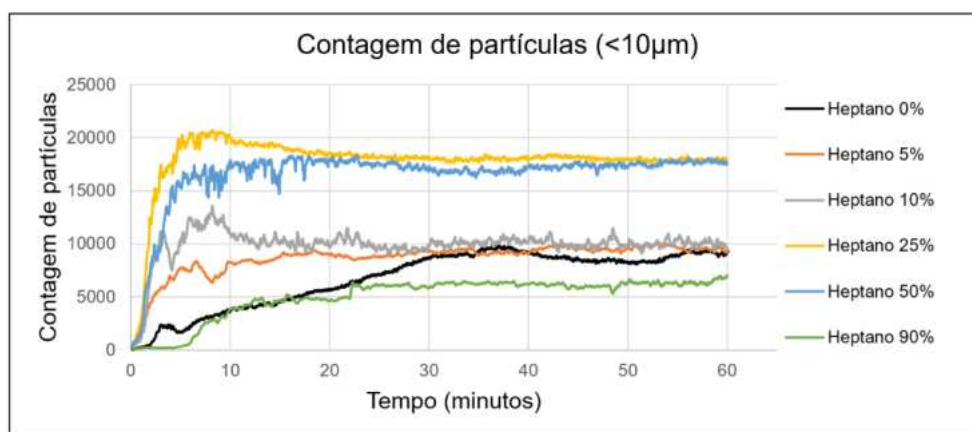
Com a contabilização de partículas na faixa de tamanho de corda entre 50  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , pode-se perceber uma grande diferença no comportamento dessa curva de contagem em relação às anteriores. O primeiro ponto está na ideia de que partículas presentes nessa faixa de tamanho de corda são fruto do processo de nucleação e crescimento de cristais de  $\text{CaCO}_3$ . Portanto, a curva de contagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  estar acima da curva de contagem da faixa de 10-50  $\mu\text{m}$  que, por sua vez, está acima da curva de contagem da faixa de 50-150  $\mu\text{m}$  é consequência do desenvolvimento da cristalização do  $\text{CaCO}_3$  ao longo do experimento. Isso leva ao segundo ponto, onde a diferença observada nos 5 minutos iniciais para a curva da faixa de 10-50  $\mu\text{m}$  em relação à contagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  fica ainda mais acentuada na curva de contagem para a faixa de 50-150  $\mu\text{m}$ .

A última curva de contagem inicia um crescimento lento somente próximo aos 30 minutos de experimento. Isso demonstra como o processo de cristalização está ocorrendo gradativamente com o decorrer do tempo sendo um processo dependente da presença de estruturas sólidas menores para a formação de cristais maiores. Esse mesmo monitoramento foi realizado para todas as misturas estudadas e o comportamento de precipitação inicial seguido das etapas de cristalização foram semelhantes. Os gráficos de contagem de partícula para cada uma das misturas

podem ser observados no Apêndice-A. Os resultados de FBRM obtidos para a mistura contendo 75% de heptano não apresentaram informações coerentes com os ensaios realizados com as outras misturas, apontando valores de contagem de partículas irregulares e/ou muito abaixo do esperado. Apesar das tentativas em diferentes replicatas, as informações fornecidas não foram conclusivas. Uma análise mais aprofundada sobre o posicionamento da sonda de FBRM pode ser realizada no futuro para averiguar potenciais melhoras na análise para esta solução. Os dados de FBRM para o experimento de 75% se encontram na seção de Apêndice-A.

Quando os dados de contagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  para todas as misturas foram compilados, foi possível observar como o surgimento de partículas suspensas muda de acordo com a quantidade de heptano em solução. A Figura 22 expõe um gráfico comparativo entre as contagens de partícula menores que 10  $\mu\text{m}$  para as misturas.

Figura 22 – Gráfico de comparação entre as contagens de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  para as misturas com diferentes frações de heptano.



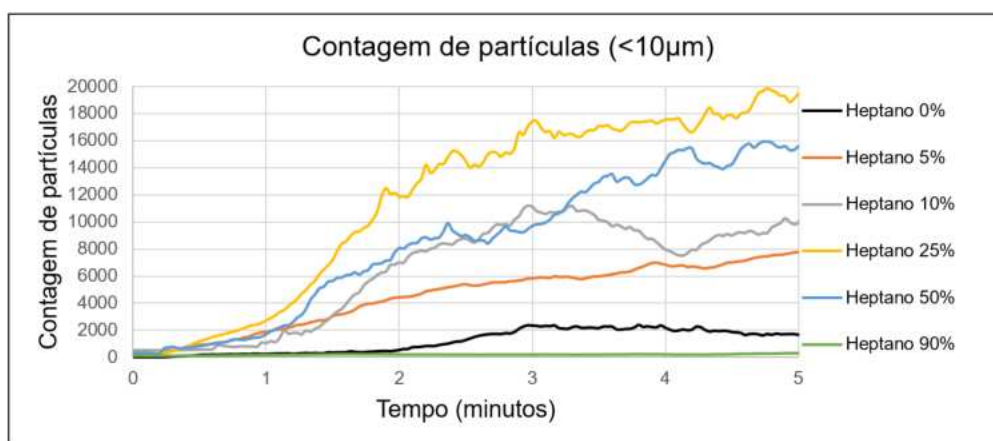
FONTE: AUTOR

Para a contagem de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ , o comportamento nos primeiros 5 minutos foi semelhante para todas as contagens, havendo um rápido crescimento. Contudo, a fase seguinte (a partir de 10 minutos) de crescimento com comportamento semelhante ao linear observado para o experimento de 0% não foi visto para os experimentos contendo heptano. Na presença da fase orgânica, o

crescimento exponencial inicial é seguido da estabilização da contagem de partículas. Esse comportamento de estabilização da contagem de partículas só esteve presente na fase final do experimento na ausência de heptano.

Além disso, a realização de consecutivos experimentos demonstrou que o ordenamento de contagem de partículas observado na Figura 22 se apresenta como uma função da fração de heptano presente. A Figura 23 apresenta um corte realizado no período inicial de 5 minutos para os experimentos envolvendo todas as misturas. A reprodução das análises mostrou que a contagem de partículas aumenta a partir de 0% até atingir valores de maior magnitude em 25%. Após isso, a contagem diminui até chegar nos valores obtidos para 90%.

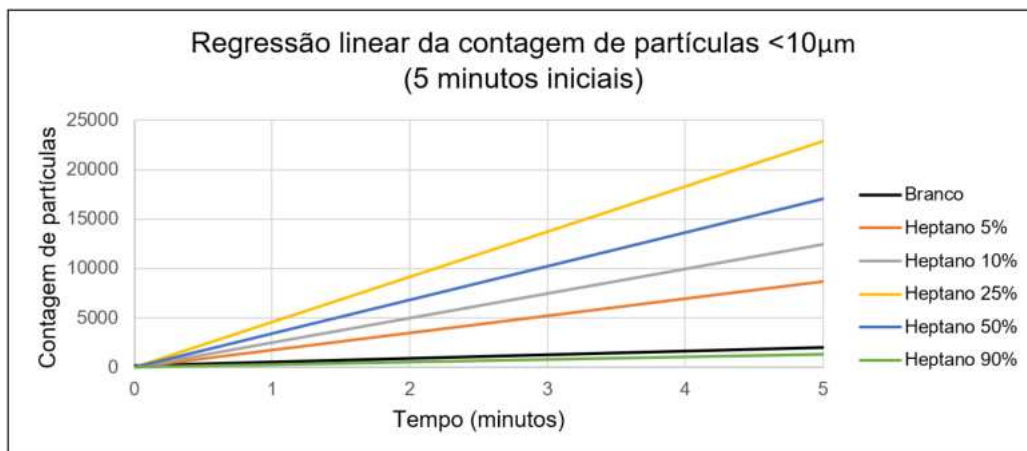
Figura 23 – Gráfico de contagem de partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$  para cada uma das misturas estudadas no período de 5 minutos iniciais dos experimentos.



FONTE: AUTOR

Uma curva de regressão linear foi confeccionada com o intuito de facilitar a visualização da taxa de formação de partículas na fase inicial do experimento. A Figura 24 mostra o gráfico com as curvas formadas, onde pode-se notar como o surgimento de partículas em solução possui relação com a quantidade de heptano presente. A partir dos dados de FBRM até este ponto, os resultados vão de encontro com as observações realizadas por SANNI (2022), que argumenta que a precipitação no seio da solução aumenta na presença de uma fase oleosa.

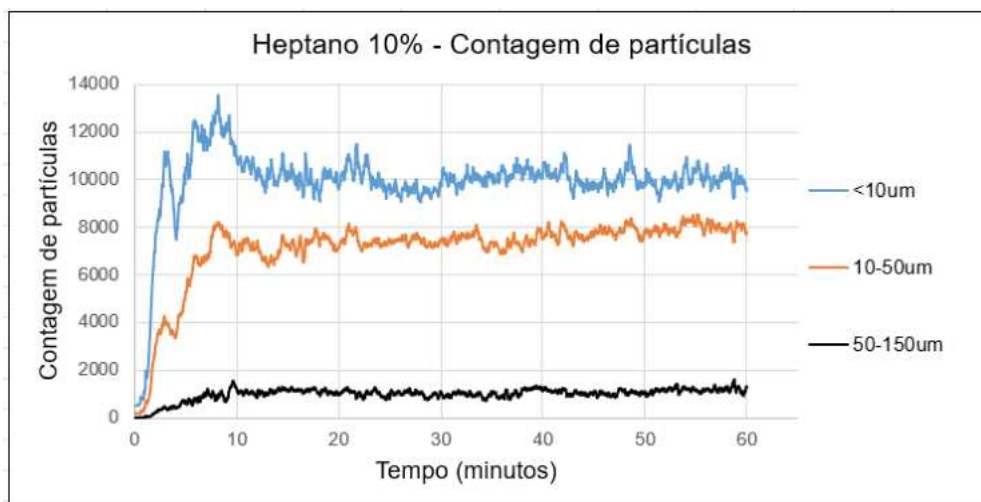
Figura 24 – Gráfico de curvas de regressão linear do comportamento de contagem de partículas para os 5 minutos iniciais dos experimentos envolvendo as misturas.



FONTE: AUTOR

Contudo, esse comportamento implicaria no crescimento de contagens de partículas com tamanho de corda cada vez maiores com o passar do tempo. Apesar de ser possível observar o crescimento na contagem de partículas de tamanho de corda de 50-150 µm a partir de um determinado momento dos experimentos (ver Apêndice), esse crescimento, na presença de heptano, foi localizado e seguido de um platô na contagem de partículas sem crescimento até o final dos experimentos (ver Figura 25). Ou seja, a única solução que apresentou crescimento contínuo na contagem de partículas maiores que 50 µm foi o experimento na ausência de heptano (0%) (Figura 21 – página 49). A metodologia proposta por SANNI (2022) também fez uso de 60 minutos de reação para a coleta de dados e a proporção de fase orgânica em relação ao volume total de solução foi próximo de 10% (v/v). Não houve aumento substancial na contagem de partículas maiores que 50 µm no experimento de 10% deste trabalho, como mostra a Figura 25.

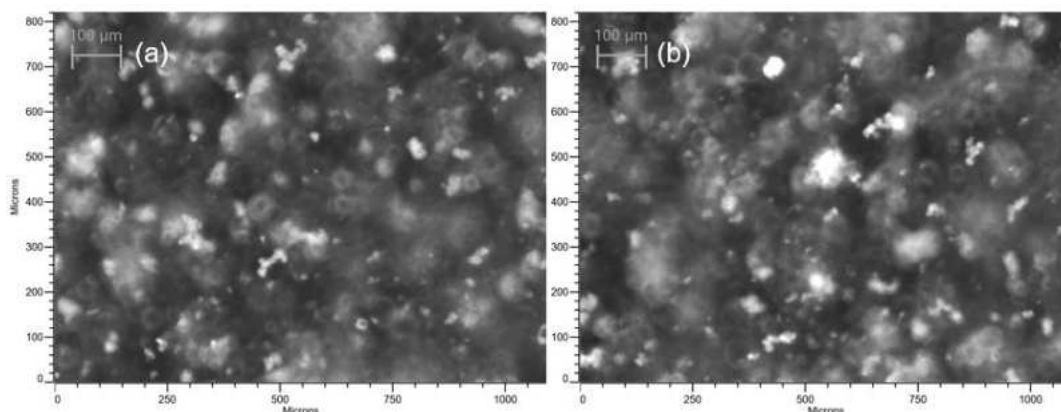
Figura 25 – Gráfico de contagem de partículas em função do tempo para os comprimentos de corda menores que 10  $\mu\text{m}$ , da faixa de 10-50  $\mu\text{m}$  e da faixa de 50-150  $\mu\text{m}$  para o experimento de Heptano 0%.



FONTE: AUTOR

Neste contexto, a análise por PVM foi capaz de complementar as informações obtidas a partir do FBRM. As imagens produzidas por videomicroscopia esclareceram detalhes sobre a interação do precipitado em suspensão com a fase líquida. A Figura 26 expõe duas imagens captadas pelo PVM no início e no final do experimento na ausência de heptano. Na Figura 26a, observa-se as estruturas esbranquiçadas dispersas em solução, que são os sólidos precipitados de  $\text{CaCO}_3$ . Na Figura 26b, uma dispersão de sólidos na fase líquida muito semelhante é observada com a diferença de que estruturas sólidas maiores são observadas. Portanto, em uma solução cuja única fase é a aquosa, não é possível notar diferenças nítidas no aspecto das partículas em suspensão a partir da videomicroscopia, com exceção das consequências do processo de cristalização decorrente do tempo de experimento, que gera sólidos maiores. Fenômeno este que também pôde ser observado no FBRM, como mostra a Figura 21 (página 49).

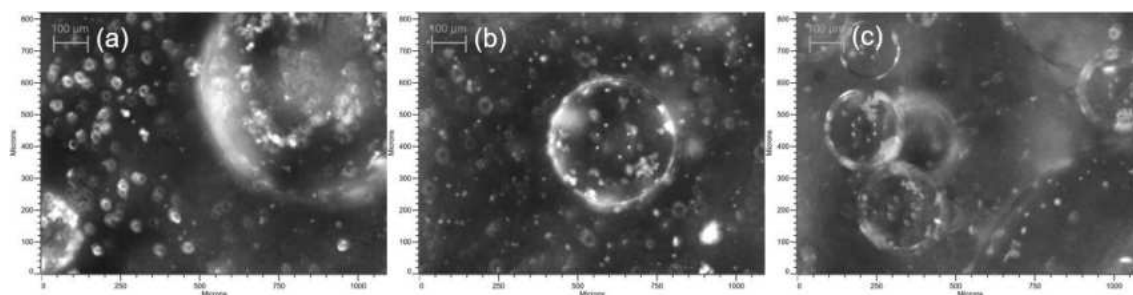
Figura 26 – Imagem de videomicroscopia (PVM) do experimento realizado na ausência de heptano em: (a) 1 minuto; (b) 60 minutos de experimento.



FONTE: AUTOR

A adição de heptano mudou o perfil das imagens captadas pelo PVM, já que a presença de uma solução bifásica sob agitação vigorosa gerava o transporte de volumes de uma fase para o seio da outra fase (ver Figura 27). Para o caso dos experimentos de 5%, 10% e 25%, a fase em maior quantidade era a água, o que fazia com que fossem observadas gotas de heptano em água. Já para os experimentos de 75% e 90%, a fase aquosa surgia em gotas presentes no seio da fase orgânica. Esse transporte de fases propiciou um ambiente de interações muito diferente do observado para os experimentos em fase aquosa (0%).

Figura 27 – Imagens de videomicroscopia (PVM) dos experimentos de (a) 5%; (b) 25%; e (c) 75%; demonstrando as gotas produzidas pelo transporte de fases durante a agitação.

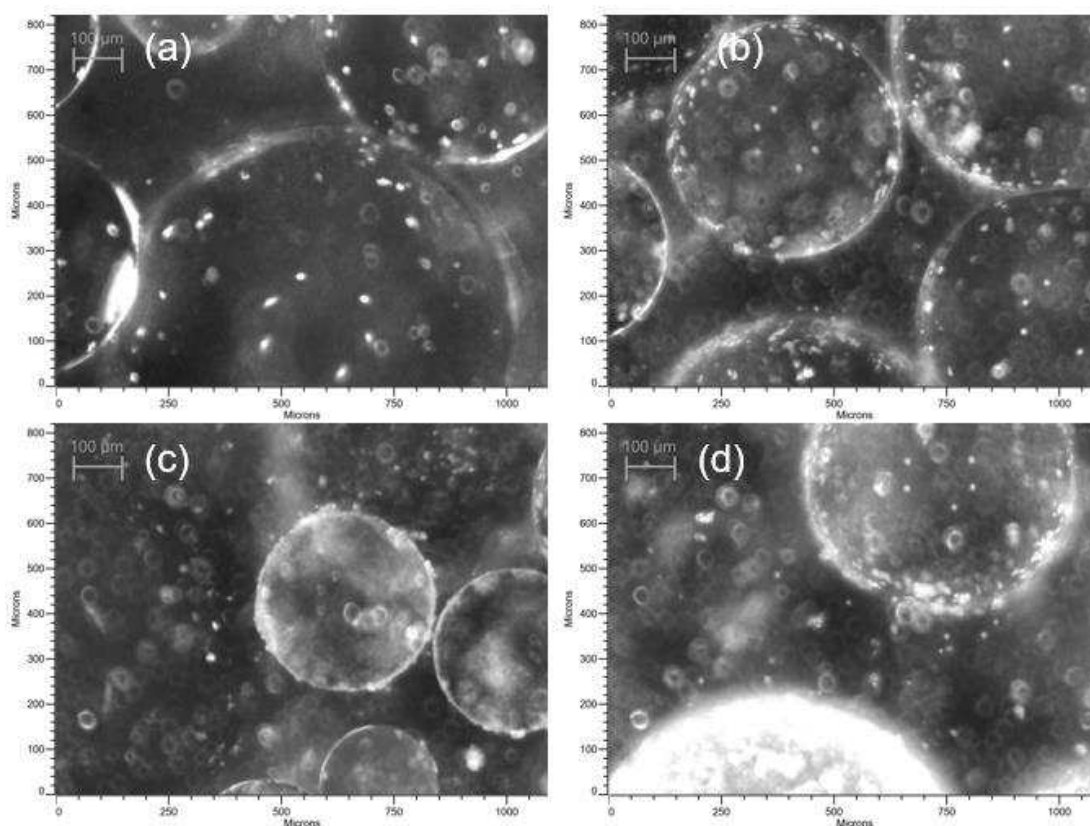


FONTE: AUTOR



Como consequência, o surgimento de partículas em suspensão nas soluções contendo heptano foi seguido da interação desses sólidos com as gotas presentes em solução. O fenômeno de transporte das fases resultou no choque das partículas em solução com a interface das gotas presentes no seio da mistura. A Figura 28 mostra um exemplo da ocorrência dessas interações no experimento de 50% ao longo do tempo. Verifica-se que a interface das gotas atua como uma superfície de interação onde os sólidos precipitados de  $\text{CaCO}_3$  interagem. Com o tempo, a adesão desses sólidos na superfície das gotas gera uma cobertura na interface que pode servir de estrutura base para o desenvolvimento do processo de nucleação secundária e crescimento de cristais. Este fenômeno também foi descrito por SANNI (2022) como um ponto de cristalização local que aumenta a geração de incrustações.

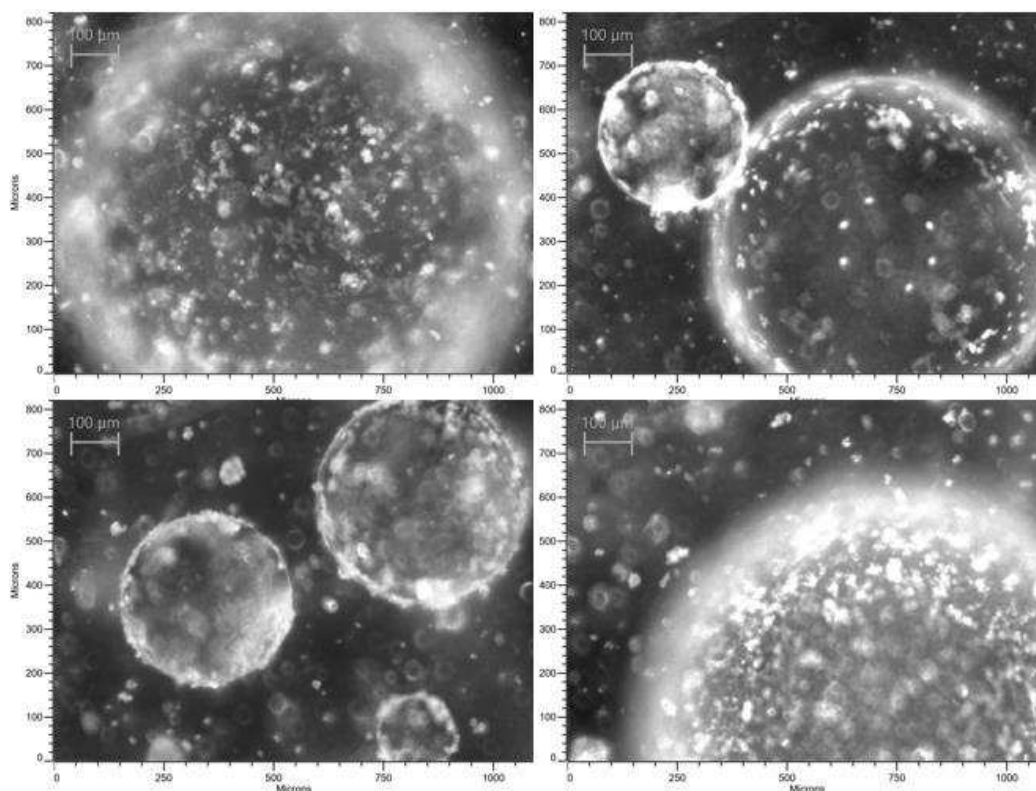
Figura 28 – Imagens de videomicroscopia (PVM) da interação do carbonato de cálcio precipitado com a interface das gotas na mistura de 50% de heptano nos instantes: (a) 1 minuto; (b) 5 minutos; (c) 30 minutos e (d) 60 minutos.



FONTE: AUTOR

As imagens produzidas por videomicroscopia para todos os experimentos podem ser encontradas no Apêndice-B deste trabalho. Em adição ao exposto, foi possível notar como a interação das partículas de  $\text{CaCO}_3$  foi mais vigorosa na proporção de 25% de heptano (ver Figura 29).

Figura 29 – Imagens de videomicroscopia (PVM) da interação do  $\text{CaCO}_3$  com a interface das gotas de heptano presentes no experimento da solução de 25% de heptano nos 10 minutos finais.

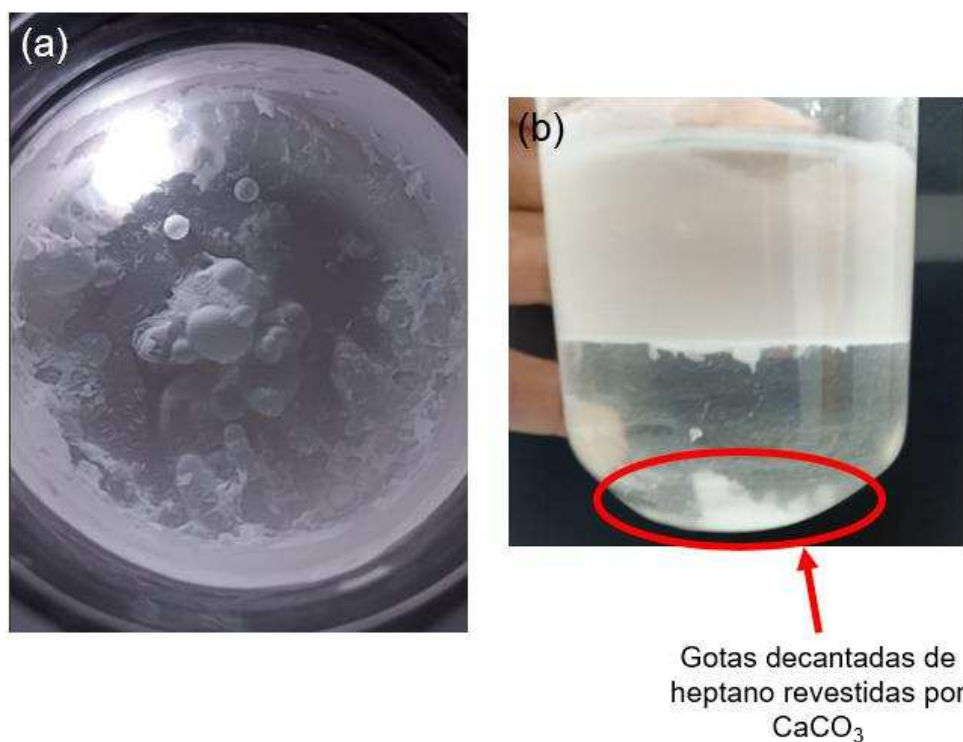


FONTE: AUTOR

O comportamento de interação do  $\text{CaCO}_3$  com a interface das gotas de heptano observado para a mistura de 25% ressaltam a presença abundante de partículas sólidas resultantes da precipitação do  $\text{CaCO}_3$ . O fenômeno de revestimento das gotas de heptano pelos sólidos de  $\text{CaCO}_3$  criam estruturas esféricas com tamanhos semelhantes aos observados nas contagens de partículas pelo FBRM. Adicionado a isso, ao final dos experimentos, foi possível notar como algumas gotas de heptano se mantiveram estabilizadas pelo  $\text{CaCO}_3$  que as revestiu, mesmo após o fim da agitação vigorosa, como mostra a Figura 30.

O ocorrido entra em acordo com o observado na literatura referente à capacidade de espécies insolúveis em água atuarem como estabilizadores de gotas de óleo em água (MARTO et al., 2015, 2020; PICKERING, 1907). Portanto, a leitura do FBRM pode ter contabilizado grande parte de gotas de menor tamanho, mas que estavam estabilizadas pela estrutura formada pelo recobrimento por parte do  $\text{CaCO}_3$ , visto que a determinação do tamanho de corda pelo FBRM é realizada a partir do comprimento de corda de estruturas contínuas, que é o caso das gotas de heptano que foram recobertas por  $\text{CaCO}_3$ . Essa hipótese vai contra a ideia de que a presença de uma fase orgânica aumenta a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  no meio, já que o aumento na contagem de partículas pode ser fruto da formação de gotas recobertas por  $\text{CaCO}_3$  precipitado.

Figura 30 – Fotos em (a) vista superior; e (b) lateral do reator após o final de um experimento contendo a mistura de 50% de heptano mostrando a interação na interface



FONTE: AUTOR

No Apêndice-C, é possível observar imagens apontando o mesmo fenômeno de estabilização de gotas de heptano pelo  $\text{CaCO}_3$  ao final dos experimentos para as misturas a partir do ensaio de 25%.

## 5.2. Fim do experimento e separação do precipitado de $\text{CaCO}_3$

Ao final de cada experimento, o reator contendo a mistura foi levado até uma estação de filtração a vácuo. A solução heterogênea foi filtrada utilizando um papel de filtro MF-Millipore (Merck) de  $0,45\ \mu\text{m}$ . O sólido retido pelo papel filtro foi levado para a estufa a  $65\ ^\circ\text{C}$  para secagem durante 10 minutos. Foram realizadas pesagens em triplicatas com os sólidos obtidos para três experimentos diferentes de cada uma das misturas para que fosse averiguada se as informações acerca da precipitação do  $\text{CaCO}_3$  eram reproduzíveis e representativas.

Uma vez que a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  precipitada para uma mesma mistura em diferentes experimentos apresente valores estatisticamente equivalentes, o fenômeno de precipitação pode ser considerado reproduzível e os resultados obtidos em diferentes replicatas representativos. A Tabela 4 expõe os rendimentos encontrados para as replicatas de cada experimento envolvido no estudo de massa de  $\text{CaCO}_3$  precipitada. Os valores de massa utilizados para esses experimentos podem ser observados no Apêndice-D.

Tabela 4 – Rendimento reacional das replicatas de experimento das misturas

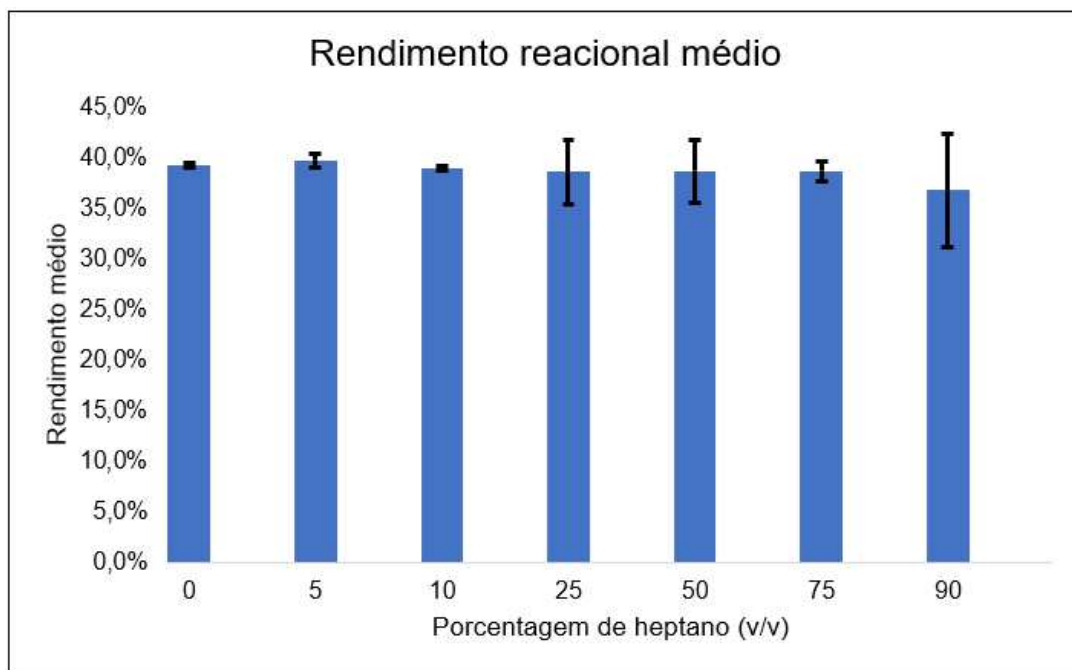
Fração de heptano (% v/v)	Replicata	Rendimento Reacional	Rendimento médio	Intervalo de confiança ( $\alpha=0,05$ )
0	1	39,3%	39,2%	0,00160
	2	39,2%		
	3	39,1%		
5	1	39,6%	39,7%	0,00620
	2	39,4%		
	3	40,0%		
10	1	38,9%	38,9%	0,00190
	2	38,9%		
	3	39,0%		
25	1	39,1%	38,6%	0,03180
	2	36,8%		
	3	39,8%		
50	1	37,0%	38,6%	0,03120
	2	38,8%		
	3	40,1%		
75	1	38,8%	38,6%	0,00950
	2	39,0%		
	3	38,1%		
90	1	39,6%	36,8%	0,05620
	2	36,4%		
	3	34,2%		

Para a realização dos cálculos de rendimento, foi utilizada a seguinte equação relacionando as massas de  $\text{CaCO}_3$  obtidas e de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  utilizadas nos experimentos:

$$\text{Rendimento reacional (\%)} = \frac{\left( \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CaCO}_3}} \right)}{\left( \frac{m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{MM_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \right)} * 100 \quad (13)$$

A Figura 31 mostra um gráfico compilando os rendimentos reacionais médios obtidos pelos dados de rendimento reacional para cada uma das replicatas dos experimentos realizados.

Figura 31 – Gráfico de rendimento reacional médio para as triplicatas de experimento envolvendo cada uma das misturas



FONTE: AUTOR

Como pode ser observado, os rendimentos reacionais obtidos possuem valores muito próximos entre as replicatas. Esses resultados apontam que o processo de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  nas condições experimentais utilizadas ocorre de forma semelhante entre replicatas mesmo com os erros aleatórios provindos da realização de diferentes replicatas de um mesmo experimento.

O valor de média obtida com as replicatas do experimento contendo 90% de heptano pode estar atrelada à dificuldade particulares do experimento. Uma vez que a concentração dos reagentes foi adequada ao volume de água utilizado, o experimento contendo 90% de heptano apresentou a menor quantidade de sólido formado. Com isso, possíveis perdas de massa durante as etapas de filtração e de transferência para a realização da pesagem podem representar grandes variações no cálculo de rendimento, visto que se trata da menor massa de produto obtida dentre todos os experimentos.

Em adição a isso, as informações sobre o comportamento de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  obtidas por meio do cálculo do rendimento reacional das replicatas para as diferentes misturas apontou que não há variação da quantidade total relativa de  $\text{CaCO}_3$  precipitado com a mudança na quantidade de heptano presente na solução.

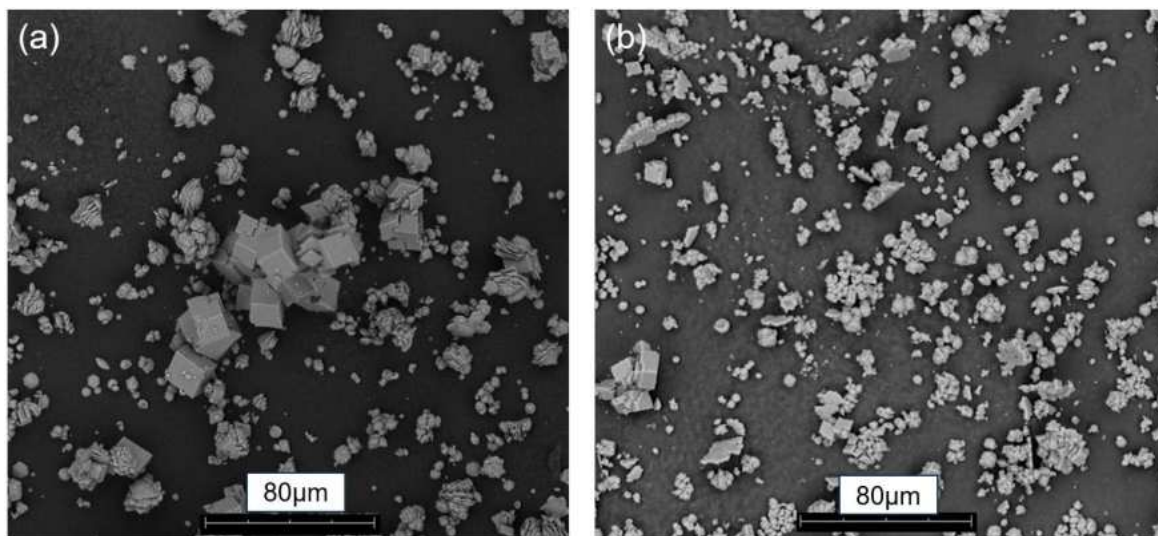
### 5.3. Caracterização dos sólidos de $\text{CaCO}_3$

Os sólidos de  $\text{CaCO}_3$  obtidos ao final de cada experimento foram acondicionados em *eppendorfs* para a realização das caracterizações dos aspectos morfológicos. Para isso, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX) foram utilizadas para fornecer informações sobre os sólidos formados como a morfologia e os aspectos cristalinos, como hábito e definição dos cristais.

Essas são importantes características que descrevem os cristais formados e que, quando acompanhados de outras técnicas, podem oferecer informações sobre o processo pelo qual o cristal passou para ser produzido, bem como servir de apoio para a confecção de estratégias de enfrentamento de acordo com as particularidades verificadas (CHEN, 2005). Diversos são os trabalhos que fazem uso desta técnica para lidar com o carbonato de cálcio (SOUSA, 2021; VAZ, 2023), especialmente devido ao seu polimorfismo.

A partir das imagens produzidas por MEV, foi possível destacar alguns comportamentos potencialmente induzidos pela presença do heptano. A primeira observação está relacionada ao tamanho dos sólidos formados. A Figura 32 mostra duas imagens em plano geral (ampliação de 1000x) dos sólidos formados nos experimentos contendo 0% e 50% de heptano.

Figura 32 – Imagens de MEV de sólidos de  $\text{CaCO}_3$  formados nos experimentos contendo: (a) 0% de heptano; (b) 50% de heptano

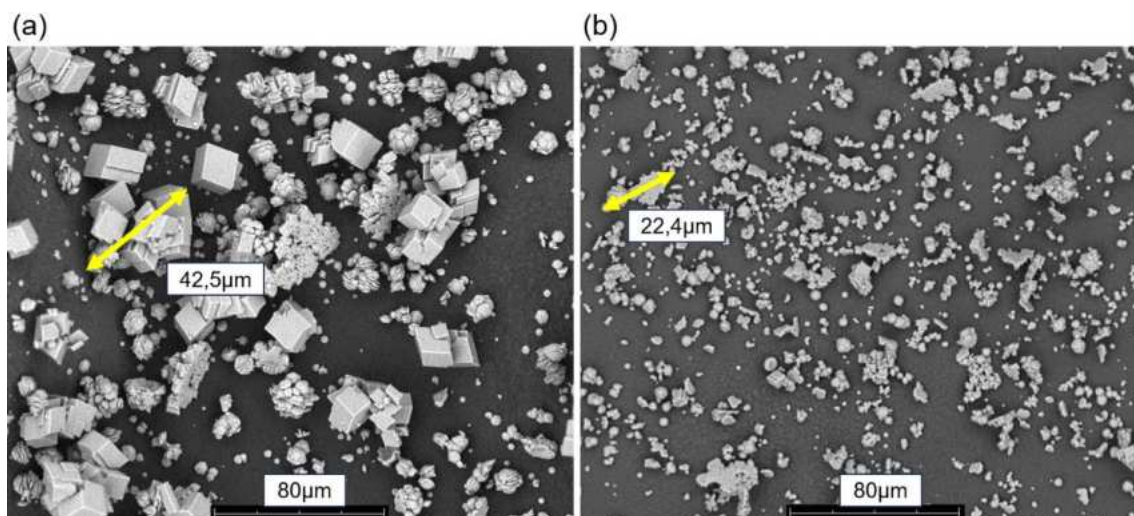


FONTE: AUTOR

Na imagem, uma visualização geral dos sólidos mostra a diferença no tamanho médio das estruturas formadas pelo  $\text{CaCO}_3$  precipitado. O experimento de 0% gerou sólidos maiores que os observados no experimento de 50%. Esse comportamento também foi observado nos sólidos formados nos outros experimentos, havendo uma redução gradual do tamanho das estruturas sólidas com o aumento da quantidade de heptano presente. A Figura 33 explicita essa diferença de forma quantitativa comparando o tamanho de estruturas sólidas produzidas no experimento contendo 5% de heptano com algumas estruturas sólidas produzidas no experimento contendo 90% de heptano. Mais imagens com a mesma ampliação demonstrando o fenômeno de redução do tamanho dos cristais com o aumento da presença de heptano se encontram na seção de Apêndice-E.



Figura 33 – Imagens de MEV de sólidos de  $\text{CaCO}_3$  produzidos nos experimentos contendo: (a) 5% de heptano; (b) 90% de heptano.



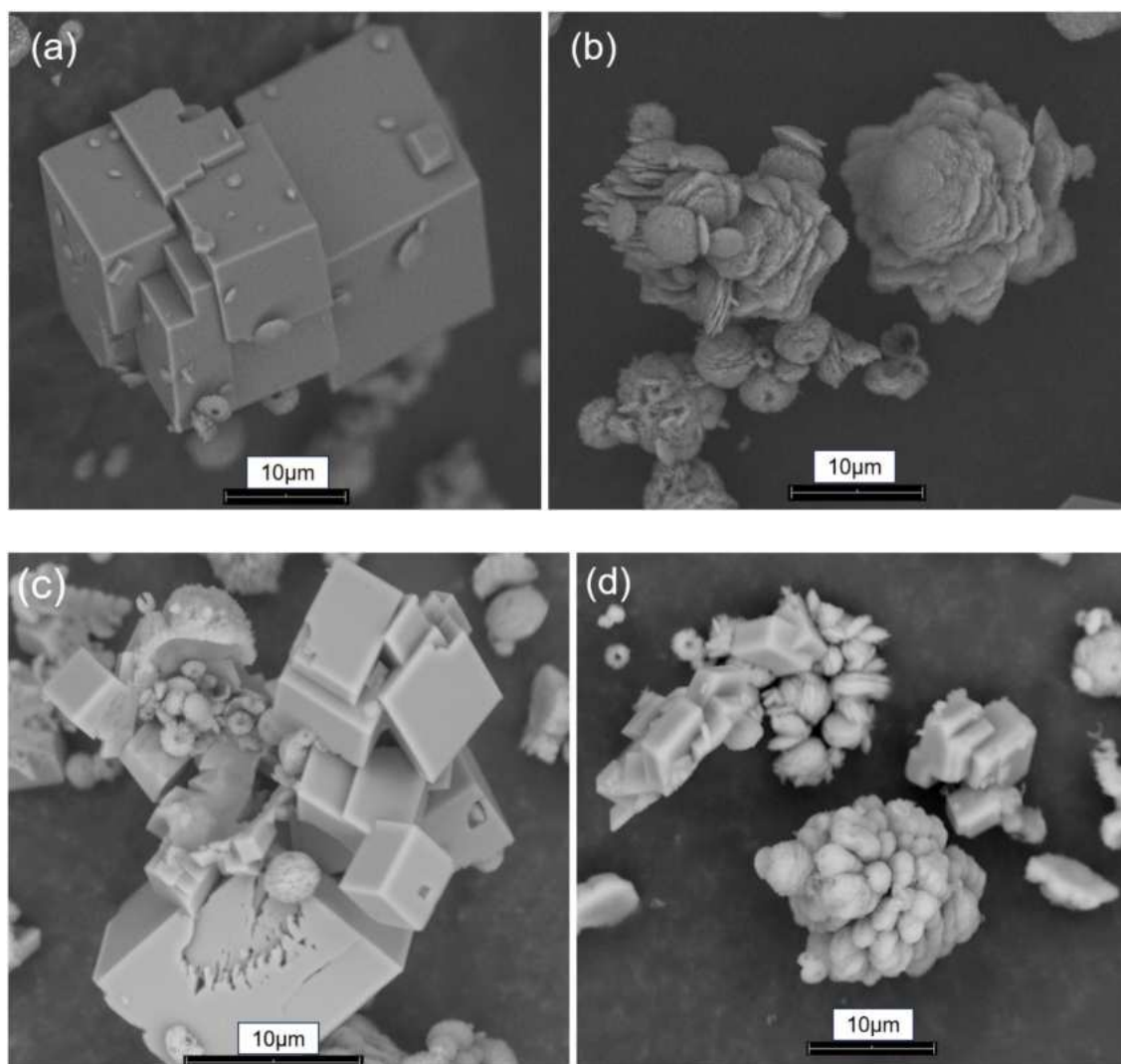
FONTE: AUTOR

O efeito de diminuição do tamanho de cristais pode ter relação com dois fatores. O primeiro possível fator, apontado nas imagens produzidas por PVM (ver Figura 29, Página 56), pode ser a ocorrência do fenômeno de interação do  $\text{CaCO}_3$  na interface das gotas formando a camada de recobrimento observada. A presença das gotas de heptano potencialmente interferem no processo de nucleação e crescimento dos cristais atuando como superfícies de adesão, limitando a possibilidade de estruturas sólidas de tamanhos maiores se formarem.

O segundo possível fator é o fato de que, com o aumento da quantidade de heptano, há também uma redução na quantidade de  $\text{CaCO}_3$  que pode precipitar, dadas as condições experimentais de concentração fixa dos reagentes ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaHCO}_3$ ). A diminuição da quantidade de  $\text{CaCO}_3$  no meio, adicionado ao fato de que o volume de água também diminui, reduz a possibilidade do processo de crescimento dos sólidos se estabelecer da forma mais efetiva possível.

Acrescida à observação sobre a mudança no tamanho dos sólidos formados, também foi possível perceber, por meio das imagens de MEV, uma mudança no aspecto dos sólidos formados de acordo com a presença de heptano. A Figura 34 expõe estruturas cristalinas de calcita e vaterita encontradas nos produtos dos experimentos contendo 0% e 75% de heptano e exemplifica o fenômeno observado.

Figura 34 – Imagens de MEV do aspecto dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  produzidos nos experimentos contendo: (a) 0% de heptano; (b) 0% de heptano; (c) 75% de heptano; (d) 75% de heptano.



FONTE: AUTOR

Na figura 34a, é possível observar a estrutura de um aglomerado de calcitas, enquanto, na figura 34b, observa-se a estrutura de vateritas, onde ambas as imagens representam sólidos formados no experimento de 0%. A estrutura da calcita formada possui hábito romboédrico com algumas imperfeições, mas de aspecto bem definido, enquanto as estruturas das vateritas de maior tamanho observadas assumiram um arranjo descrito na literatura como de “couve-flor” e as de menor tamanho adquiriram

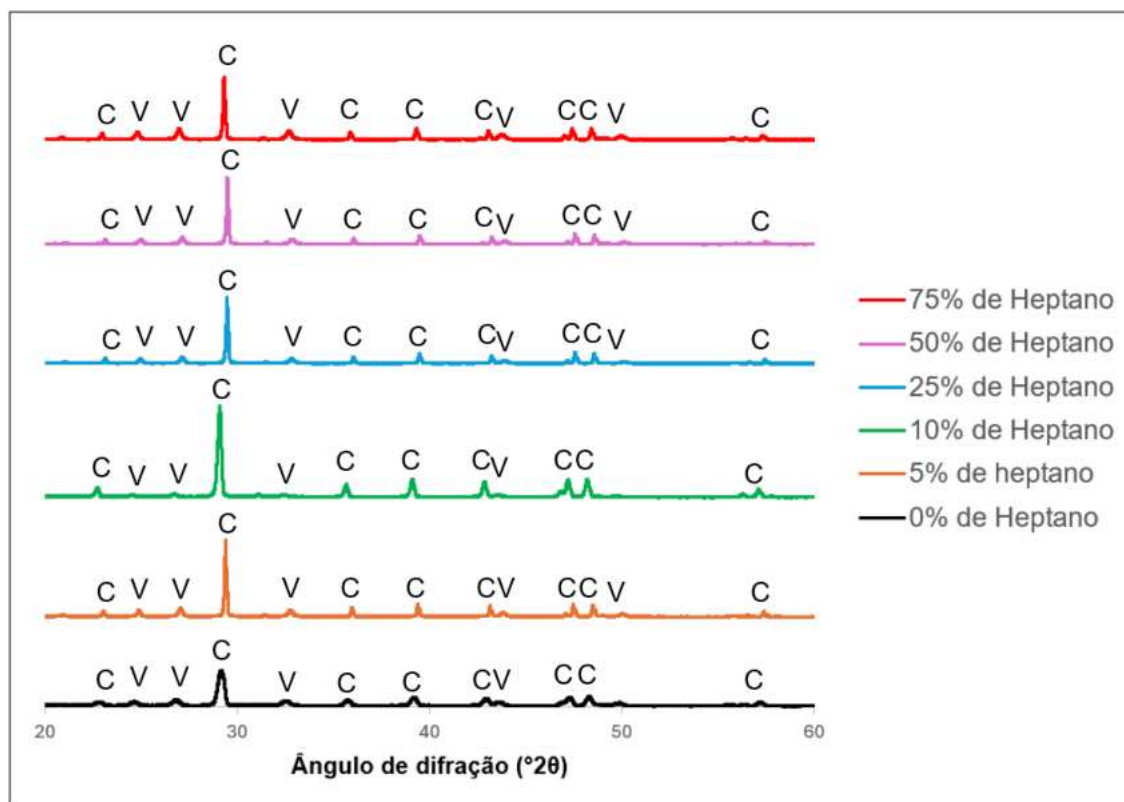
aspecto esférico, menos estável que as maiores (BORISOV; MAGARILL; PERVUKHINA, 2021).

Já ao observar os sólidos produzidos no experimento de 75% (Figura 34c e 34d), percebem-se distorções no aspecto cristalino romboédrico esperado para a calcita (Figura 34c), bem como a formação de vaterita no seu hábito cristalino esférico menos estável (Figura 34d). Além disso, a aglomeração e intercrescimento de estruturas de calcita e vaterita podem ser observadas em ambas as imagens, fazendo com que ambas as estruturas sólidas sejam formadas por mais de um polimorfo ao mesmo tempo.

O ocorrido também pode ser visto nas misturas contendo 0% de heptano, mas em grau reduzido quando comparado às soluções com mais heptano. As imagens de MEV explicitando esse fenômeno nos sólidos produzidos nos experimentos podem ser observadas na seção de Apêndice. A presença de heptano parece induzir o intercrescimento de estruturas com diferentes morfologias aglomeradas, além de alterar o hábito cristalino dos sólidos formados os distorcendo das estruturas organizacionais padrões (romboédrica para a calcita e “couve-flor” para a vaterita).

A análise por DRX também ofereceu informações interessantes acerca do polimorfismo do  $\text{CaCO}_3$  produzido nos experimentos com cada uma das misturas. A Figura 35 apresenta os difratogramas obtidos para os experimentos com cada uma das misturas com exceção do experimento contendo 90% de heptano. Isso se deu pois não foi possível obter quantidade de sólido suficiente para a realização da análise de DRX, uma vez que, ainda que tenham sido realizadas diversas replicatas do experimento, a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  obtida foi baixa para cada um deles.

Figura 35 – Difratomogramas obtidos para os ensaios com os picos característicos, onde: C = Calcita; V = Vaterita



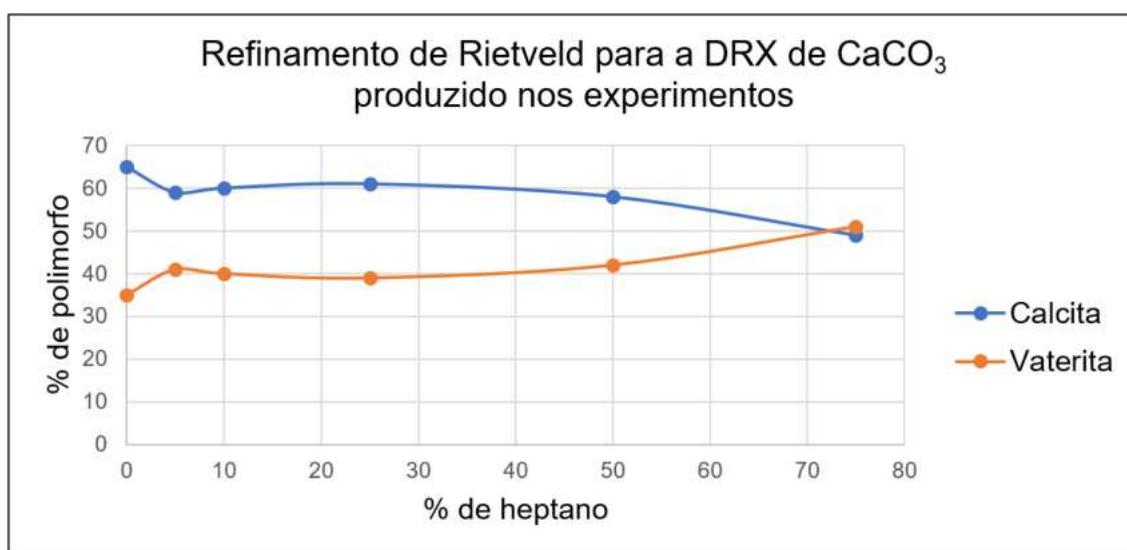
FONTE: AUTOR

Foi observado que somente os polimorfos calcita e vaterita foram identificados em todos os sólidos gerados nos ensaios. Com o intuito de obter mais detalhes sobre a morfologia do  $\text{CaCO}_3$  formado nos experimentos, um refinamento de Rietveld foi aplicado aos difratogramas gerados. Trata-se de uma técnica de caracterização de materiais cristalinos que se utiliza dos dados do difratogramas (altura, largura e posição dos picos) para determinar diversos aspectos da estrutura do material.

A partir do método dos mínimos quadrados, o refinamento de Rietveld busca ajustar o difratograma que está sendo analisado a um perfil conhecido de comportamento de difração de um material cujas propriedades físicas e químicas são conhecidas. Com o ajuste realizado, é possível investigar propriedades do cristal como a célula unitária, defeitos e desordem na estrutura cristalina, além de ser possível realizar uma análise semiquantitativa das fases de um cristal (MCCUSKER, 1999). A aplicação desse último caso foi realizada nos difratogramas adquiridos nos

ensaios feitos neste trabalho com o intuito de analisar se o polimorfismo poderia ser alterado pela presença do heptano. A Figura 36 mostra o gráfico que relaciona os resultados percentuais obtidos com a utilização do refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas do  $\text{CaCO}_3$  adquirido dos experimentos.

Figura 36 – Gráfico do resultado obtido pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas relacionando a porcentagem de polímeros presentes nas amostras de  $\text{CaCO}_3$  produzido pelos experimentos com a porcentagem de heptano presente



FONTE: AUTOR

A aplicação do refinamento de Rietveld revelou que a relação calcita:vaterita é modificada de acordo com a quantidade de heptano presente, onde, quanto maior a quantidade de heptano, maior o grau de presença do polímero vaterita. Para a mistura contendo 75% de heptano, a mudança foi ainda mais evidente, onde ocorreu a inversão do polímero majoritário para a vaterita. O observado vai de encontro com o que foi retratado na literatura por SANNI (2022; 2023) e GARGOUM (2018), na qual a presença de uma fase orgânica altera o polimorfismo do  $\text{CaCO}_3$  para a formação do polímero metaestável vaterita.

Essa alteração na estabilidade morfológica acrescida do fenômeno de redução do tamanho dos sólidos formados, bem como da alteração dos aspectos cristalinos dos sólidos de  $\text{CaCO}_3$  gerados sinaliza que a presença do heptano é capaz de alterar

o processo de cristalização tanto nas etapas de nucleação e crescimento de cristais como no polimorfismo do  $\text{CaCO}_3$ .

A quebra de estabilidade do processo de cristalização do  $\text{CaCO}_3$  observada pela ação do heptano parece ter forte influência da formação de gotas durante a agitação presente nos ensaios. A interface das gotas agiu como uma superfície de adesão para o  $\text{CaCO}_3$ , como pôde ser observado pelas imagens de PVM (ver Figura 29, página 56). A manutenção do rendimento reacional entre as diferentes misturas indicou que a contagem de partículas observada no FBRM também orienta a discussão para a importância da formação das gotas no processo de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Os efeitos observados nos sólidos formados parecem ser consequência direta da interação do  $\text{CaCO}_3$  com a interface das gotas de heptano.

## 6. Conclusão

Pode-se concluir do presente trabalho que o aumento da fração de heptano presente reduz o tamanho dos cristais formados. Como foi observado, os sólidos em solução atuam formando uma espécie de revestimento na superfície das gotas de heptano presentes na fase aquosa. Isso sugere que o heptano é capaz de influenciar na etapa de crescimento dos cristais de carbonato de cálcio. Esses, por sua vez, apresentaram o comportamento de estabilizadores das gotas de heptano que se encontravam na fase aquosa ao se aderirem à superfície das gotas. Outro ponto a ser levantado é que a presença do heptano gerou impactos no polimorfismo do carbonato de cálcio alterando a relação calcita:vaterita de acordo com o aumento ou diminuição da fração de heptano presente na mistura, onde o aumento de heptano foi acompanhado da elevação da formação de vaterita em relação à calcita. Em adição, o aumento de heptano impacta no aspecto cristalino dos sólidos formados gerando estruturas com intercrescimento de múltiplos polimorfos e distorção do hábito cristalino padrão. Apesar disso, não foi encontrado impacto da presença de heptano no equilíbrio de precipitação do carbonato de cálcio, que gerou rendimentos reacionais semelhantes em todos os ensaios. Isso sugere que a presença do heptano pode impactar os processos precipitação e de cristalização.

## 7. Perspectivas

Em se tratando da temática de garantia de escoamento, é nítida a necessidade por trabalhos que explorem o comportamento do carbonato de cálcio em soluções bifásicas. Apesar da complexidade inserida em estudar a cristalização do carbonato de cálcio, os eventos atrelados a ele que exigem a atenção humana são referentes a situações em ambientes multifásicos. São diversos os estudos que compreendem parâmetros experimentais variados em soluções aquosas, mas são extremamente escassos os que exploram a presença de fases orgânicas em uma mistura.

Como uma complementação e continuação deste trabalho, a exploração de diferentes fases orgânicas se apresenta como um grande fator de acréscimo para o estado da arte. Isso representa diferentes naturezas de interação com o carbonato de cálcio e com a água. Em adição a isso, a variação de parâmetros mecânicos, químicos e termodinâmicos não investigados neste trabalho surgem como boas ferramentas exploratórias. Logo, a variação da temperatura, variação do pH, variação de pressão, composição da fase aquosa, influência de outros íons, regime de agitação, tempo de reação, mudança no volume e aspecto reator são alguns dos fatores que configuram boas apostas para compreender ainda mais os fenômenos que foram estudados aqui.

## 8. Referências bibliográficas

- ADEBIYI, F. M. Paraffin wax precipitation/deposition and mitigating measures in oil and gas industry: a review. **Petroleum Science and Technology**, v. 38, n. 21, p. 962–971, 2020.
- AL NASSER, W. N. et al. Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 5, p. 1381–1389, 2008.
- ANDERSEN, F. A. et al. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. **Acta Chem. Scand**, v. 45, n. 10, p. 1018–1024, 1991.
- ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; AFROUKHTEH, S. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 71, p. 102971, 2019.
- BELATI, A. et al. Novel approach for evaluating the performance of wax deposition inhibitors under flowing conditions. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 45, n. 5, p. 249, 2023.
- BINJIE, L.; XINYU, L. Characteristics of aromatic hydrocarbons in crude oils. **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 13, p. 97–106, 1994.
- BORISOV, S. V.; MAGARILL, S. A.; PERVUKHINA, N. V. Crystallographic analysis of three modifications of  $\text{CaCO}_3$  - Calcite, Aragonite, Vaterite. **Journal of Structural Chemistry**, v. 62, p. 1027–1037, 2021.
- BURYAKOVSKY, L. et al. **Fundamentals of the petrophysics of oil and gas reservoirs**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.
- CAVANAUGH, J.; WHITTAKER, M. L.; JOESTER, D. Crystallization kinetics of amorphous calcium carbonate in confinement. **Chemical science**, v. 10, n. 19, p. 5039–5043, 2019.
- CHEN, T. Calcium carbonate scale formation - assessing the initial stages of precipitation and deposition. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 46, n. 3, p. 185–194, 2005.
- COSMO, R. DE P. **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. Dissertação de Mestrado—Espírito Santo: Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- DALMOLEN, J. Synthesis and application of new chiral amines in Dutch resolution: Family Behaviour in Nucleation Inhibition. 2005.
- DE YOREO, J. J.; VEKILOV, P. G. Principles of crystal nucleation and growth. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 54, n. 1, p. 57–93, 2003.
- DECLET, A.; REYES, E.; SUÁREZ, O. M. Calcium carbonate precipitation: a review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 44, n. 1, 2016.



EGEBERG, P. K.; AAGAARD, P. Origin and evolution of formation waters from oil fields on the Norwegian shelf. **Applied Geochemistry**, v. 4, n. 2, p. 131–142, 1989.

EVANS, J. S. Polymorphs, proteins, and nucleation theory: a critical analysis. **Minerals**, v. 7, n. 4, p. 62, 2017.

FAN, T.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. **Evaluating crude oils by SARA analysis**. SPE Improved Oil Recovery Conference? **Anais...SPE**, 2002.

FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. **Formation, Removal and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment**. [s.l.] Society of Petroleum Engineers, 2008.

GARGOUM, L. A. M. **Calcium carbonate scale formation under multiphase turbulent conditions**. [s.l.] University of Leeds, 2018.

GOODARZ-NIA, I.; MOTAMEDI, M. Kinetics of calcium carbonate crystallization from aqueous solutions. **Journal of crystal growth**, v. 49, n. 1, p. 125–131, 1980.

HAJER, M. A.; PELZER, P. 2050—An Energetic Odyssey: Understanding ‘Techniques of Futuring’ in the transition towards renewable energy. **Energy research & social science**, v. 44, p. 222–231, 2018.

HOLECHEK, J. L. et al. A global assessment: can renewable energy replace fossil fuels by 2050? **Sustainability**, v. 14, n. 8, p. 4792, 2022.

JIMOH, O. A. et al. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. **Carbonates and Evaporites**, v. 33, p. 331–346, 2018.

KARTNALLER, V. et al. Application of multiple regression and design of experiments for modelling the effect of monoethylene glycol in the calcium carbonate scaling process. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 860, 2018.

KARTNALLER, V. **Avaliação da influência do uso de inibidores de hidratos no processo de incrustação de carbonato de cálcio em sistema dinâmico pressurizado**. Tese de Doutorado—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

KESSEL, D. G. Global warming—facts, assessment, countermeasures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, n. 1–4, p. 157–168, 2000.

KUTLUAY, S. et al. Utilization of in situ FBRM and PVM probes to analyze the influences of monopropylene glycol and oleic acid as novel additives on the properties of boric acid crystals. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 19, p. 9198–9206, 2020.

LAMIM, M. N. et al. **Methane hydrate: Thermodynamic and kinetic inhibitor evaluation in PVT apparatus with image analysis**. Proceedings of the SPE Brazil Flow Assurance Technology Congress, Rio de Janeiro, Brazil. **Anais...2022**.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 1, n. 3, p. 229–239, 1988.

LEYTHAEUSER, D.; RÜCKHEIM, J. Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation history. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 2119–2123, 1989.

LIU, Y. et al. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145485, 2021.

MALEKI, S. et al. Calcium carbonate nanoparticles; potential applications in bone and tooth disorders. **Pharmaceutical Sciences**, v. 20, n. 4, p. 175–182, 2015.

MCCAIN, W. D., Jr. **The properties of petroleum fluids**. 2. ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1990.

MCCUSKER, L. B. Rietveld Refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. n. 1, p. 36–50, 1999.

MOGHADASI, J. et al. **Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection**. SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition? **Anais...SPE**, 2003.

MOHAMMED, I. et al. Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 197, p. 107956, 2021.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. [s.l.] Elsevier, 2001.

MULLINS, O. C. The asphaltenes. **Annual review of analytical chemistry**, v. 4, p. 393–418, 2011.

NETO, J. R. T. **Estudo da formação de carbonato de cálcio sob a influência de campos magnéticos**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

OLAJIRE, A. A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 135, p. 723–737, 2015.

OLIVEIRA, D. F. et al. Characterization of scale deposition in oil pipelines through X-Ray Microfluorescence and X-Ray microtomography. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 151, p. 247–255, 2019.

OLIVEIRA, J. et al. Evaluating starchy food effluents as potential green inhibitors of calcium carbonate scale in oil and gas production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, p. 1–15, 2023.

PASSOS, N. S. **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE INIBIÇÃO DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA DE CARBONATO DE CÁLCIO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: VANTAGENS E LIMITAÇÕES**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2022.

PLANCKAERT, M. Oil reservoirs and oil production. **Petroleum microbiology**, p. 1–19, 2005.

PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90 C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 46, n. 6, p. 1011–1040, 1982.

RODRIGUEZ-BLANCO, J. D.; SHAW, S.; BENNING, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 265–271, 2011.

SANNI, O. et al. **Kinetics of Transformation and Inhibition of Calcium Carbonate Scale Formation in Mixed Oil Fractions**. SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition? **Anais...SPE**, 2022.

SANNI, O.; PESSU, F. **Impact of Multiphase Flow on the Inhibition of Carbonate Scale Deposition**. AMPP CORROSION. **Anais...AMPP**, 2023.

SEAR, R. P. The non-classical nucleation of crystals: microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 6, p. 328–356, 2012.

ŠEVČÍK, R.; ŠAŠEK, P.; VIANI, A. Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO<sub>3</sub> polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. **Journal of materials science**, v. 53, n. 6, p. 4022–4033, 2018.

SHOJAEI, A. et al. Reactive transport modeling of scale precipitation and deposition during incompatible water injection in carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 14, n. 2, p. 515–534, 2024.

SOUSA, J. D. O. **Avaliação da influência de polissacarídeos sulfatados extraídos de organismos vivos na cristalização de carbonato de cálcio**. Trabalho de conclusão de curso—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

SURGUCHEV, L. et al. **Cyclic water injection improves oil production in carbonate reservoir**. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. **Anais...SPE**, 2008.

THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.

VAZ, G. V. **Estudo de biomoléculas como potenciais inibidores verdes de incrustação inorgânica na produção de petróleo: Efeito de polissacarídeos e ramnolipídeos de origem microbiológica na cristalização do carbonato de cálcio**. Trabalho de conclusão de curso—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

VENANCIO, F. **Desenvolvimento de protótipo para visualização de precipitações em condições de fluxo utilizando análise de imagens**. Tese de Doutorado—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

WANG, L.; SONDI, I.; MATIJEVIĆ, E. Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation. **Journal of colloid and interface science**, v. 218, n. 2, p. 545–553, 1999.

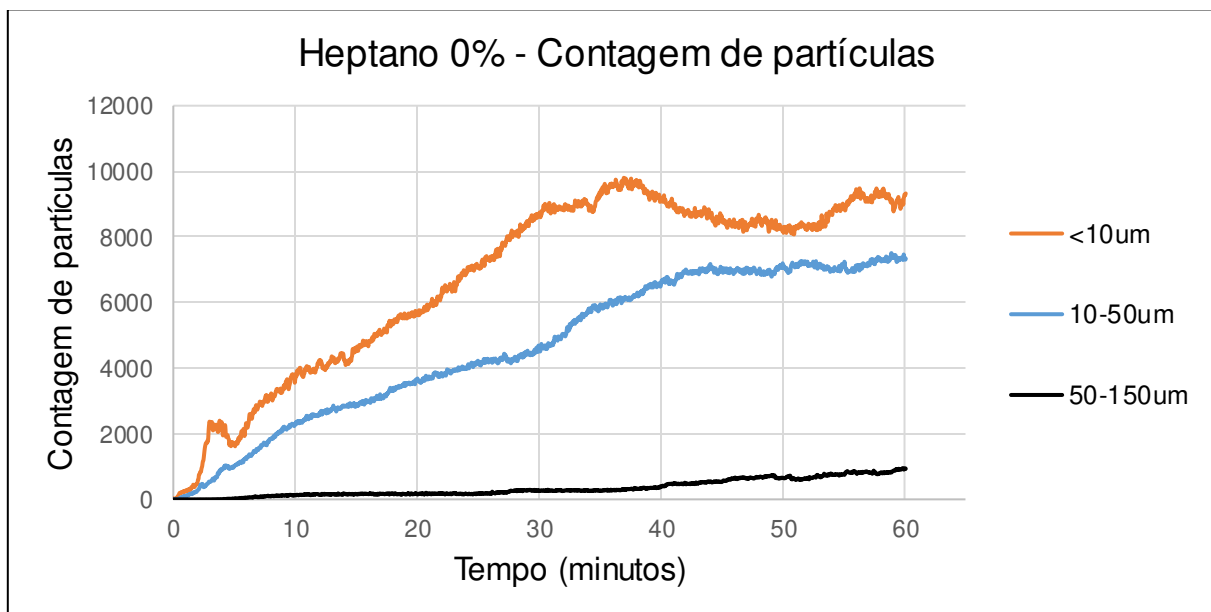
WERNER, P. et al. Process analytical approaches for the coil-to-globule transition of poly (N-isopropylacrylamide) in a concentrated aqueous suspension. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 807–819, 2017.

YOUSEF, A. A.; AL-SALEH, S.; AL-JAWFI, M. **The impact of the injection water chemistry on oil recovery from carbonate reservoirs**. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. **Anais...SPE**, 2012.

## APÊNDICES

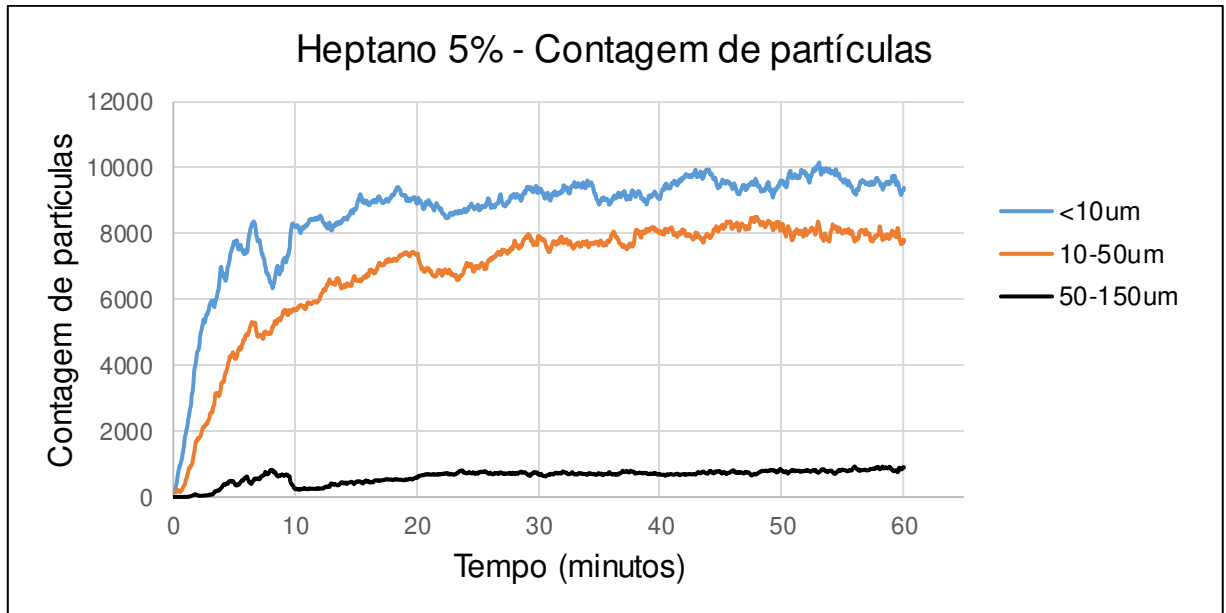
### APÊNDICE – A

Gráficos de contagem de partículas em função do tempo para as faixas de tamanho de partícula  $<10\ \mu\text{m}$ ,  $10\text{-}50\ \mu\text{m}$  e  $50\text{-}150\ \mu\text{m}$  realizadas pelo FBRM durante os ensaios com cada uma das misturas.



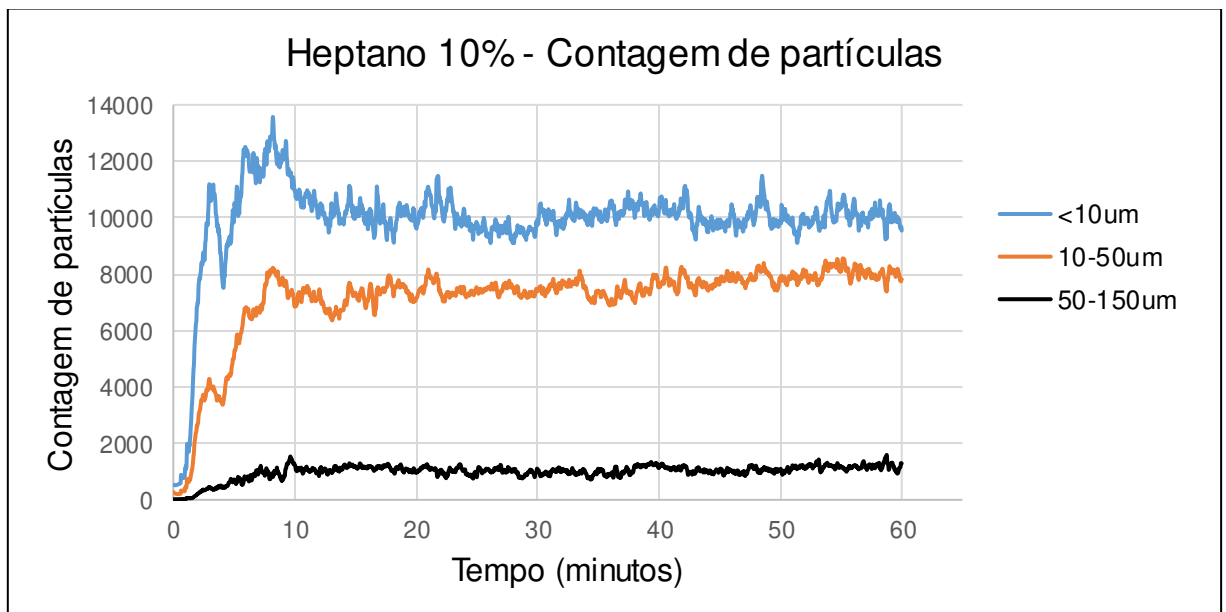
Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

Gráfico 1/7



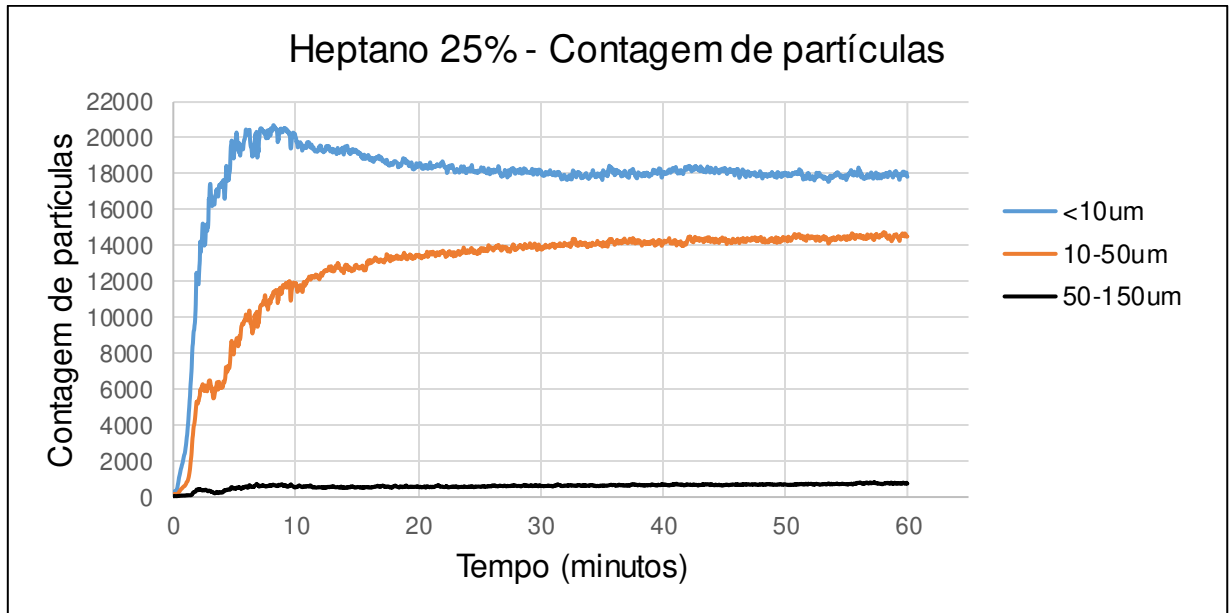
Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

Gráfico 2/7



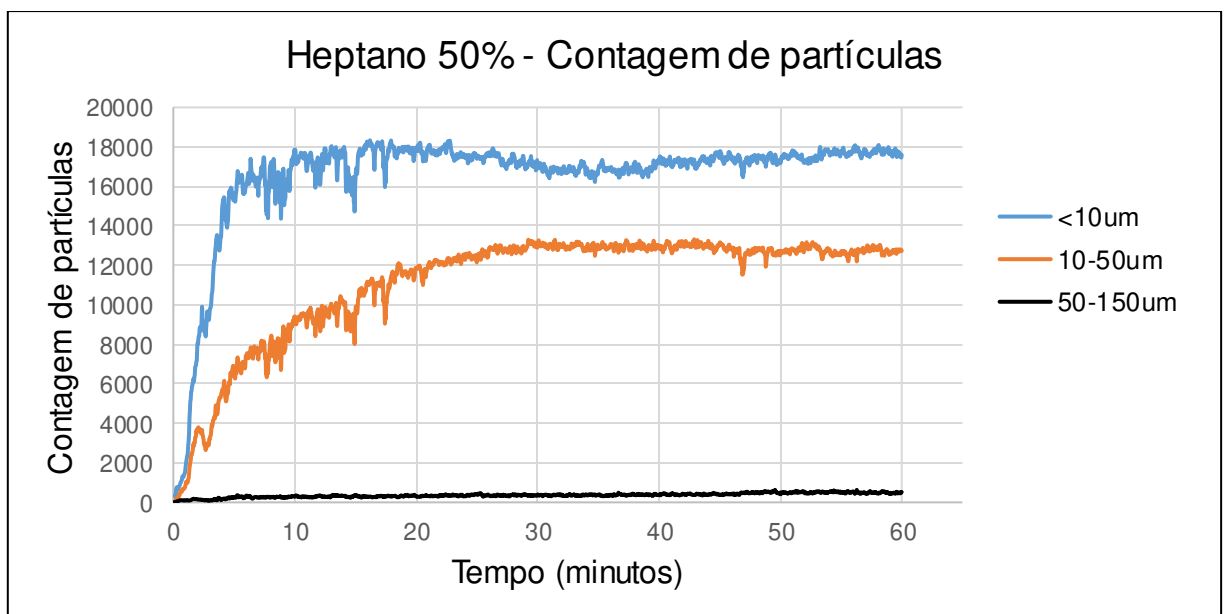
Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

Gráfico 3/7



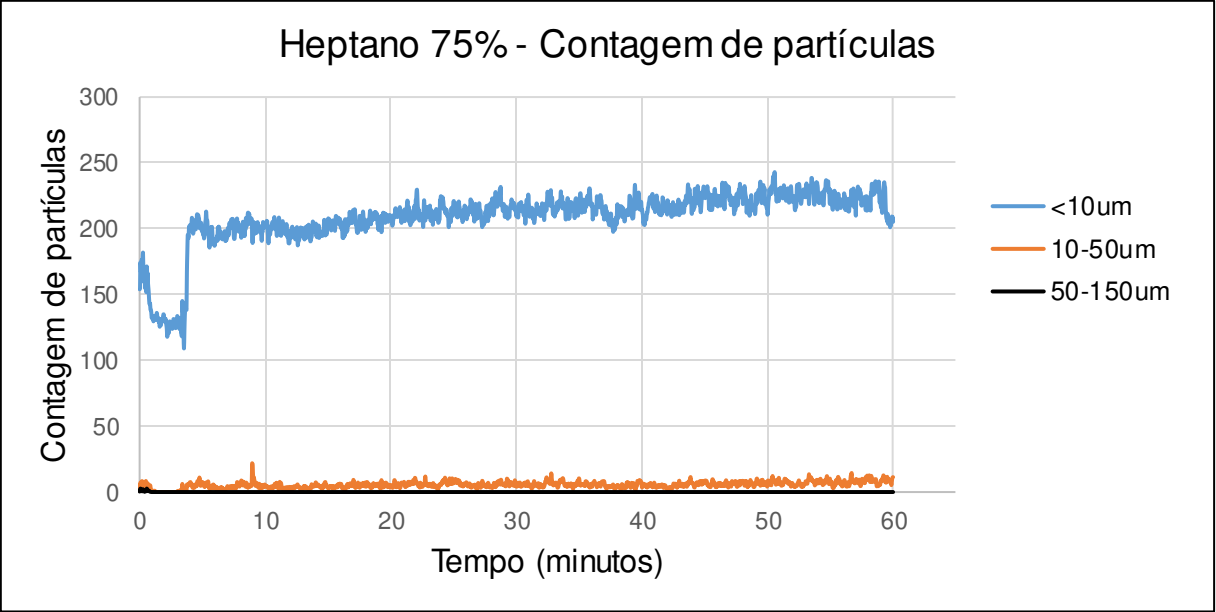
Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

Gráfico 4/7



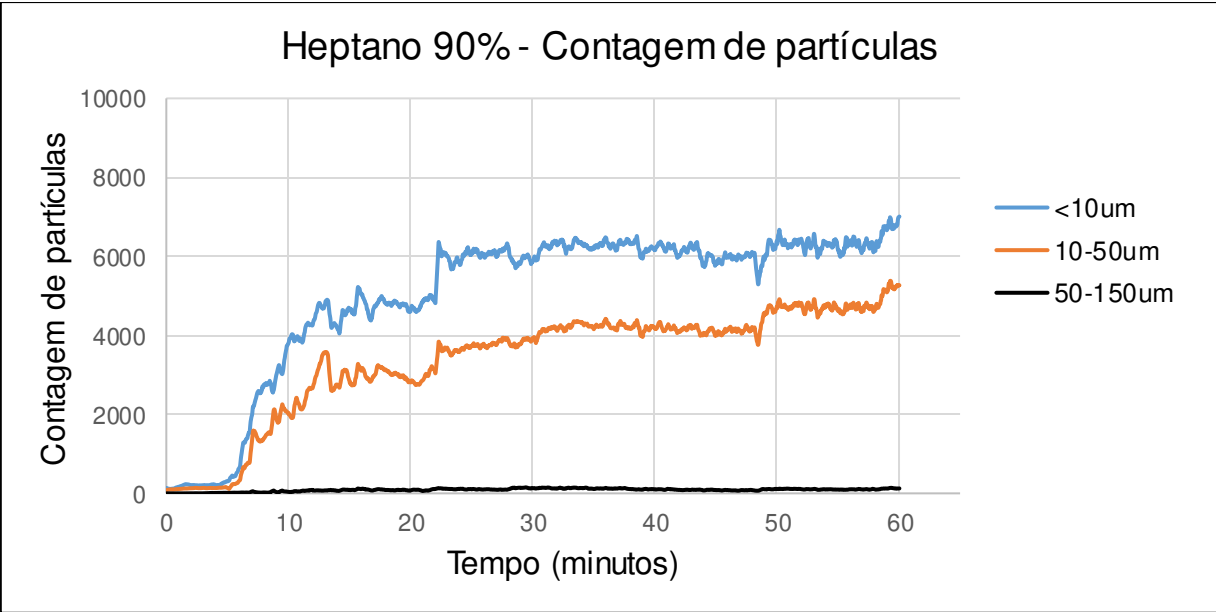
Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

Gráfico 5/7



Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

Gráfico 6/7



Fonte: Nichollas Gomes (Autor). Apêndice – A

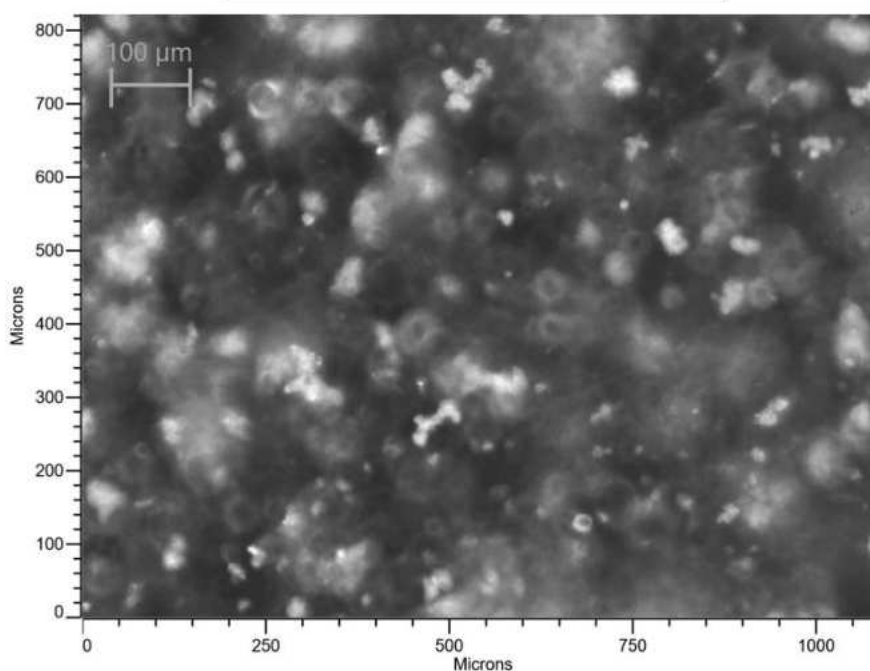
Gráfico 7/7



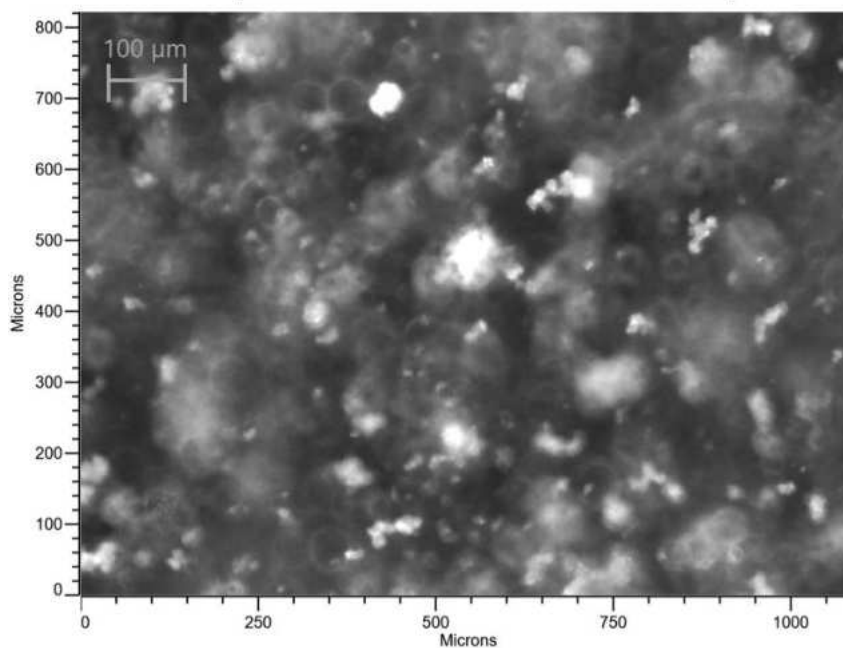
## APÊNDICE – B

Imagens de PVM em diferentes momentos dos ensaios envolvendo as misturas demonstrando as interações entre o carbonato de cálcio e o heptano com o tempo

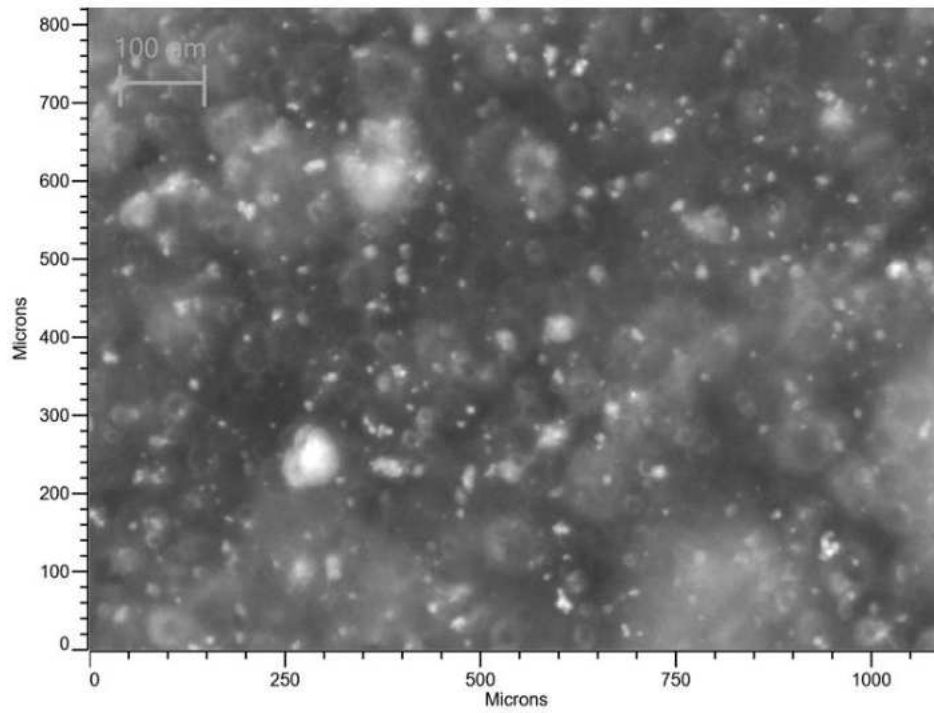
**0% de heptano  
(1 minuto de experimento)**



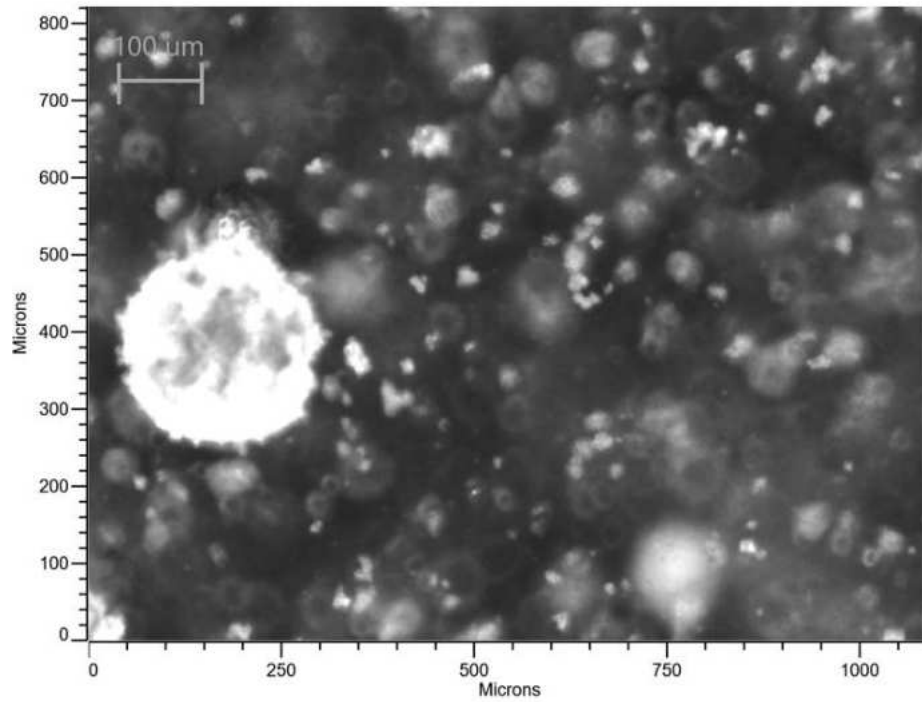
**0% de heptano  
(60 minutos de experimento)**



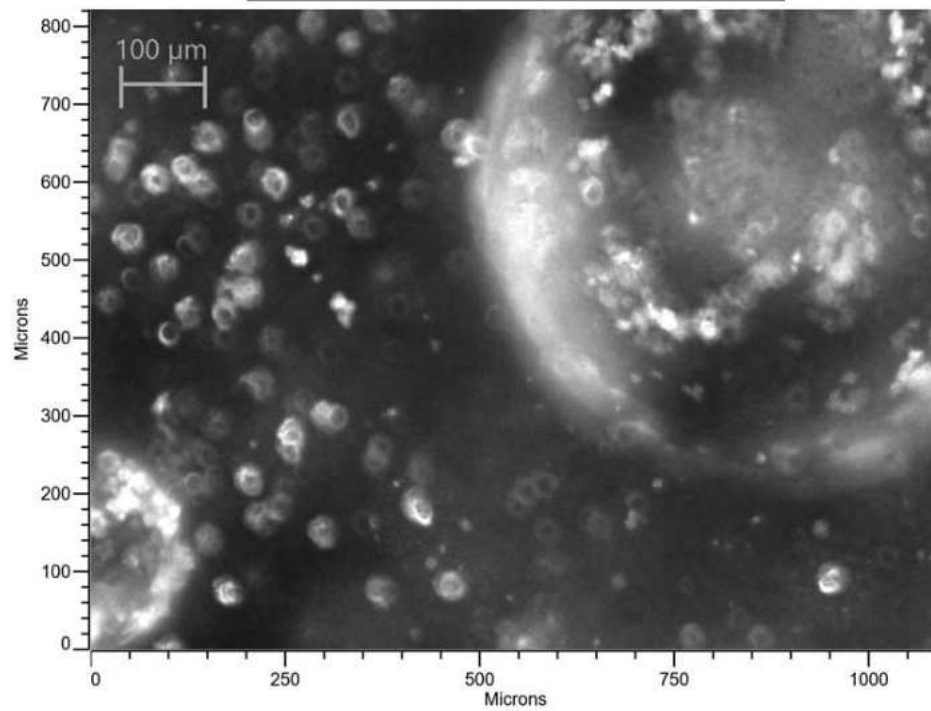
**5% de heptano  
(2 minutos de experimento)**



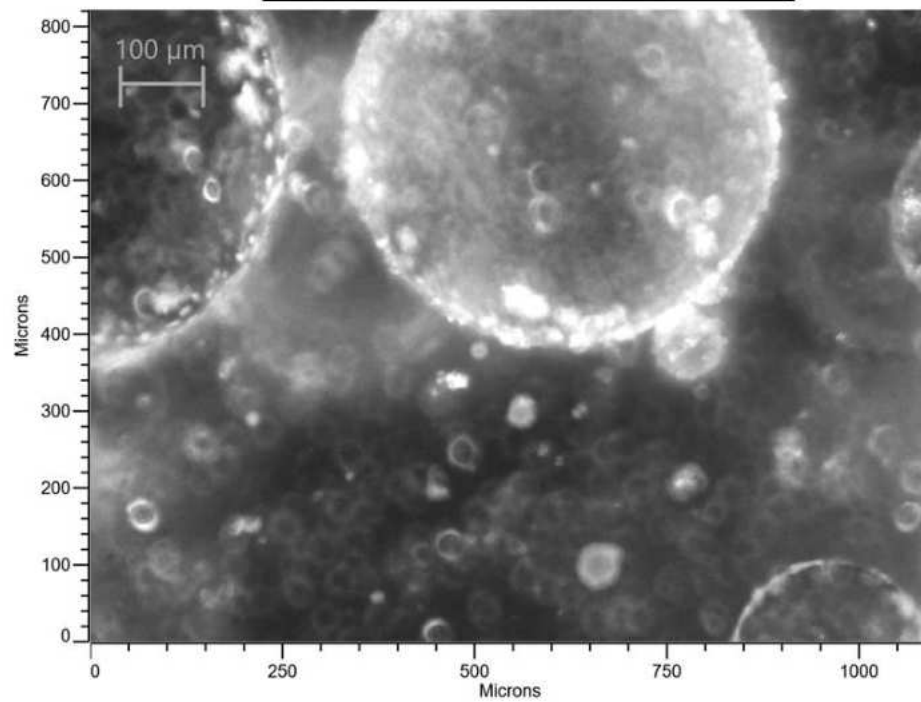
**5% de heptano  
(10 minutos de experimento)**



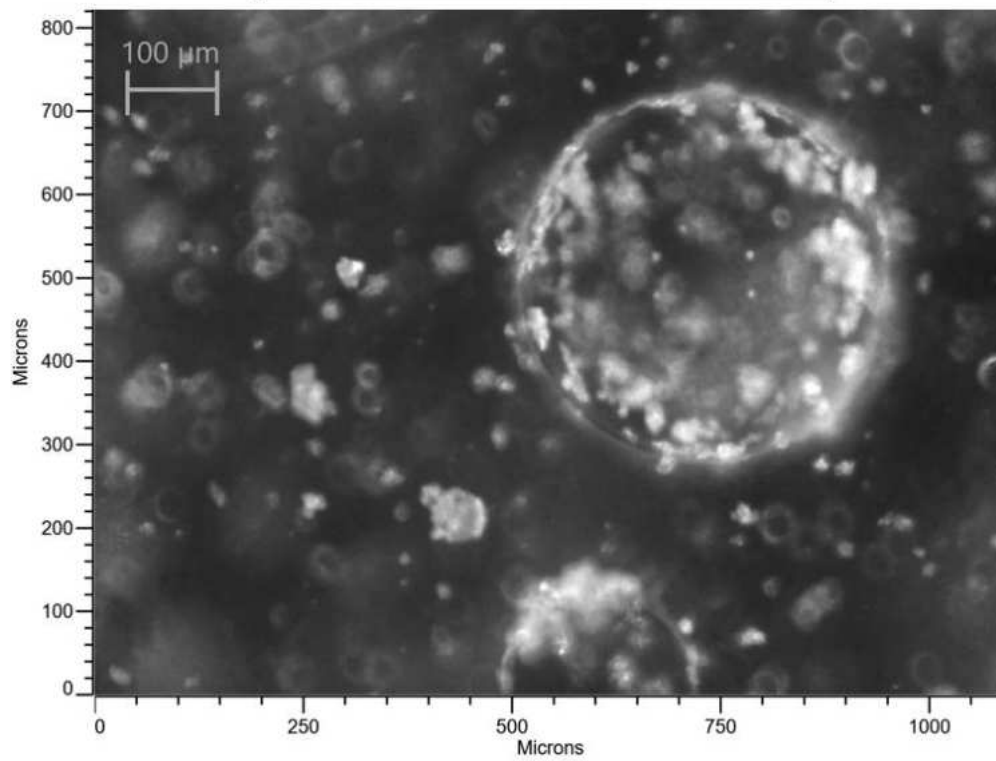
**10% de heptano  
(5 minutos de experimento)**



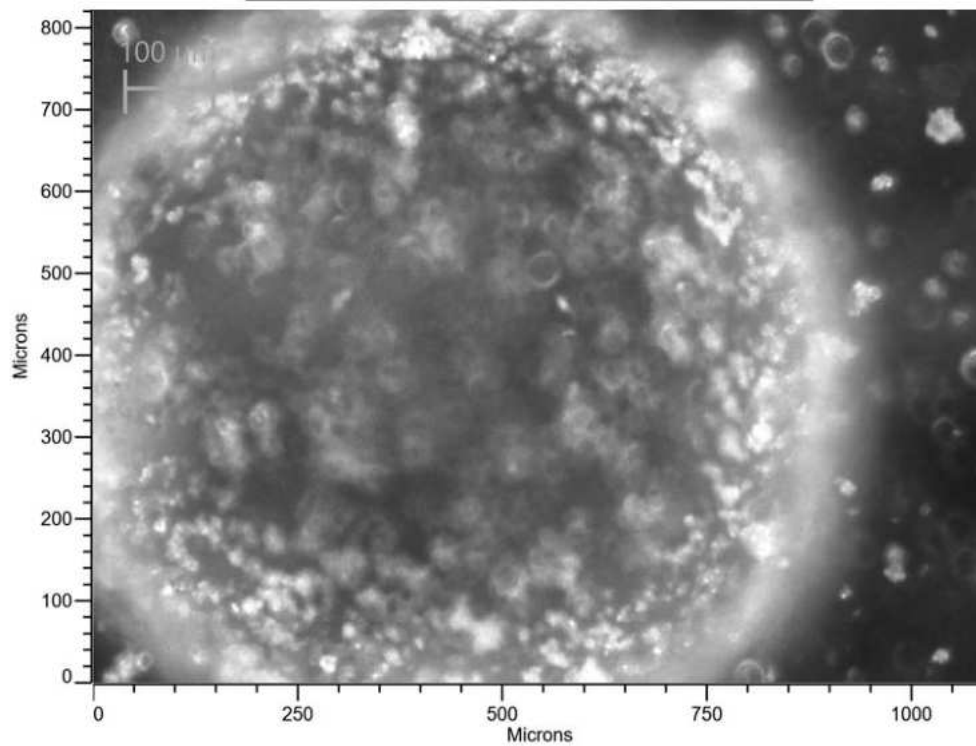
**10% de heptano  
(35 minutos de experimento)**



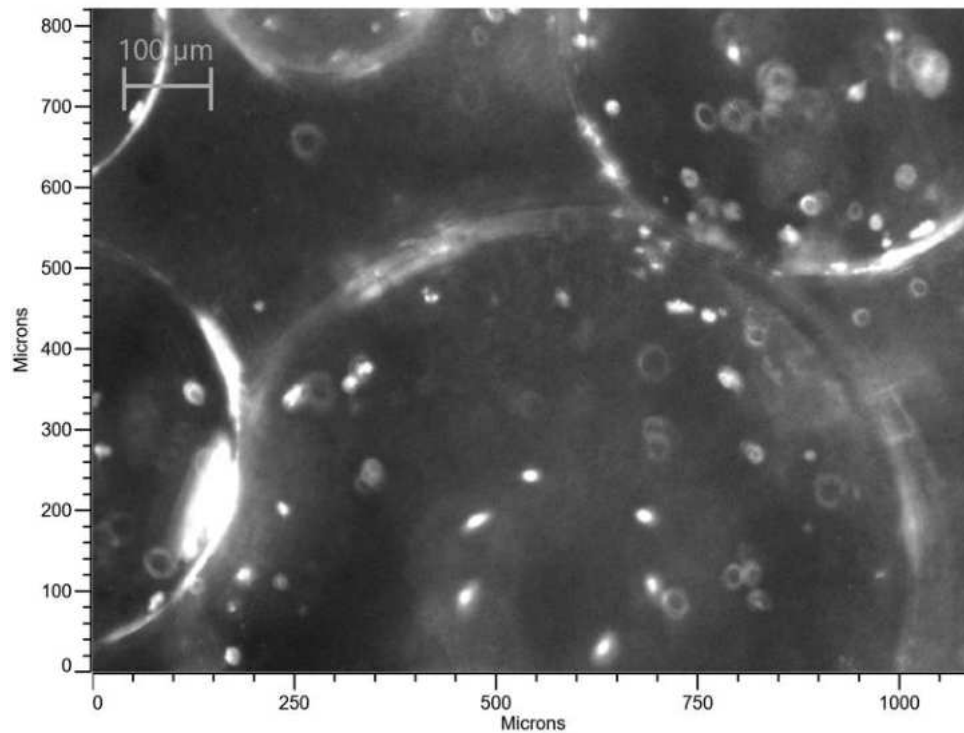
**25% de heptano  
(3 minutos de experimento)**



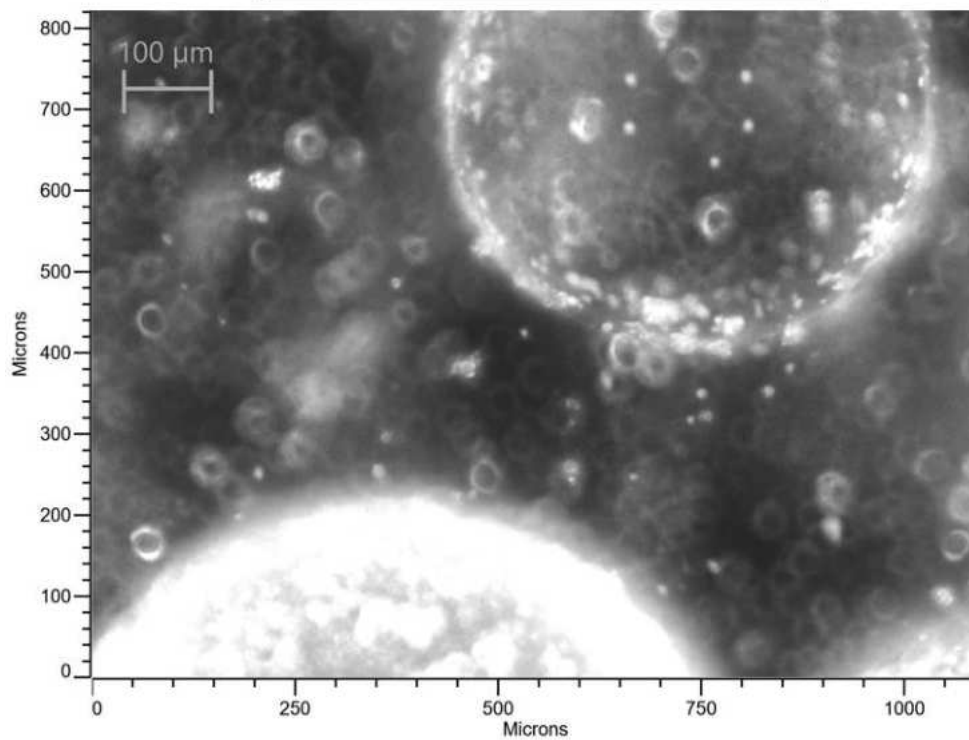
**25% de heptano  
(50 minutos de experimento)**



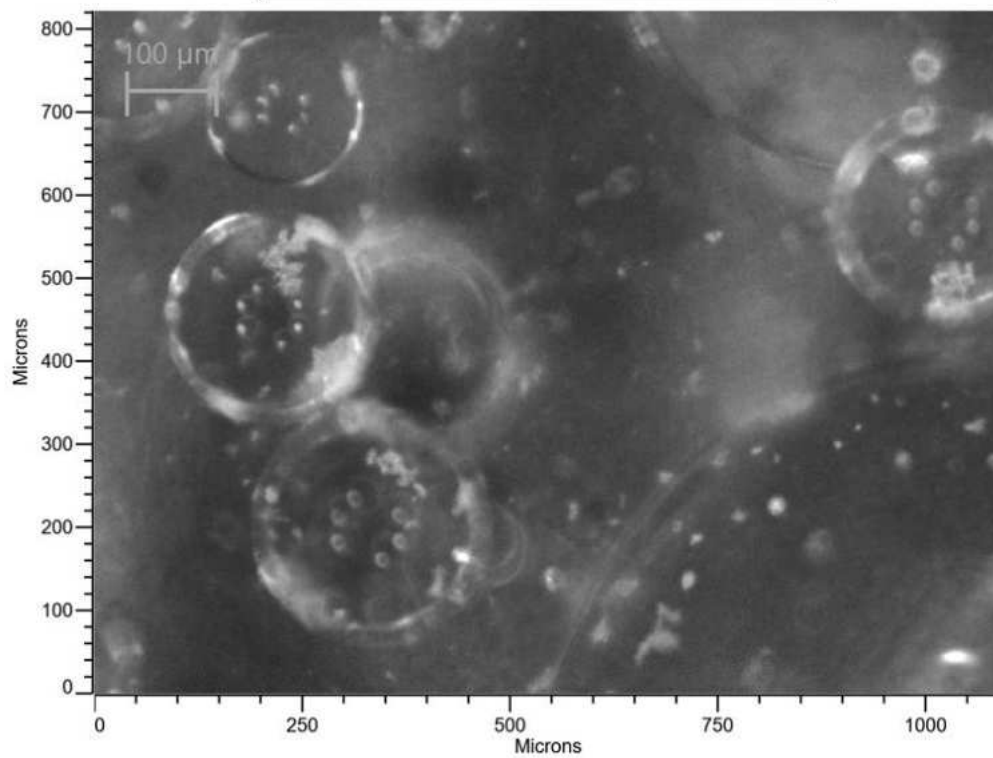
**50% de heptano  
(1 minuto de experimento)**



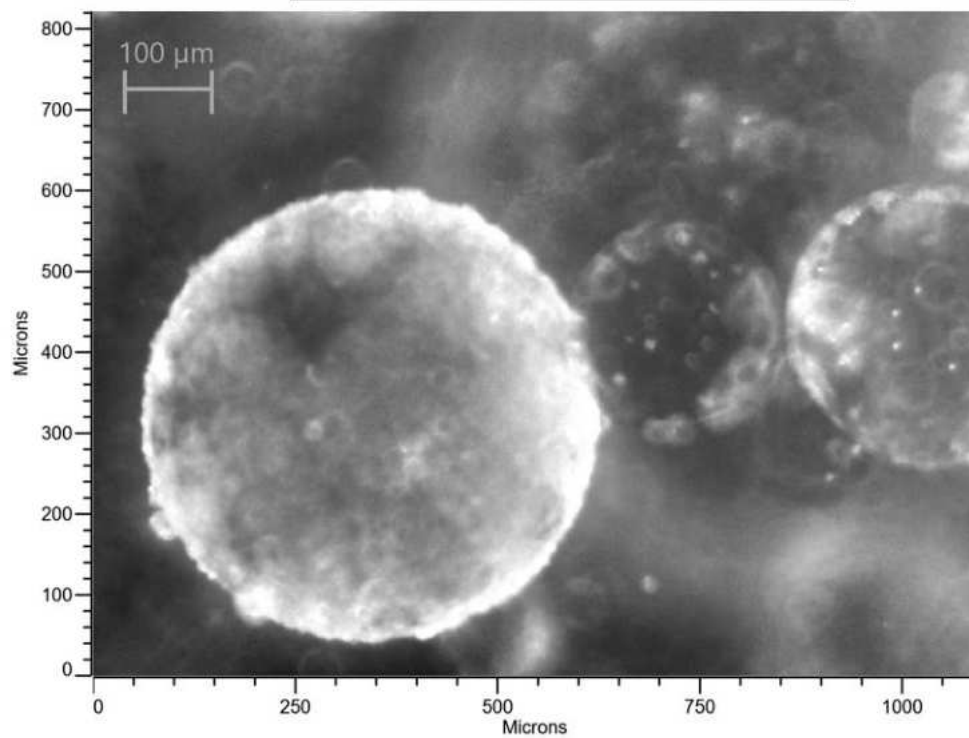
**50% de heptano  
(60 minutos de experimento)**



**75% de heptano  
(1 minuto de experimento)**



**75% de heptano  
(50 minutos de experimento)**



### APÊNDICE – C

Fotos em vista superior do reator do EasyMaxx ao final dos experimentos demonstrando o fenômeno de estabilização das gotas de heptano pelo carbonato de cálcio

**25% de heptano**



**50% de heptano**



**75% de heptano**



**90% de heptano**



### APÊNDICE – D

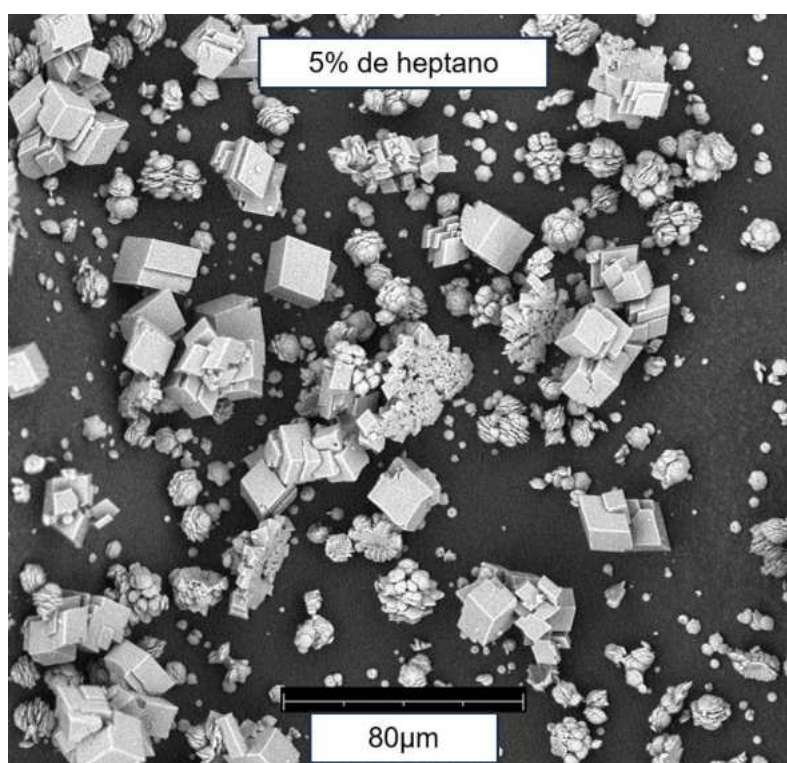
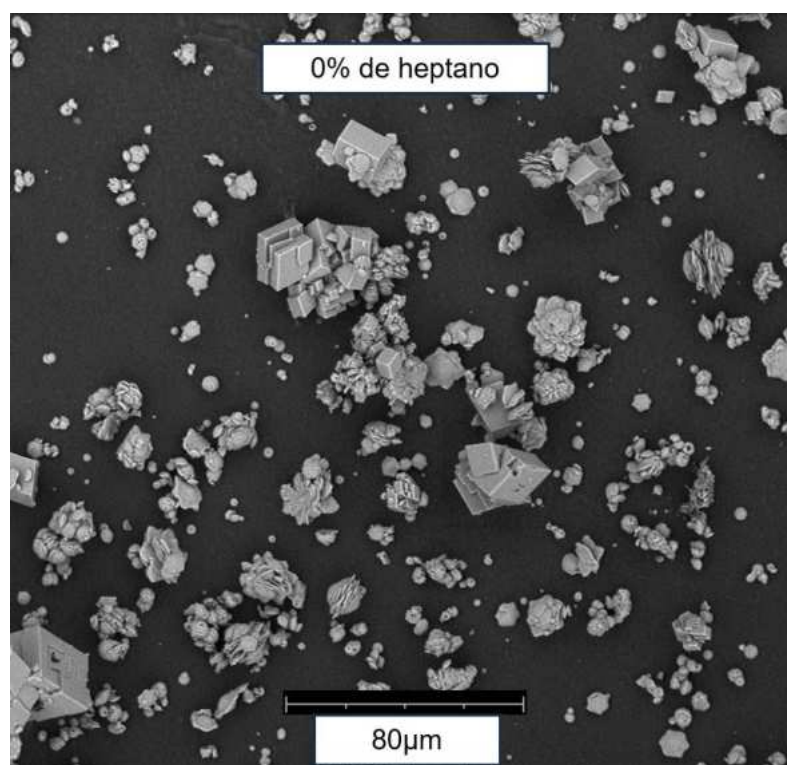
Tabela contendo as massas utilizadas para a realização dos ensaios de avaliação do rendimento reacional

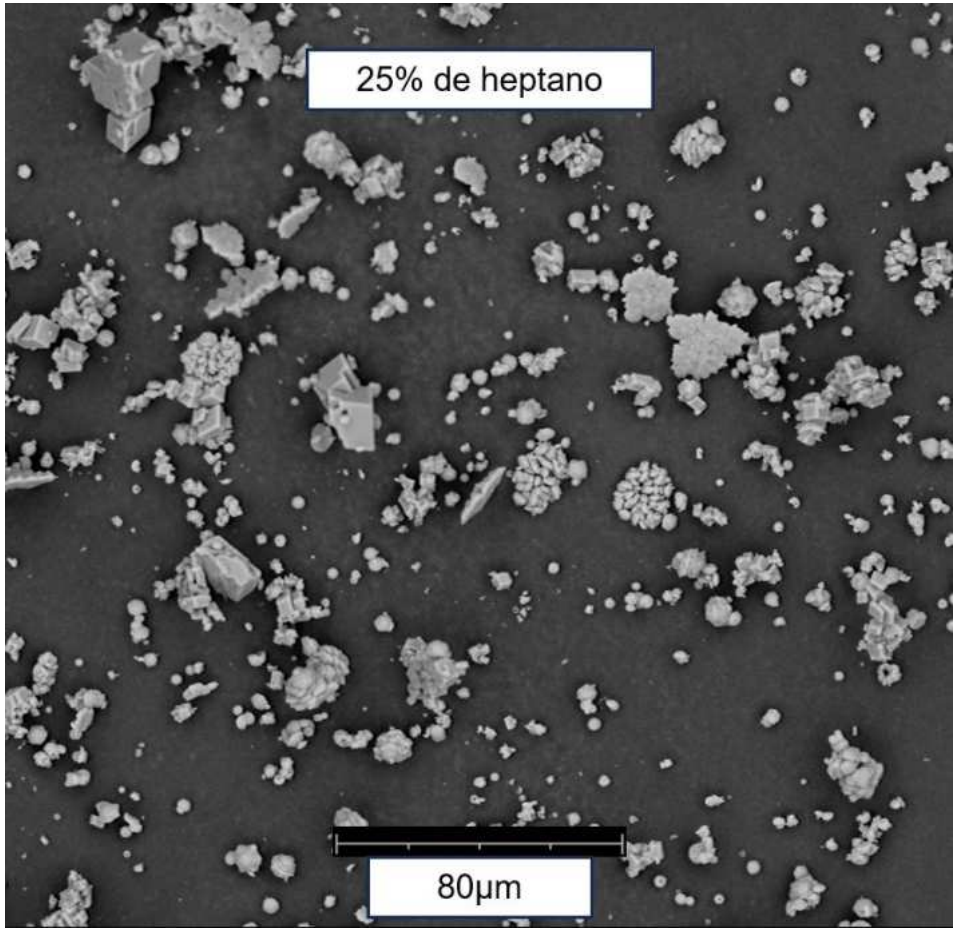
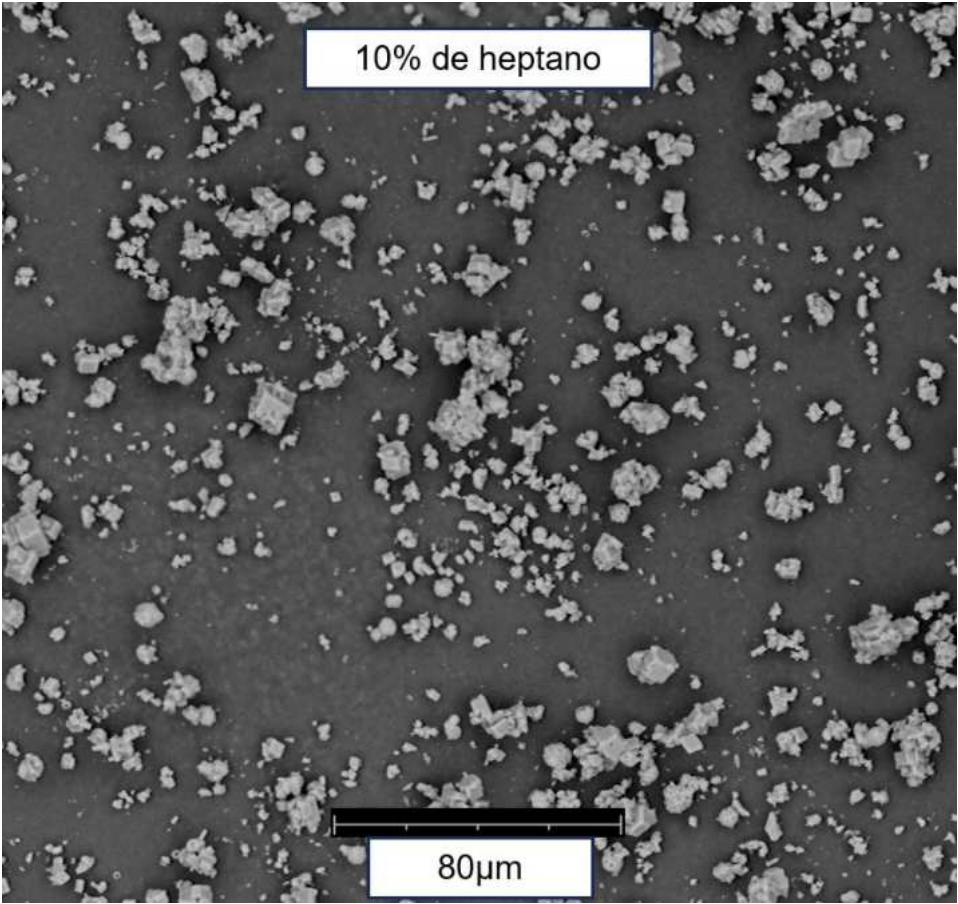
Fração de heptano (% v/v)	Replicata	Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de $\text{NaHCO}_3$ (g)	Massa de $\text{CaCO}_3$ (g)
0	1	1,2056	0,6887	0,1933
	2	1,2057	0,6882	0,1931
	3	1,2052	0,6888	0,1925
5	1	1,1448	0,6548	0,1852
	2	1,1448	0,6543	0,1841
	3	1,1446	0,6545	0,1869
10	1	1,0850	0,6200	0,1722
	2	1,0840	0,6202	0,1720
	3	1,0844	0,6197	0,1728
25	1	0,9045	0,5170	0,1445
	2	0,9042	0,5165	0,1360
	3	0,9040	0,5166	0,1470
50	1	0,6021	0,3443	0,0910
	2	0,6028	0,3444	0,0955
	3	0,6025	0,3444	0,0986
75	1	0,3014	0,1720	0,0477
	2	0,3014	0,1722	0,0480
	3	0,3015	0,1718	0,0469
90	1	0,1205	0,0687	0,0195
	2	0,1210	0,0691	0,0180
	3	0,1210	0,0692	0,0169



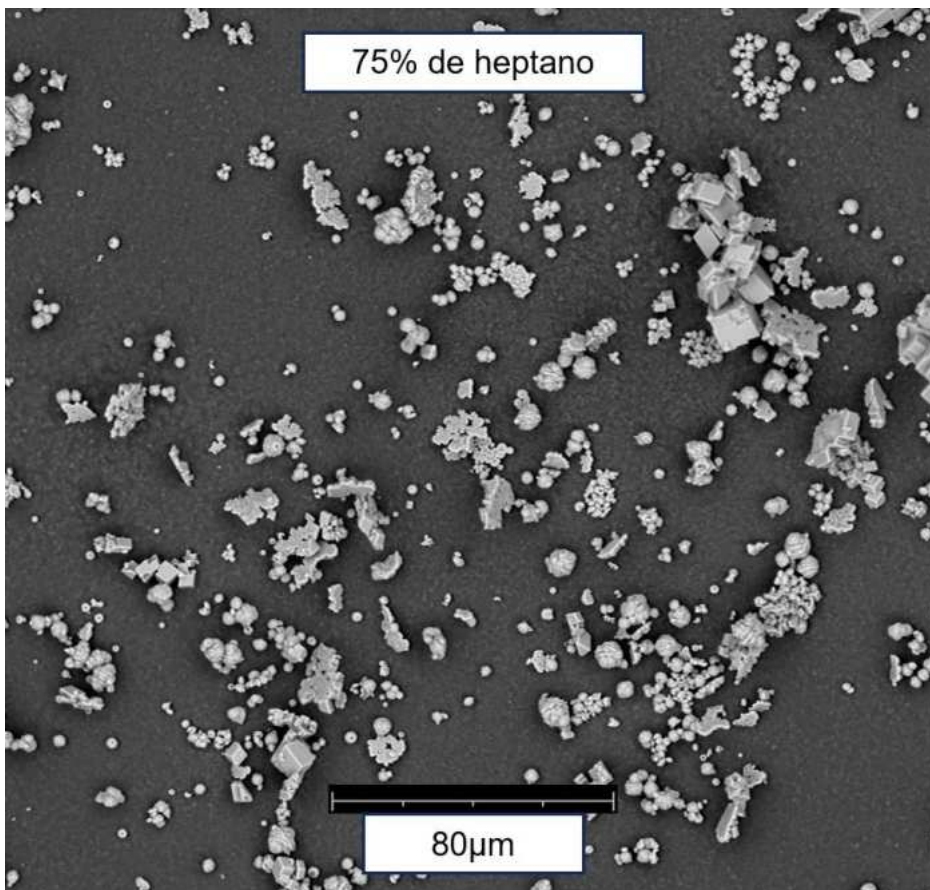
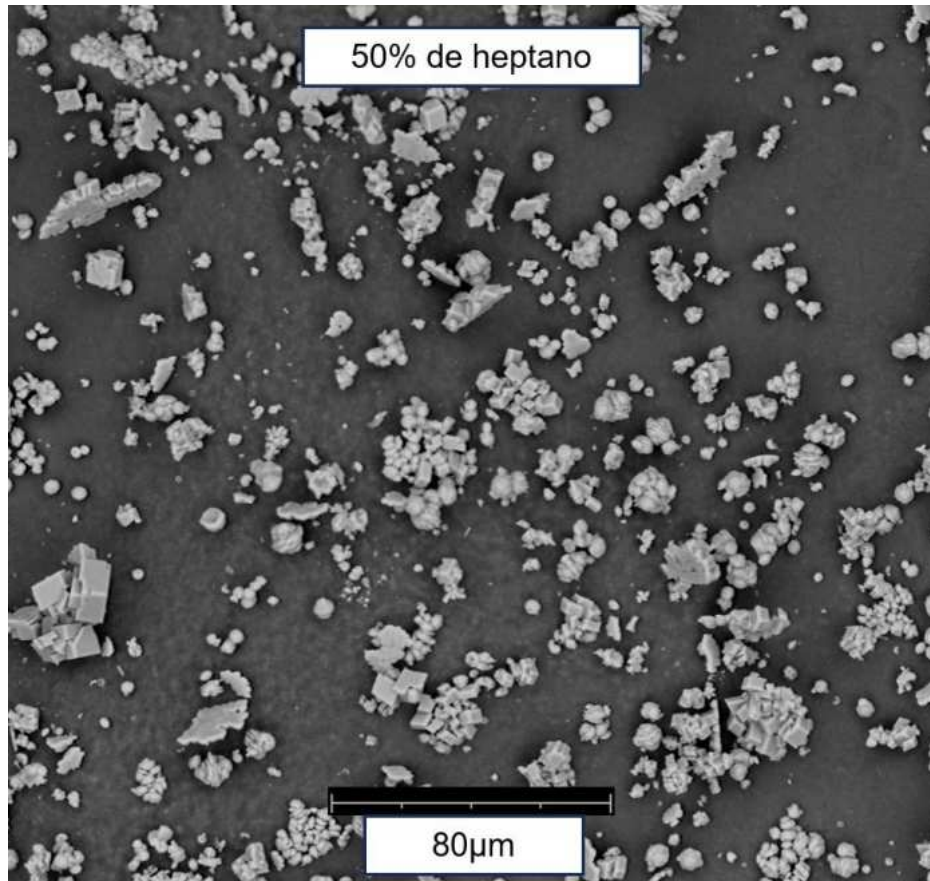
## APÊNDICE – E

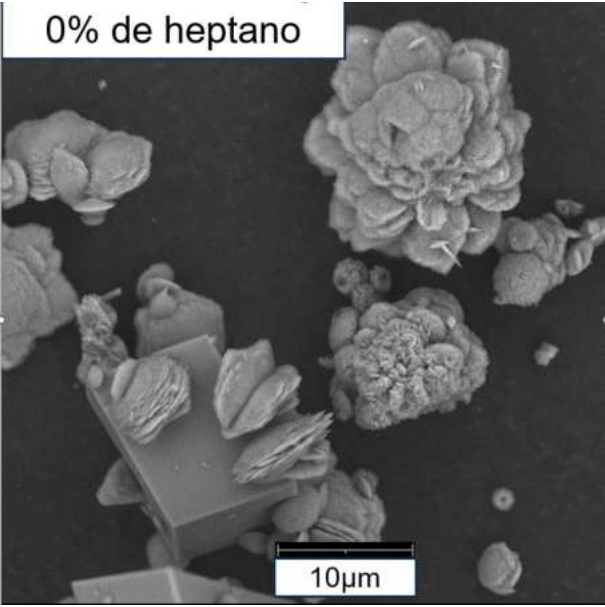
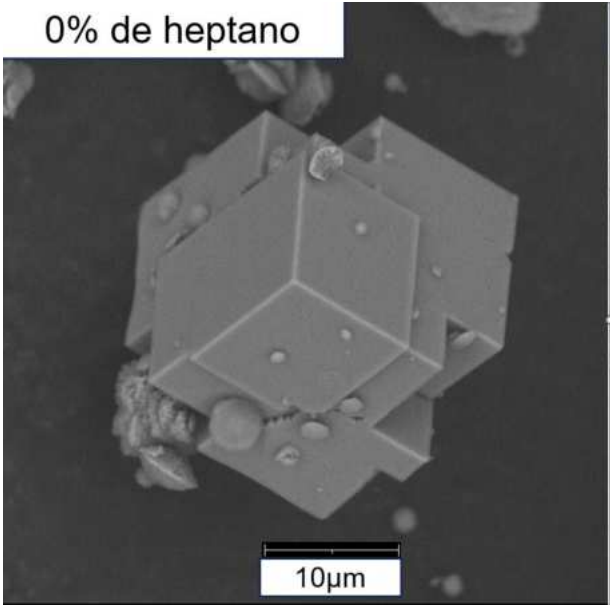
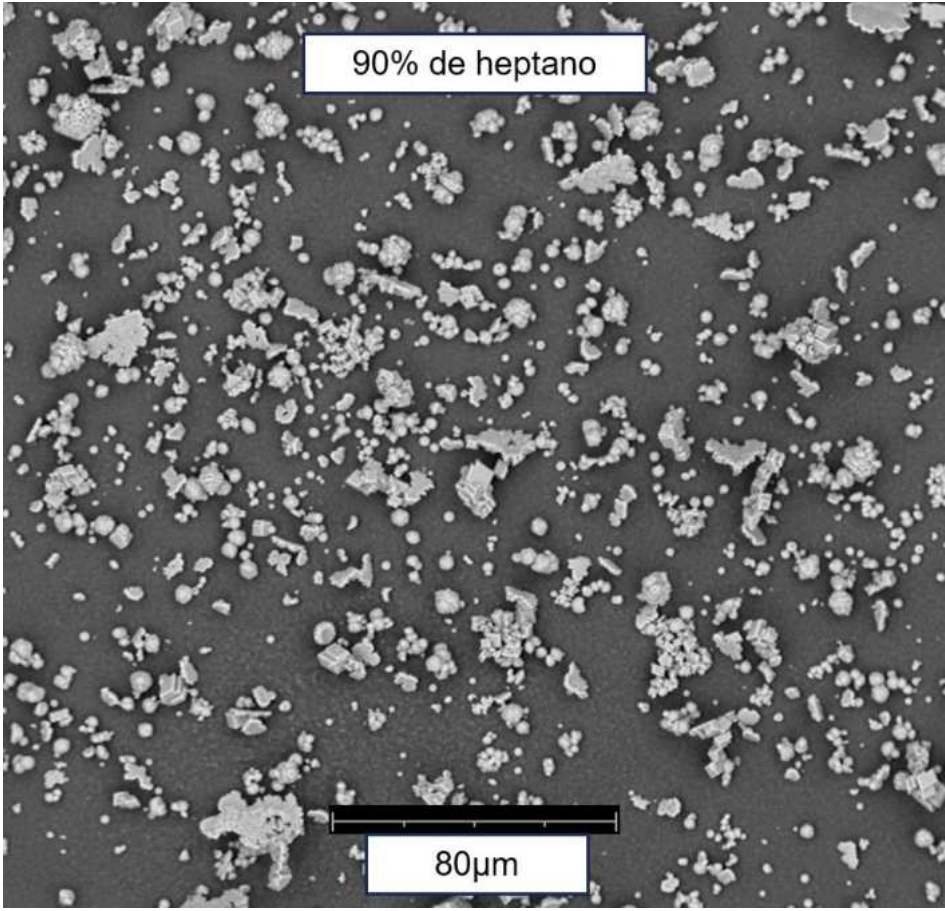
Imagens de MEV dos sólidos produzidos nos experimentos para cada uma das misturas explicitando a mudança no tamanho das estruturas formadas e a transformação no hábito cristalino



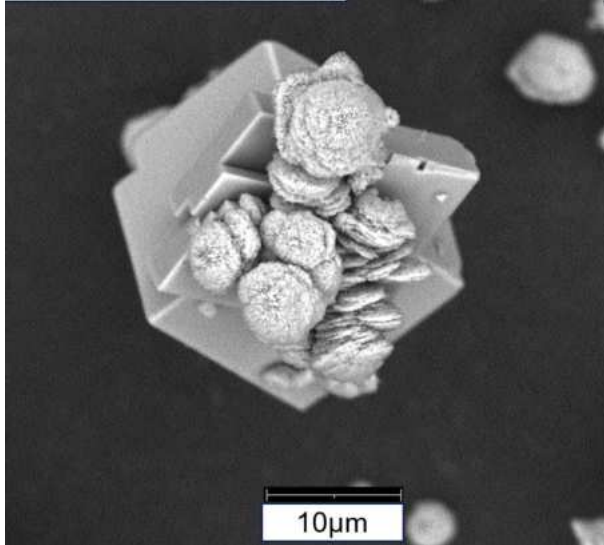




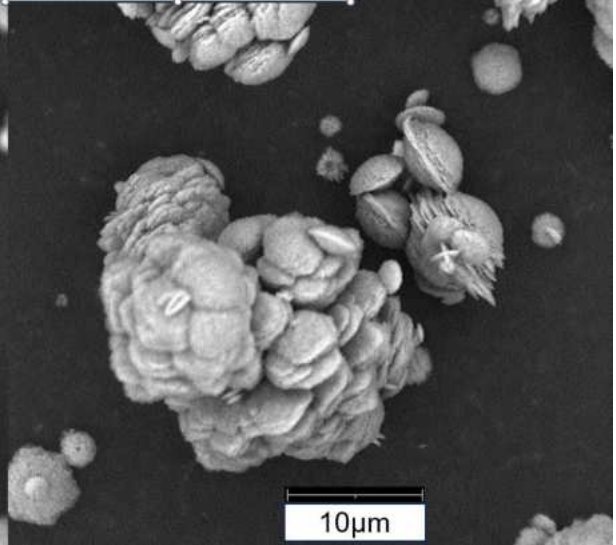




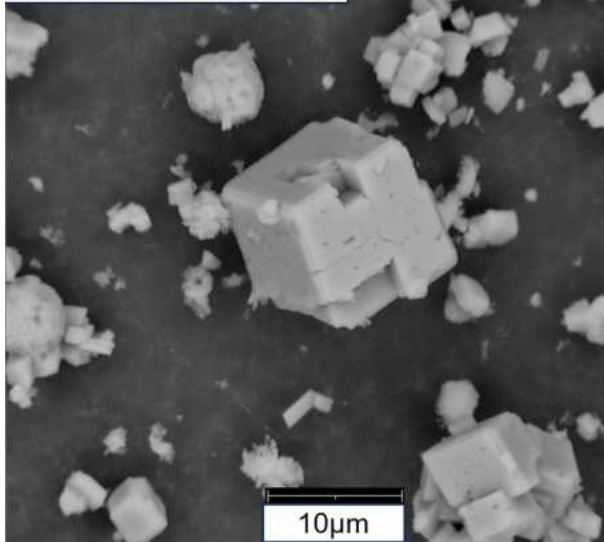
5% de heptano



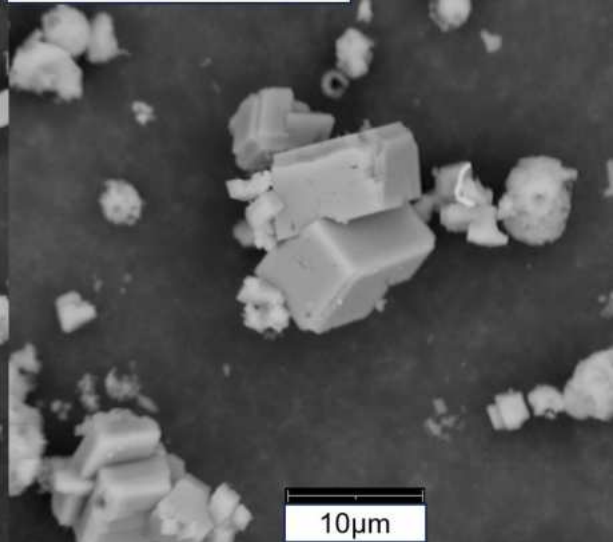
5% de heptano



10% de heptano

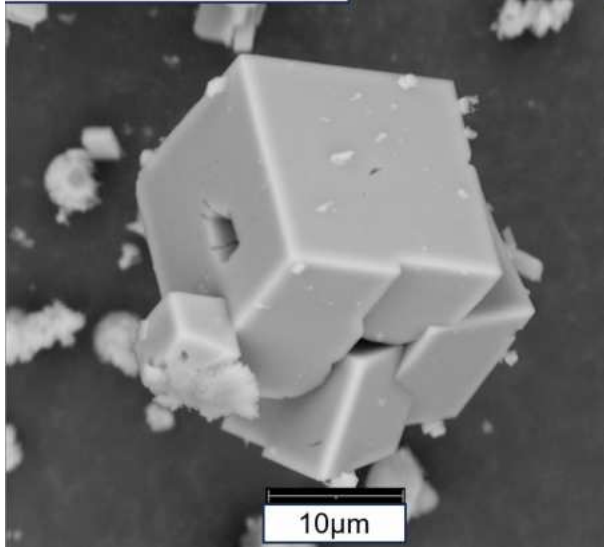


10% de heptano

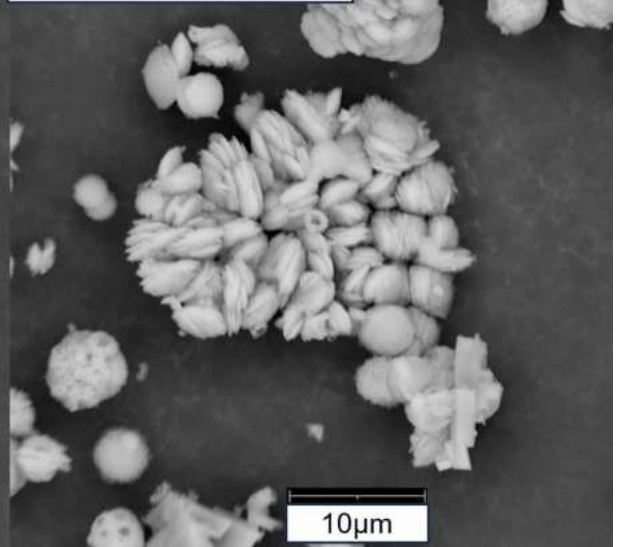




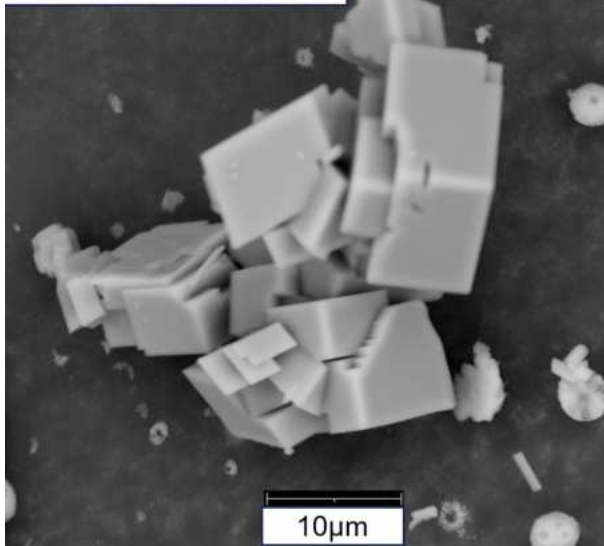
25% de heptano



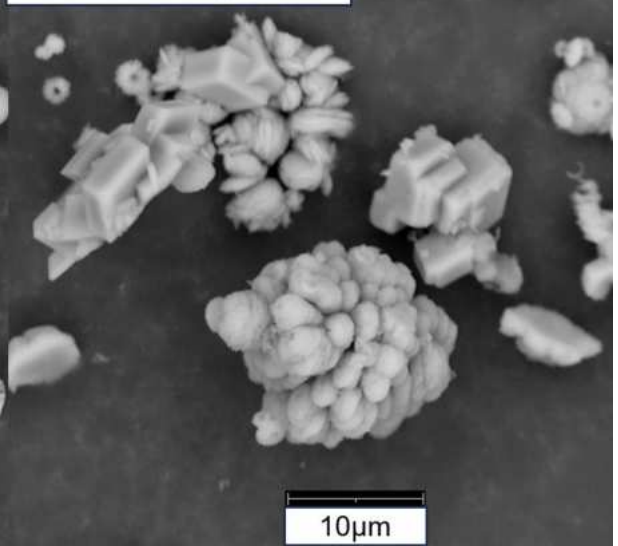
25% de heptano



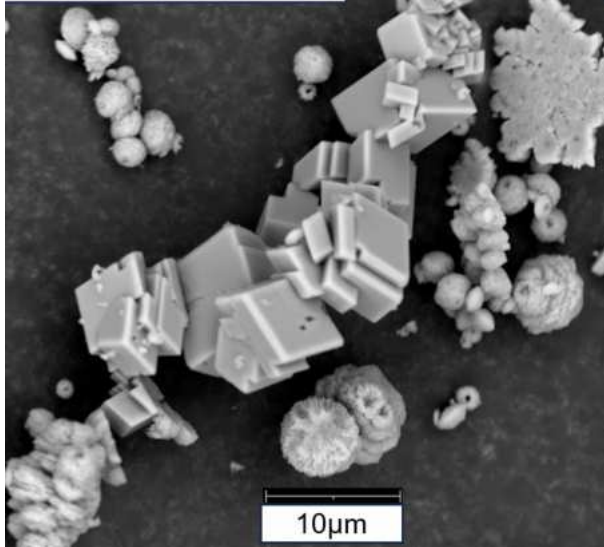
50% de heptano



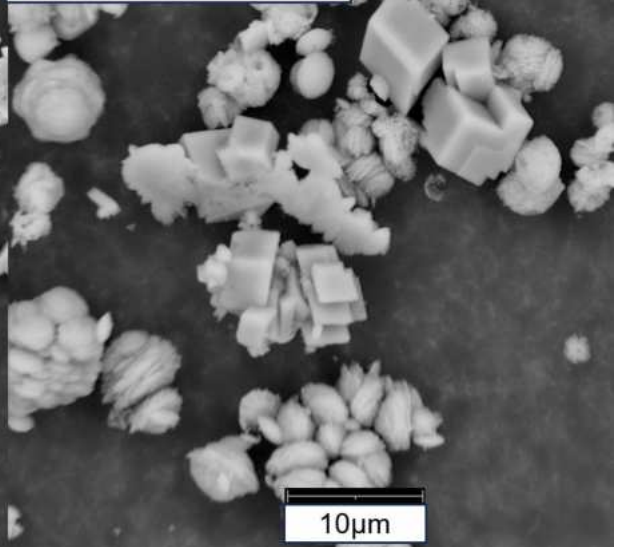
50% de heptano



75% de heptano



75% de heptano



90% de heptano

