

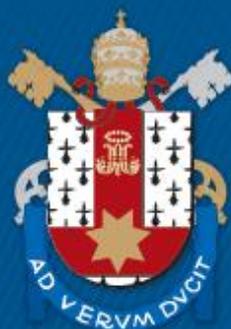
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

VICTOR KOVASKI CESCANI

**ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE SILICATOS MAGNESIANOS A PARTIR DA COLUNA DE
ÁGUA VISANDO A COMPREENSÃO DA DIAGÊNESE DO PRÉ-SAL**

Porto Alegre
2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

**ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE SILICATOS MAGNESIANOS A
PARTIR DA COLUNA DE ÁGUA VISANDO A COMPREENSÃO DA
DIAGÊNESE DO PRÉ-SAL**

VICTOR KOVASKI CESCANI
ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF. DR. FELIPE DALLA VECCHIA
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre
Abril de 2021

“Je me souviens.”
(Quebec)

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação a minha família, que sempre me apoiou, me incentivou e nunca me deixou desistir dos meus sonhos. No mesmo sentido, aos meus amigos que tanto escutaram “hoje não posso, tenho que terminar minha dissertação”.

Não posso deixar de mencionar a Ciência, que nunca foi tão desvalorizada e desacreditada. Dedico minha dissertação aos cientistas, professores e pesquisadores que investem suas energias ao tentarem transformar o mundo através da ciência e do conhecimento. Enfim, espero que meu trabalho seja um tijolo a ser incorporado na parede sólida do conhecimento científico do Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que nunca deixou de me apoiar e de me incentivar em um ano difícil, especialmente para a ciência que paulatinamente vê-se em descrédito. Agradeço aos meus amigos pela ajuda dada, tanto no suporte pessoal, quanto no profissional.

Agradeço ao Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) por me permitir realizar o presente mestrado em suas dependências. Em particular, agradeço ao meu orientador Felipe Dalla Vecchia pelo apoio nesta empreitada. Também agradeço ao meu co-orientador Rodrigo Sebastian Iglesias por colaborar com este trabalho de Mestrado. Por último, mas não menos importante, ao Tiago Siqueira de Abreu pelo apoio dado neste trabalho ao longo dos projetos de pesquisa em que participamos juntos.

Agradeço também aos meus colegas e amigos de trabalho. Reforço meus agradecimentos à Rosália que tanto contribuiu para este trabalho. Da mesma forma, agradeço às “gurias da bio”, Leticia Marconatto e Francine Melise. Por fim, ao Eduardo Bruzza pelo apoio, prontidão e disponibilidade em me ajudar nas análises de FTIR e a Leticia Moser pela ajuda nas titulações e no ICP-EOS.

Não posso deixar de agradecer à Claudia Meira, que ao longo de todo o mestrado, me ajudou com a chamada “burocracia” e por viabilizar a concessão da “bolsa HP”, inclusive, aproveito o espaço para agradecer à Hewlett-Packard Brasil Ltda (HP) pela concessão da bolsa de mestrado.

“O presente mestrado foi alcançado em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).”

INGLÊS: “This master degree was achieved in cooperation with Hewlett-Packard Brasil Ltda. using incentives of Brazilian Informatics Law (Law nº 8.2.48 of 1991).”

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE QUADROS	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivo principal	24
2.2. Objetivos específicos.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. O pré-sal	25
3.2. Geoquímica de sistemas naturais.....	28
3.2.1. Alcalinidade	31
3.3. O Carbonato de cálcio no sistema geoquímico	33
3.4. O Carbonato de cálcio no controle da alcalinidade.....	37
3.5. Os filossilicatos magnesianos	38
3.6. A precipitação de minerais e seus mecanismos	41
3.7. Ensaios de precipitação de minerais.....	43
3.8. Modelagem geoquímica	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1. Seleção do lago e características regionais.....	50
4.2. Síntese de uma solução equivalente à água do Lago Mono.....	52
4.2.1. Adição dos sais.....	52
4.2.2. Caracterização físico-química da água sintetizada.....	57
4.3. Modelagem numérica do processo de evaporação controlada.....	57
4.4. Precipitação de silicatos magnesianos	58
4.5. Caracterização da solução e dos precipitados	61
4.5.1. Análise dos Precipitados	62

4.5.2. Caracterização físico-química da água salina sintética após o experimento de precipitação	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1. Síntese e caracterização da água sintética	64
5.2. Modelagem do processo de evaporação.....	65
5.3. Caracterização da fase líquida	67
5.4. Modelagem geoquímica dos experimentos de precipitação	68
5.5. Caracterização dos precipitados.....	71
5.5.1. Experimento E1	71
5.5.1.1. MEV-EDS.....	72
5.5.1.2. Análise de DRX.....	76
5.5.1.3. Análise de FTIR	77
5.5.2. Experimento E2, E3 e E4	78
5.5.2.1. Análises de DRX.....	79
5.5.2.2. Análises de FTIR	80
5.5.1. Construção do modelo de evaporação	82
5.5.2. Diagrama de solubilidade para o experimento de precipitação	84
6. CONCLUSÕES	86
7. PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
ANEXO A	98
ANEXO B	109

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 Localização e distribuição geográfica das rochas reservatórios do pré-sal em relação às bacias sedimentares da margem continental brasileiras. Adaptado de (PAPATERRA, 2010).25
- Figura 3.2 a) Matriz de filossilicato magnesiano singenético. b) precipitação de uma crosta de calcita fascicular e de esferulitos de calcita. c) Formação de calcita esferulítica e de shrebs deslocando a matriz. d) os processos de dissolução do filossilicato permitindo a formação de outros carbonatos como a dolomita. Adaptado de Herlinger, Zambonato e De Ros, (2017).26
- Figura 3.3. Representação de um modelo de formação dos reservatórios do pré-sal para explicar a precipitação dos carbonatos e dos filossilicatos em um sistema lacustre, salino e alcalino baseado em aportes de águas hidrotermais e de evaporação.27
- Figura 3.4 Diagrama de Solubilidade da estevensita e da kerolita. Os pontos em azul escuro são plotados de acordo com os experimentos de Tosca e Masterson, (2014), nos quais foi possível inferir a formação de silicatos magnesianos a partir da coluna d'água por nucleação homogênea. Nos pontos em cinza não foi possível identificar a formação dos silicatos. Também é apresentada a linha de supersaturação crítica da estevensita para a precipitação deste silicato magnesiano, definida com base nos valores experimentais do Lago Chad e Yoa.31
- Figura 3.5 Especação do CO₂ dissolvido em função do pH do meio. Adaptado de (CORVISIER *et al.*, 2013).....33
- Figura 3.6 Influência do pH do meio na solubilidade do CaCO₃ a 25 °C e 1 bar. Adaptado de (COTO *et al.*, 2012).....34
- Figura 3.7 Influência da temperatura na solubilidade do CaCO₃ apresentado na forma de concentração de íons Ca²⁺ em solução. Experimentos realizados a pressão atmosférica (1bar). Adaptado de (COTO *et al.*, 2012).....35
- Figura 3.8 Solubilidades dos polimorfos do carbonato de cálcio em função da temperatura, com base nas equações apresentadas por (COSMO, 2013).35
- Figura 3.9 A) Solubilidades do carbonato de cálcio apresentado na forma de Ca²⁺ a 100 °C. Adaptado de (COTO *et al.*, 2012). B) Solubilidade da calcita de cálcio a 50 °C e 100 °C em função do CO₂ total presente na solução. Adaptado do (COSMO, 2013). C) Solubilidade da calcita a 100 °C em

- função da pressão parcial de CO₂ (PCO₂). Adaptado de (COSMO, 2013; SEGNIT; HOLLAND; BISCARDI, 1962).36
- Figura 3.10 a) Solubilidades do carbonato de cálcio nas temperaturas de a 25 °C e 195 °C apresentado na forma de Ca²⁺ a 1bar. Adaptado de (COTO *et al.*, 2012).37
- Figura 3.11 Modelo da estrutura de um filosilicato com as respectivas camadas tetraédricas (T) e octaédricas (O), indicando componentes e espécies catiônicas dos sistemas. Adaptado de (MEUNIER, 2005)39
- Figura 3.12. Diferença entre a energia necessária para a formação do primeiro núcleo a partir da nucleação homogênea (vermelho) e pela nucleação heterogênea (azul). O * representa a condição de raio crítico, sendo este o raio mínimo para a estabilização dos pares de íons na solução.42
- Figura 3.13. A) Silicato magnesiano neoforado amorfo. B) Silicato magnesiano cristalizado. C) Carbonato de cálcio com nucleação heterogênea. D) Fragmento de um silicato magnesiano e um carbonato de cálcio com hábito romboédrico e escalenoédrico Fonte: Tosca et al (2014).44
- Figura 3.14. Fase amorfa inicial da precipitação de um argilomineral (caulinita) a partir da formação de um gel. b) Formação do mineral amorfo para mineral cristalino no gel. Imagens observadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Adaptado de (SMALL, 1993).45
- Figura 3.15. A) Formação da estevensita ainda como agregado sem cristalografia definida (gel). B) Formação do cristal de estevensita com cristalografia definida em meio à formação de agregados ainda amorfos.46
- Figura 3.16. Formação de um silicato magnesiano a partir da formação de um gel. Nano partículas (hidratadas) se formam ainda em solução e ligam-se formando uma estrutura magnesiana do gel hidratado que, após a desidratação se transforma na forma cristalina do silicato magnesiano. Adaptado de (TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2014)47
- Figura 4.1 Representação das etapas metodológicas necessárias para a precipitação e caracterização de silicatos magnesianos.49
- Figura 4.2 a) Imagem de satélite do Lago Mono. Imagem obtida através do Google Earth. b) Mapa geológico simplificado da região onde o Lago Mono está inserido. Adaptado de (JOHANNESSON; LYONS, 1994).51
- Figura 4.3 Etapas da metodologia para preparo da solução sintética.52

- Figura 4.4 . Representação do modelo de evaporação apresentando a lâmina (z_1) e a altura da coluna de água (z_0) considerado para a realização da evaporação.....58
- Figura 4.5 Etapas da metodologia para preparo da solução sintética.....59
- Figura 4.6. Diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos. As linhas sólidas representam as curvas de equilíbrio da kerolita e da estevensita. As linhas tracejadas verticais apresentam os limites para o equilíbrio da sílica amorfa e do quartzo e a linha tracejada horizontal e mais espessa é a linha de supersaturação crítica apresentado por Tosca, (2014), para a ocorrência de estevensita formada a partir da saturação do meio. O ponto laranja corresponde à localização da solução sintetizada equivalente ao Lago Mono (Johannesson e Lyons, (1994)) neste diagrama.60
- Figura 5.1 Especiação química do Lago Mono em comparação com o calculado a partir dos sais adicionados e o valor adicionado65
- Figura 5.2. A) Índice de saturação dos principais minerais ao longo da evaporação. B) Atividade das principais espécies envolvidas ao longo do processo evaporativo.....66
- Figura 5.3. Diagrama de solubilidade para os silicatos magnesianos. O ponto em laranja é a solução inicial e a linha é a simulação do processo de evaporação. A linha sólida laranja representa a curva obtida como resultado da modelagem geoquímica para o processo evaporativo. A linha tracejada em preto representa a curva de supersaturação crítica, em vermelho a linha de saturação da kerolita e em preto sólido a linha de saturação da estevensita.67
- Figura 5.4. Previsão da variação das quantidades de iônicas ao longo do processo evaporativo nos experimentos de precipitação dos minerais em preto. Em laranja, as quantidades observadas através do ICO-EOS. A) Curva do magnésio. B) Curva do silício C) Curva do cloro, D) Curva do sulfato e E) Curva do cálcio.....69
- Figura 5.5. A) Evolução do pH ao longo da simulação computacional de evaporação na linha sólida em preto e valores medidos experimentalmente de pH nos pontos em laranja. B) Evolução da condutividade ao longo do experimento computacional de evaporação na linha sólida em preto e valores medidos experimentalmente em laranja. C) Evolução da alcalinidade ao longo do experimento computacional de evaporação na linha sólida em preto e valores medidos experimentalmente de alcalinidade nos pontos em laranja.71
- Figura 5.6 A) Formação de minerais aciculares com recobrimento parcial amorfo com luz natural (LN). B) Imagem obtida através da luz polarizada (LP), onde é possível observar diferença na coloração apresentada pelos minerais. C).

- Mineral acicular com crescimento radial a partir de um centro amorfo (LN).
D) Minerais aciculares (LN) 72
- Figura 5.7 Imagem dos esferulitos e de seu entorno, obtido com auxílio do MEV referente ao experimento E1 de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS. 73
- Figura 5.8 Imagem de esferulitos e seu entorno com aspecto acicular, obtidas com auxílio do MEV referente ao experimento E1 de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS. 74
- Figura 5.9 Minerais precipitados com hábito prismático e acicular obtidas através com auxílio do MEV referente ao experimento de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS. 75
- Figura 5.10 Minerais precipitados com hábito prismático e acicular obtidas com MEV, referente ao experimento de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS. 76
- Figura 5.11 DRX do experimento E1 com os minerais encontrados no experimento de precipitação com cristalinidade captada pelo equipamento 77
- Figura 5.12 FTIR dos sólidos precipitados do experimento E1. 78
- Figura 5.13 Imagem de microscopia óptica obtida após a reação de precipitação sob as lâminas. A) crescimento radial sob uma camada já existente recobrimento salino com crescimento preferencial no sentido longitudinal sob uma camada precipitada já existente. B) recobrimento salino com crescimento preferencial no sentido longitudinal sob uma camada precipitada já existente. C) minerais cúbicos recobertos por outro(s) mineral(ais). D) recobrimento sobre a amostra dificulta a identificação dos minerais sob essa camada. 79
- Figura 5.14 FTIR das amostras E2, E3 e E4. Observa-se similaridade entre os experimentos. 80
- Figura 5.15. FTIR de uma calcita padrão em laranja e da amostra E2 em preto. 81
- Figura 5.16 Teste do material precipitado com HCl (10%) e Alizarina-S. A coloração rosa para o roxo indica a presença de carbonato de cálcio. 82
- A modelagem do experimento mostra que carbonato de cálcio, na forma de calcita, pode precipitar durante todo o processo, assim como os silicatos magnesianos, se o índice de saturação for utilizado como único parâmetro conforme a Figura 5.17. Entretanto, se for observado o diagrama de

solubilidade dos silicatos magnesianos (Figura 5.3), a estevensita formar-se-ia apenas a partir do 14^o dia, quando alcança a linha de supersaturação crítica, dando condição para o carbonato de cálcio precipitar primeiro. . 82

Figura 5.17 Índice de saturação da calcita obtido por modelagem geoquímica, da kerolita e da estevensita ao longo do experimento de evaporação controlada..... 83

Os resultados da modelagem indicam que a trona seria o primeiro mineral a ser formado tomando como base os resultados dos experimentos conduzidos nesta dissertação. Sua formação ocorreria a partir do 19^o dia. A thenardita precipitaria no 20^o dia e por fim, a halita no 21^o dia conforme a Figura 5.18. Embora não seja o objetivo deste trabalho avaliar a formação destes minerais, seu aparecimento ajuda a compreender as condições limites para a condução dos experimentos uma vez que foi observada a presença destes sais evaporíticos já no experimento E1, cujo tempo foi de 8 dias. 83

Figura 5.18 Índice de saturação dos sais encontrados no DRX em função do tempo de cada experimento..... 83

Figura 5.19. Diagrama de solubilidade para os silicatos magnesianos. Em laranja os pontos experimentais. A linha sólida laranja representa a curva obtida através da modelagem geoquímica para o processo evaporativo. A linha tracejada em preto representa a curva de supersaturação crítica, em vermelho a linha de saturação da kerolita e em preto sólido a linha de saturação da estevensita..... 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais filossilicatos magnesianos com suas respectivas razões de Mg/Si e Al/Si. Adaptado de (CALVO <i>et al.</i> , 2009)	40
Tabela 4.1. Composição iônica e características físico-químicas do Lago Mono com base no artigo de Johannesson e Lyons, (1994).....	51
Tabela 4.2. Layout utilizado no software Excel para o cálculo dos sais a serem adicionados no preparo da solução sintética e na simulação do lago com base em seus coeficientes estequiométricos	54
Tabela 4.3. Comparação entre as concentrações molares [mmol/L] do Lago Mono e da solução sintética determinada com o uso do algoritmo desenvolvido.	56
Tabela 4.4. Relação entre as alturas dos suportes, altura da coluna d'água para os experimentos.....	61
Tabela 5.1. Comparação entre as concentrações molares (mmol/L) do Lago Mono e a prevista pela metodologia desenvolvida.....	64
Tabela 5.2. Evolução das águas nos processos de precipitação nos experimentos .	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Análises realizadas para caracterização dos ensaios de evaporação/precipitação.	61
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

km	Quilômetro
U\$	Dólar
API	Graus API
CO ₂	Dióxido de carbono
°C	Graus Célsius
Al ³⁺	Cátion alumínio
SiO _{2(aq)}	Silício em solução aquosa
ΔG_r^0	Energia livre no estado de referência
R	Constante Universal dos gases
T	Temperatura
CO ₃ ²⁻	Íon carbonato
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
HCO ₃ ⁻	Íon bicarbonato
aq	Aquoso
H ₂ O	Água
H ⁺	Íon hidrogênio
m	Metros
K	Constante de equilíbrio
K_{eq} ; K_{sp}	Constante de equilíbrio no equilíbrio termodinâmico
γ_i	Coeficiente de atividade da espécie i
C_i	Concentração da espécie i
a_i	Atividade da espécie i
Ca ²⁺	Íon de cálcio

Mg^{2+}	Íon de magnésio
$H_2BO_3^-$	Borato di-hidrogenado
HBO_3^-	Borato hidrogenado
BO_3^{-3}	Íon borato
OH^-	Íon hidroxila
P_{CO_2}	Pressão parcial de CO_2
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CT; DIC; $\sum CO$	Carbono Total
*	Instabilidade
<i>Alk</i>	Alcalinidade
<i>I</i>	Força iônica
$CaCO_3 \cdot H_2O$	Monohidrocalcita
$CaCO_3 \cdot 6H_2O$	Ikaita
$\mu-CaCO_3$	Vaterita
K^+	Potássio
Na^+	Sódio
S	Solubilidade de um soluto no solvente

RESUMO

CESCANI, Victor Kovaski. **Estudo da precipitação de silicatos magnesianos a partir da coluna de água visando a compreensão da diagênese do pré-sal.** Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O processo de evaporação e de precipitação em sistemas lacustres alcalinos pode ser um elemento chave para explicar a mineralogia encontrada nos reservatórios do pré-sal. Entretanto, simular condições de precipitação destes minerais em laboratório, majoritariamente estevensita/kerolita, calcita e dolomita, é um desafio uma vez que, além de escassos na literatura, são difíceis de serem realizados. Nesse sentido, a modelagem geoquímica auxilia a realização de experimentos geoquímicos através de *softwares* que permitem a simulação dos processos de evaporação e de precipitação de filossilicatos magnesianos e de carbonatos. No presente trabalho, a fim de estudar a precipitação de estevensita/kerolita e de calcita, a partir da coluna d'água, foram realizados experimentos de evaporação controlada, em escala laboratorial, utilizando lâminas de vidro dispostas em um copo de Becker em níveis diferentes, contendo uma solução sintetizada equivalente à composição Lago Mono (EUA), um análogo dos lagos precursores do pré-sal. Aliada aos experimentos, a modelagem geoquímica indicou que a evaporação é capaz de criar uma supersaturação dando condição para a precipitação do carbonato nos primeiros dias e da estevensita partir do 14^o dia. Na fase líquida, observa-se redução da alcalinidade, do cálcio, magnésio e silício em solução durante o processo de evaporação além da formação de minerais como silicatos, carbonatos e sais comuns em sistemas evaporativos como o carbonato de bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), o carbonato/sulfato de sódio ($\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$) e o cloreto de sódio (NaCl).

Palavras-chave: pré-sal, precipitação, diagênese experimental, evaporação, esmectitas magnesianas

ABSTRACT

Cescani, Victor Kovaski. **Study of precipitation of magnesian silicates from water column aiming to understand the pre-salt diagenesis.** Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil. 2019. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The evaporation and precipitation process in alkaline lake systems can be a key element to explain the mineralogy found in the pre-salt reservoirs. However, simulating the precipitation conditions of these minerals in the laboratory, mostly stevensite / kerolite, calcite and dolomite, is a challenge. In this sense, geochemical modeling assists to carry out geochemical experiments through software that allows the simulation of the evaporation and precipitation processes of magnesian phyllosilicates and carbonates. In the present work, in order to study the precipitation of stevensite / kerolite and calcite, from the water column, experiments of controlled evaporation were performed, on a laboratory scale, using glass slides arranged in a Becker glass at different levels containing a synthesized solution equivalent to the composition Mono Lake (USA), an analogue of the precursor precursor lakes. Allied to the experiments, the geochemical modeling indicated that the evaporation is capable of creating a supersaturation allowed the precipitation of the carbonate in the first days and of the stevensite from the 14th day. In the liquid phase, there is a reduction in alkalinity, calcium, magnesium and silicon in solution during the evaporation process, in addition to the formation of minerals such as silicates, carbonates and common salts in evaporative systems like hydrated sodium bicarbonate ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium carbonate / sulfate ($\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$) and sodium chloride (NaCl).

Key-words: pre-salt, precipitation, experimental diageneses, evaporation, magnesian smectites

1. INTRODUÇÃO

A descoberta dos reservatórios do pré-sal tem gerado especulação sobre o seu valor econômico e discussões sobre a sua importância no cenário tecno-científico do Brasil. Do ponto de vista operacional, o pré-sal exige tecnologias e investimentos significativos para produzir e transportar grandes volumes de óleo a partir de plataformas *offshore* em águas profundas e distantes da costa (EPE, 2018).

O pré-sal é, por definição, uma camada de rochas porosas situadas entre 5 e 6 mil metros abaixo do fundo do mar e a aproximadamente 400 km de distância do litoral. O nome pré-sal deriva do fato de encontrar-se abaixo de uma camada de sal que funciona como o selo do sistema petrolífero. Na camada pré-sal, na rocha reservatório, o petróleo e o gás ficam confinados no espaço poroso, sob altas condições de pressão e temperatura (OLIVEIRA, 2012).

Do ponto de vista científico, o pré-sal apresenta novos desafios técnicos para exploração e exploração de reservatórios, tendo em vista as grandes profundidades que estes se encontram. O interesse nesse reservatório é pertinente e justificável tanto do ponto econômico quanto científico. Na esfera econômica, o pré-sal representa um lucro da ordem dos U\$\$ 10 trilhões para o Brasil com base nas estimativas de volumes de óleo e gás nestes reservatórios, ao passo que, em termos de produção, o pré-sal correspondeu a 61,3% de toda produção de óleo e gás no Brasil, em termos brutos, 2,183 milhões em 2019 (ANP, 2019). Destaca-se a qualidade do petróleo no pré-sal, que apresenta um grau API médio de 27,2, sendo 37,4% da produção considerada óleo leve ($\geq 31^\circ$ API), 48,9% óleo médio (≥ 22 API e < 31 API) e 13,7% óleo pesado (< 22 API) (ANP, 2020).

A qualidade do reservatório é fortemente dependente das condições da diagênese¹, cuja evolução pode implicar influência negativa quando o processo reduz

¹ Processo geológico de origem química, física ou biológica que alteram o sedimento inicial em condições de baixa temperatura.

a porosidade (MAZZULLO; WILHITE, 2009). No caso das argilas magnesianas, abundantes nas camadas pré-sal, os processos diagenéticos podem induzir à dissolução/precipitação e, portanto, alteram a porosidade do reservatório. Desta forma, a caracterização e o entendimento das relações durante esses processos são importantes para determinar a qualidade destes reservatórios (WRIGHT *et al.*, 2015).

Avanços na área da computação melhoraram significativamente a capacidade de predição de resultados a partir de modelamento de dados, além de aprimorar os conhecimentos já estabelecidos a respeito da geologia do petróleo e as aplicações geofísicas nesta área. A evolução da porosidade e da permeabilidade em um reservatório carbonático de petróleo foi simulada por Mahdaviara, Rostami e Shahbazi, (2020). Na mesma linha, Galindez-Ramirez *et al.*, (2020) estudam numericamente a evolução da porosidade durante a remoção do óleo e do gás durante a exploração do reservatório. Para os trabalhos voltados à simulação de poços de petróleo, a capacidade de processamento de dados é fundamental na exploração destes reservatórios, uma vez que é imprescindível a realização de testes com o objetivo de dar suporte ao dimensionamento do sistema de exploração (GALINDEZ-RAMIREZ *et al.*, 2020).

Dentre as outras ferramentas disponíveis, estão também os *softwares* que permitem criar modelos geoquímicos que podem ser utilizados para simulações de equilíbrio termodinâmico e cinética de processos, além de fluxo e transporte reativo de fluidos (PARKHURST; APPELO, 2013). Estas ferramentas permitem compreender os balanços de massa e energia dos quais os sistemas geológicos estão inseridos, considerando as reações químicas, suas respectivas cinéticas e as transformações que deram origem aos sistemas consolidados. Os aspectos que englobam as pesquisas da geoquímica são sintetizados por Faure (1998):

- A distribuição de elementos químicos na Terra e no sistema solar;
- As causas que explicam as composições químicas observadas em materiais terrestres e extraterrestres;
- As reações químicas na superfície da Terra, no interior, e no Sistema Solar;
- Compreensão dos ciclos geoquímicos para descrever como foi o passado geológico e como poderão ser alterados no futuro.

A geoquímica aplicada na formação do pré-sal deve dar atenção especial às argilas magnesianas (filossilicatos) estevensita e a kerolita, uma vez que a “matriz” das rochas do intervalo pré-sal é composta predominantemente por estes minerais. Adicionalmente, os carbonatos também devem ser investigados tendo em vista sua relação com estes argilominerais magnesianos (DEOCAMPO, D. M.; JONES, 2013; MERCEDES-MARTÍN *et al.*, 2019; TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2015). A existência destes filossilicatos magnesianos remetem às condições geoquímicas do lago onde ocorreu a formação destes minerais. Sendo assim, compreender como se formaram auxilia na previsão da qualidade dos reservatórios de petróleo (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). O processo de diagênese está diretamente relacionado à porosidade e à permeabilidade do reservatório, portanto, com a sua qualidade. Sendo assim, determinar como ocorreu a precipitação e a dissolução da estevensita e kerolita é uma etapa fundamental para revelar a origem e a evolução do pré-sal (CARVALHO *et al.*, 2014).

Pesquisas sugerem que o pré-sal foi um sistema lacustre compreendido em um ambiente transicional, entre um ambiente continental e um ambiente marinho raso restrito (Moreira *et al.*, 2007; Riccomini, Sant’Anna e Tassinari, 2012). Portanto, possivelmente as águas deste sistema lacustre são relativamente calmas e de profundidade elevada, com correntes normalmente moderadas situadas em depressões topográficas. Lagos salinos ou hipersalinos, como os propostos para o paleoambiente do pré-sal, são encontrados em sistemas áridos e semiáridos e a água do lago tende a evaporar e a precipitar minerais evaporíticos como a halita e anidrita, a taquidrita, a carnalita e a silvinita (Moreira *et al.*, 2007).

Sistemas lacustres costumam apresentar diferenças de densidade também provocadas pelo processo de evaporação do lago, podendo gerar a estratificação da coluna d’água, resultando na criação de zonas mais concentradas em íons. A precipitação de minerais nesse ambiente é fortemente dependente dos íons ali presentes. Portanto, compreender as quantidades e as concentrações dos cátions e dos ânions presentes nas águas que entraram na bacia é fundamental para o entendimento do processo diagenético.

A supersaturação e a nucleação são fatores importantes na formação destes minerais. Uma das hipóteses para a formação dos filossilicatos e dos carbonatos que compõem a mineralogia dos reservatórios do pré-sal é a precipitação destes a partir da coluna d’água no lago, quando houver condição de supersaturação do meio

(BIRSOY, 2002). Entretanto, uma das dificuldades encontradas pelos pesquisadores ao tentar simular os processos de formação do sistema pré-sal é justamente a definição da composição da água original e da condição de saturação do meio (FARIAS *et al.*, 2019).

Sistemas lacustres podem apresentar um cenário favorável à precipitação de carbonatos, porque o pH é mais elevado, portanto a alcalinidade é majoritariamente controlada pelo par bicarbonato/carbonato. Dessa forma, a alcalinidade contribui fornecendo o ânion bicarbonato (HCO_3^{2-}) e atuando como tampão ao manter o pH da solução (TUTOLO; TOSCA, 2018b).

Uma das alternativas para compreender melhor as incertezas referentes ao paleolago e ao paleoambiente é a utilização de ambientes análogos atuais que, de certa forma, possuem características equivalentes ao cenário do pré-sal, tanto na mineralogia quanto nas propriedades físico-químicas do lago. Sabe-se que o pré-sal é um sistema único, o que dificulta a escolha de um lago moderno como análogo ideal (FARIAS *et al.*, 2019; MERCEDES-MARTÍN *et al.*, 2019). Mesmo assim, existem exemplos de possíveis análogos do sistema pré-sal em alguns lagos africanos, como Lago Mono (USA), Green River (USA), Lago Van (Turquia) e Pantanal no Brasil (DEOCAMPO, D. M.; JONES, 2013; FURQUIM *et al.*, 2010; REIMER; LANDMANN; KEMPE, 2009; TOSCA, N., 2014; TUTOLO; TOSCA, 2018a).

Parte das discussões de diferentes trabalhos que tentaram estudar a diagênese do pré-sal está focada na estevensita, uma vez que sua cinética ainda não foi estabelecida (TUTOLO; TOSCA, 2018a) e é uma das fases minerais predominantes no sistema. Combinados a esse problema, outros fatores tornam o paleoambiente do pré-sal passível de especulações sobre a sua origem e evolução, tais como a influência de microbiais na precipitação de minerais, fluxos hidrotermais mantélicos, ingresso de águas provenientes de aquíferos, entre outros (DARRAGI; TARDY, 1987; DEOCAMPO, D. M.; JONES, 2013; MERCEDES-MARTÍN *et al.*, 2019; POZO; CALVO, 2018; TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2015).

Para verificar as condições de precipitação dos silicatos magnesianos em estudos de diagênese, experimentos conduzidos em cenários controlados de laboratório mostraram que as condições de precipitação destes minerais dependem de uma supersaturação relativamente elevada (TOSCA, N. J.; MASTERSON, 2014). Esses autores também verificaram nos seus experimentos de precipitação geoquímica que o carbonato de cálcio precipita antes da formação dos silicatos, fato

não corroborado pelas amostras já estudadas por diversos autores, onde os carbonatos substituem a kerolita e a estevensita (e.g. Carvalho *et al.*, 2014; Goldberg *et al.*, 2017; Mercedes-Martín *et al.*, 2019; Tutolo e Tosca, 2018b).

Todavia, poucos estudos envolvendo experimentos para precipitar os filossilicatos que estão presentes no pré-sal foram realizados (DECARREAU, 1983, 1980, 1985; TOSCA, N. J.; MASTERSON, 2014; TUTOLO; TOSCA, 2018a). Nesse contexto, esse trabalho visa melhorar o entendimento das condições de precipitação dos filossilicatos e de carbonatos em um sistema lacustre análogo ao pré-sal, por meio da obtenção de informações embasadas em experimentos laboratoriais. Adicionalmente, simulações numéricas foram utilizadas como ferramenta de auxílio na interpretação dos resultados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal

Esse trabalho tem como objetivo principal precipitar silicatos magnesianos e carbonatos de cálcio a partir de águas alcalinas salinas durante um processo de evaporação controlada, com o uso de uma metodologia experimental desenvolvida com base em modelagens geoquímicas do sistema pré-sal.

2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver experimentos de simulação computacional para definir cenários para experimentos de precipitação de silicatos magnesianos e de carbonatos em escala de laboratório;
- Desenvolver e validar um método para realização dos experimentos de precipitação sob condições de evaporação controlada;
- Desenvolver e validar um método de preparação de solução salina com apoio da modelagem geoquímica do PhreeqC para criar uma solução que possa representar um lago real;
- Investigar os minerais precipitados, observando sua morfologia/hábito, em concordância com a literatura.
- Avaliar a geoquímica do sistema e, na medida que os resultados permitirem, identificar as condições para a precipitação dos silicatos magnesianos.
- Avaliar e integrar os resultados identificando as condições para a precipitação dos silicatos magnesianos buscando propor um modelo adequado para a diagênese dos reservatórios do pré-sal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O pré-sal

Os reservatórios do pré-sal são datados do período Aptiano (ca. 120 milhões de anos). Os reservatórios situam-se entre o Espírito Santo e Santa Catarina numa faixa de aproximadamente 800 km de comprimento por 200 km de largura, conforme mostrado na Figura 3.1 (RICCOMINI; SANT'ANNA; TASSINARI, 2012).



Figura 3.1 Localização e distribuição geográfica das rochas reservatórios do pré-sal em relação às bacias sedimentares da margem continental brasileiras. Adaptado de (PAPATERRA, 2010).

Os reservatórios do intervalo pré-sal tiveram origem em sedimentos formados em lagos que eram interligados e foram originados durante processo de separação do Gondwana (sul-americano e africano) e abertura do Oceano Atlântico Sul (PAPATERRA, 2010). Quando ocorreu a separação do paleocontinente, formaram-se grandes depressões dando origem aos lagos. Nas partes mais profundas desses lagos, uma grande quantidade de matéria orgânica foi acumulada, oriunda principalmente de algas (fitoplâncton) (MOREIRA, 2007; PAPATERRA, 2010). Na parte mais rasa do lago, depositaram-se conchas calcárias que deram origem aos depósitos denominados coquilhas (e.g. Fm. Itapema)(PAPATERRA, 2010). Crostas

de calcita fascicular e esferulitos de carbonatos, juntamente com filossilicatos magnesianos (e.g. Fm Barra Velha), também estão presentes nos reservatórios do intervalo pré-sal (Herlinger, Zambonato e De Ros, 2017).

Estudos recentes sugerem que a precipitação de minerais relacionados a estas crostas de carbonato de cálcio são de origem abiótica, formados a partir de precipitação química com influência de hidrotermalismo/magmatismo e evaporação em temperaturas próximas à ambiente (Herlinger, Zambonato e De Ros, 2017). Observa-se que a matriz precursora, laminada e singenética, é formada por estevensita/kerolita onde esferulitos de calcita substituem e deslocam parcialmente a matriz apresentando, majoritariamente, crescimento vertical da crosta carbonática fascicular quando perto da interface da matriz com a coluna d'água. Ocasionalmente, processos de dissolução parcial no filossilicato favorecem a precipitação de carbonatos magnesianos, em especial a dolomita substitui diretamente a matriz e os esferulitos de calcita ou precipita como franjas carbonáticas. A Figura 3.2 apresenta um breve resumo sobre a evolução da diagênese relacionada à formação dos esferulitos e crostas de calcita e sua relação com os filossilicatos (MERCEDÉS-MARTÍN *et al.*, 2019).

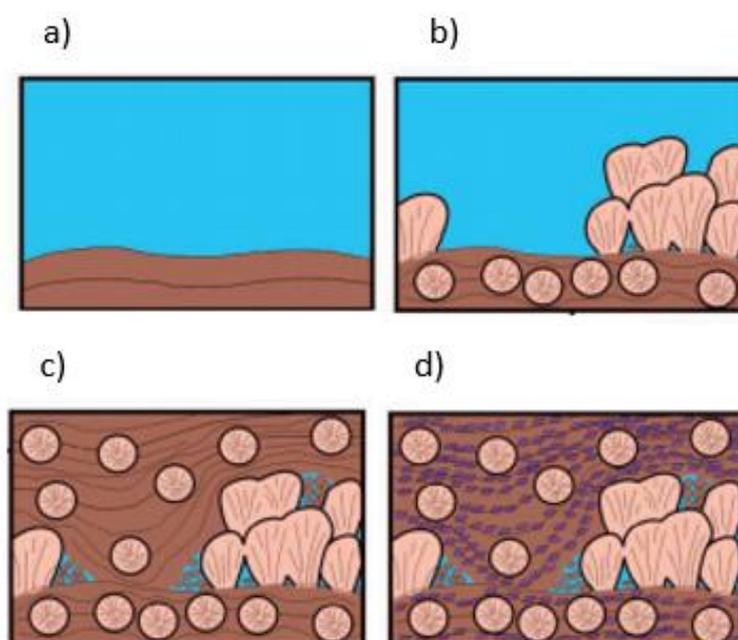


Figura 3.2 a) Matriz de filossilicato magnesiano singenético. b) precipitação de uma crosta de calcita fascicular e de esferulitos de calcita. c) Formação de calcita esferulítica e de shubs deslocando a matriz. d) os processos de dissolução do filossilicato permitindo a formação de outros carbonatos

como a dolomita. Adaptado de Herlinger, Zambonato e De Ros, (2017).

Ambientes lacustres, análogos ao paleolago do pré-sal, são caracterizados por condições hidrológicas relativamente instáveis, onde pequenas alterações no clima podem induzir grandes variações no nível do lago e na sua composição química (CALVO *et al.*, 2009). Assim, eventos climáticos cíclicos, como sugeridos por Pietzsch *et al.*, (2020), podem alterar a distribuição estratigráfica (química) do lago, tornando os filossilicatos um bom indicador sobre as condições paleoambientais em ambientes evaporíticos (CALVO *et al.*, 2009). A Figura 3.3 apresenta um modelo cíclico de abastecimento de água e de evaporação para explicar a formação dos minerais que compõe o reservatório do pré-sal. Embora não se saiba qual foi a fonte de água que abasteceu o pré-sal, especula-se que a água deva conter quantidades significativas de cálcio, magnésio e silício (LIMA *et al.*, 2020).

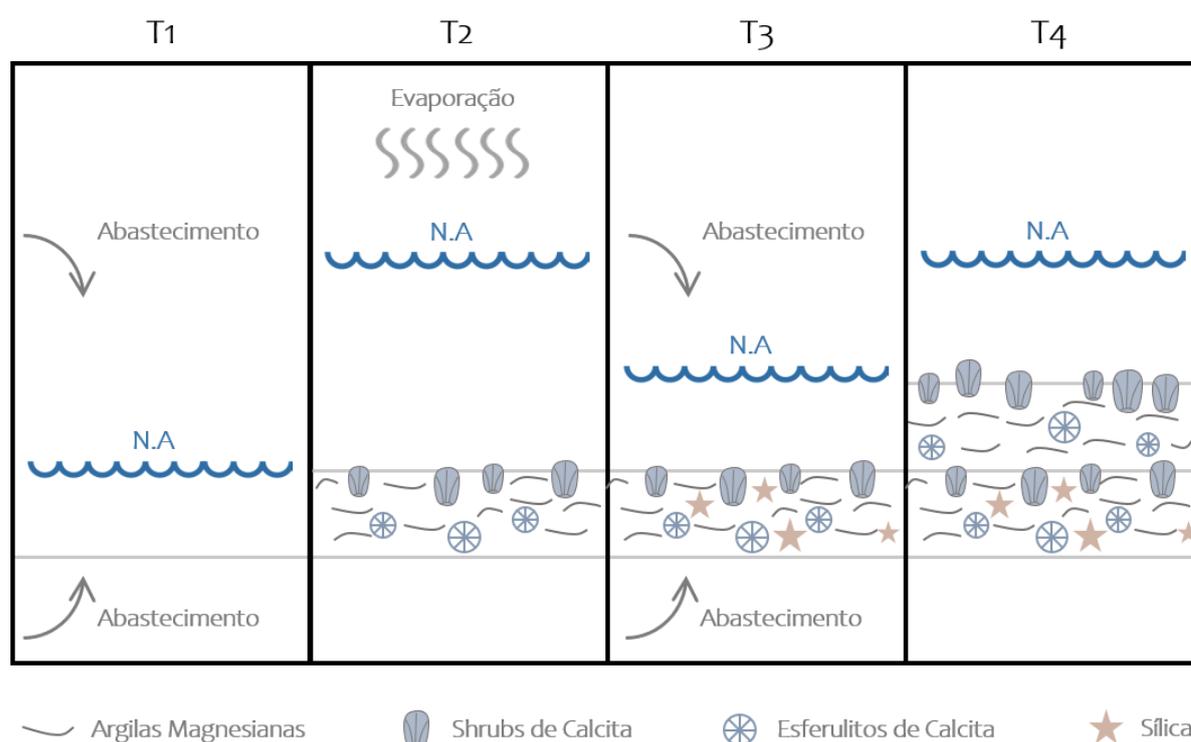


Figura 3.3. Representação de um modelo de formação dos reservatórios do pré-sal para explicar a precipitação dos carbonatos e dos filossilicatos em um sistema lacustre, salino e alcalino baseado em aportes de águas hidrotermais e de evaporação.

3.2. Geoquímica de sistemas naturais

A compreensão dos processos que deram origem aos silicatos magnesianos do pré-sal tem atraído a atenção de inúmeros pesquisadores ao redor do mundo (GAUS, 2010; KILHAM; CLOKE, 1990; TOSCA, N. J.; MASTERSON, 2014). O arcabouço teórico utilizado para justificar os minerais encontrados também sustentam os resultados obtidos em laboratório, possibilitando, assim, a criação de uma hipótese que interliga os experimentos com as observações (MERCEDES-MARTÍN *et al.*, 2019).

Para compreender a formação dos silicatos magnesianos, é importante entender os mecanismos e, principalmente, as condições geoquímicas que levam à formação do mineral. Os *softwares* de modelagem geoquímica são frequentemente utilizados para avaliar a possibilidade de formação de determinados minerais em diferentes sistemas geoquímicos (TOSCA, N., 2014). A utilização de *softwares* é relevante, visto que indicam as condições de equilíbrio termodinâmico para minerais em determinados sistemas geoquímicos, nos quais sua gênese não é compreendida (THIRY; PLETSCHE, 2011; TOSCA, N. J.; MASTERSON, 2014).

A avaliação das condições geoquímicas associadas à precipitação precisam considerar pH, salinidade, força iônica, pressão parcial de CO₂, alcalinidade e as atividades das espécies envolvidas nos processos de precipitação e sedimentação, especialmente do magnésio, cálcio e silício presentes nos silicatos magnesianos (DEOCAMPO, D. M.; JONES, 2013; EBERL; JONES; KHOURY, 1982). Outros estudos relatam que teores de ferro e alumínio podem contribuir para o arranjo dos filossilicatos. Além disso, a presença do Al³⁺ está relacionada à inserção de elementos detríticos, que são fragmentos de rochas pré-existentes transportadas para dentro da bacia, portanto não pertencem ao sistema original (JONES; CONKO, 2011; THIRY; PLETSCHE, 2011).

Outro estudo desenvolvido por Pozo e Calvo (2018), mostrou que a maioria das esmectitas magnesianas neoformadas presentes no ambiente do pré-sal sofre influência, além das características já mencionadas, da razão Mg/Si (POZO; CALVO, 2018). A razão entre o magnésio e o silício também é bastante recorrente nos estudos de Tosca (2014), que tentam elucidar a cinética de formação a partir do Mg/Si e do pH. O pH é apontado como um parâmetro relevante, tendo em vista que a precipitação de alguns minerais só ocorre em determinados intervalos. A estevensita e a kerolita

encontram maior estabilidade com pH entre 9,0 - 9,5 e 8,0 – 9,0, respectivamente, condizente com lagos de sistemas naturais (GALÁN; POZO, 2011a). No caso do pré-sal, os argilominerais mais importantes são a estevensita e a kerolita. Portanto, os resultados das modelagens geoquímicas foram focados nestes minerais.

Uma das formas de expressar o equilíbrio de um mineral é a partir do diagrama de solubilidade, que apresenta a estabilidade dos minerais como função de espécies químicas em solução, resultantes da sua solubilização. No caso dos filossilicatos magnesianos, estes diagramas podem ser apresentados em função do pH e das atividades de Mg^{2+} e SiO_2 . Para sua utilização, é necessário determinar o equilíbrio termodinâmico dos minerais que ocorre quando as espécies químicas apresentam uma igualdade entre os potenciais químicos. Considerando uma reação genérica, seu equilíbrio termodinâmico é representado pela Eq. (3.1).

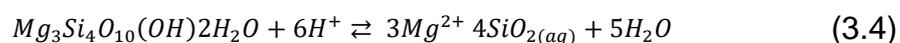
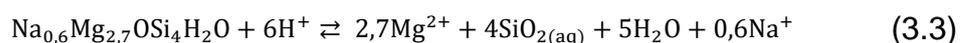
$$0 = \Delta G_r^0 + RT \ln (K) \quad (3.1)$$

Sendo ΔG_r^0 , a energia livre de Gibbs, com seu valor obtido no estado de referência (298,15 K e 1 bar); R, a constante Universal dos gases (8,318J/mol K); T, a temperatura em Kelvin e K, a constante de equilíbrio, que tem sua formulação matemática apresentada na Eq. (3.2).

$$K = \frac{\prod_{produto} a_i^n}{\prod_{reagente} a_i^n} \quad (3.2)$$

Onde a_i é a atividade do componente i e n o coeficiente estequiométrico deste componente em uma reação química r . No caso de equilíbrios de solubilidade na Eq. (3.2), a constante de equilíbrio é chamada de K_{eq} ou K_{sp} em algumas literaturas. É possível observar que a constante K possui direta relação com o ΔG_r^0 , que é uma característica intrínseca ao mineral. Muitos valores já estão tabelados em livros na literatura e já estão incorporados em bancos de dados de *softwares* de modelagem geoquímica (STUMM, W.; MORGAN, 1996).

Considerando os filossilicatos deste estudo, a fórmula molecular e a reação de equilíbrio de solubilidade da estevensita (3.3) foram obtidas a partir do trabalho de Decarreau (1983); e da kerolita (3.4), do estudo de Stoessell (1988).



Aplicando as Eq. (3.3) e Eq. (3.4) na formulação da constante de equilíbrio (3.2), pode-se chegar no valor da constante K_{eq} para os minerais. A atividade do sódio foi desprezada porque os trabalhos de Anderson, (2005) e Tabdy *et al.*, (1974) sugerem não haver impactos relevantes na espontaneidade das reações da estevensita. Os valores para as constantes de equilíbrio (a 25 °C e 1 atm) são apresentados na Eq. (3.5) e (3.6) para a estevensita e kerolita, respectivamente

$$\ln(K) = 25,79 \quad (3.5)$$

$$\ln(K) = 25,45 \quad (3.6)$$

Com as equações de equilíbrio dos minerais Eq. (3.3) e (3.4) pode-se construir diagramas de solubilidade, que fornecem informações sobre a possibilidade de um determinado mineral precipitar, com base nas quantidades de determinados íons em solução. Para representar os dois principais filossilicatos, kerolita e estevensita, o diagrama de solubilidade mostrado na Figura 3.4 apresenta as mencionadas linhas de equilíbrio obtidos por (TOSCA, N., 2014). Nesse diagrama foi inserido o mineral talco por ser o mineral mais estável dentre os filossilicatos magnesianas investigados neste diagrama.

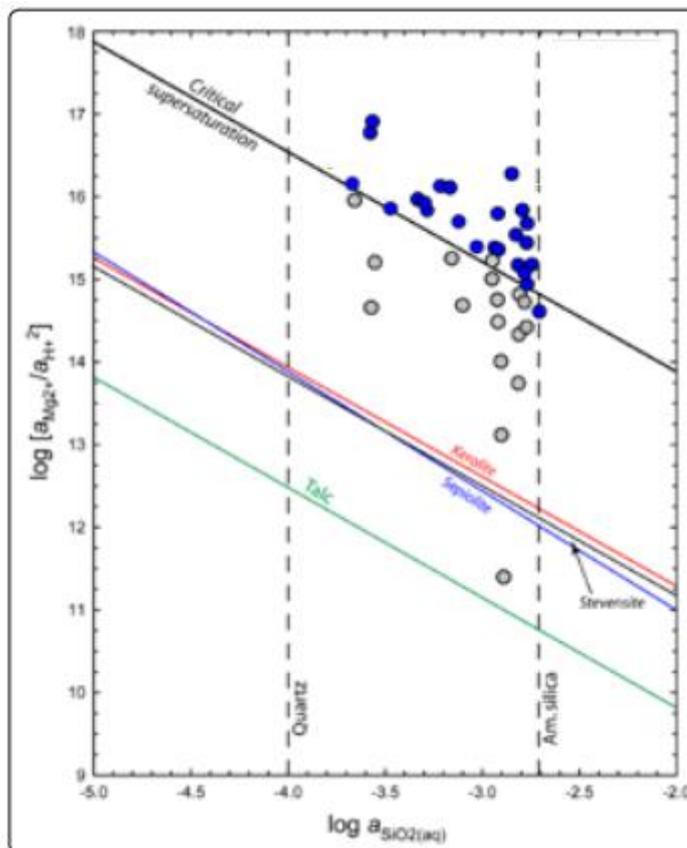


Figura 3.4 Diagrama de Solubilidade da estevensita e da kerolita. Os pontos em azul escuro são plotados de acordo com os experimentos de Tosca e Masterson, (2014), nos quais foi possível inferir a formação de silicatos magnesianos a partir da coluna d'água por nucleação homogênea. Nos pontos em cinza não foi possível identificar a formação dos silicatos. Também é apresentada a linha de supersaturação crítica da estevensita para a precipitação deste silicato magnesiano, definida com base nos valores experimentais do Lago Chad e Yoa.

Pode-se observar que o talco é o mineral mais estável representado na Figura 3.4. Tanto a kerolita como a estevensita são metaestáveis em relação ao talco quando analisados sob a perspectiva de um sistema geoquímico natural. Portanto, tanto suas ocorrências quanto seus equilíbrios dependem da inibição do mecanismo de conversão para o mineral termodinamicamente mais estável, que, para este caso, é o talco. Uma das hipóteses é que o tempo decorrido para a formação da estevensita e da kerolita não foi suficiente para atingir o estado de equilíbrio, obtendo-se portanto uma evidência de controle cinético (TOSCA, N., 2014).

3.2.1. Alcalinidade

A alcalinidade pode ser definida como a capacidade de reagir ou neutralizar quantitativamente espécies ácidas até um valor de pH igual a 4,5 (STUMM, W.; MORGAN, 1996) e pode ser expressa pela Eq. (3.7), na qual são apresentados os íons capazes de alterar a alcalinidade em um sistema geoquímico natural:

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidade Total} \equiv & CO_{2(aq)} + 2[CO_3^{-2}] + [HCO_3^{-}] + [H_2BO_3^{-}] \\ & + 2[HBO_3^{-}] + 3[BO_3^{-3}] + [OH^{-}] \\ & + [\text{receptor Org/Inorg de } H^+] - [H^+] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Como pode ser observado na Eq. (3.7), as principais espécies que contribuem para determinação da alcalinidade são o ácido carbônico (H_2CO_3), os íons bicarbonato (HCO_3^{-}) e carbonato (CO_3^{-2}) e o gás carbônico dissolvido (CO_2). Nos sistemas naturais, a alcalinidade normalmente é expressa em termos da presença de carbonato, uma vez que a participação dos boratos, fosfatos e silicatos normalmente é desconsiderada dada a baixa influência (STUMM, W.; MORGAN, 1996).

Uma forma de simplificar as reações é definir que cada componente contribui na forma de uma fração da quantidade total de CO_2 , através da determinação do carbono inorgânico dissolvido, que na literatura pode ser encontrada como (CT), DIC ou $\sum CO$, sendo a unidade expressa em mol/kg, conforme a Eq. (3.8). O carbono inorgânico tem como fontes principais a difusão do CO_2 da atmosfera, águas subterrâneas, decomposição da matéria orgânica e respiração dos organismos (STUMM, W.; MORGAN, 1996). O valor do CT é obtido pela soma entre o ácido carbônico [$H_2CO_3^*$] e os íons bicarbonato [HCO_3^{-}] e carbonato [CO_3^{-2}] (MURRAY, 2004).

$$\text{Total } CO_2 \equiv [H_2CO_3^*] + [CO_3^{-2}] + [HCO_3^{-}] \quad (3.8)$$

Os três íons principais, (H_2CO_3), (HCO_3^{-}) e o (CO_3^{-2}) são inter-relacionados mediante as Eq. (3.9), (3.10), (3.11) e (3.12). As reações que governam a especiação do sistema apresentado são expressas pelas reações:





Dessa forma, é possível aproximar a alcalinidade como função do carbonato presente no sistema, conforme representado na Eq. ((3.13).

$$\text{Alcalinidade do Carbonato} \equiv 2[CO_3^{-2}] + [HCO_3^-] \quad (3.13)$$

Quando o sistema é definido como fechado, é possível descrever o comportamento do (HCO_3^-) e o (CO_3^{-2}) conforme a Figura 3.5, a qual apresenta o tipo de espécie dominante em função do pH do meio.

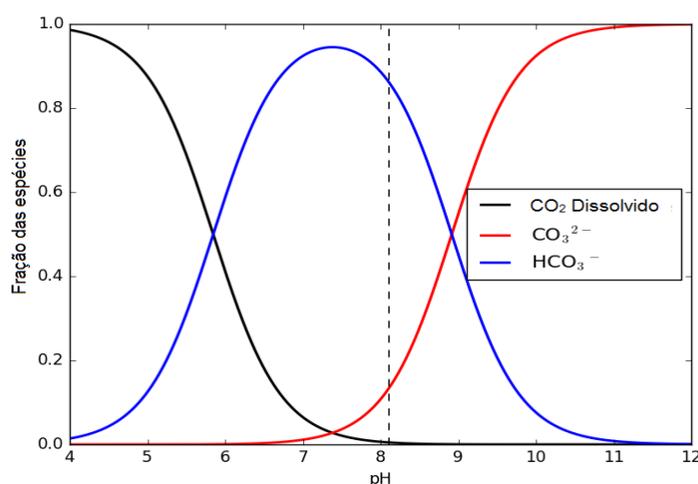


Figura 3.5 Especiação do CO_2 dissolvido em função do pH do meio. Adaptado de (CORVISIER *et al.*, 2013).

3.3. O Carbonato de cálcio no sistema geoquímico

Os carbonatos influenciam diretamente no controle da alcalinidade. O carbonato mais comum em sistemas naturais é o carbonato de cálcio, sendo a calcita sua forma mineral mais abundante e mais estável termodinamicamente. O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é encontrado na natureza na forma de três polimorfos cristalinos:

- Fases anidras: calcita, aragonita e vaterita

- Fases hidratadas: carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado (monohidrocalcita) ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a hexa-hidratado (ikaita) ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Destaca-se que a formação do carbonato de cálcio depende de diversas variáveis como pH, salinidade, temperatura e as concentrações de íons Ca^{2+} e de CO_3^{2-} . O pH controla a maioria das reações de dissolução/precipitação dos carbonatos e, à medida que diminui, torna o carbonato mais solúvel na solução. Diversos estudos já foram feitos sobre a solubilidade do carbonato de cálcio (DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005; POKROVSKY *et al.*, 2009; POKROVSKY; GOLUBEV; SCHOTT, 2005). A dependência da solubilidade do cálcio em função do pH é mostrada na Figura 3.6, conforme sintetizado por (COTO *et al.*, 2012).

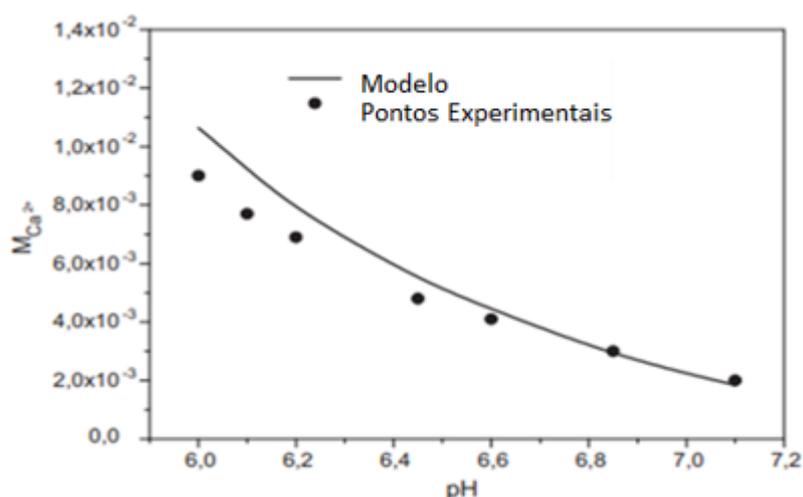


Figura 3.6 Influência do pH do meio na solubilidade do CaCO_3 a 25 °C e 1 bar. Adaptado de (COTO *et al.*, 2012)

O aumento da temperatura tende a diminuir a solubilidade dos carbonatos, conforme estudos de Segnit, Holland e Biscardi, (1962) e Coto *et al.*, (2012) apresentado na Figura 3.7. A temperatura altera a solubilidade do carbonato de cálcio como também modifica a solubilidade dos polimorfos de carbonato, uma vez que as fases hidratadas ocorrem apenas em valores específicos de temperatura (ZEPPENFELD, 2010). Neste sentido, estudos sobre o efeito da temperatura no K_{sp} dos polimorfos do carbonato de cálcio são sintetizados no trabalho de Cosmo, (2013) e apresentados na Figura 3.8.

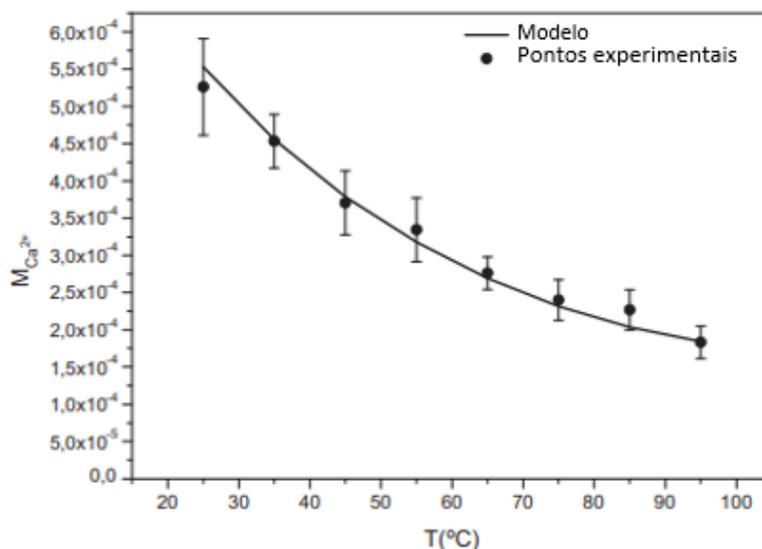


Figura 3.7 Influência da temperatura na solubilidade do CaCO_3 apresentado na forma de concentração de íons Ca^{2+} em solução. Experimentos realizados a pressão atmosférica (1bar).

Adaptado de (COTO *et al.*, 2012)

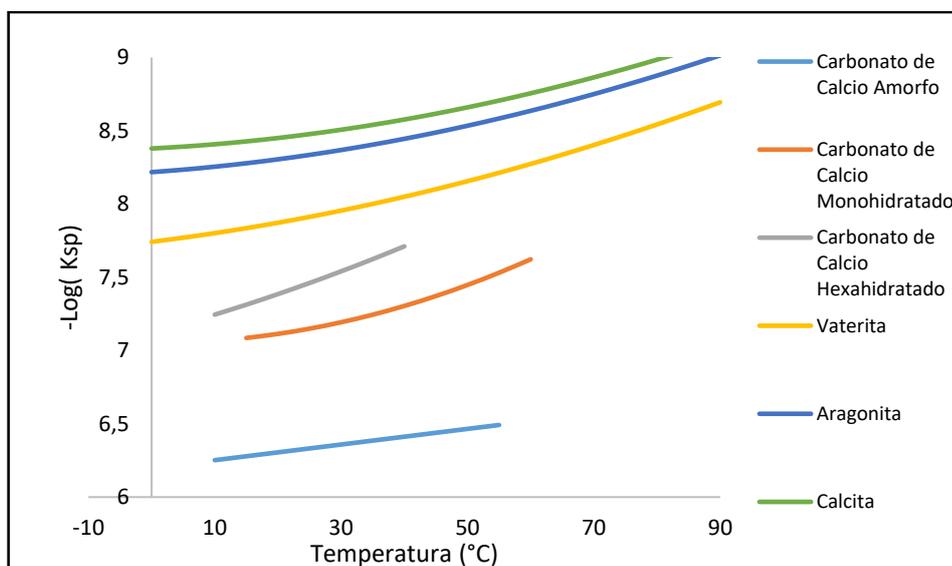


Figura 3.8 Solubilidades dos polimorfos do carbonato de cálcio em função da temperatura, com base nas equações apresentadas por (COSMO, 2013).

O carbonato de cálcio tem uma menor tendência a precipitação à medida que a pressão do sistema aumenta, portanto, quanto maior a pressão, maior a solubilidade do carbonato de cálcio conforme a Figura 3.9 A. Entretanto, os efeitos são menos perceptíveis, uma vez que a pressão também altera o conteúdo de CO_2 em equilíbrio na solução, sendo este mais significativo que apenas a pressão (KAN; TOMSON,

2012). Sendo assim, é mais significativo avaliar o efeito da pressão parcial de CO_2 no carbonato.

À medida que ocorre um aumento do teor de CO_2 na fase líquida, menor é a precipitação do carbonato de cálcio como mostrado na Figura 3.9 B. A letra S representa a solubilidade do soluto no solvente. Analogamente, quanto maior a pressão parcial de CO_2 da fase gasosa, menor a precipitação (Figura 3.9 C) (LARSON; BUSWELL, 1942; MOGHADASI *et al.*, 2004). Alguns autores sugerem que o CO_2 é a espécie química mais significativa para alterar o equilíbrio do carbonato de cálcio, pois diminuiu o pH à medida que se dissolve. Além, disso, o CO_2 pode permanecer dissolvido no sistema contribuindo para o aumento da alcalinidade (LARSON; BUSWELL, 1942; LIPUS; DOBERSEK, 2007).

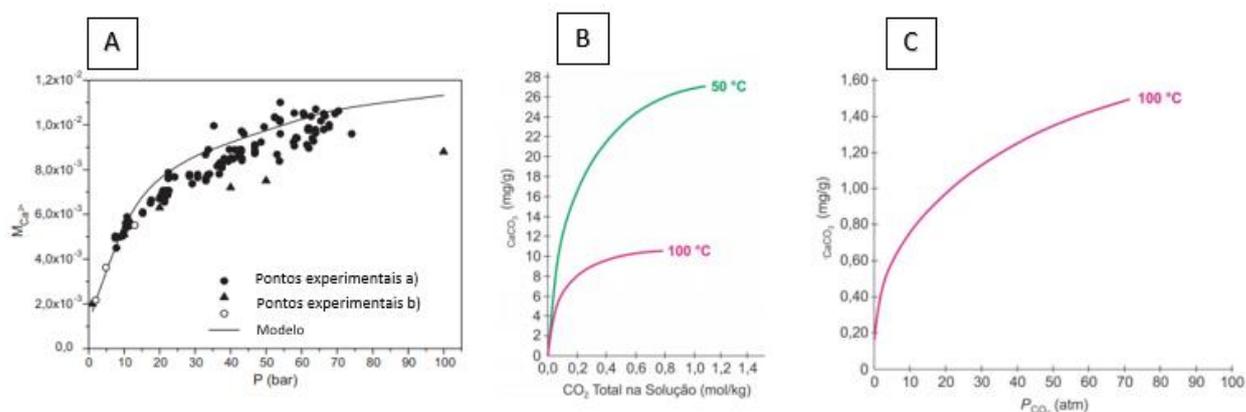


Figura 3.9 A) Solubilidades do carbonato de cálcio apresentado na forma de Ca^{2+} a 100 °C. Adaptado de (COTO *et al.*, 2012). B) Solubilidade da calcita de cálcio a 50 °C e 100 °C em função do CO_2 total presente na solução. Adaptado do (COSMO, 2013). C) Solubilidade da calcita a 100 °C em função da pressão parcial de CO_2 (P_{CO_2}). Adaptado de (COSMO, 2013; SEGNI; HOLLAND; BISCARDI, 1962).

A força iônica pode ser representada pela concentração de NaCl na solução. À medida que ocorre um aumento da força iônica na fase aquosa, menor é a precipitação do carbonato de cálcio até o limite de aproximadamente 200g/l de NaCl (Figura 3.10), onde há uma inversão no comportamento (MOGHADASI *et al.*, 2004). Este comportamento anômalo é resultado de outras interações entre os íons ali presentes, resultando em menos Ca^{2+} e $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (COTO *et al.*, 2012).

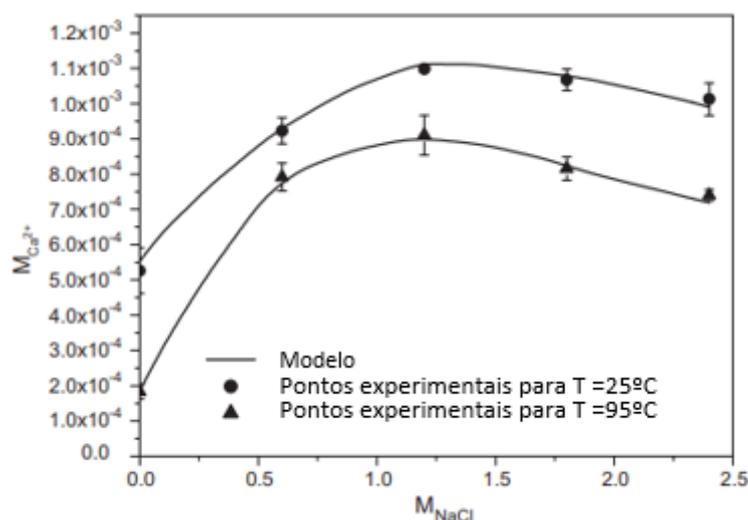
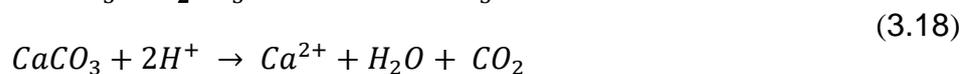
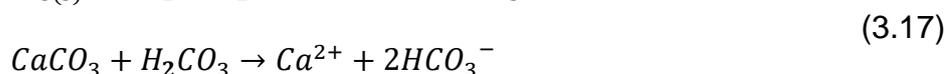
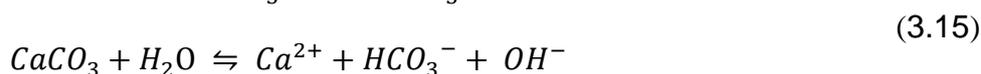


Figura 3.10 a) Solubilidades do carbonato de cálcio nas temperaturas de a 25 °C e 195 °C apresentado na forma de Ca^{2+} a 1bar. Adaptado de (COTO *et al.*, 2012).

3.4. O Carbonato de cálcio no controle da alcalinidade

A alcalinidade pode ser expressa em termos do $CaCO_3$, criando um paralelo entre a alcalinidade do meio (tamponamento do pH) e a precipitação do carbonato de cálcio. Entretanto, o mineral pode contribuir de formas diferentes para compor o cálculo da alcalinidade do meio de acordo com sua especiação no sistema geoquímico, que vai depender majoritariamente do pH (ANDERSON, 2005; BUSTOS-SERRANO, 2010).

Ao analisar o $CaCO_3$, sua formação não pode ser explicada apenas pela combinação do Ca^{2+} com o CO_3^{-2} , como na Reação (3.14). A formação do carbonato de cálcio nos sistemas geoquímicos pode ocorrer mediante as cinéticas de formação apresentados nas Reações (3.15), (3.16), (3.17), e (3.18).



Esta última Reação (3.18) permite relacionar o equilíbrio do carbonato de cálcio em um sistema geoquímico, separando a influência do pH e do CO₂, expresso em termos de pressão parcial de CO₂. Esse fato é bastante relevante quando se trabalha em sistemas geoquímicos onde existe geração de gás, como algumas reações de respiração celular e redução de sulfatos (ANDERSON, 2005). Autores como Bustos-Serrano (2010) e Deocampo (2005) ressaltam que a pressão de CO₂ também é importante para compreender a formação dos filossilicatos magnesianos devidos aos processos metanogênicos, os quais poderiam explicar a dissolução parcial dos silicatos magnesianos e a manutenção do recobrimento carbonático calcítico e principalmente dolomítico (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). O equilíbrio é representado na Equação (3.19).

$$\log\left(\frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{H^+}^2}\right) = -\log(P_{CO_2}) + \log(K) \quad (3.19)$$

3.5. Os filossilicatos magnesianos

Os filossilicatos magnesianos formados pelos processos de intemperismo são divididos em dois grupos principais: as autigênicas (neoformadas) de ambientes sedimentares e os detriticos (GALÁN; POZO, 2011b). Nos sistemas lacustres alcalinos, as condições evaporativas são predominantes e, nesse cenário, os filossilicatos magnesianos autigênicas são encontrados normalmente associados aos íons sulfato e ao carbonato (JONES; CONKO, 2011; TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2015). Por definição, os argilominerais são filossilicatos empilhados sucessivamente compostos por camadas bidimensionais tetraédricas de SiO₄ (T) polimerizadas e/ou octaédricas (O) coordenadas, via de regra, por átomos de magnésio ou de alumínio (NESSE, 2004; TOSCA, N., 2014; UNDERWOOD; PICKERING, 1996). A representação é mostrada na Figura 3.11.

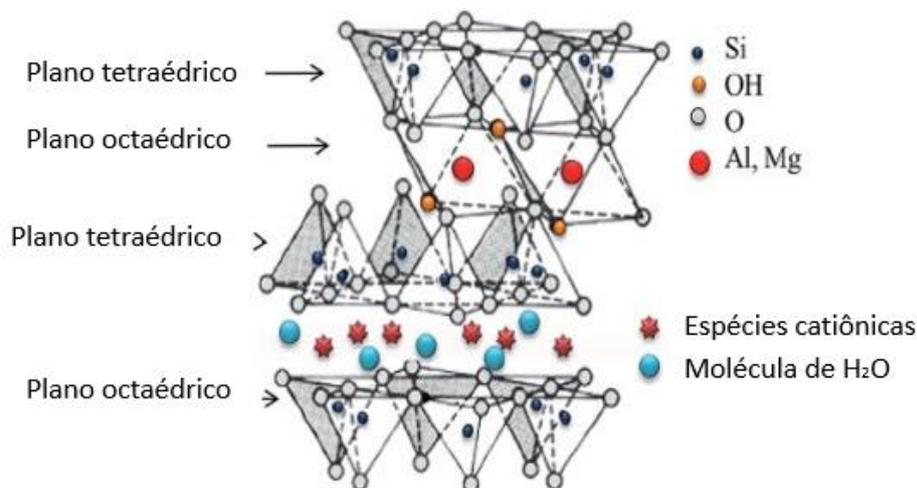


Figura 3.11 Modelo da estrutura de um filossilicato com as respectivas camadas tetraédricas (T) e octaédricas (O), indicando componentes e espécies catiônicas dos sistemas. Adaptado de (MEUNIER, 2005)

Quando os filossilicatos apresentam camadas T intercaladas com O (T-O) são denominados 1:1 e sua espessura é de aproximadamente 7 Å. Se a estrutura for formada por camadas T-O-T, são chamados de 2:1 e a espessura é de 1 nm (Figura 3.11) (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2006). Quando ocorrem em duas camadas (T-O-T), as ligações eletrostáticas são fracas e compostas por cátions com raio atômico elevado, a exemplo do K^+ , Na^+ e o Ca^{2+} que possuem baixa carga iônica. Outra forma de ocorrer a ligação das camadas é via as próprias folhas octaédricas entre as camadas, sem a presença dos cátions (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2006; KLEIN, C.; DUTROW, 2012).

Para avaliar a formação dos filossilicatos magnesianos encontrados no pré-sal, algumas informações sobre o paleoambiente precisam ser consideradas. A presença de argilominerais em bacias sedimentares, majoritariamente estudadas no continente africano, indica que a ocorrência de tais silicatos está associada a sequências evaporíticas, em que as condições do lago ou sistema lacustre são alcalinas e com entrada de água e sedimentos detríticos (Deocampo e Jones, 2013a; Eugesser e Jones, 1979; Pozo e Calvo, 2018).

A precipitação dos filossilicatos magnesianos, segundo a formulação apresentada para a obtenção dos diagramas de equilíbrio, revela uma dependência bastante acentuada do pH, da atividade de magnésio e de sílica. Porém, outros estudos revelam que a cinética é mais complexa, tendo influência da razão Mg/Si, da

salinidade, da presença de materiais detríticos (atuando tanto no abastecimento de íons como em agentes nucleadores), da participação de matéria orgânica nos estágios iniciais da diagênese e da pressão de CO₂. A Tabela 3.1 apresenta os principais argilominerais magnesianos bem como os intervalos de Mg/Si e Al/Si:

Tabela 3.1. Principais filossilicatos magnesianos com suas respectivas razões de Mg/Si e Al/Si.

Adaptado de (CALVO *et al.*, 2009)

Argilomineral	Composição	Mg/Si	Al/Si
Saponita	$(Ca, Na)_{0,3}(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0,76 - 0,87	0,07 - 0,18
Hectorita	$Na_{0,3}(Mg, Li)_3Si_4O_{10}(F, OH_4)$	0,67	0
Estevensita	$Na_{0,6}Mg_{2,7}OSi_4H_2O$	0,75	0
Paligorskita	$(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$	0,17 - 0,49	0,02 - 0,31
Sepiolita	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	0,67	0
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH) \cdot 2H_2O$	0,75	0

Como o mecanismo de precipitação dos filossilicatos magnesianos não é compreendido, algumas alternativas sugerem que a nucleação inicia a partir da formação de um gel composto por nano-partículas hidratadas de silicatos magnesianos (TOSCA, N. J.; MASTERSON, 2014; TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2015; TUTOLO; TOSCA, 2018b). Segundo as pesquisas desses autores, esse gel estaria estável apenas nos estágios iniciais da diagênese. Neste ponto também deve haver a condição de pH necessária e salinidade elevada para que, com o passar do tempo, o processo de desidratação do gel resulte na formação dos filossilicatos magnesianos mais ordenados e cristalinos. Outros estudos também sugerem a formação de um gel, como apresentado por Small, (1993) e Hamilton e Henderson, (1968).

Os estudos apresentados por Tutolo e Tosca (2018b) avaliam que as alterações geoquímicas em um processo de evaporação resultam em supersaturação, aumento de pH e salinidade, formando primeiramente a kerolita. Após a estabilização da kerolita, o mineral é desidratado e transforma-se em kerolita/estevensita interestratificada e, somente após esse estágio, pode ser formada apenas a estevensita (TOSCA, N., 2014). Além disso, estudos mostram que a estevensita, em condições ainda não totalmente compreendidas, pode ser formada diretamente a partir da coluna de água, através dos processos de precipitação direta. A precipitação pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, dependendo da saturação do

meio e/ou da presença de superfícies preexistentes como filossilicatos aptos a continuar o processo de nucleação heterogênea (DOVE; HAN; DE YOREO, 2005; GALÁN; POZO, 2011a).

3.6. A precipitação de minerais e seus mecanismos

Alguns autores sugerem que os parâmetros termodinâmicos mais importantes para o processo de precipitação são a supersaturação da solução e a solubilidade das fases envolvidas (BRECEVIC; KRALJ, 2008; DOVE; HAN; DE YOREO, 2005; KHOURY, 1982). O processo denominado nucleação possui grande relevância para a compreensão dos mecanismos de precipitação.

O primeiro processo necessário para a precipitação é a condição de supersaturação do meio, ou seja, deve haver uma quantidade superior dos cátions e dos ânions dissociados em solução em relação ao limite máximo de solubilidade das espécies (STUMM, Werner, 1992). Quando a supersaturação é atingida, o sistema estará apto a permitir a formação e a permanência dos primeiros aglomerados de cátion e ânions, para uma posterior formação das primeiras células unitárias. O tempo para a formação do primeiro cristal a partir da supersaturação do meio é chamado de tempo de indução.

Existem duas formas para a precipitação: nucleações homogênea e heterogênea. Na nucleação homogênea, os cátions se juntam com os ânions para formar o primeiro núcleo ainda em solução. Nesta precipitação, a nucleação ocorre na ausência de uma superfície pré-existente (KARPIŃSKI; BAŁDYGA, 2019). Por essa razão, as energias envolvidas são maiores e o sistema é mais sensível às flutuações térmicas que instabilizam a formação dos primeiros núcleos (STUMM, W.; MORGAN, 1996). Uma vez que os primeiros cristais começam a se juntar formando cristalitos, a formação de diferentes polimorfos pode ocorrer, pois possuem valores de constantes de equilíbrio muito próximas e assim, pela alteração do grau de supersaturação, podem formar um cristal diferente no final do processo (BECK; ANDREASSEN, 2010; STUMM, W.; MORGAN, 1996; TAI; CHEN, 1995). Se o núcleo for menor que uma célula unitária, o cristalito provavelmente vai assumir uma forma amorfa. Se a formação da célula unitária for grande, como no caso dos filossilicatos, precipita-se primeiramente na fase amorfa como um “gel” (STUMM, Werner, 1992; TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2015).

Já a nucleação heterogênea ocorre quando há núcleos pré-existent, ou seja, uma superfície para a propagação da nucleação. Este tipo é predominante nos sistemas naturais, pois necessita de menor energia para ocorrer, conforme a Figura 3.12, que evidencia a menor necessidade de energia para a nucleação heterogênea. Isso ocorre porque esta nucleação é dependente da área superficial do mineral. À medida que ocorre a nucleação (homogênea ou heterogênea) a área superficial do mineral aumenta, o que facilita a nucleação heterogênea (STUMM, Werner, 1992). Nos sistemas naturais, alguns processos de nucleação a partir da coluna d'água são iniciados por meio da nucleação homogênea e à medida que os primeiros cristais são formados, a área superficial do mineral precipitado aumenta e o processo passa a ser dominado pela nucleação heterogênea.

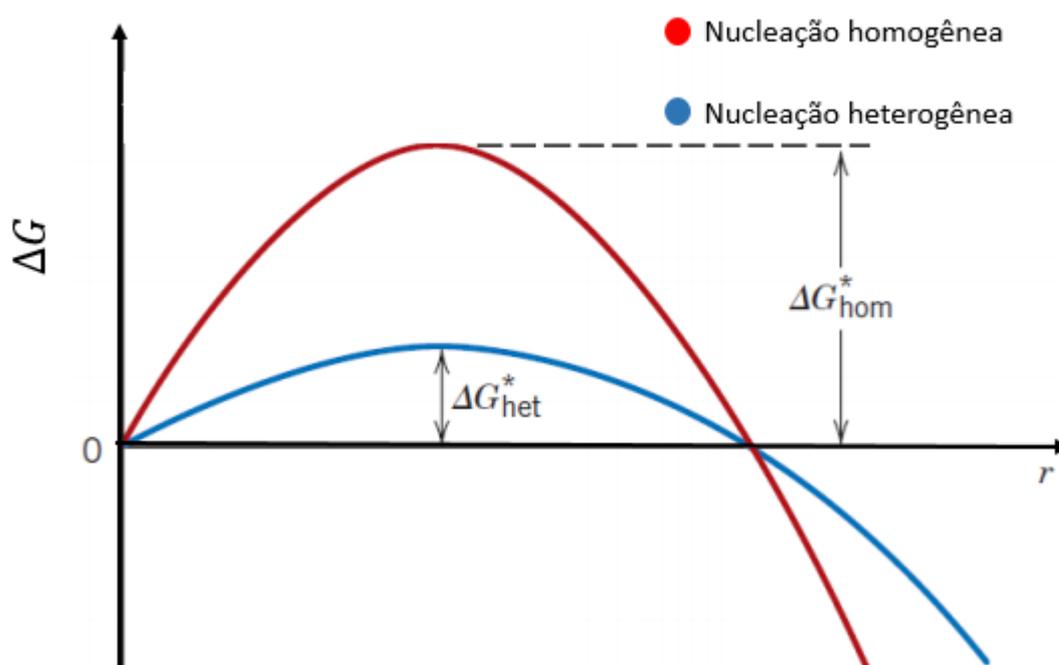


Figura 3.12. Diferença entre a energia necessária para a formação do primeiro núcleo a partir da nucleação homogênea (vermelho) e pela nucleação heterogênea (azul). O * representa a condição de raio crítico, sendo este o raio mínimo para a estabilização dos pares de íons na solução.

A maioria dos sistemas naturais não apresentam condições de supersaturação e portanto, é mais provável que a nucleação heterogênea ocorra uma vez que é mais observada em ambientes menos supersaturados (LANGHAM; MASON; DESMOND, 1958; ROELANDS *et al.*, 2006).

3.7. Ensaios de precipitação de minerais

A precipitação de minerais é complexa e envolve estudos prévios ao experimento em escala de laboratório para determinar se o sistema em estudo tem condições de precipitar os minerais de interesse. Nesse sentido, a modelagem numérica desempenha um papel fundamental no dimensionamento do processo de precipitação, criando as condições necessárias para que o experimento encontre no mínimo, bases teóricas e suporte para a hipótese a ser investigada (CHEN; NEVILLE; YUAN, 2005; NIELSEN, 1964; ZEPPENFELD, 2010).

A modelagem geoquímica aplicada aos experimentos fornece as condições de saturação e supersaturação do meio reacional por meio das quantidades mínimas necessárias para que ocorra a precipitação do mineral. Após os resultados da modelagem geoquímica, os experimentos de precipitação em escala de laboratório podem ser planejados e dimensionados. Neste processo denominado MBED (*Model-Based Experimental Design*), considera-se que os sistemas precisam ser otimizados a partir das modelagens pré e pós-experimental (FRANCESCHINI; MACCHIETTO, 2008). Além disso, a incorporação de modelagens numéricas prévias aos experimentos de laboratório pode reduzir erros e facilitar os processos de otimização (WHITE *et al.*, 2016).

Parte dos estudos aborda técnicas para medição *in situ* de alguma variável que possa representar a evolução de um processo de precipitação. Na literatura, encontram-se estudos que utilizam como possíveis variáveis as mudanças no pH, na condutividade e na turbidez. Existem outros métodos analíticos utilizados para verificar alterações na solução que auxiliam na detecção de precipitados, como a espectrometria UV (ultravioleta), queda de permeabilidade em membranas, eletrodos específicos para elementos como o cálcio e análises quantitativas por ICP (*Inductively Coupled Plasma*) (WALY, 2011).

Métodos que utilizam variáveis espectrométricas já foram abordados por Chen *et al.*, 2005, onde as análises obtiveram concordância com as medidas de ICP-EOS. Amor *et al.*, (2004) ressaltam que os métodos para avaliar a precipitação, principalmente *in-situ*, normalmente utilizam titulação, tornando algumas medições mais sujeitas a erros. Quando os ensaios de precipitação em laboratório têm por objetivo estudar a precipitação de argilominerais, a literatura é mais escassa. Os

experimentos realizados por Tosca et al., (2014) e Tutolo e Tosca (2018b) são alguns dos poucos que abordam estes minerais, e não apresentam grande detalhamento experimental, dificultando a reprodução. Nestes estudos, os autores promovem a precipitação utilizando um copo de Becker de 1 litro, preenchido com uma solução sintética alcalina salina na temperatura de 25°C e pressão atmosférica. Os experimentos de precipitação podem durar de 4 a 7 dias ou até que se observe a formação de um gel translúcido na solução que, por diferença de densidade, tende a precipitar no fundo do copo de Becker. O gel é então separado da solução e posto para secar na temperatura de 50 °C por 7 dias. Após a secagem, o material é triturado para ser posteriormente analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) e scanning electron microscopy (SEM), difratometria de Raio-X (DRX), scanning electron microscopy (SEM) e análise térmica diferencial (DTA).

Os principais resultados sobre os experimentos de precipitação de carbonatos e silicatos magnesianos apresentados no artigo de Tosca et al. (2014) podem ser visualizados na Figura 3.13. Os trabalhos conduzidos por Tosca et al. (2014) e Tutolo e Tosca (2018b) tentarem encontrar as concentrações dos íons em solução no momento em que ocorre a precipitação dos filossilicatos magnesianos a partir do gel formado.

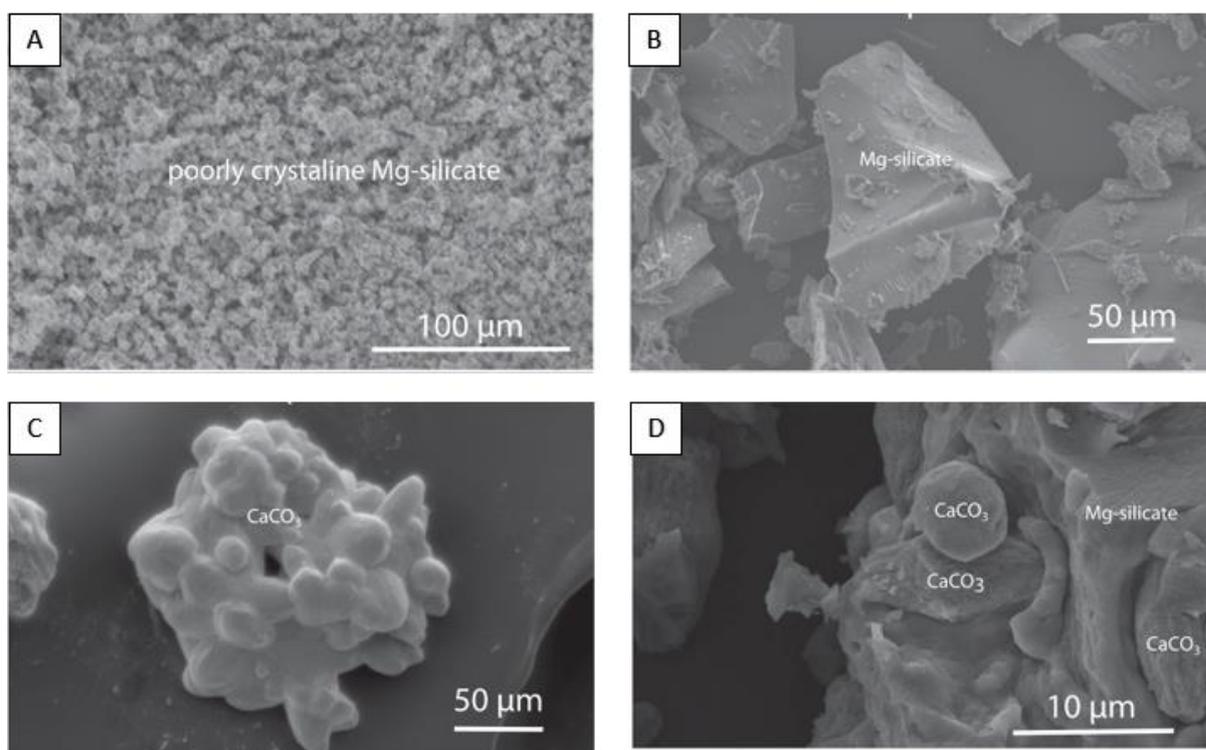


Figura 3.13. A) Silicato magnesiano neoformado amorfo. B) Silicato magnesiano cristalizado. C)

Carbonato de cálcio com nucleação heterogênea. D) Fragmento de um silicato magnesiano e um carbonato de cálcio com hábito romboédrico e escalenoédrico Fonte: Tosca et al (2014).

Foi observado pelos autores que o carbonato de cálcio pode precipitar em diferentes polimorfos, dependendo da quantidade de magnésio disponível no sistema. Além disso, o silicato magnesiano apresenta duas fases distintas. A primeira é amorfa, quando este se encontra hidratado no gel, e uma fase cristalina, quando completamente cristalizado após a evaporação da água. Citam-se também as dificuldades em diferenciar plenamente o silicato magnesiano (kerolita e estevensita).

Outros estudos como os conduzidos por Small, (1993) e Shao, Ray e Jun, (2010) também abordam algumas dificuldades em realizar os experimentos de precipitação de filossilicatos (Figura 3.14), principalmente na caracterização das fases. O trabalho apresentado por Small, (1993), ao estudar a precipitação e transformação de argilominerais a partir da formação de um gel, como também sugerido por Tosca e Wright, (2015), revelam uma fase amorfa (hidratada) antes da cristalização do mineral.

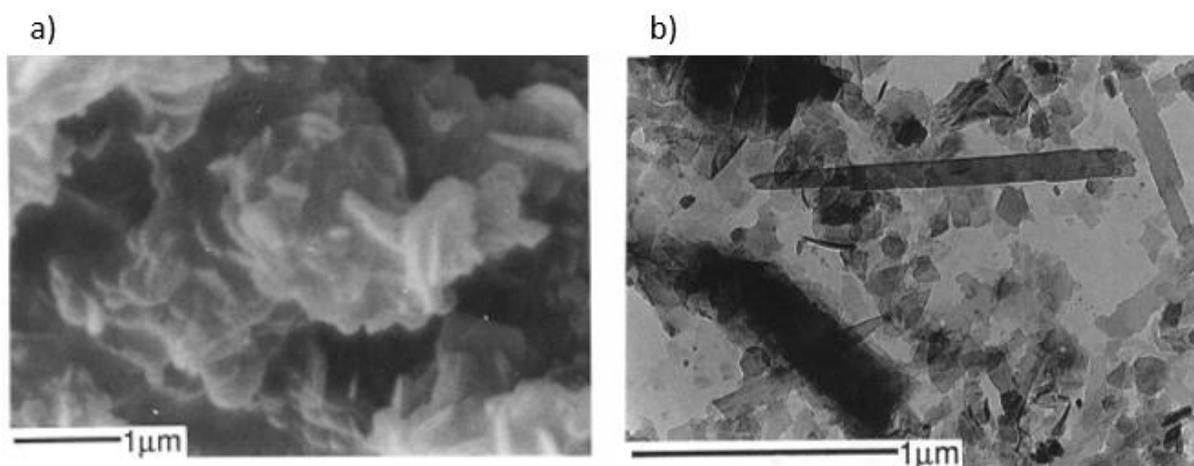


Figura 3.14. Fase amorfa inicial da precipitação de um argilomineral (caulinita) a partir da formação de um gel. b) Formação do mineral amorfo para mineral cristalino no gel. Imagens observadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Adaptado de (SMALL, 1993).

Outro estudo que apresentou resultados que corroboram a formação de silicatos magnesianos em solução a partir de um gel amorfo foi o de Decarreau, (1980). Neste estudo experimental, a precipitação ocorre a partir do 7º dia, podendo se estender enquanto houver a manutenção das condições experimentais. É observado também que a formação da estevensita, seguindo a fundamentação de

Decarreau, (1983 e 1985) - isto é, que os filossilicatos magnesianos se formam a partir de uma solução amorfa similar a um gel na coluna d'água - não é bem representada pelos modelos frequentemente associados à formação das esmectitas magnesianas que, em sua maioria, ocorrem quando há a fixação da sílica em uma rede de brucita pré-existente. A Figura 3.15 A apresenta a estevensita em formação ainda na solução de gel, hidratada e sem cristalinidade e Figura 3.15 B é a estevensita formada com a cristalinidade, ambos apresentados nos experimentos de precipitação de Decarreau, (1983 e 1985).

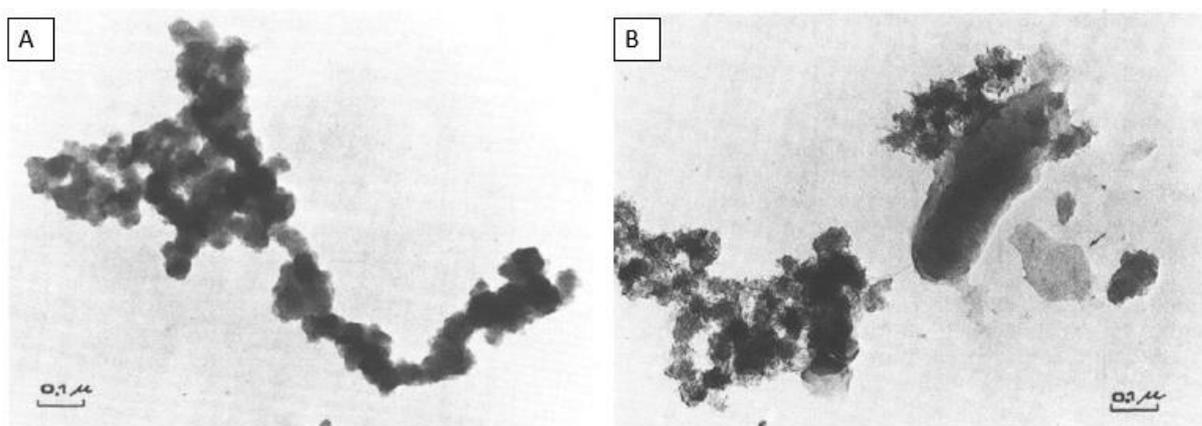


Figura 3.15. A) Formação da estevensita ainda como agregado sem cristalografia definida (gel). B) Formação do cristal de estevensita com cristalografia definida em meio à formação de agregados ainda amorfos.

Para representar a formação e a evolução de minerais a partir do gel, Tosca e Wright, (2015) sugerem que os primeiros núcleos estáveis ocorrem ainda na solução e, após sua estabilização na forma hidratada, formam um gel levemente mais denso que a solução e precipitam. Esta formulação também está de acordo com os estudos de Decarreau, (1983) e Decarreau *et al.*, (2012). O gel formado apresenta uma fase amorfa e, após a desidratação do gel, o mineral começa a se apresentar na forma cristalina. Este processo de desidratação ocorre tanto no gel quanto entre os planos octaédricos e tetraédricos dos filossilicatos. A Figura 3.16 apresenta a formação de um filossilicato, representando a kerolita e a estevensita, a partir da solução de um gel hidratado.

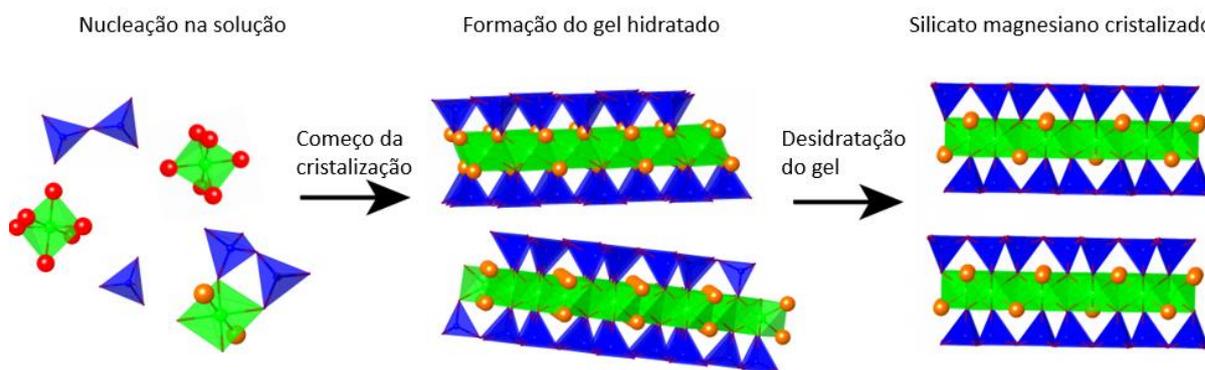


Figura 3.16. Formação de um silicato magnésiano a partir da formação de um gel. Nano partículas (hidratadas) se formam ainda em solução e ligam-se formando uma estrutura magnésiana do gel hidratado que, após a desidratação se transforma na forma cristalina do silicato magnésiano.

Adaptado de (TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, 2014)

3.8. Modelagem geoquímica

A modelagem geoquímica é uma ferramenta de auxílio para a interpretação e previsão de possíveis resultados obtidos em experimentos, como ensaios de precipitação e dissolução de minerais (POKROVSKY; GOLUBEV; SCHOTT, 2005). Para tanto, é necessário que a sua capacidade de predição seja sustentada por dados reais que permitam a correta aplicação desta ferramenta (NORDSTROM *et al.*, 1979). Desse modo, informações necessárias para a rodada de modelos nem sempre estão disponíveis, fazendo com que muitas vezes estas informações precisem ser aproximadas por meio de formulações, parametrizações e estimativas.

Existem diversos *softwares* de modelagem geoquímica disponíveis com distintas capacidades. Dentre os mais conhecidos, pode-se citar PHREEQC (PARKHURST; APPELO, 2013), EQ3/6 (WOLERY; DAVELER, 1992), SOLMINEQ 88 (KHARAKA *et al.*, 1988), MINTEQA2 (ALLISON; BROWN; NOVO-GRADAC, 1991) e o Geochemist's Workbench (GWB) (BETHKE, 2007). Em geral, estes programas foram desenvolvidos para atender às necessidades específicas de simulações na área de geoquímica, portanto a determinação da melhor ferramenta depende da finalidade. Tão importante quanto o programa são os bancos de dados utilizados para alimentar os modelos, pois neles constam os minerais, as espécies envolvidas em cada reação, as constantes de equilíbrio e os coeficientes viriais (DELANY; LUNDEEN, 1990).

Desenvolvido pela *US Geological Survey* na linguagem C, o PhreeqC é capaz de executar diversos cálculos, como de especiações de elementos em soluções,

transporte advectivo, reações químicas em 1D, 2D, equilíbrios de solução (água/rocha/fluido), trocas iônicas e reações de complexação em superfície, além das denominadas modelagens inversas. Mais detalhes sobre a utilização do PhreeqC podem ser consultados nos materiais publicados pelos próprios autores (CHARLTON; PARKHURST, 2011; PARKHURST; APPELO, 2013).

Alguns estudos mais recentes utilizam o PhreeqC para simular processos biogeoquímicos capazes de modificar a geoquímica do sistema (SPROCATI *et al.*, 2019). A abrangência do PhreeqC permite que sejam simulados experimentos a partir de cenários, que visam validar hipóteses levantadas pelo pesquisador (TIRUTA-BARNA, 2008). Além disso, o programa incorpora diversos bancos de dados mineralógicos para as simulações (EMBILE; WALDER; MAHONEY, 2019; KLAJMON *et al.*, 2017; RENDEL *et al.*, 2016).

Dentre os bancos de dados presentes no PhreeqC, o PITZER.DAT é recomendado quando o sistema geoquímico apresenta força iônica elevada (concentração dos íons superior a 3 mol/L) o que é comum em sistemas evaporativos. O banco em questão permite a aplicabilidade dos modelos geoquímicos quando os sistemas se encontram mais distantes das condições de idealidade como no caso de sistemas alcalinos salinos (HÖRBRAND; BAUMANN; MOOG, 2018; PLUMMER *et al.*, 1988).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para precipitar silicatos magnesianos e carbonato a partir de uma coluna d'água representativa de um sistema lacustre, análogo ao sistema formador do pré-sal. Para tanto, a metodologia divide-se em 4 etapas, como apresentado de forma esquemática na Figura 4.1.

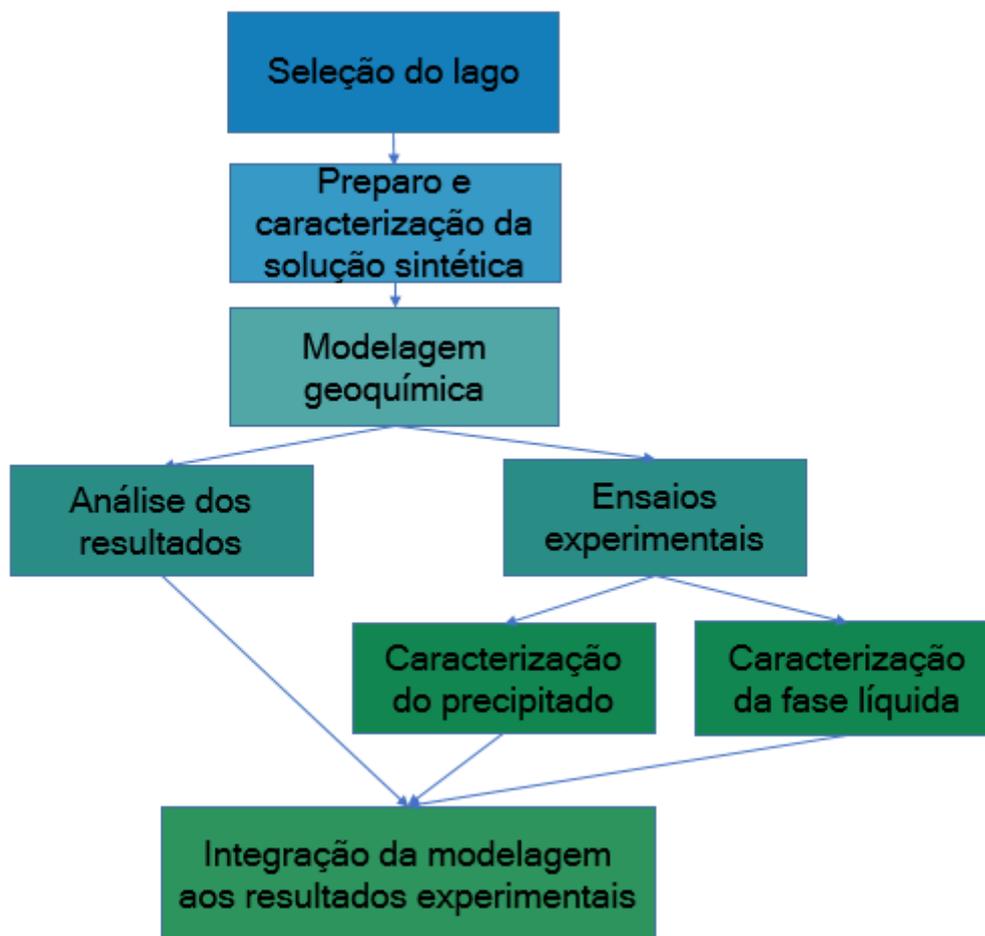


Figura 4.1 Representação das etapas metodológicas necessárias para a precipitação e caracterização de silicatos magnesianos.

A primeira etapa compreende a seleção do lago cujas propriedades físico-químicas (composição, alcalinidade, pH) sejam análogas às dos lagos formadores do pré-sal, com base em revisão de dados presentes na literatura publicada até 2020. A segunda refere-se à síntese da solução sintética com propriedades semelhante às do lago em questão. Na terceira etapa foram realizados os ensaios experimentais de precipitação de minerais, a partir de um processo de evaporação controlada. Por fim,

a última etapa consiste na modelagem numérica do processo de evaporação da solução sintética.

4.1. Seleção do lago e características regionais

Como análogo aos lagos formadores do pré-sal, foi escolhido o Lago Mono, localizado no Estado da Califórnia nos Estados Unidos (EUA), próximo das montanhas de Serra Nevada. A escolha teve base na presença de vulcões cenozoicos, os quais possuem minerais basálticos que serviram de fonte para que águas subterrâneas abastecessem o lago com os cátions e ânions essenciais para a precipitação de silicatos magnesianos, como o magnésio e o silício, além de depósitos aluviais e sedimentos lacustres ao longo de sua margem (BISCHOFF; HERBST; ROSENBAUER, 1991). O clima é semiárido e apresenta variação pluviométrica anual entre 28 e 118 mm. As taxas anuais de evaporação do Lago Mono ficam entre 154 e 165 mm (JOHANNESSON; LYONS, 1994). Com estas características, este lago salino alcalino pode ser definido como um possível análogo do pré-sal (Deocampo e Jones, 2013a). A Figura 4.2 apresenta a localização geográfica e a geologia adjacente ao lago:

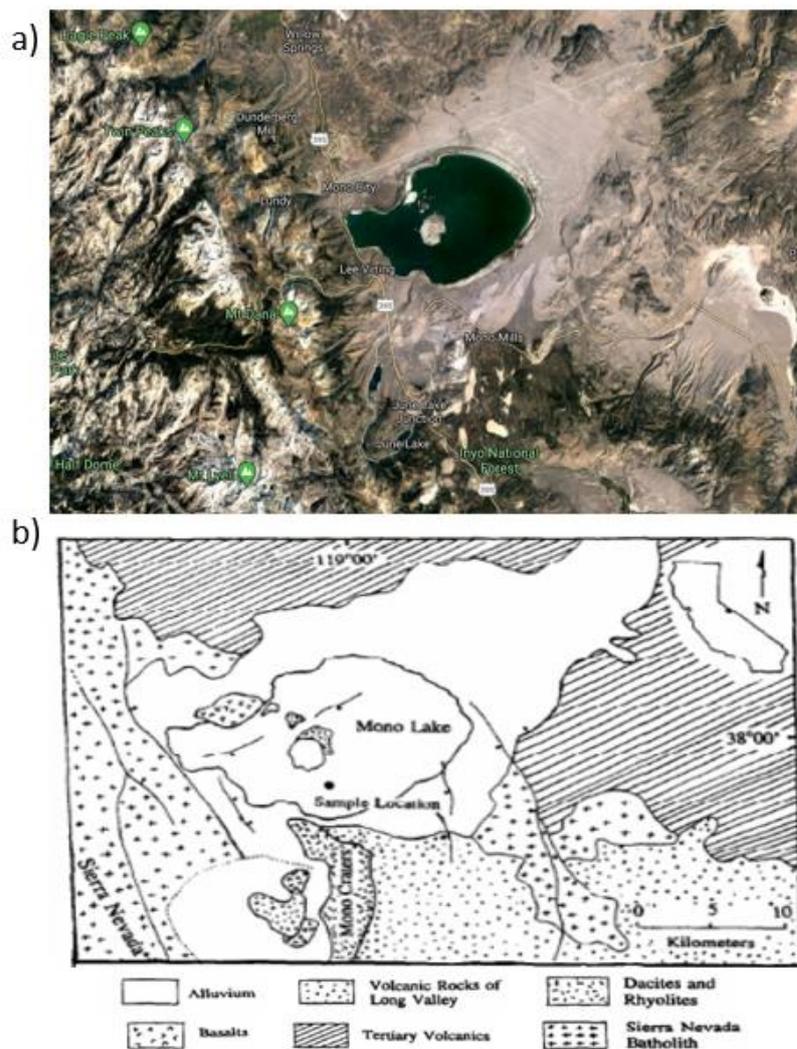


Figura 4.2 a) Imagem de satélite do Lago Mono. Imagem obtida através do Google Earth. b) Mapa geológico simplificado da região onde o Lago Mono está inserido. Adaptado de (JOHANNESSON; LYONS, 1994)

A concentração de cátions e ânions majoritários, além dos valores de pH e alcalinidade da água oriunda do Lago Mono são apresentados Tabela 4.1, de acordo com Johannesson e Lyons (1994). É importante ressaltar que o lago possui outros elementos em menor quantidade, não apresentados na Tabela 4.1 tais como o ferro e o bário.

Tabela 4.1. Composição iônica e características físico-químicas do Lago Mono com base no artigo de Johannesson e Lyons, (1994)

Elemento	Concentração [mmol/kg]
pH	9,7
Alcalinidade [meq/kg]	639
Na ⁺	1235,3

Ca ²⁺	0,06
Cl ⁻	586,7
Mg ²⁺	1,3
SO ₄ ⁻	116

4.2. Síntese de uma solução equivalente à água do Lago Mono

A metodologia para a preparação de solução sintética semelhante à água do Lago Mono, baseada na dissolução de sais em água ultrapura (MilliQ[®]), é apresentada na Figura 4.3.

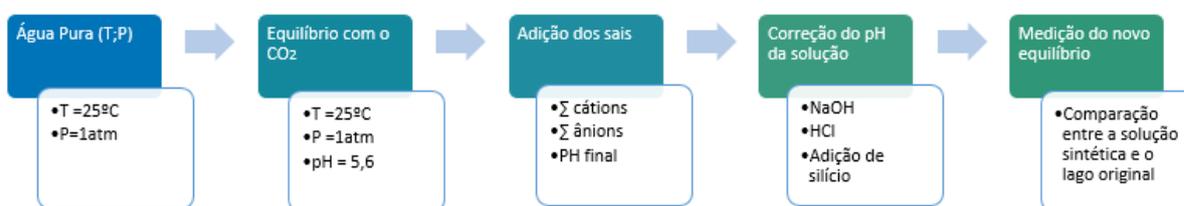


Figura 4.3 Etapas da metodologia para preparo da solução sintética.

Previamente à definição dos sais utilizados e da concentração dos mesmos, deve-se ressaltar que diversos parâmetros podem influenciar na composição final da água sintética, incluindo no pH. Neste sentido, a síntese de uma solução deve considerar que a água se encontra em equilíbrio com a concentração de CO₂ da atmosfera, considerando a pressão de 1 atm e temperatura de 25°C (condição de preparo das soluções). O CO₂ atmosférico é dissolvido na água, levando à redução do pH de cerca de 7,0 para 5,6 (devido à formação do ácido carbônico), conforme calculado através do software PhreeqC a partir da quantidade padrão de CO₂ na atmosfera (0,031%). Além disso, deve-se considerar que, após a adição dos sais à água durante a síntese da solução, um novo equilíbrio pode ser formado resultando em um novo valor de pH (BARNES 1964). Após a adição dos sais, o pH foi ajustado para o valor de 9,7 (pH da água do Lago Mono) pela adição HCl ou NaOH.

4.2.1. Adição dos sais

Considerando os cátions e os ânions do Lago Mono apresentados na Tabela 4.1, foram determinados os sais para sintetizar uma solução representativa das respectivas concentrações para cada elemento, a saber: cloreto de cálcio (CaCl_2), carbonato de cálcio (CaCO_3), cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de magnésio (MgSO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Além disso, a fim de reproduzir condições mais próximas de um possível paleo-lago que deu origem ao reservatório do pré-sal, optou-se por remover o potássio, o ferro e bário da simulação. Do ponto de vista experimental, a presença de K^+ na solução pode acarretar na precipitação de minerais potássicos que não fazem parte dos minerais associados ao sistema pré-sal nem mesmo ao Lago Mono. Estudos prévios de modelagem revelam a possibilidade de formação de 22 minerais com potássio, fato que não ocorre no sistema do pré-sal. A exclusão do potássio também encontra fundamentação no trabalho de Decarreau, (1983), no qual o mesmo não observou participação do K^+ na formação dos silicatos magnesianos, como no caso do cálcio e do cloro (TOSCA, N., 2014).

Após a definição dos sais, utilizou-se o programa Microsoft Excel para ajustar a quantidade a ser utilizada de cada sal, bem como a quantidade de NaOH e HCl (caso o pH final obtido não estivesse de acordo com o pH descrito). Para tais ajustes, foi utilizado o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ), presente na ferramenta SOLVER do software, com a opção *Generalized Reduced Gradient* (GRG) não-linear.

Cada íon adicionado ($n_1, n_2 \dots n_n$) representando respectivamente o Na^+ , o Ca^{2+} , o K^+ , o Mg^{2+} , o Cl^- , o SO_4^- e o CO_3^- . Os sais representados por (n_1, n_2, n_n) são definidos conforme a estequiometria do seu respectivo cátion e ânion em ($a_{n1,1} \dots a_{nn,n}$). A quantidade de cada sal é o resultado do SOLVER e apresentado pelo $x_1, x_2 \dots x_n$ conforme a solução genérica da Equação (4.1).

$$\begin{pmatrix} a_{n1,1} & \dots & a_{n1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{nn,1} & \dots & a_{nn,n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Como representação do modelo empregado, foi necessário calcular a quantidade de cloro, uma vez que o Cl^- está presente em diversos sais utilizados, como o NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 e KCl, com os coeficientes, 1, 2, 2 e 1, respectivamente.

Entretanto, conforme descrito acima, o sistema foi dimensionado para não apresentar potássio e, portanto, na equação utilizada, tanto o KCl como outros sais

que não possuem Cl^- automaticamente assumem o valor de zero. Assim, na Eq 4.2, na qual os elementos com valor zero não foram considerados para o cálculo, os mesmos estão destacados em vermelho, ao passo que os outros sais, encontram-se em preto. Com base na Eq. 4.2, foi obtido o valor de 586,5 mmol/L para o balanço do Cl^- na solução.

$$\text{Cl}^- = 0. \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0. \text{K}_2\text{SO}_4 + 0. \text{MgSO}_4 + 1. \text{NaCl} + 2. \text{CaCl}_2 + 2. \text{MgCl}_2 + 1. \text{KCl}_2 + 0. \text{CaCO}_3 + 0. \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0. \text{NaHCO}_3 \quad (4.2)$$

$$\text{Cl}^- = 1. (1584,33). \text{NaCl} + 2. (0,059). \text{CaCl}_2 + 2. (1,12). \text{MgCl}_2 = \mathbf{586,5 \text{ mmols/L}}$$

Após a definição da concentração de Cl^- , foi realizado o balanço estequiométrico para os íons Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^- e CO_3^- da mesma forma como descrito na Eq. 4.2. O layout que representa a rotina adotada para calcular a solução sintética é apresentado na Tabela 4.2. Ao final, os valores mássicos calculados para cada sal permitem a determinação das quantidades molares dos elementos químicos envolvidos.

Tabela 4.2. Layout utilizado no software Excel para o cálculo dos sais a serem adicionados no preparo da solução sintética e na simulação do lago com base em seus coeficientes estequiométricos

Sal	Na	Ca	K	Cl	Mg	SO ₄	CO ₃	Concentração [mmols/l]	quantidade [mg/l]
Na ₂ SO ₄	2	0	0	0	0	1	0	115,925	16466,035
K ₂ SO ₄	0	0	2	0	0	1	0	0	0
MgSO ₄	0	0	0	0	1	1	0	0,174	0
NaCl	1	0	0	1	0	0	0	584,330	3418,280
CaCl ₂	0	1	0	2	0	0	0	0,0593	6,587
MgCl ₂	0	0	0	2	1	0	0	1,124	107,143
KCl	0	0	1	1	0	0	0	0	0
CaCO ₃	0	1	0	0	0	0	1	0,001	0,125
NaHCO ₃	1	0	0	0	0	0	1	350,113	29411,960
Na ₂ CO ₃	2	0	0	0	0	0	1	122,189	12949,683

A alcalinidade do Lago Mono, conforme apresentado por Johannesson e Lyons, (1994) foi de 639 meq/kg em termos de bicarbonato. Como a alcalinidade pode ser expressa em termos totais do bicarbonato ou do carbonato, é necessário calcular a

alcalinidade da solução sintética. A alcalinidade total expressa na Equação (4.3) pode ser reescrita na forma da equação (4.3), pois $[OH^-]$ e $[H^+]$ possuem relação definida por $pH + pOH = 14$, lembrando que $pH = -\log(H^+)$

$$Alcalinidade (Total) = 2 \cdot [CO_3] + [HCO_3] + (14 - 2 \cdot \log(pH)) \quad (4.3)$$

A relação entre o HCO_3^- e o CO_3^{2-} é definida como linear no intervalo de pH entre 8 e 12 (Figura 4.1) e calculada a partir dos seguintes limites, determinado a partir da condição de 25°C (HOFMANN; SCHELLNHUBER, 2010):

$$pH = 8 \rightarrow HCO_3^- = 100 \text{ e } CO_3 = 0 \quad (4.4)$$

$$pH = 12 \rightarrow HCO_3^- = 0 \text{ e } CO_3 = 100 \quad (4.5)$$

A concentração do íon HCO_3^- foi então calculada a partir do pH da solução, conforme a Equação (4.6)

$$[HCO_3^-] = \left(100 + \left[\frac{(0 - 100) \cdot (pH - 8)}{12 - 8} \right] \right) / 100 \quad (4.6)$$

A concentração do íon CO_3^{2-} foi calculada subtraindo de 1 o valor do HCO_3^- . A partir do pH da relação apresentada na Equação (4.6) e com pelo menos um dos valores mensurados para a alcalinidade em termos de carbonato ou em termos totais, é possível resolver a alcalinidade e expressá-la em termos de um único valor, uma vez que é estabelecida a proporcionalidade entre o carbonato e o bicarbonato. Portanto, a equação da alcalinidade pode ser resolvida por meio dessa aproximação expressa em (4.6).

Para a síntese de uma solução, é necessário considerar que a água se encontra em equilíbrio com a concentração de CO_2 da atmosfera, nas condições de pressão de 1 atm e temperatura de 25°C (condição de preparação das soluções). Assim, o CO_2 dissolvido na água resulta na redução do pH para 5,6, conforme o valor apresentado pelo PhreeqC. Após a adição dos sais na solução, um novo equilíbrio é formado resultando em um novo valor de pH. Ao analisar o comportamento do pH durante os

processos de acidificação e neutralização de uma solução, BARNES (1964) concluiu que as dissoluções envolvendo sais podem alterar o pH. Entretanto, essas alterações são pequenas, não justificando analisar individualmente como cada íon contribui para o cálculo do novo pH. Portanto, é razoável considerar que toda correção do pH feita posteriormente à inserção dos sais é decorrente apenas do HCl e do NaOH adicionados na solução.

Quando o valor do pH da solução sintetizada é menor que o valor do pH da solução ($\text{pH Solução} < \text{pH Lago}$), o algoritmo calcula a quantidade de NaOH necessária para correção. O mesmo procedimento acontece quando o pH da solução for maior que o pH do lago escolhido ($\text{pH solução} > \text{pH Lago}$). Nesse caso, HCl é utilizado para acidificar a solução. Se houver a correção do pH, o volume adicionado é novamente computado na planilha, alterando levemente o balanço de um único íon na solução (Na^+ ou Cl^-), minimizando-se assim possíveis erros.

A última etapa é a adição do silício na forma do tetraetil orto-silicato (TEOS). A quantidade a ser inserida é determinada conforme sugerido por Tosca; Masterson, (2014) e Tutolo; Tosca, (2018). Nos experimentos realizados pelos autores para a alcalinidade de 9,5, a precipitação dos filossilicatos magnesianos é favorecida quando a razão magnésio/silício é de 6. Uma vez que a quantidade de magnésio é conhecida, adiciona-se o TEOS na concentração de 0,10 mmols/L. Para obter esta razão para o Mg/Si sugerida pelos autores

Definidas as quantidades de sais a serem inseridas na solução, CaCl_2 , CaCO_3 , MgCl_2 , NaCl, NaHCO_3 e Na_2CO_3 foram pesados em uma balança de precisão analítica e colocados em 2 litros de água ultrapura Milli-Q[®]. Durante a preparação da solução sintética, utilizou-se agitação magnética para homogeneização. A medição do pH foi feita com pHmêtro Metrohm Pt1000, continuamente durante a adição de NaOH ou HCl para ajuste do pH. Após, foi colocado o orto-silicato e a solução preparada foi armazenada sob refrigeração. A Tabela 4.3 apresenta a comparação entre a composição iônica do Lago Mono (Johannesson e Lyons, (1994)) e a calculada para a preparação da solução sintética.

Tabela 4.3. Comparação entre as concentrações molares [mmol/L] do Lago Mono e da solução sintética determinada com o uso do algoritmo desenvolvido.

Elemento	Lago Mono	Solução sintética	Erro (%)
Na^+	1235,3	1341,03	8,56

Ca ²⁺	0,06	0,06	1,03
Cl ⁻	586,70	586,70	0
Mg ²⁺	1,30	1,30	0
CO ₃ ⁻	469,49	472,30	0,6
SO ₄ ⁻	116,00	116,10	0
pH	9,70	9,7	0

4.2.2. Caracterização físico-química da água sintetizada

Para quantificar os íons em solução, foi realizada uma análise prévia da solução salina sintética pela técnica de ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* da *Perkin Elmer*, modelo *Optima 7000DV*). Para as análises de ânions, utilizou-se um cromatógrafo iônico da marca *Thermo Scientific*, modelo *ICS 5000*. A alcalinidade foi determinada pelo método titulométrico conforme a NBR 13736, enquanto a condutividade e o pH foram determinadas pelo pHmêtro/Condutivímetro Metrohm Pt1000.

4.3. Modelagem numérica do processo de evaporação controlada

A modelagem numérica do processo de evaporação controlada foi realizada no software PhreeqC, considerando os desvios de idealidade para soluções com concentrações salinas elevadas. Para tanto, utilizou-se o banco de dados PITZER.DAT, que usa a formulação de Pitzer para o cálculo de atividades, sendo mais adequada para soluções de elevada força iônica. O processo de evaporação avaliado foi feito para simular o experimento, considerando a evaporação do ponto z_0 (onde se encontra o nível de água) até o ponto z_1 , onde se encontra a lâmina de precipitação conforme a Figura 4.4.

Como a modelagem geoquímica foi realizada para auxiliar o planejamento experimental, os resultados são plotados em função do Fator de Concentração. O fator de concentração representa, proporcionalmente, a quantidade de soluto presente na solução à medida que o solvente (água) é removido. Matematicamente, calcula-se o fator de concentração como a razão entre a quantidade de água presente pela quantidade de água no começo do processo, sendo, portanto, 1 para o instante inicial

e 0 para a água totalmente evaporada da solução. Para realizar os cálculos no PhreeqC foram definidos 50 passos (*steps*) para a evaporação total da água.

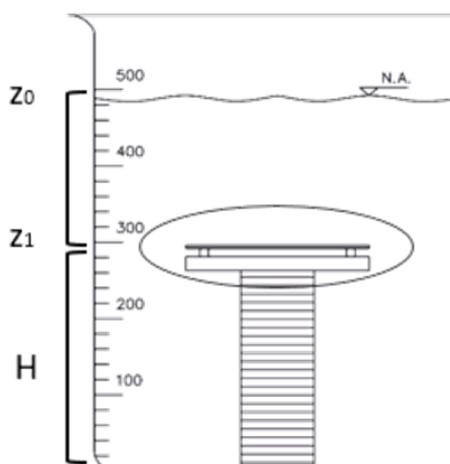


Figura 4.4 . Representação do modelo de evaporação apresentando a lâmina (z_1) e a altura da coluna de água (z_0) considerado para a realização da evaporação.

Adicionalmente, a modelagem geoquímica, realizada no software PhreeqC, permite acompanhar a razão magnésio/pH, bem como a variação de atividade de silício entre os pontos z_0 e z_1 . Dessa forma, é possível apresentar a evolução do processo de evaporação no diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos. Além disso, a modelagem geoquímica também fornece as atividades das espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e da $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ e de seus respectivos índices de saturação. Também fornece valores de condutividade, pH e alcalinidade do processo de evaporação. Com os resultados dos minerais precipitados e com a concentração dos íons na fase líquida, a modelagem geoquímica fornece os índices de saturação dos minerais neo-formados ao longo do processo de evaporação e calcula os tempos necessários para que estes minerais possam estar em equilíbrio neste sistema geoquímico na fase sólida, o que permite a criação de um “caminho” evaporativo para o experimento.

4.4. Precipitação de silicatos magnesianos

Com a solução sintética de composição similar à do Lago Mono, foram realizados experimentos para avaliação de precipitação de minerais, sob condições de evaporação controlada. Para isso, foi construído um aparato compreendido por duas lâminas de vidro, separadas entre si por uma distância de 2 mm com o uso de um separador, as quais poderiam permitir a deposição de precipitados minerais

oriundos da água sintética, na forma de coluna d'água. A lâmina inferior é chamada de L1 e fica sob a lâmina superior, chamada de L2. O objetivo desta separação é poder avaliar se ocorre a formação de minerais apenas na concentração desejada, na lâmina L1, sem a influência da coluna d'água acima d'água acima da L2. A representação do aparato de evaporação controlada e a distribuição das lâminas de precipitação podem ser visualizadas na Figura 4.5. Todo o aparato experimental foi esterilizado com uso de autoclaves antes dos procedimentos, a fim de reduzir ao máximo a possibilidade de contaminação.

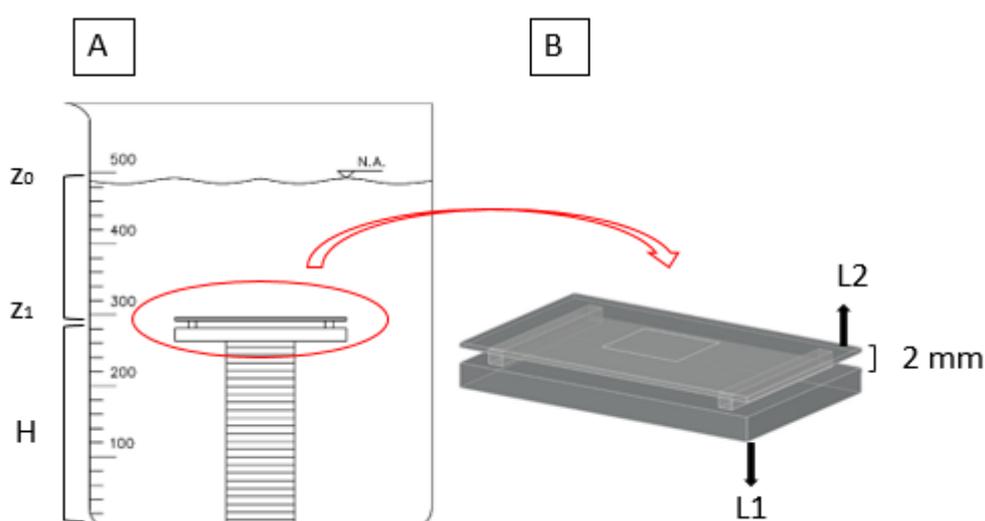


Figura 4.5 Etapas da metodologia para preparo da solução sintética.

Representação dos experimentos de precipitação. a) Becker de 500 ml com o suporte colocado em diferentes alturas. b) Detalhe da lâmina onde o material precipita. A lâmina L2 é colocada em uma altura de 2 mm acima da lâmina L1, permitindo que os minerais precipitados acima da lâmina L1 se depositem na L2. Sendo assim, em L1 precipita apenas os minerais formados ao nível na concentração da lâmina.

Em cada experimento foram posicionados suportes em diferentes alturas, representados pela letra H, totalizando 4 alturas. O uso de 4 alturas tem por objetivo reproduzir 4 diferentes concentrações da solução no nível da lâmina de precipitação para verificar se é possível produzir condições físico-químicas para permitir a ocorrência dos filossilicatos magnesianos, nas diferentes concentrações de íons em solução, durante o processo de evaporação. As diferentes concentrações permitiriam, eventualmente, a formação de precipitados distintos, em função da variação na

composição iônica da solução. A solução sintética foi adicionada a um Becker de 500 mL, contendo um suporte de vidro para posicionar as lâminas (L1 e L2) e mantê-las fixas. Nota-se que a altura indicada no z_0 corresponde ao nível da água no experimento definido como 0. À medida que a solução evapora, o nível da água desloca-se até a altura z_1 onde se encontra a lâmina. As alturas H dos diferentes experimentos podem ser visualizadas na Tabela 4.4.

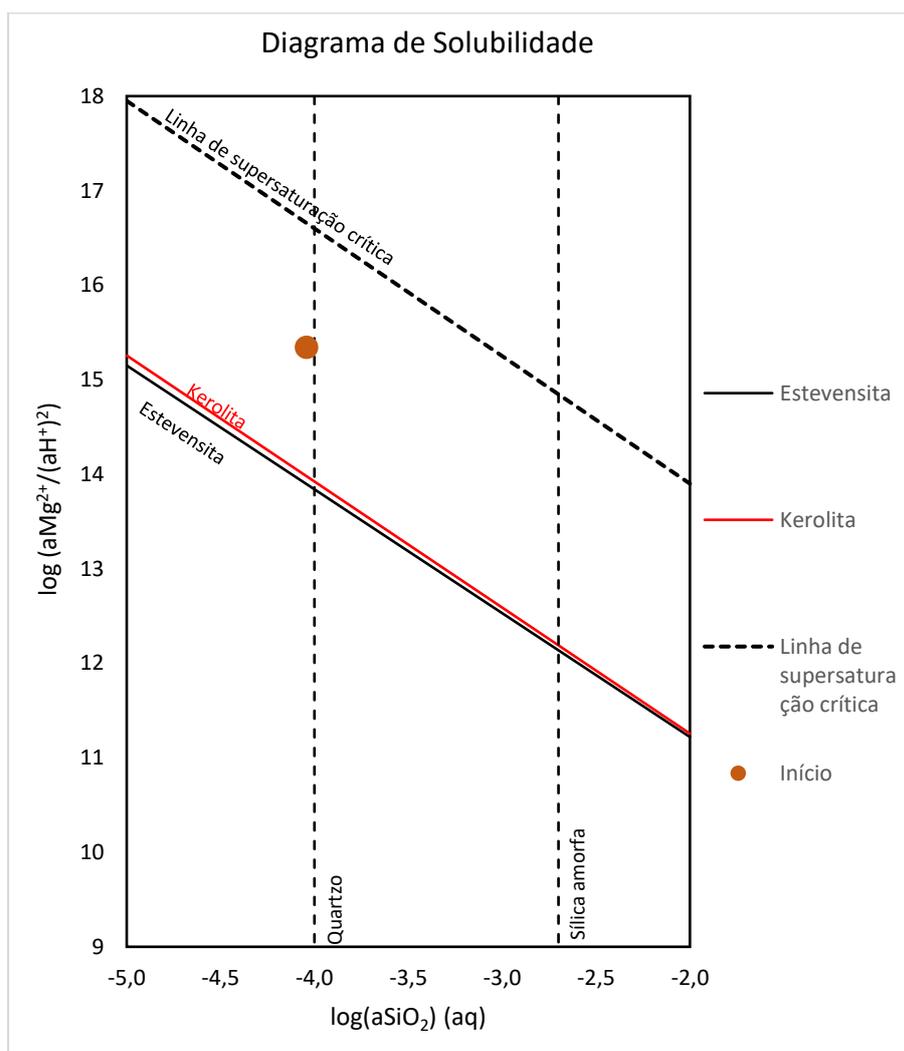


Figura 4.6. Diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos. As linhas sólidas representam as curvas de equilíbrio da kerolita e da estevensita. As linhas tracejadas verticais apresentam os limites para o equilíbrio da sílica amorfa e do quartzo e a linha tracejada horizontal e mais espessa é a linha de supersaturação crítica apresentado por Tosca, (2014), para a ocorrência de estevensita formada a partir da saturação do meio. O ponto laranja corresponde à localização da solução sintetizada equivalente ao Lago Mono (Johannesson e Lyons, (1994)) neste diagrama.

Tabela 4.4. Relação entre as alturas dos suportes, altura da coluna d'água para os experimentos

Experimento	Altura do suporte H (cm)	ΔZ (cm)
E1	H1 = 8	2
E2	H2 = 6	4
E3	H3 = 4	6
E4	H4 = 2	8

O experimento de precipitação em coluna d'água, realizado com base na Tabela 4.4, ocorreu de forma estática, com pH monitorado continuamente, temperatura de 30°C e pressão de 1 atm. A escolha da temperatura ocorreu com base em Pietzsch *et al.*, (2020), o qual sugere que a temperatura do lago que deu origem ao pré-sal era superior a 25°C. A temperatura durante o experimento foi controlada com o uso de banho termostatizado.

Quando o nível da água reduziu, por evaporação, e atingiu a altura das lâminas posicionadas no aparato, duas alíquotas de 10 mL foram removidas para análise de composição da água e medição da alcalinidade. A lâmina contendo os possíveis precipitados foi retirada do Becker e incubada a uma temperatura de 40°C, para completa evaporação da água, por 24 horas. Após, os potenciais precipitados presentes nas lâminas foram analisados por diferentes métodos, descritos a seguir.

4.5. Caracterização da solução e dos precipitados

O Quadro 4.1 apresenta um resumo das análises realizadas no experimento de evaporação/precipitação deste trabalho.

Quadro 4.1. Análises realizadas para caracterização dos ensaios de evaporação/precipitação.

Fase	Variável	Pré experimento	Durante o experimento	Pós experimento
Solução	Temperatura	X	X	X
	pH	X	X	X
	Condutividade	X		X
	Alcalinidade	X		X

	ICP-EOS	X	X
Precipitado	Infravermelho		X
	MEV/EDS		X
	Microscopia Óptica		X

4.5.1. Análise dos Precipitados

Foram utilizadas diferentes técnicas analíticas para caracterizar os precipitados obtidos nos ensaios de evaporação/precipitação. Parte do material precipitado foi reservada para ser analisada por espectrometria de infravermelho por transformada de *Fourier (FTIR)* no Espectrofotômetro *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum 100 FTIR Spectrometer*, com auxílio do *software Spectrum v.2.00*. Para auxiliar na análise dos espectros foi utilizado o *software SpectraBase™*.

O material também foi analisado por microscopia ótica convencional, utilizando microscópio ZEISS Modelo AXIO Imager.A1m com câmera AxioCam MRc. As lâminas com os precipitados foram analisadas por luz natural (LN) e luz polarizada (LP), permitindo diferenciar minerais que apresentem características em comum, porém, birrefringências diferentes. Nesta técnica, o feixe de luz atravessa a lâmina delgada, sofrendo na passagem modificações em função da refração, da absorção e da birrefringência de cada mineral (KLEIN, Cornelis; DUTROW, 2012). Para auxiliar na determinação e na distinção dos tipos de minerais precipitados é utilizada a técnica que se baseia no ângulo de extinção a qual permite identificar diferentes minerais em uma amostra a partir da coloração quando observados a nicóis (dois filtros polarizadores) cruzados. Os minerais anisotrópicos apresentam-se extintos (minerais aparecem escuros ou apagados) sempre que a direção de vibração principal coincidir com o polarizador do microscópio petrográfico (KLEIN, Cornelis; DUTROW, 2012). Cabe ressaltar que o material analisado encontrava-se depositado sobre a lâmina e que esta caracterização, geralmente utilizada em lâminas petrográficas, foi empregada de maneira experimental, sem rebaixamento e polimento como ocorre com amostras de rocha.

Por fim, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para análise textural e qualitativa dos

precipitados. Esta última foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Além das técnicas apresentadas anteriormente, foi realizado um teste qualitativo para determinar a presença de carbonatos através do gotejamento de uma solução de HCl (2%) e Alizarina-S que, no caso de apresentar uma coloração rosa, indica a presença de carbonato de cálcio (TAMER, 1965). Este processo geralmente é utilizado para tingimento de lâminas petrográficas e diferenciar a ocorrência de calcita e dolomita, e foi utilizado de forma experimental no material precipitado.

4.5.2. Caracterização físico-química da água salina sintética após o experimento de precipitação

Assim como na etapa pré-ensaio, a água salina sintética foi analisada de acordo com seus parâmetros físico-químicos, também após o final do experimento de precipitação de minerais através de evaporação controlada conforme o tópico 4.2.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram apresentados seguindo a metodologia sumarizada na Figura 4.1. Portanto, a primeira parte é dedicada à caracterização da água sintética, seguida pela modelagem do processo de evaporação desta solução. Após, são apresentados os resultados da fase líquida, a saber os cátions e os ânions (ICP-OES), pH, alcalinidade e condutividade. Posteriormente, a caracterização da fase sólida e a modelagem geoquímica que integra os experimentos às modelagens realizadas para os processos evaporativos.

5.1. Síntese e caracterização da água sintética

A Tabela 5.1 apresenta a caracterização da solução inicial juntamente com a comparação original do Lago Mono. Estes resultados também podem ser visualizados na forma gráfica na Figura 5.1.

Tabela 5.1. Comparação entre as concentrações molares (mmol/L) do Lago Mono e a prevista pela metodologia desenvolvida.

Elemento	Composição do Lago Mono (mmols/L)	Adicionados na solução (mmols/L)
pH	9,70	9,6
Condutividade (mS/cm)	93,95	108,39
Alcalinidade	639	576
Na ⁺	1235,30	***
Ca ²⁺	0,06	**
Cl ⁻	586,70	602,31
Mg ²⁺	1,30	0,61
CO ₃ ⁻	469,49	472,30*
SO ₄ ⁻	116,00	339,61

* Calculado a partir do valor experimental da alcalinidade como função do pH em sistema fechado

**Abaixo do limite de detecção

***Excesso de sódio. Não quantificável

Na Figura 5.1 pode-se observar a comparação entre Lago Mono e a solução sintetizada. A proximidade entre a solução sintetizada e a do lago escolhido mostram que a metodologia utilizada é válida para recriar soluções a partir dos íons do lago original.

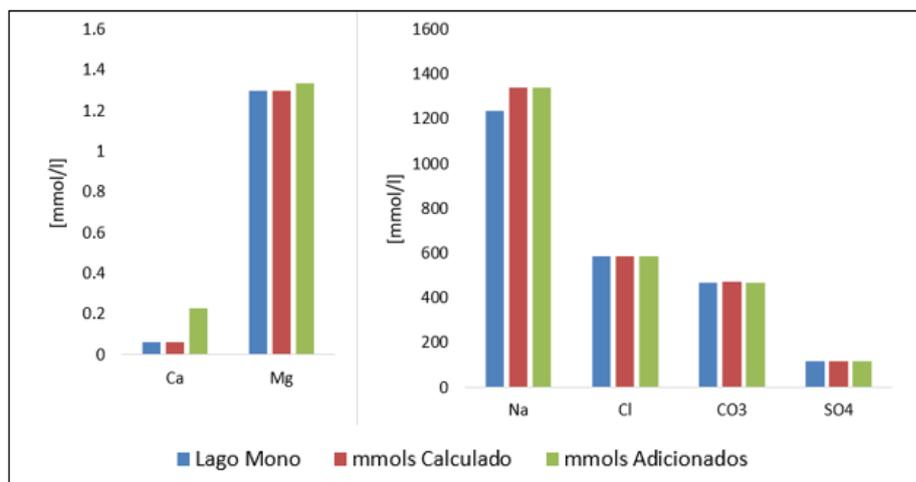


Figura 5.1 Especificação química do Lago Mono em comparação com o calculado a partir dos sais adicionados e o valor adicionado

As baixas concentrações de cálcio não permitiram a sua detecção pelo ICP-EOS. Espera-se que sua quantificação ocorra à medida que a solução for evaporada, caso permaneça em solução. A quantidade de cálcio e de sódio, a fim de permitir a realização das modelagens geoquímicas, foram determinadas com base nos valores previstos pela metodologia, ou seja, a partir dos sais pesados e adicionados na solução.

5.2. Modelagem do processo de evaporação

A Figura 5.2 apresenta a variação da atividade das espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e H_4SiO_4 e os índices de saturação da estevensita, calcita, sílica amorfa e do quartzo em função do fator de concentração. Na Figura 5.2 A é apresentado o índice de saturação da estevensita, da calcita, do quartzo e da sílica amorfa como resultado da modelagem do processo evaporativos realizada no PhreeqC. As saturações em relação aos silicatos magnesianos aumentam continuamente à medida que a evaporação ocorre, ao passo que o índice de saturação do carbonato tem um incremento apenas nas etapas finais do processo de evaporação. Ainda, com base no índice de saturação, a sílica no sistema tende a precipitar e se manter estável na forma de quartzo. A forma para o $\text{SiO}_2(\text{s})$ se apresentar no sistema depende da quantidade de silício disponível na solução e é calculado a partir da atividade logarítmica da espécie. Comumente, utiliza-se o silício na forma de H_4SiO_4 quando está em meio líquido, sendo assim, o valor apresentado para o $\text{Log}(a_{\text{H}_4\text{SiO}_4})$ de -

4,04 se encontra na região de domínio do quartzo que localiza-se entre -4 e 2,7 (HELGESON, 1969).

A calcita, a partir do índice de saturação (IS) apresenta valores superiores a 1 ao longo de todo o processo de evaporação. Por se tratar de um meio alcalino, com abundância de carbonato e de cálcio, este mineral encontra um cenário bastante favorável à precipitação.

Na Figura 5.2 B são apresentados os índices de atividade dos elementos Mg^{2+} , HCO_3^- e H_4SiO_4 . Observa-se a redução da atividade de magnésio, bicarbonato e da sílica aquosa à medida que o fator de concentração é alterado, sendo que este fenômeno tem mais efeito a partir de um fator de concentração de 0,5. A partir deste ponto, os efeitos da força iônica começam a modificar o comportamento dos íons. Para o caso da atividade do cálcio, a mesma apresentou comportamento diferente, tendo seu valor aumentado consideravelmente quando comparada às demais atividades analisadas.

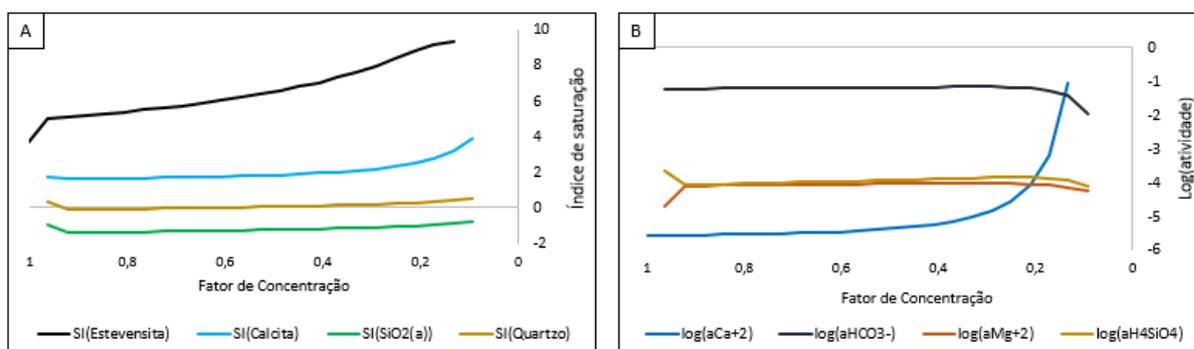


Figura 5.2. A) Índice de saturação dos principais minerais ao longo da evaporação. B) Atividade das principais espécies envolvidas ao longo do processo evaporativo

A Figura 5.3 apresenta a curva de evaporação prevista através da modelagem para os experimentos sob o diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos. O caminho indicado pela curva em laranja (da direita para a esquerda) é baseado no aumento da concentração dos íons em solução à medida que a solução evapora, dessa forma, desloca os valores do eixo x, relativos à atividade de silício, para a direita e os valores do eixo y, relativos à atividade de magnésio, para cima. O resultado da modelagem indica que a solução atinge a linha de supersaturação crítica, permitindo criar condições para a precipitação dos silicatos magnesianos.

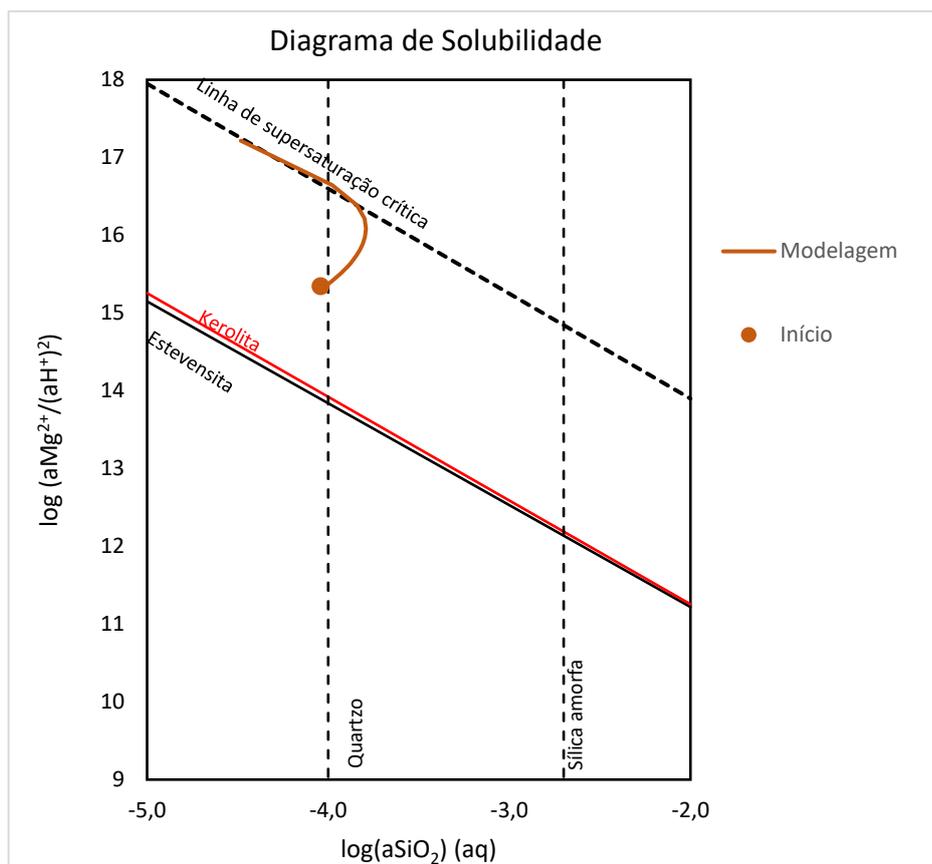


Figura 5.3. Diagrama de solubilidade para os silicatos magnesianos. O ponto em laranja é a solução inicial e a linha é a simulação do processo de evaporação. A linha sólida laranja representa a curva obtida como resultado da modelagem geoquímica para o processo evaporativo. A linha tracejada em preto representa a curva de supersaturação crítica, em vermelho a linha de saturação da kerolita e em preto sólido a linha de saturação da estevensita.

5.3. Caracterização da fase líquida

Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados de caracterização da fase líquida das soluções após o término dos experimentos. Na secção seguinte, tais valores são incorporados sob a luz da modelagem geoquímica. Não foi possível quantificar o cálcio na solução inicial e no primeiro experimento, entretanto, à medida que houve um aumento da concentração decorrente do processo de evaporação foi possível quantificá-lo na solução. Por outro lado, o sódio permaneceu não analisável, pelas razões técnicas.

Como o sistema é definido como fechado, os íons que não estão na solução devem compor a fase sólida. Neste sentido, a redução dos íons (valores menores que o esperado apenas considerando a remoção da solvente) indicam participação, em maior ou menor intensidade, de minerais formados quimicamente pelas espécies que mais se reduzem na solução.

Tabela 5.2. Evolução das águas nos processos de precipitação nos experimentos

Elemento	Solução Inicial (mmols/L)	E1 (mmols/L)	E2 (mmols/L)	E3 (mmols/L)	E4 (mmols/L)
pH	9,6	9,57	9,55	9,88	10,22
Condutividade (mS/cm)	108,39	118,10	144,80	148,60	150,80
Alcalinidade	576	616	754	666	919
Na ⁺	***	***	***	***	***
Ca ²⁺	**	**	0,48	0,21	0,09
Cl ⁻	602,31	1936,46	911,74	3113,25	4761,77
Mg ²⁺	0,61	1,865	0,93	0,22	0,48
CO ₃ ²⁻	472,30*	241,78*	291,17*	313,02*	510,04*
SO ₄ ²⁻	339,61	1108,96	518,55	197,94	612,95

* Calculado a partir do valor experimental da alcalinidade como função do pH em sistema fechado

**Abaixo do limite de detecção

***Excesso de sódio. Não quantificável

5.4. Modelagem geoquímica dos experimentos de precipitação

A evolução das concentrações molares dos íons em solução, ao longo dos dias durante o processo de evaporação, é apresentada na Figura 5.4. Vale acrescentar que as quantidades previstas pelos modelos não consideram minerais precipitados, portanto todos os íons permanecem em solução contribuindo para o incremento da força iônica. Por outro lado, valores abaixo da curva calculada indicam que os íons em questão participam dos processos de formação e precipitação de minerais, que são analisados na fase sólida. O sistema geoquímico simulado é feito sob a hipótese de sistema fechado, portanto a massa é conservada permitindo inferir que cátions e ânions que não estão na solução estão precipitados no mineral.

Neste sentido, a redução do magnésio e do cálcio seriam indicativos de precipitação de minerais carbonáticos além de possíveis silicatos, desde que se observe apenas o comportamento dos íons. A redução significativa da alcalinidade sugere a precipitação de diferentes minerais com o ânion carbonato (CO₃²⁻), incluindo os carbonatos de cálcio e magnésio, sais evaporíticos como trona (Na₃H(CO₃)₂·2H₂O) além de silicatos magnesianos para explicar a redução do silício na solução.

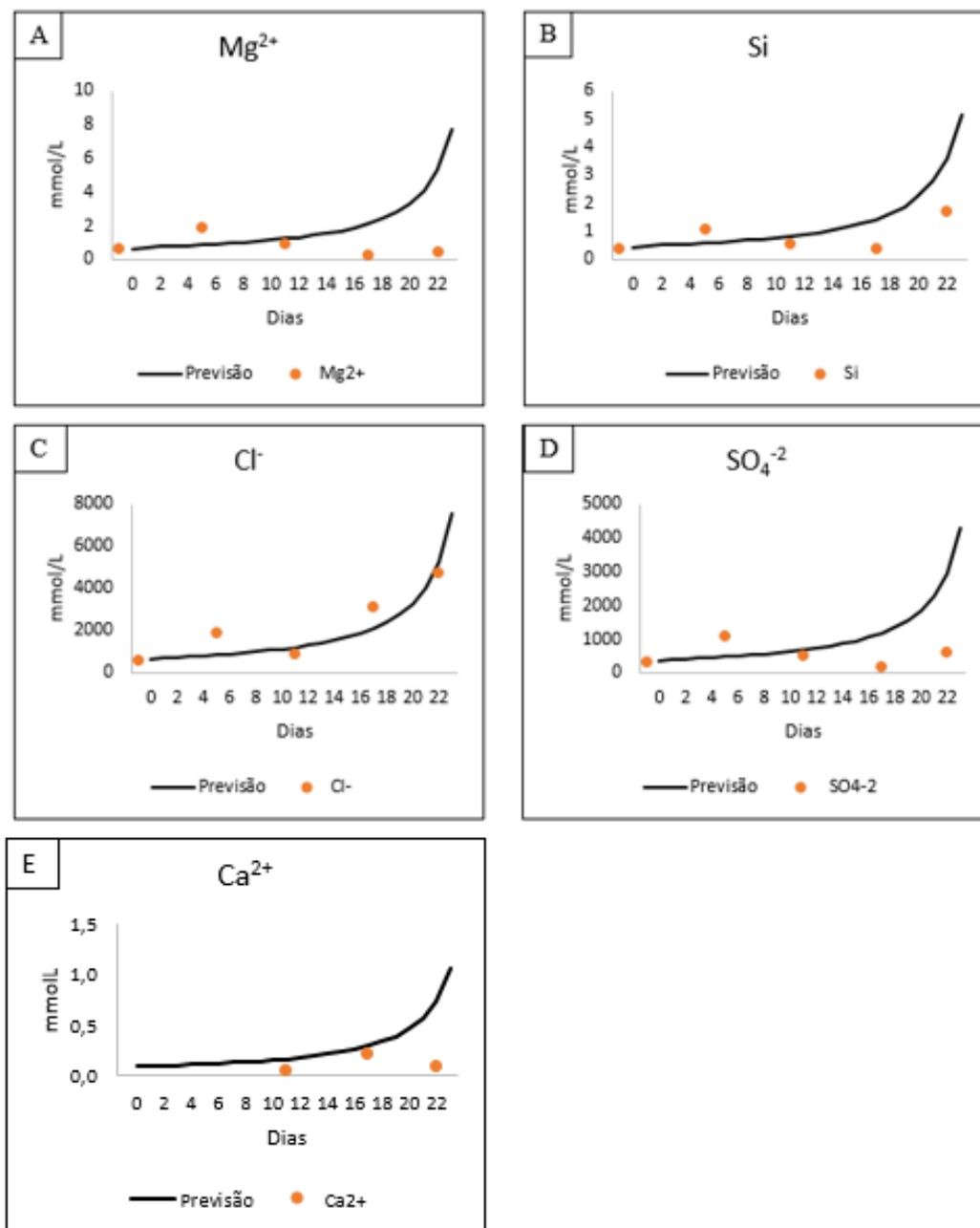


Figura 5.4. Previsão da variação das quantidades de iônicas ao longo do processo evaporativo nos experimentos de precipitação dos minerais em preto. Em laranja, as quantidades observadas através do ICO-EOS. A) Curva do magnésio. B) Curva do silício C) Curva do cloro, D) Curva do sulfato e E) Curva do cálcio

Observa-se que para todos os elementos, exceto o cloro, Figura 5.4 C, há uma redução a partir do 11^o dia. Pelo resultado da modelagem, o cloro tende a fazer ligações com o sódio e precipitar como cloreto de sódio. Atribui-se a redução do cloro como resultado da precipitação deste cloreto, sendo assim, é provável que este ânion tenha formado apenas um mineral. A redução do magnésio, na Figura 5.4 A, é mais

significativa que a dos demais elementos, provavelmente porque participa de mais reações paralelas ligadas aos ânions SO_4^{2-} (Figura 5.4 D), CO_3^{2-} e do silicato. O silício na Figura 5.4 B, tem uma redução no 11º dia, porém a água evapora em uma intensidade maior que a velocidade com que o silício se liga aos ânions presentes no sistema. Alguns estudos sugerem que o silício possui uma participação importante na determinação da cinética da formação de filossilicatos magnesianos, sendo a formação do silicato (SiO_4^{4-}) uma limitante (GORREPATI *et al.*, 2010; TABDY *et al.*, 1974). Só foi possível quantificar o cálcio (Figura 5.4 E) a partir do 11º dia. O comportamento deste cátion tem uma redução considerável a partir do 17º dia e um dos motivos para isso é a maior participação do cálcio na precipitação de sais tipicamente evaporativos, como a gipsita, a anidrita além da própria calcita.

Conforme comentado anteriormente, o banco de dados Pitzer.DAT permite o cálculo da condutividade e do pH e, dessa forma, é possível avaliar de forma rápida o comportamento da solução e os desvios provocados no sistema geoquímico. A previsão do pH é mostrado na Figura 5.5 A e a condutividade na Figura 5.5 B. As oscilações no pH são esperadas e decorrentes da precipitação de minerais. Ainda, o pH é determinado na modelagem em condição de sistema fechado e sem a precipitação, o que também pode provocar distorções.

A condutividade na Figura 5.5 B também tem seu comportamento modificado a partir do 11º dia. A condutividade é majoritariamente determinada pela quantidade de cloro. Como ocorre uma redução deste ânion decorrente da precipitação de sais evaporativos na solução, é esperado que haja uma redução em relação ao previsto pela modelagem. Na Figura 5.5 C, o comportamento medido para a alcalinidade é apresentado. Os valores bem abaixo do indicado pela modelagem geoquímica sugerem que a alcalinidade esteja participando dos processos de precipitação e, por se tratar de um sistema evaporativo, é provável que a calcita seja um destes minerais. Entretanto, a expressiva redução da alcalinidade é decorrente da quantidade de sais precipitados que utilizam o CO_3^{2-} e, eventualmente, o HCO_3^- como ânions para a precipitação. Os principais minerais precipitados são o bicarbonato de sódio, hidratados ou não, como a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), carbonato de sódio e cálcio ($\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$), conhecido naturalmente como shorita e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), conhecido como nahcolita no ambiente natural.

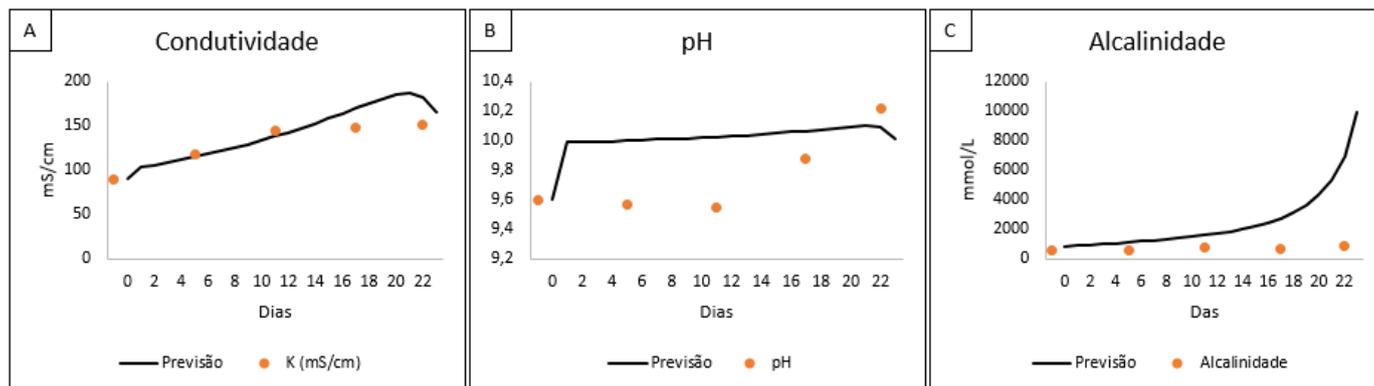


Figura 5.5. A) Evolução do pH ao longo da simulação computacional de evaporação na linha sólida em preto e valores medidos experimentalmente de pH nos pontos em laranja. B) Evolução da condutividade ao longo do experimento computacional de evaporação na linha sólida em preto e valores medidos experimentalmente em laranja. C) Evolução da alcalinidade ao longo do experimento computacional de evaporação na linha sólida em preto e valores medidos experimentalmente de alcalinidade nos pontos em laranja.

5.5. Caracterização dos precipitados

Os resultados da caracterização da fase sólida precipitada sobre as lâminas após o experimento de evaporação controlada são apresentados e discutidos neste capítulo, seguindo a estrutura apresentada no capítulo anterior.

5.5.1. Experimento E1

O experimento E1 foi realizado com uma coluna de água de 20 mm sobre a lâmina. Nas imagens pós reação de microscopia eletrônica dos precipitados obtidos na lâmina L1, foram observadas as mesmas morfologias que nas amostras L2. Conforme mostrado na Figura 5.6, é possível observar diferentes hábitos, destacando os minerais aciculares e prismáticos com crescimento radial a partir de um núcleo não-identificado. O aspecto amorfo parece acompanhar o crescimento das agulhas/prismas como mostrado na Figura 5.6 A, Figura 5.6 B e Figura 5.6 D. Pode ser observado também que as agulhas, mesmo mostrando um nítido crescimento radial a partir de um ponto em comum na Figura 5.6 C, apresentam o mesmo padrão de recobrimento, o que pode ser outro indício de uma nucleação heterogênea sobre a superfície dos cristais.

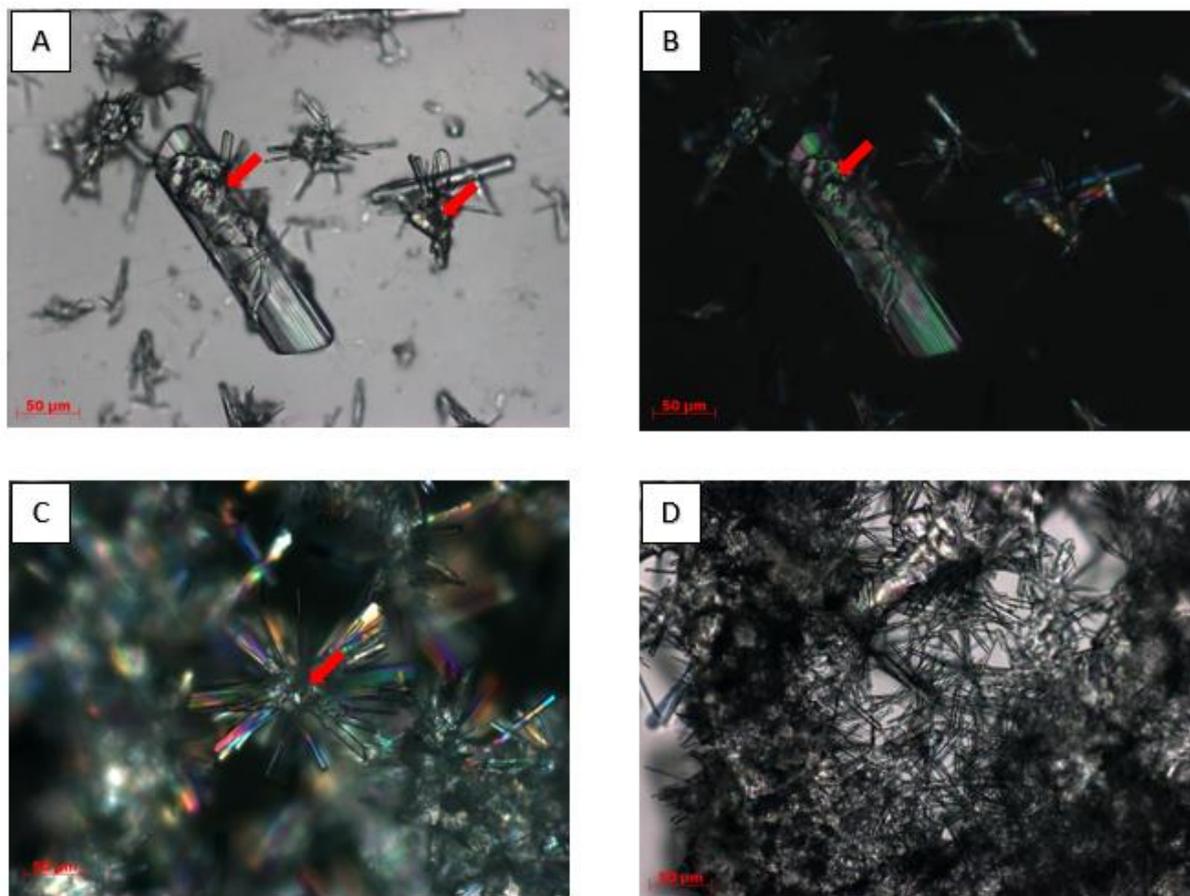


Figura 5.6 A) Formação de minerais aciculares com recobrimento parcial amorfo com luz natural (LN). B) Imagem obtida através da luz polarizada (LP), onde é possível observar diferença na coloração apresentada pelos minerais. C). Mineral acicular com crescimento radial a partir de um centro amorfo (LN). D) Minerais aciculares (LN)

5.5.1.1. MEV-EDS

Com o uso do MEV-EDS foi possível identificar a composição dos minerais precipitados. O EDS completo das amostras pode ser consultado no ANEXO A. Os diferentes hábitos com composição química equivalente indicam que a concentração dos íons e as condições da evaporação podem influenciar a forma dos precipitados.

Na Figura 5.7, nos pontos 1, 2 e 7 do centro do esferulito, há uma composição majoritária de sódio, enxofre e oxigênio, possivelmente sulfato de sódio anidro (thenardita) e/ou carbonato/sulfato de sódio (burkeheita). Estes minerais evaporativos (associados ao sulfato) são encontrados no Lago Mono. O enxofre e o oxigênio, quando em sistemas aquosos, costumam se associar formando o sulfato (SO_4^{2-}). Além disso, o processo de evaporação simulado nos experimentos indica, através da

modelagem geoquímica baseada no Índice de saturação (IS), a possibilidade da formação dos minerais evaporíticos citados acima. As formas mais comuns foram cristais cúbicos, prismáticos e aciculares, além de glomérulos e fibrosos, alguns deles apresentando orientação radial com o núcleo recoberto por uma matriz amorfa. Os demais não apresentam preferência quanto ao crescimento, embora o enxofre pareça estar presente e vinculado à thenardita.

No ponto 8 do esferulíto, na borda, foram observados silício e cálcio, ao passo que no ponto 9, na outra extremidade da borda, são identificados os mesmos do centro do esferulíto. Além do esferulíto, as regiões diferentes nos pontos 4, 5 e 6 apresentam cloro e sódio, possivelmente cloreto de cálcio. Esse resultado também encontra fundamentação nas modelagens geoquímicas realizadas.

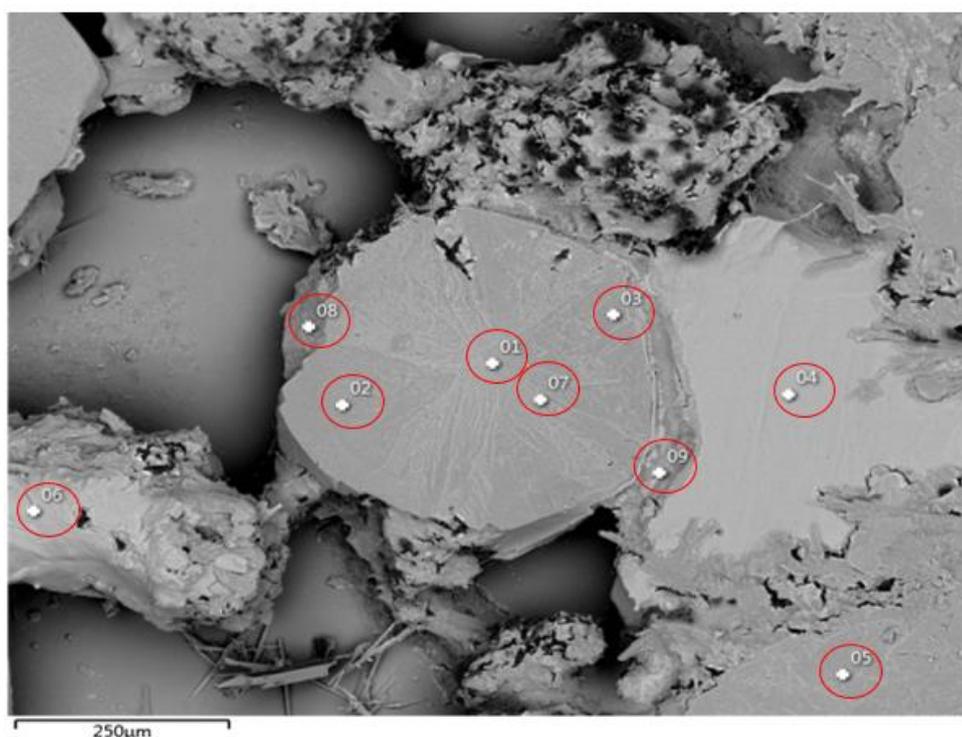


Figura 5.7 Imagem dos esferulitos e de seu entorno, obtido com auxílio do MEV referente ao experimento E1 de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS.

Na Figura 5.8, é possível observar diferença de composição química entre o centro dos minerais e a parte externa. Nos pontos 1, 6 e 8, a composição é majoritariamente sódio, enxofre e oxigênio. Entretanto, na borda, nos pontos 2, 3 e 7 apresenta silício, sódio, oxigênio, cálcio e magnésio. No ponto 3, o silício e o cálcio

aparecem sem a detecção de magnésio. Os pontos 4 e 5 apresentam grãos com sódio e cloro na composição, indicando se tratar de cloreto de cálcio.

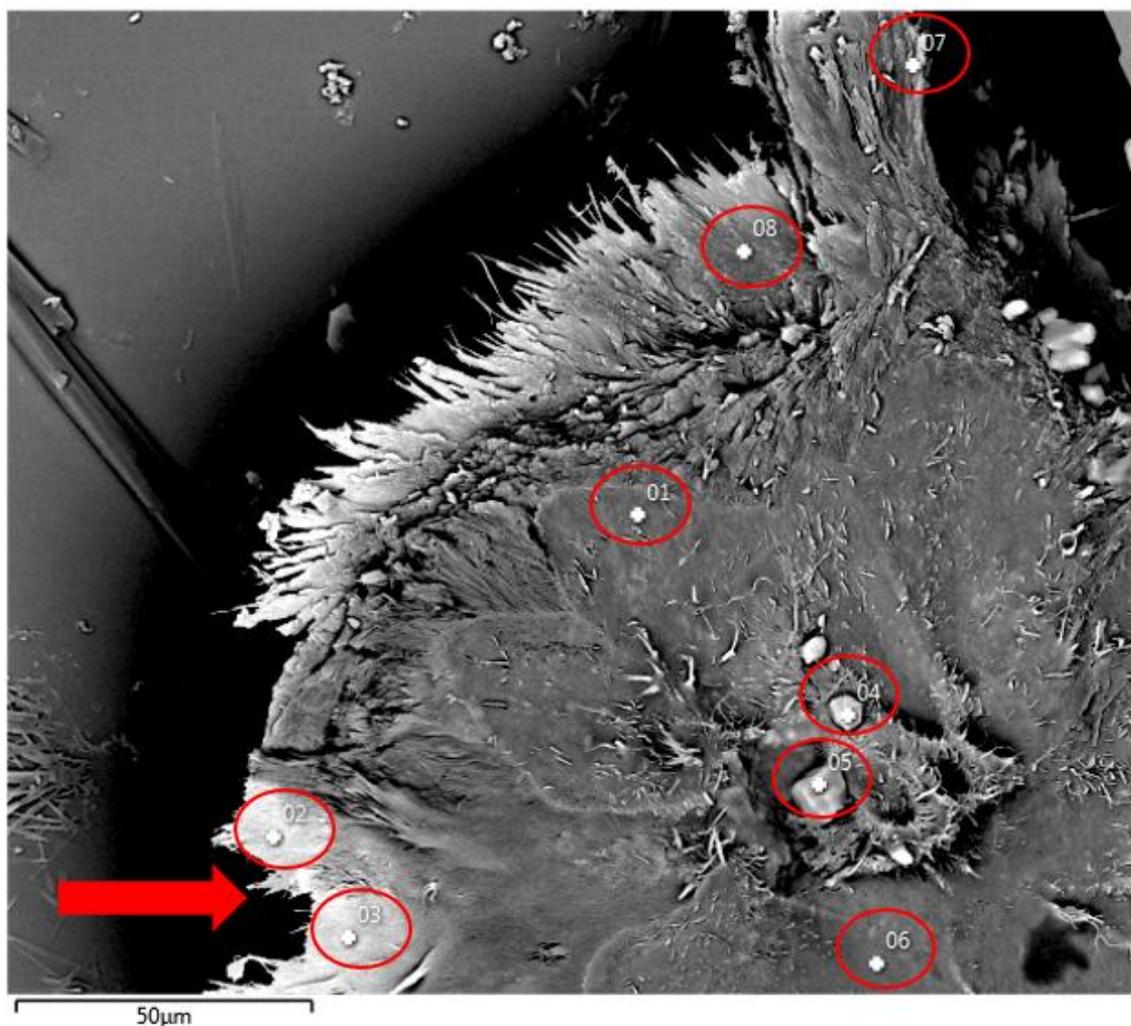


Figura 5.8 Imagem de esferulitos e seu entorno com aspecto acicular, obtidas com auxílio do MEV referente ao experimento E1 de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS.

Na Figura 5.9, dois hábitos são verificados: o prismático e o acicular. Novamente, a borda do mineral, no ponto 6, apresenta cálcio e silício na composição. Os demais pontos indicam a presença de sódio, oxigênio e carbono e, em menor quantidade, o cloro. A composição observada em consonância com composição química sugerem que os prismas podem ser sais evaporíticos como o carbonato de bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4).

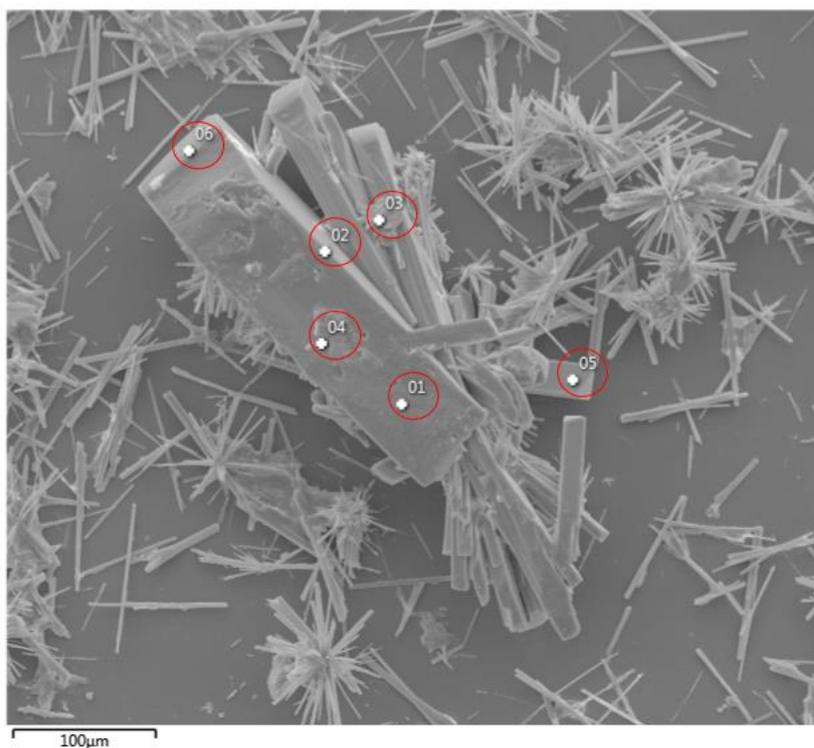


Figura 5.9 Minerais precipitados com hábito prismático e acicular obtidas através com auxílio do MEV referente ao experimento de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS.

Na Figura 5.10, é possível observar um mineral com hábito fibroso no ponto 8, onde o EDS identificou presença silício e cálcio na composição. As demais estruturas, pontos 1, 2, 3 e 5, apresentam majoritariamente sódio e cloro, sendo uma provável precipitação de cloreto de cálcio. No ponto 7, o mineral apresentou sódio, oxigênio, cloro e carbono.

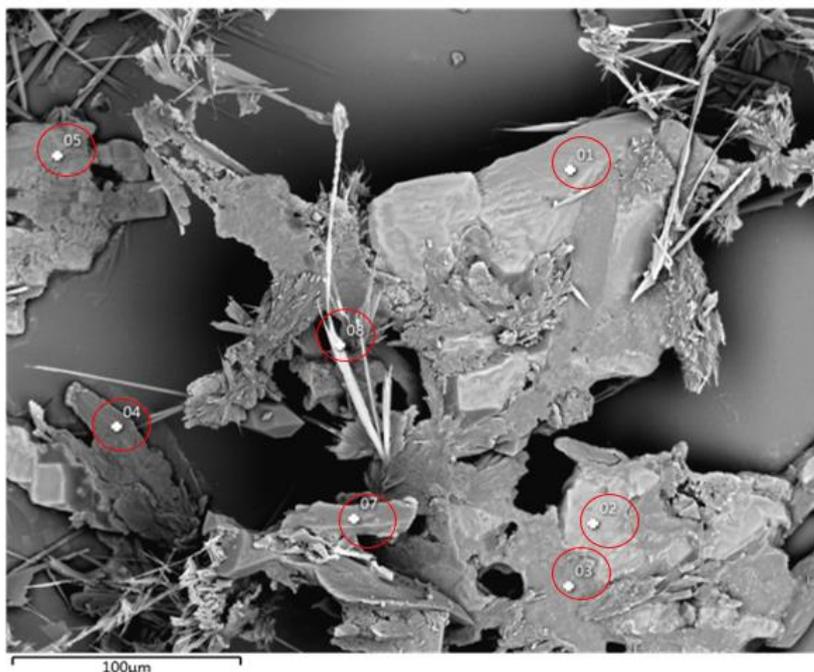


Figura 5.10 Minerais precipitados com hábito prismático e acicular obtidas com MEV, referente ao experimento de precipitação mediante evaporação controlada. Em destaque os pontos onde foram realizados o EDS.

5.5.1.2. Análise de DRX

O resultado de DRX nos precipitados do experimento E1 indicam um predomínio de halita (NaCl) (58%), thenardita (Na_2SO_4) (25,8%), silicato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (8,8%) e óxido de magnésio (MgO) (7,4%). Não foi possível identificar qual o hábito preferencial para cada mineral neste experimento.

Por se tratar do experimento com uma menor altura de coluna d'água, conseqüentemente de menor saturação, é possível criar condições que favorecem os carbonatos e os filossilicatos se o índice de saturação (IS) for tomado como base. Entretanto, o IS é um valor que pressupõe o equilíbrio termodinâmico entre os minerais precipitados e a solução, fato que não pode ser confirmado uma vez que os processos de precipitação ainda estão ocorrendo.

As análises por DRX dos precipitados pós experimento (Figura 5.11) indicaram a formação de óxido de magnésio (MgO). Este óxido é formado por processos de calcinação (1500 – 2000 °C). Especula-se que a detecção de MgO seja, na verdade a óxido de magnésio hidratado, fato que é observado naturalmente na forma de ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), conhecido como brucita (AMARAL *et al.*, 2007). Em temperaturas

inferiores a 90°C, os principais mecanismos para ocorrência do MgO são a partir da hidratação do óxido controlada por efeitos de superfície (adsorção) onde forma-se um composto meta-estável. Nestas condições, o (MgOH^+) pode se ligar com o OH^+ (dependência de meio básico alcalino), onde ocorre a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (AMARAL *et al.*, 2007; ROCHA; MANSUR; CIMINELLA, 2004).

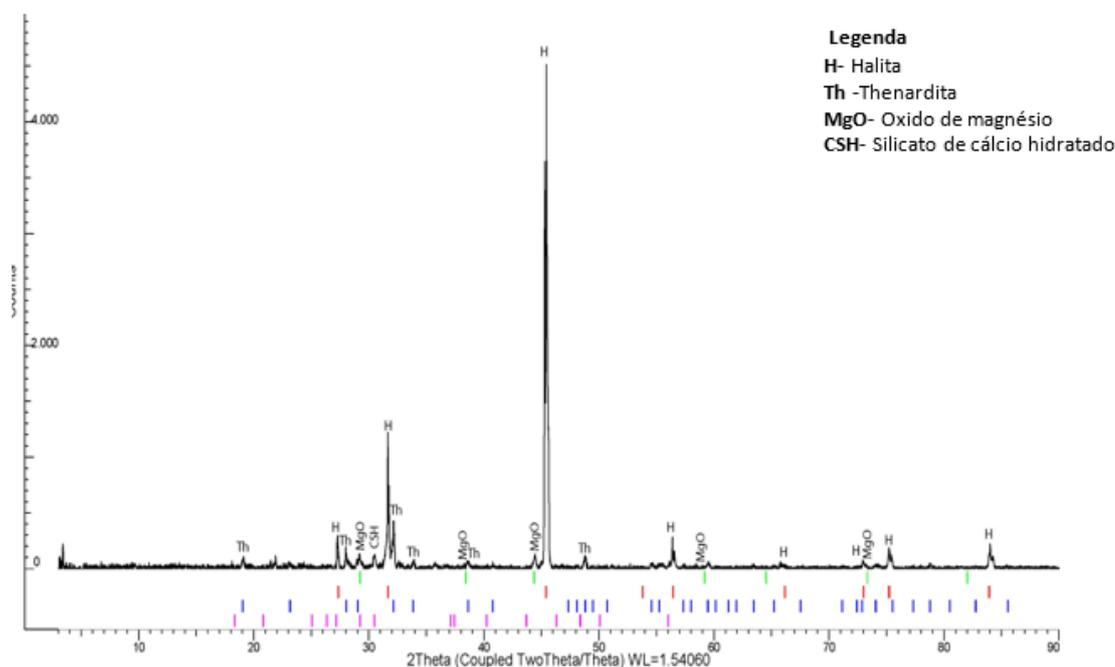


Figura 5.11 DRX do experimento E1 com os minerais encontrados no experimento de precipitação com cristalinidade captada pelo equipamento

5.5.1.3. Análise de FTIR

A presença de um mineral hidratado também foi verificada no infravermelho por meio da hidroxila na região de 3260 cm^{-1} , na Figura 5.12. Também são identificados picos na região 979 cm^{-1} associadas à estrutura do silicato trioctaédricos 2:1, (presente em silicatos magnesianos como talco e kerolita) além do pico 1093 cm^{-1} que representa o estiramento da ligação de Si-O.

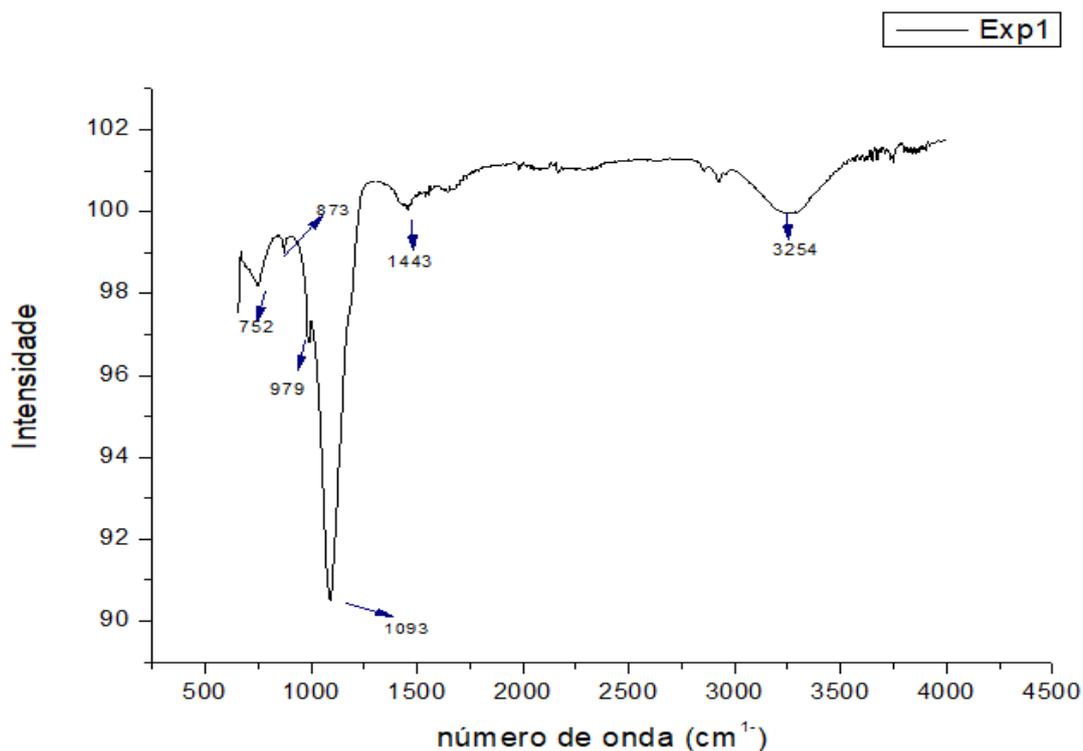


Figura 5.12 FTIR dos sólidos precipitados do experimento E1.

5.5.2. Experimento E2, E3 e E4

Nesses experimentos, destaca-se a predominância de minerais evaporíticos sob as lâminas, conforme observado na Figura 5.13. As lâminas apresentaram heterogeneidade quanto ao recobrimento, sendo identificadas morfologias aciculares com aparente crescimento radial, além do hábito dendrítico. Não foi possível identificar isoladamente as acículas de forma tão nítida como no experimento E1. A visualização dos precipitados obtidos nos experimentos E2, E3 e E4 ficou comprometida devido ao grande volume dos sais precipitados (halita, trona, thenardita e burkeita) nas lâminas.

A utilização da microscopia ótica para avaliar a morfologia e o hábito dos minerais precipitados não apresentou resultados satisfatórios a partir do Experimento E2 devido à grande quantidade de sais precipitados sob as lâminas inseridas no Becker. As amostras do Experimento E2, E3 e E4 são realizadas com as lâminas em alturas menores, portanto a solução é mais concentrada, o que favorece a precipitação de sais evaporíticos.

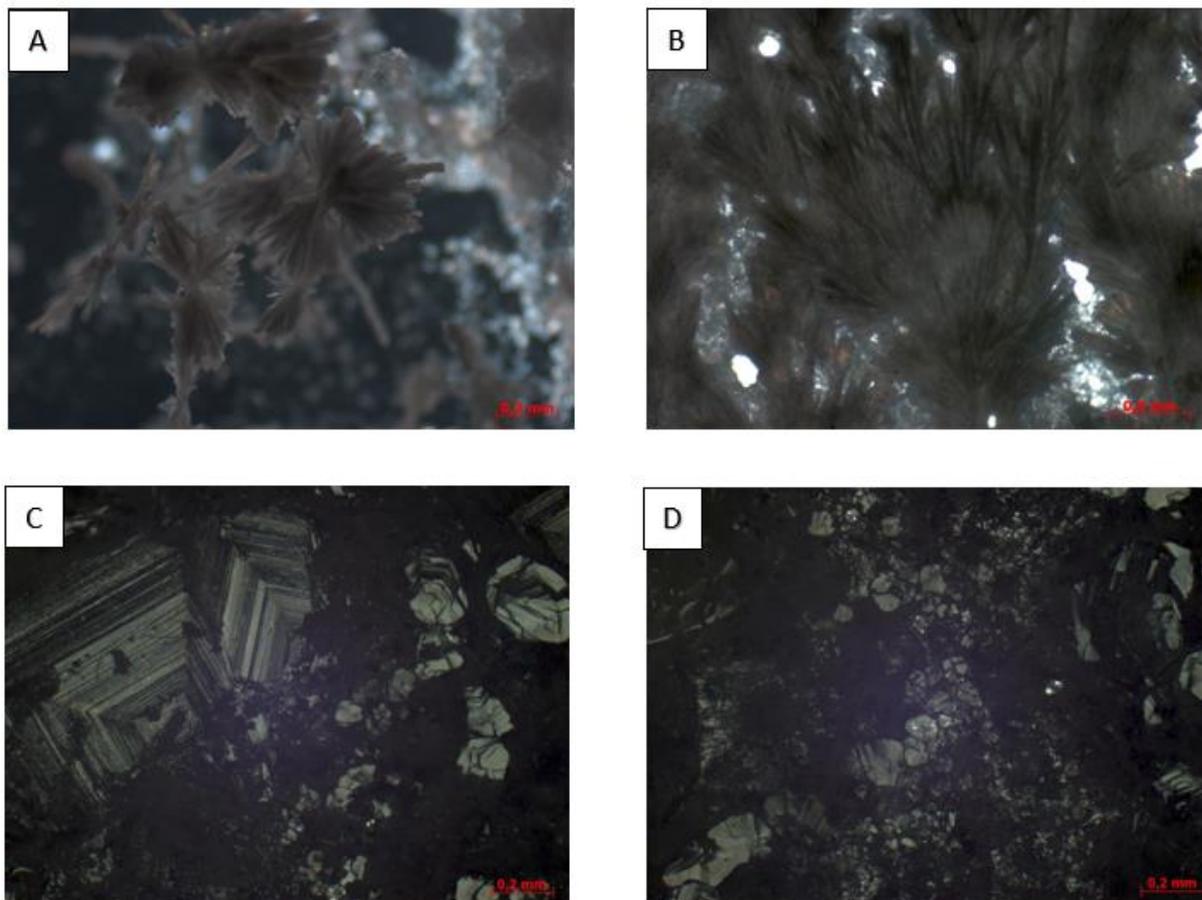


Figura 5.13 Imagem de microscopia óptica obtida após a reação de precipitação sob as lâminas. A) crescimento radial sob uma camada já existente recobrimento salino com crescimento preferencial no sentido longitudinal sob uma camada precipitada já existente. B) recobrimento salino com crescimento preferencial no sentido longitudinal sob uma camada precipitada já existente. C) minerais cúbicos recobertos por outro(s) mineral(ais). D) recobrimento sobre a amostra dificulta a identificação dos minerais sob essa camada.

5.5.2.1. *Análises de DRX*

O DRX revelou a presença de trona, halita e burkeita. Não foi observado a thenardita nem os silicatos nas amostras, entretanto a identificação destes minerais, assim como no caso da calcita, fica prejudicada. Sais como halita e trona são mais cristalinos que filossilicatos e carbonatos neo-formados, mostrados no difratograma como picos de maior intensidade. Estes picos podem se sobrepor aos picos de menor intensidade e dificultar sua detecção. A Tabela 5.2 apresenta o resultado semi-quantitativo dos minerais do DRX juntamente com experimento E1. Os resultados completos do DRX podem ser visualizados no ANEXO B.

Tabela 5.3. Resultados da quantificação da composição mineralógica obtida pelo DRX referente aos experimentos E1, E2, E3 e E4.

Amostra	Trona	Halita	Burkeita	Thenardita	Silicato de cálcio	Oxido de magnésio
E1		58%		25,8%	8,8%	7,4%
E2	42,7%	48,7%	8,6%			
E3	60,5%	9,6%	29,9%			
E4	45,9%	29,2%	24,9%			

5.5.2.2. Análises de FTIR

Não foi observada diferença entre as amostras E2, E3 e E4 na análise de FTIR, como pode ser observado na Figura 5.14 A formação de trona e burkeita podem atrapalhar a detecção de carbonatos, pois compartilham as bandas que caracterizam o CO_3^{2-} , a saber os picos em 1400 cm^{-1} da ligação C-O, o 876 cm^{-1} da ligação C=O e 710 cm^{-1} da deformação angular no plano δD . Tais ligações são comumente utilizadas para detectar o carbonato de cálcio.

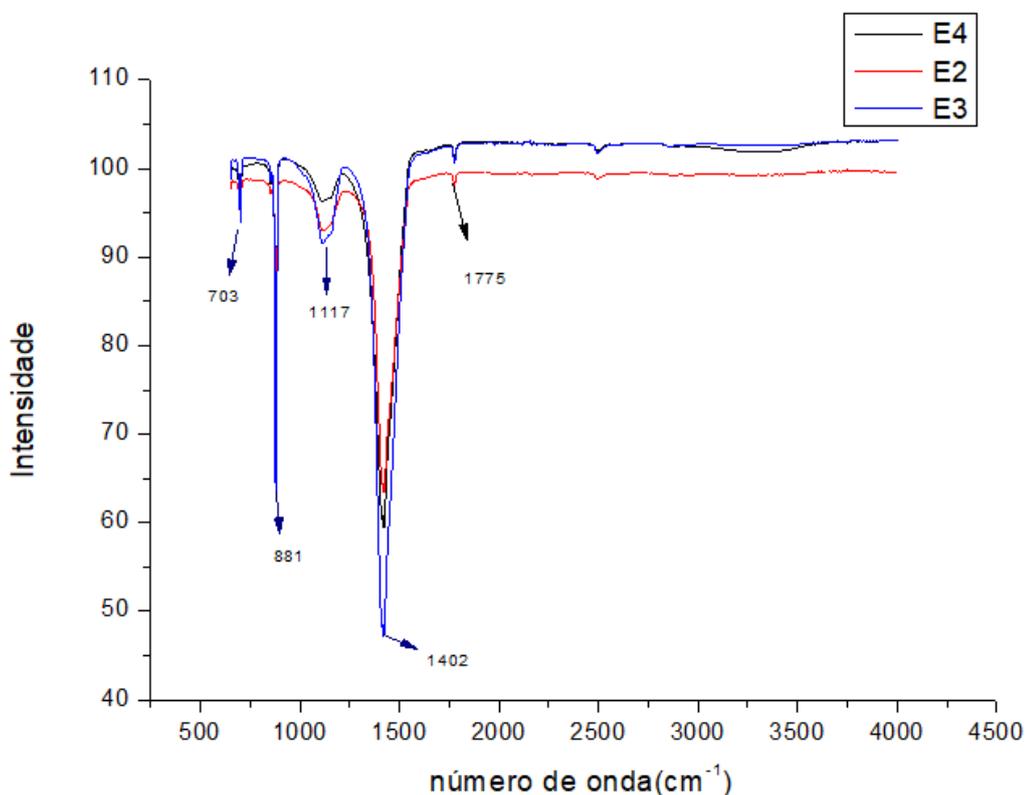


Figura 5.14 FTIR das amostras E2, E3 e E4. Observa-se similaridade entre os experimentos.

Para tentar reduzir a quantidade de bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), de carbonato/sulfato de sódio ($\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$) e de cloreto de sódio (NaCl), foi realizada uma lavagem com água ultrapura (MilliQ[®]), seguida por uma filtração através de um papel filtro com 0,22 μm . Após este procedimento, foi novamente realizado o FTIR da amostra de precipitado do experimento E2, onde foram observados (de forma mais isolada) picos característicos de estiramento antissimétrico causados pela ligação C-O nas regiões de 1400 cm^{-1} , deformação angular da ligação C=O fora do plano γ em 876 cm^{-1} e uma deformação angular no plano δ_D em 710 cm^{-1} , além do sinal de baixa intensidade em 1800 cm^{-1} , que é utilizado para caracterizar a calcita. O resultado da análise de infravermelho pode ser visualizado na Figura 5.15.

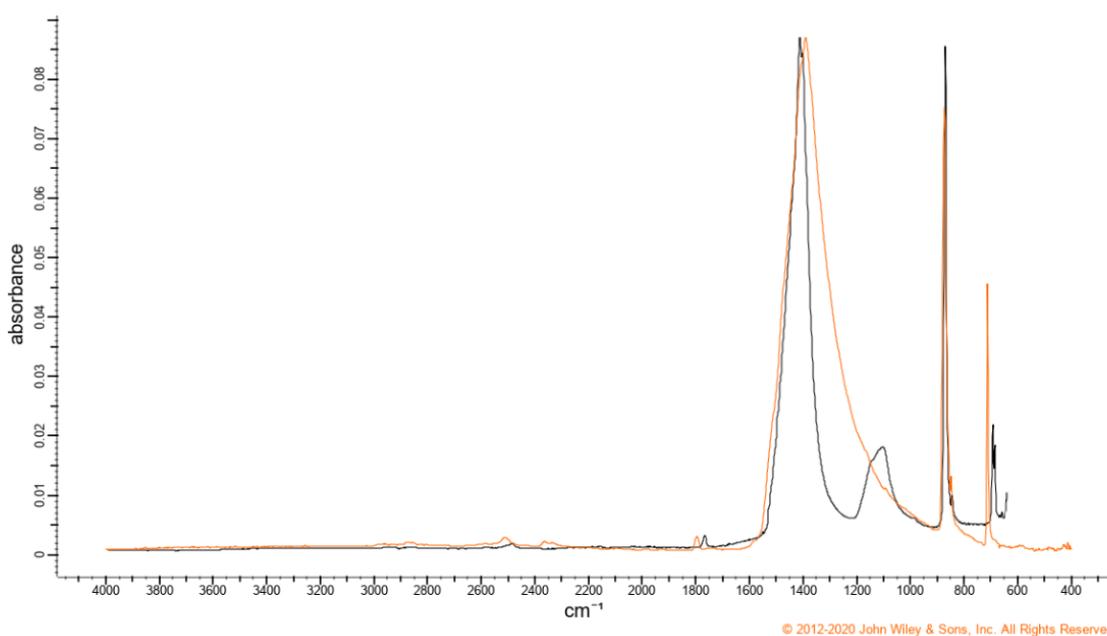


Figura 5.15. FTIR de uma calcita padrão em laranja e da amostra E2 em preto.

A identificação do carbonato também é mostrado no teste com solução de HCl/Alizarina-S. A coloração rosa (Figura 5.16) indica a presença de carbonatos. Durante a dissolução do mineral (carbonato), observou-se uma predominância de mineral dissolvido na parte inferior da placa de petri, sendo um possível indicativo de que o carbonato tenha precipitado primeiro.

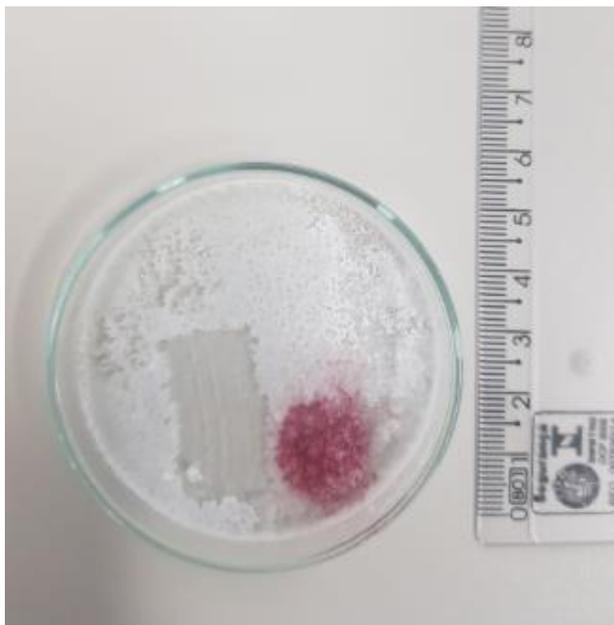


Figura 5.16 Teste do material precipitado com HCl (10%) e Alizarina-S. A coloração rosa para o roxo indica a presença de carbonato de cálcio.

5.5.1. Construção do modelo de evaporação

A modelagem do experimento mostra que carbonato de cálcio, na forma de calcita, pode precipitar durante todo o processo, assim como os silicatos magnesianos, se o índice de saturação for utilizado como único parâmetro conforme a Figura 5.17. Entretanto, se for observado o diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos (Figura 5.3), a estevensita formar-se-ia apenas a partir do 14^o dia, quando alcança a linha de supersaturação crítica, dando condição para o carbonato de cálcio precipitar primeiro.

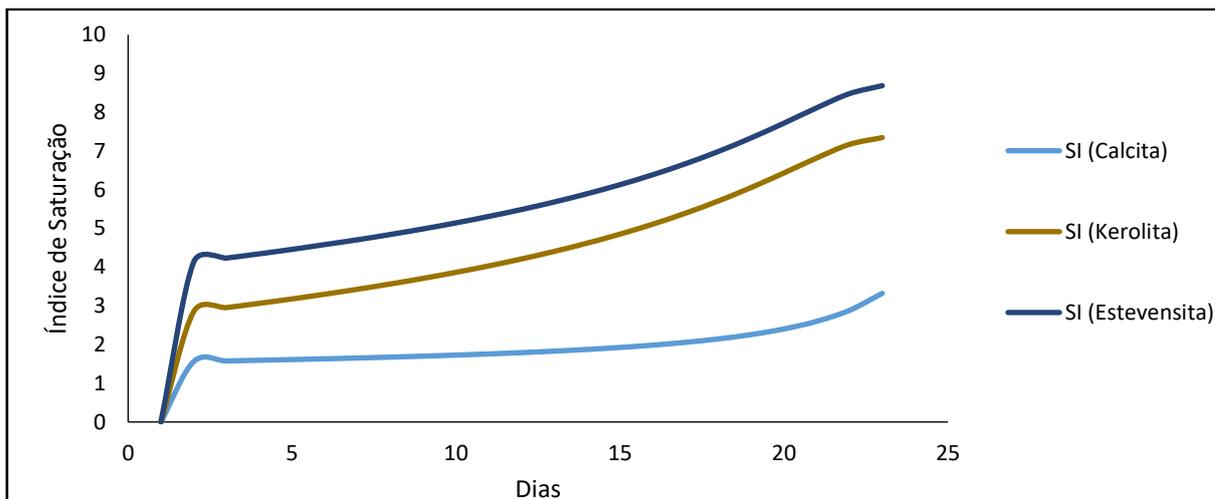


Figura 5.17 Índice de saturação da calcita obtido por modelagem geoquímica, da kerolita e da estevensita ao longo do experimento de evaporação controlada

Os resultados da modelagem indicam que a trona seria o primeiro mineral a ser formado tomando como base os resultados dos experimentos conduzidos nesta dissertação. Sua formação ocorreria a partir do 19º dia. A thenardita precipitaria no 20º dia e por fim, a halita no 21º dia conforme a Figura 5.18. Embora não seja o objetivo deste trabalho avaliar a formação destes minerais, seu aparecimento ajuda a compreender as condições limites para a condução dos experimentos uma vez que foi observada a presença destes sais evaporíticos já no experimento E1, cujo tempo foi de 8 dias.

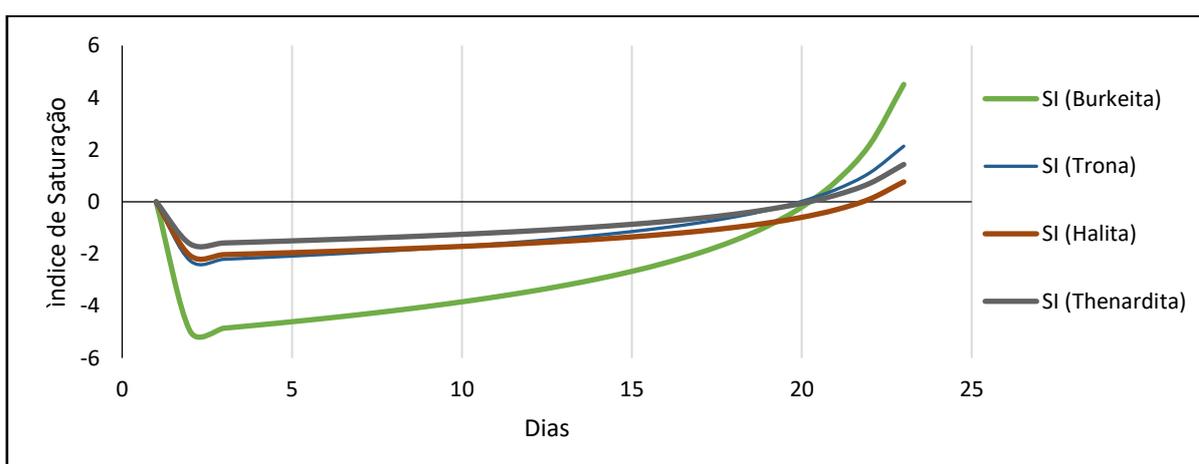


Figura 5.18 Índice de saturação dos sais encontrados no DRX em função do tempo de cada experimento.

5.5.2. Diagrama de solubilidade para o experimento de precipitação

Com os resultados do pH e das concentrações de magnésio e de silício obtidos nos experimentos é possível construir, sob o diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos, o caminho de reação para o processo de precipitação comparando os valores experimentais com os dados de modelagem. Os resultados sugerem que a salinidade elevada (25.000 ppm) pode estar deslocando a curva teórica para a esquerda, porém permanece acima da linha de supersaturação crítica na Figura 5.19. Há de se observar que o processo de precipitação, em si, remove íons da solução, podendo modificar as inclinações das curvas de concentração. Outro fator que modifica a inclinação do “caminho evaporativo” é a variação das atividades dos íons em solução pois, à medida que a solução evapora, modifica exponencialmente o coeficiente das atividades das espécies químicas envolvidas, tornando a solução ainda mais distante das condições de idealidade. A partir disso, é necessário avaliar experimentalmente as condições de precipitação e evaporação deste lago, uma vez que o deslocamento à esquerda da curva sob o diagrama de estabilidade dos silicatos magnesianos, apresentado experimentalmente por TOSCA, N., (2014), é uma das possíveis rotas para a precipitação da estevensita em condições salinas/alcalinas reproduzidas neste trabalho.

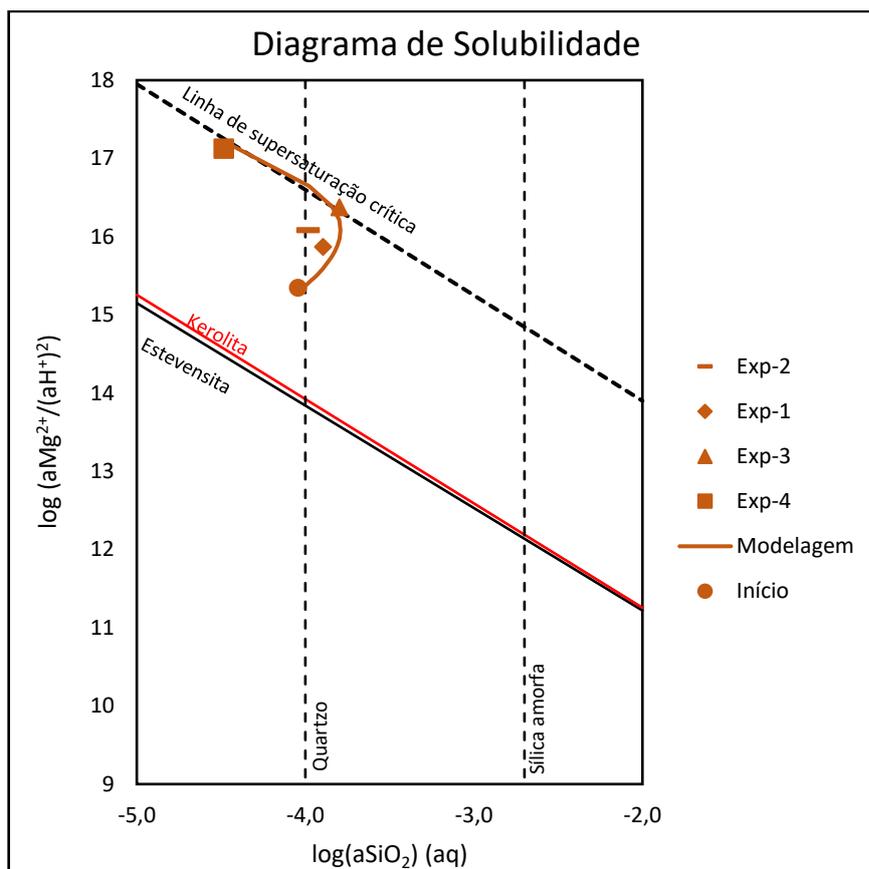


Figura 5.19. Diagrama de solubilidade para os silicatos magnesianos. Em laranja os pontos experimentais. A linha sólida laranja representa a curva obtida através da modelagem geoquímica para o processo evaporativo. A linha tracejada em preto representa a curva de supersaturação crítica, em vermelho a linha de saturação da kerolita e em preto sólido a linha de saturação da estevensita.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho buscou aprofundar o conhecimento dos processos diagenéticos que ocorrem em ambientes evaporíticos lacustres e supersalinos, possivelmente análogos às condições que deram origem ao pré-sal. Com os resultados obtidos, foi possível identificar a formação de silicato de cálcio, carbonato de cálcio além de minerais salinos evaporíticos (cloreto de sódio, sulfato de sódio anidro, carbonato de bicarbonato de sódio hidratado e burkeita carbonato/sulfato de sódio) encontrados no lago utilizada para reproduzir, o Lago Mono (EUA).

Observa-se que, assim como os experimentos da literatura, o CaCO_3 precipitou primeiro. Este resultado também é previsto pela modelagem geoquímica, sendo este um desafio para compreender como os silicatos magnesianos precipitam neste sistema geoquímico. Há de se destacar que os sais formados (cloreto de sódio, sulfato de sódio anidro, carbonato de bicarbonato de sódio hidratado e burkeita carbonato/sulfato de sódio) encontrados naturalmente como trona, thenardita e halita são encontrados originalmente no Lago Mono. A burkeita é um sal associado à trona, o que justifica sua formação neste sistema. Foi observada a formação de sal antes do previsto pela modelagem.

Os experimentos conduzidos mostraram-se viáveis do ponto de vista prático e fornecem resultados equivalentes aos relatados na literatura uma vez que é observado uma primazia pela precipitação do carbonato de cálcio nas condições relatadas, salinas-alcálinas, além da dificuldade de encontrar as condições ideais para a formação de silicatos magnesianos (DECARREAU, 1983, 1980, 1985; TOSCA, N. J.; MASTERSON, 2014; TUTOLO; TOSCA, 2018a).

Alguns avanços podem ser obtidos se forem inseridos fatores de diluição que, quando aplicados no sistema de evaporação, permitem que a solução apresente as condições de concentração dos íons em solução desejadas pelo pesquisador apenas a partir de uma determinada altura. Para tanto, são necessários estudos de otimização de experimentos MBED (*Model-Based Experimental Design*) para permitir que o aparato experimental e as condições de temperatura, pressão e evaporação representem da melhor forma possível as condições desejadas.

Quando se associa o MBED com os índices de saturação obtidos através das modelagens geoquímicas realizadas no *software* PhreeqC, é possível trabalhar com

aportes de água no sistema de evaporação a fim de manter a concentração dos íons no sistema e melhor representar variáveis como a taxa de evaporação juntamente com os aportes de águas subterrâneas. As novas entradas de águas, com concentrações iônicas diferentes, permitem a representação de uma nova condição geoquímica do Lago, dessa forma, a modificação da solução inicial pode vir a representar melhor uma condição de paleolago bem como permitir que se trabalhe com misturas de águas aumentando as possibilidades de analogia com o sistema natural.

A metodologia adotada para criar uma solução sintética que representasse o lago selecionado, no caso o Mono nos Estados Unidos, foi satisfatória. Inclusive, pode ser utilizada para a criação de soluções a partir de outros íons além dos já utilizados, podendo simular outros lagos além do apresentado neste trabalho.

A modelagem geoquímica realizada no PhreeqC por meio do banco Pitzer.DAT apresentou valores condizentes com os experimentos de precipitação a partir das atividades das espécies envolvidas. Conclui-se que a modelagem prévia dos experimentos de precipitação é imprescindível para avaliar se a solução, de fato, encontra-se na região capaz de precipitar os silicatos magnesianos.

Por fim, verificou-se que o índice de saturação é um parâmetro interessante, entretanto não explica até o momento a formação da estevensita/kerolita, sendo, para tanto, necessária a utilização do diagrama de solubilidade dos silicatos magnesianos como complemento para avaliar o potencial de precipitação. As dificuldades para a caracterização da fase sólida são um desafio presente em estudos de precipitação a partir da coluna d'água.

7. PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

No andamento desta dissertação não foi possível realizar os ensaios de MEV nos precipitados em função das restrições de deslocamento e acesso causadas pelas ações de contingenciamento da Covid-19, entretanto, tais análises serão realizadas ainda no ano de 2021. Os materiais e as lâminas foram devidamente separados e acondicionados para este fim. Para 2021, também está previsto a aquisição de um banco de dados mineralógico para auxiliar a interpretação de resultados de FTIR.

Também serão realizadas duplicatas dos experimentos já realizados nesta dissertação, a fim de melhorar a compreensão e a precisão dos resultados da fase mineral e líquida, bem como melhor avaliar a utilização das técnicas de microscopia óptica para caracterização de minerais.

A metodologia experimental pode ser melhorada para reduzir a quantidade de sais evaporíticos como halita, thenardita e trona que prejudicam a identificação de outros minerais como filossilicatos e carbonatos no DRX. Na fase líquida, a evaporação eleva exponencialmente a quantidade de íons em solução, o que pode impedir a detenção de cátions e ânions importantes, como o cálcio, quando em baixas concentrações. Seria possível definir previamente os limites de tempo ou concentração para os experimentos de evaporação a partir dos índices de saturação dos sais evaporativos encontrados no lago utilizado para os ensaios de precipitação ou mesmo pelo DRX. Dessa forma, com base nos resultados obtidos nesta dissertação, seria possível reduzir a quantidade de sal precipitado nos experimentos, facilitando a identificação das fases mineralógicas de interesse.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLISON, Jerry D.; BROWN, David S.; NOVO-GRADAC, Kevin J. **MINTEQA2/PRODEFA2, A GEOCHEMICAL ASSESSMENT MODEL FOR ENVIRONMENTAL SYSTEMS: VERSION 3.0 USER'S MANUAL**. GEORGIA:, 1991.
- AMARAL, L. F. *et al.* Mechanisms of magnesium oxide hydration. **Ceramica**, v. 53, n. 328, p. 368–372, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000400006>
- AMOR, M. Ben *et al.* Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation. **Desalination**, v. 166, n. 1–3, p. 79–84, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.061>
- ANDERSON, G M. **Thermodynamics of Natural Systems**. Cambridge University Press, 2005.
- ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Rio de Janeiro, 2019.
- ANP. Pré-sal já responde por 54% da produção brasileira de petróleo e gás. 2020. Disponível em: <https://tecnoblog.net/247956/referencia-site-abnt-artigos/04>,
- BARNES, Ivan. Field measurement of alkalinity and pH. **USGS Water Supply Paper**, v. 1535-H, 1964. Disponível em: http://izrk2.zrc-sazu.si/index.php?mact=ShopMadeSimple,cntnt01,fe_product_detail,0&cntnt01display=productlist&cntnt01lang=en_US&cntnt01category_id=&cntnt01pagenumber=1114&cntnt01returnid=17&cntnt01product_id=9028&cntnt01returnid=17
- BECK, Ralf; ANDREASSEN, Jens-petter. The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 15, p. 2226–2238, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.04.037>
- BETHKE, Craig M. **Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. Disponível em: <https://doi.org/DOI:10.1017/CBO9780511619670>
- BIRSOY, Rezan. Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 6, p. 736–745, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/000986002762090263>
- BISCHOFF, James L.; HERBST, David B.; ROSENBAUER, Robert J. Gaylussite formation at mono lake, california. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 1743–1747, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90144-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90144-T)
- BRECEVIC, Ljerka; KRALJ, Damir. On Calcium Carbonates: From Fundamental Research to Application. **ChemInform**, v. 39, n. 5, p. 467–484, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chin.200805226>
- BRIGATTI, Maria; GALÁN, Emilio; THENG, Benny. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Handbook of Clay Science**, v. 1, 2006. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- BUSTOS-SERRANO, Hector. The Carbonate System in Natural Waters. **System**, 2010.
- CALVO, J P *et al.* Authigenic Clay Minerals in Continental Evaporitic Environments. *In*: IAS SPEC. PUBL. 2009. v. 27, p. 129–151. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781444304190.ch5>

- CARVALHO, A. S.G. *et al.* The impact of early diagenesis on the reservoir quality of pre-salt (aptian) sandstones in the Espírito Santo Basin, Eastern Brazil. **Journal of Petroleum Geology**, v. 37, n. 2, p. 127–141, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jpg.12574>
- CHARLTON, Scott R.; PARKHURST, David L. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. **Computers and Geosciences**, v. 37, n. 10, p. 1653–1663, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>
- CHEN, Tao; NEVILLE, Anne; YUAN, Mingdong. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2004.12.004>
- CORVISIER, Jérôme *et al.* Impact of Co-injected Gases on CO₂ Storage Sites: Geochemical Modeling of Experimental Results. **Energy Procedia**, v. 37, p. 3699–3710, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.264>
- COSMO, Rafael De Paula. **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. 2013. - Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- COTO, B. *et al.* Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, v. 324, p. 1–7, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.020>
- DARRAGI, Fadila; TARDY, Yves. Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. **Chemical Geology**, v. 63, n. 1–2, p. 59–72, 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90074-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90074-X)
- DECARREAU, Alain. Cristallogenèse expérimentale des smectites magnésiennes : hectorite, stévensite. **Bulletin de Minéralogie**, v. 103, n. 6, p. 579–590, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.3406/bulmi.1980.7423>
- DECARREAU, Alain. **Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites : mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique-solution aqueuse pour les métaux M²⁺ de la première série de transition**. 1983. - Strasbourg, Strasbourg, France, 1983.
- DECARREAU, Alain. Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1537–1544, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90258-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90258-3)
- DECARREAU, Alain *et al.* Partitioning of lithium between smectite and solution: An experimental approach. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 85, p. 314–325, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.02.018>
- DELANY, JM; LUNDEEN, SR. **The LLNL Thermochemical Database**. Berkeley: 1990.
- DEOCAMPO, D. M.; JONES, B. F. **Geochemistry of Saline Lakes**. 2. ed.: Elsevier Ltd., 2013. v. 7 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00515-5>
- DEOCAMPO, Daniel M. Evaporative evolution of surface waters and the role of aqueous CO₂ in magnesium silicate precipitation: Lake Eyasi and Ngorongoro crater, northern Tanzania. **South African Journal of Geology**, v. 108, n. 4, p. 493–504,

2005. Disponível em: <https://doi.org/10.2113/108.4.493>

DOVE, P. M.; HAN, N.; DE YOREO, J. J. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 43, p. 15357–15362, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.0507777102>

DRUCKENMILLER, Matthew L.; MAROTO-VALER, M. Mercedes. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 14–15, p. 1599–1614, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.007>

EBERL, DENNIS D.; JONES, BLAIR F.; KHOURY, HANI N. Mixed-Layer Kerolite / Stevensite from the Amargosa Desert , Nevada AMARGOSA DESERT , N E V A D A. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 5, p. 321–326, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300501>

EMBILE, Rodrigo F.; WALDER, Ingar F.; MAHONEY, John J. Multicomponent reactive transport modeling of effluent chemistry using locally obtained mineral dissolution rates of forsterite and pyrrhotite from a mine tailings deposit. **Advances in Water Resources**, v. 128, n. December 2018, p. 87–96, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2019.04.008>

EPE. Desafios do Pré-Sal. **Estudos De Longo Prazo**, 2018.

EUGESTER, Hans P.; JONES, Blair F. Behaviour of Major Solutes During Closed-Basin Brine Evolution. **American Journal of Science**, v. 279, p. 609–631, 1979.

FARIAS, Felipe *et al.* Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. **Marine and Petroleum Geology**, v. 105, n. April, p. 251–272, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020>

FAURE, Günter. **Principles and applications of geochemistry : a comprehensive textbook for geology students**. 2nd ed.ed. Upper Saddle River (N.J.) : Prentice-Hall, 1998. *E-book*.

FRANCESCHINI, Gaia; MACCHIETTO, Sandro. Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 19, p. 4846–4872, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.034>

FURQUIM, Sheila A C *et al.* Geoderma Soil mineral genesis and distribution in a saline lake landscape of the Pantanal Wetland , Brazil. **Geoderma**, v. 154, n. 3–4, p. 518–528, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.014>

GALÁN, Emilio; POZO, Manuel. Chapter 6 - Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. *In: GALÁN, Emilio; SINGER, Arie B T - Developments in Clay Science (org.). Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*. Elsevier, 2011a. v. 3, p. 125–173. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00006-2>

GALÁN, Emilio; POZO, Manuel. Chapter 6 - Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. *In: GALÁN, Emilio; SINGER, Arie B T - Developments in Clay Science (org.). Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*. Elsevier, 2011b. v. 3, p. 125–173. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00006-2>

GALINDEZ-RAMIREZ, G. *et al.* Numerical simulation of two-phase flows in 2-D

petroleum reservoirs using a very high-order CPR method coupled to the MPFA-D finite volume scheme. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 192, n. March, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107220>

GAUS, Irina. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 1, p. 73–89, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.015>

GOLDBERG, Karin *et al.* Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin. **Marine and Petroleum Geology**, v. 80, p. 412–431, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.11.022>

GORREPATI, Elizabeth A. *et al.* Silica precipitation in acidic solutions: Mechanism, pH effect, and salt effect. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 10467–10474, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la904685x>

HAMILTON, D. L.; HENDERSON, C. M. B. The preparation of silicate compositions by a gelling method. **Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society**, v. 36, n. 282, p. 832–838, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/minmag.1968.036.282.11>

HELGESON, H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. **American Journal of Science**, v. 267, p. 729–804, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.2475/ajs.267.7.729>

HERLINGER, Ronaldo; ZAMBONATO, Eveline Ellen; DE ROS, Luiz Fernando. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 87, n. 12, p. 1285–1313, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>

HOFMANN, Matthias; SCHELLNHUBER, Hans Joachim. Ocean acidification: A millennial challenge. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 12, p. 1883–1896, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c000820f>

HÖRBRAND, Thorsten; BAUMANN, Thomas; MOOG, Helge C. Validation of hydrogeochemical databases for problems in deep geothermal energy. **Geothermal Energy**, v. 6, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40517-018-0106-3>

JOHANNESSON, Kevin H.; LYONS, W. Berry. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. **Limnology and Oceanography**, v. 39, n. 5, p. 1141–1154, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.5.1141>

JONES, Blair F; CONKO, Kathryn M. Chapter 3 - Environmental Influences on the Occurrences of Sepiolite and Palygorskite: A Brief Review. *In*: GALÀN, Emilio; SINGER, Arieh B T - Developments in Clay Science (org.). **Developments in Palygorskite-Sepiolite Research**. [S. l.]: Elsevier, 2011. v. 3, p. 69–83. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00003-7>

KAN, Amy T.; TOMSON, Mason B. Scale prediction for oil and gas production. **SPE Journal**, v. 17, n. 2, p. 362–378, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/132237-PA>

KARPIŃSKI, Piotr H; BAŁDYGA, Jerzy. Precipitation Processes. *In*: LEE, Alfred Y; MYERSON, Allan S; ERDEMIR, Deniz (org.). **Handbook of Industrial Crystallization**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. p. 216–265. Disponível em: <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781139026949.008>

- KHARAKA, Yousif K. *et al.* **SOLMINEQ.88; a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions.** 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.2165/11532140-000000000-00000\r1> [pii].
- KHOURY, Hani. Origin of Magnesium Clays from the Amargosa Desert , Nevada O. v. 30, n. 5, p. 327–336, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300502>
- KILHAM, Peter; CLOKE, Paul L. The evolution of saline lake waters: gradual and rapid biogeochemical pathways in the Basotu Lake District, Tanzania. **Hydrobiologia**, v. 197, n. 1, p. 35–50, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00026937>
- KLAJMON, Martin *et al.* REPP-CO₂: Equilibrium Modelling of CO₂-Rock-Brine Systems. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 3364–3373, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1468>
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciências dos Minerais.** 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. **Manual of Mineral Science.** 2012.
- LANGHAM, J. E; MASON, Basil John; DESMOND, Bernal John. The heterogeneous and homogeneous nucleation of supercooled water. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 247, n. 1251, p. 493–504, 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1958.0207>
- LARSON, T. E.; BUSWELL, A. M. Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations. **Journal - American Water Works Association**, v. 34, n. 11, p. 1667–1678, 1942. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1942.tb17295.x>
- LIMA, Bruno Eustáquio Moreira *et al.* Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. **Marine and Petroleum Geology**, v. 113, p. 104143, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104143>
- LIPUS, L. C.; DOBERSEK, D. Influence of magnetic field on the aragonite precipitation. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 7, p. 2089–2095, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.051>
- MAHDAVIARA, Mehdi; ROSTAMI, Alireza; SHAHBAZI, Khalil. State-of-the-art modeling permeability of the heterogeneous carbonate oil reservoirs using robust computational approaches. **Fuel**, v. 268, n. February, p. 117389, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117389>
- MAZZULLO, S J; WILHITE, Brian W. Petroleum reservoirs within a spiculite-dominated depositional sequence : Cowley Formation (Mississippian : Lower Carboniferous), south-central Kansas. v. 12, n. 12, p. 1649–1689, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1306/06220909026>
- MERCEDES-MARTÍN, Ramon *et al.* The hydrochemical evolution of alkaline volcanic lakes: a model to understand the South Atlantic Pre-salt mineral assemblages. **Earth-Science Reviews**, v. 198, n. December 2018, p. 102938, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102938>
- MEUNIER, Alain. **Clays.** 1. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/b138672>
- MOGHADASI, J. *et al.* Formation Damage Due to Scale Formation in Porous Media

Resulting From Water Injection. **Proceedings - SPE International Symposium on Formation Damage Control**, p. 581–591, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.2523/86524-ms>

MOREIRA, J. L. P. **Bacia de Santos. Boletim de Geociências da Petrobras**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2007.

MURRAY, James W. The Ocean Carbon Cycle and Climate. **The Ocean Carbon Cycle and Climate**, n. January 2004, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2087-2>

NESSE, William. D. **Introduction to Optical Mineralogy**. 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 2004.

NIELSEN, Arne Erik. **Kinetics of Precipitation**. Oxford: Pergamon Press, 1964.

NORDSTROM, D. K. *et al.* A Comparison of Computerized Chemical Models for Equilibrium Calculations in Aqueous Systems. *In*: Washington: [s. n.], 1979. p. 857–892. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bk-1979-0093.ch038>

OLIVEIRA, Adilson de. Pré-sal: a oportunidade e seus desafios. **Revista USP**, v. 0, n. 95, p. 23, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i95p23-32>

PAPATERRA, Guilherme E Z. **PRÉ-SAL : conceituação geológica sobre uma nova fronteira exploratória no Brasil**. 94 f. 2010. - UFRJ, 2010.

PARKHURST, David L.; APPELO, C.A.J. **Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation , Batch-Reaction , One-Dimensional Transport , and Inverse Geochemical Calculations**. Denver: U.S. Geological Survey, 2013. ISSN 1320-3185. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0029-6554\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0029-6554(94)90020-5)

PIETZSCH, Raphael *et al.* Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO₂ during the onset of the Oceanic Anoxic Event. **Chemical Geology**, v. 535, n. January, p. 119457, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119457>

PLUMMER, L N *et al.* A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. US Geological Survey. **Water-Resources Res.**, v. 9, p. 707–720, 1988.

POKROVSKY, Oleg S. *et al.* Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. **Chemical Geology**, v. 260, n. 3–4, p. 317–329, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.013>

POKROVSKY, Oleg S.; GOLUBEV, Sergey V.; SCHOTT, Jacques. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. **Chemical Geology**, v. 217, n. 3-4 SPEC. ISS., p. 239–255, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.012>

POZO, Manuel; CALVO, José Pedro. An overview of authigenic magnesian clays. **Minerals**, v. 8, n. 11, p. 1–22, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min8110520>

REIMER, Andreas; LANDMANN, Günter; KEMPE, Stephan. Lake Van, Eastern

Anatolia, hydrochemistry and history. **Aquatic Geochemistry**, v. 15, n. 1–2, p. 195–222, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10498-008-9049-9>

RENDEL, Pedro M. *et al.* Gypsum solubility under pressure conditions relevant to CO₂ geological storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 55, p. 15–22, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.10.017>

RICCOMINI, Claudio; SANT´ANNA, Lucy Gomes; TASSINARI, Colombo Celso Gaeta. Pré-sal: geologia e exploração. **Revista USP**, v. 0, n. 95, p. 33, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i95p33-42>

ROCHA, Sônia D.F.; MANSUR, Marcelo B.; CIMINELLA, Virgínia S.T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 8, p. 816–821, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.1038>

ROELANDS, C. P. Mark *et al.* Analysis of nucleation rate measurements in precipitation processes. **Crystal Growth and Design**, v. 6, n. 6, p. 1380–1392, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cg050678w>

SEGNIT, E. R.; HOLLAND, H. D.; BISCARDI, C. J. The solubility of calcite in aqueous solutions-I The solubility of calcite in water between 75° and 200° at CO₂ pressures up to 60 atm. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 26, n. 12, p. 1301–1331, 1962. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90057-1)

SHAO, Hongbo; RAY, Jessica R.; JUN, Young Shin. Dissolution and precipitation of clay minerals under geologic CO₂ sequestration conditions: CO₂ brine phlogopite interactions. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 15, p. 5999–6005, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es1010169>

SMALL, J. S. Experimental Determination of the Rates of Precipitation of Authigenic Illite and Kaolinite in the Presence of Aqueous Oxalate and Comparison to the K/Ar Ages of Authigenic Illite in Reservoir Sandstones. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 2, p. 191–208, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410208>

SPROCATI, Riccardo *et al.* Modeling electrokinetic transport and biogeochemical reactions in porous media: A multidimensional Nernst–Planck–Poisson approach with PHREEQC coupling. **Advances in Water Resources**, v. 127, n. February, p. 134–147, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2019.03.011>

STOESSELL, R. K. 25°C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, n. 2, p. 365–374, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90092-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90092-0)

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3rd ed. Pasadena: Wiley, 1996.

STUMM, Werner. **Chemistry of the Solid-Water Interface Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems**. [S. l.: s. n.], 1992.

TABDY, Y V E *et al.* A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. v. 38, 1974.

TAI, Clifford Y; CHEN, Pao-Chi. Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate. **AIChE Journal**, v. 41, n. 1, p. 68–77, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690410108>

TAMER, Ayan. Chemical staining methods used in the identification of carbonate minerals. **Bulletin of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey**, v.

65, p. 133–147, 1965. Disponível em: http://www.mta.gov.tr/v2.0/eng/dergi_pdf/65/11.pdf%5Cnhttp://www.mta.gov.tr/v2.0/eng/all-bulletins.php?id=65#down

THIRY, Médard; PLETSCHE, Thomas. Chapter 5 - Palygorskite Clays in Marine Sediments: Records of Extreme Climate. *In*: GALÀN, Emilio; SINGER, Arieh B T - Developments in Clay Science (org.). **Developments in Palygorskite-Sepiolite Research**. Elsevier, 2011. v. 3, p. 101–124. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00005-0>

TIRUTA-BARNA, L. Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 525–533, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.028>

TOSCA, Nick. Geochemical pathways to Mg-clay formation. *In*, 2014. v. 2, p. 1-52 BT-Magnesian clays: Characterization, orig.

TOSCA, N. J.; MASTERSON, A. L. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. **Clay Minerals**, v. 49, n. 2, p. 165–194, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.2.03>

TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, V Paul. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs : a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation , offshore Brazil. 2015.

TOSCA, Nicholas J; WRIGHT, Victor P. The Formation and Diagenesis of Mg-Clay Minerals in Lacustrine Carbonate Reservoirs. **AAPG Annual Convention and Exhibition**, v. 51002, p. 24, 2014.

TUTOLO, Benjamin M.; TOSCA, Nicholas J. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature : Implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 225, p. 80–101, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.019>

TUTOLO, Benjamin M.; TOSCA, Nicholas J. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: Implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 225, p. 80–101, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.019>

UNDERWOOD, Michael B; PICKERING, Kevin Y. Clay-mineral provenance, sediment dispersal patterns, and mudrock diagenesis in the nankai accretionary prism , southwest japan. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, n. 3, p. 339–356, 1996.

WALY, T K A. **Minimizing the use of chemicals to control scaling in sea water reverse osmosis: Improved prediction of the scaling potential of calcium carbonate**. [S. l.: s. n.], 2011.

WHITE, Andrew *et al*. The Limitations of Model-Based Experimental Design and Parameter Estimation in Sloppy Systems. **PLoS Computational Biology**, v. 12, n. 12, p. 1–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1005227>

WOLERY, Thomas. J.; DAVELER, S.A. EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user`s guide, and related documentation (Version 7.0); Part 4. p. 262, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.2172/138820>

WRIGHT, V Paul *et al.* Lacustrine carbonates in rift settings : the interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition. p. 39–47, 2015.

ZEPPEFELD, Kai. Calcite precipitation from aqueous solutions with different calcium and hydrogen carbonate concentrations. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 59, n. 8, p. 482–491, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/aqua.2010.076>

ANEXO A

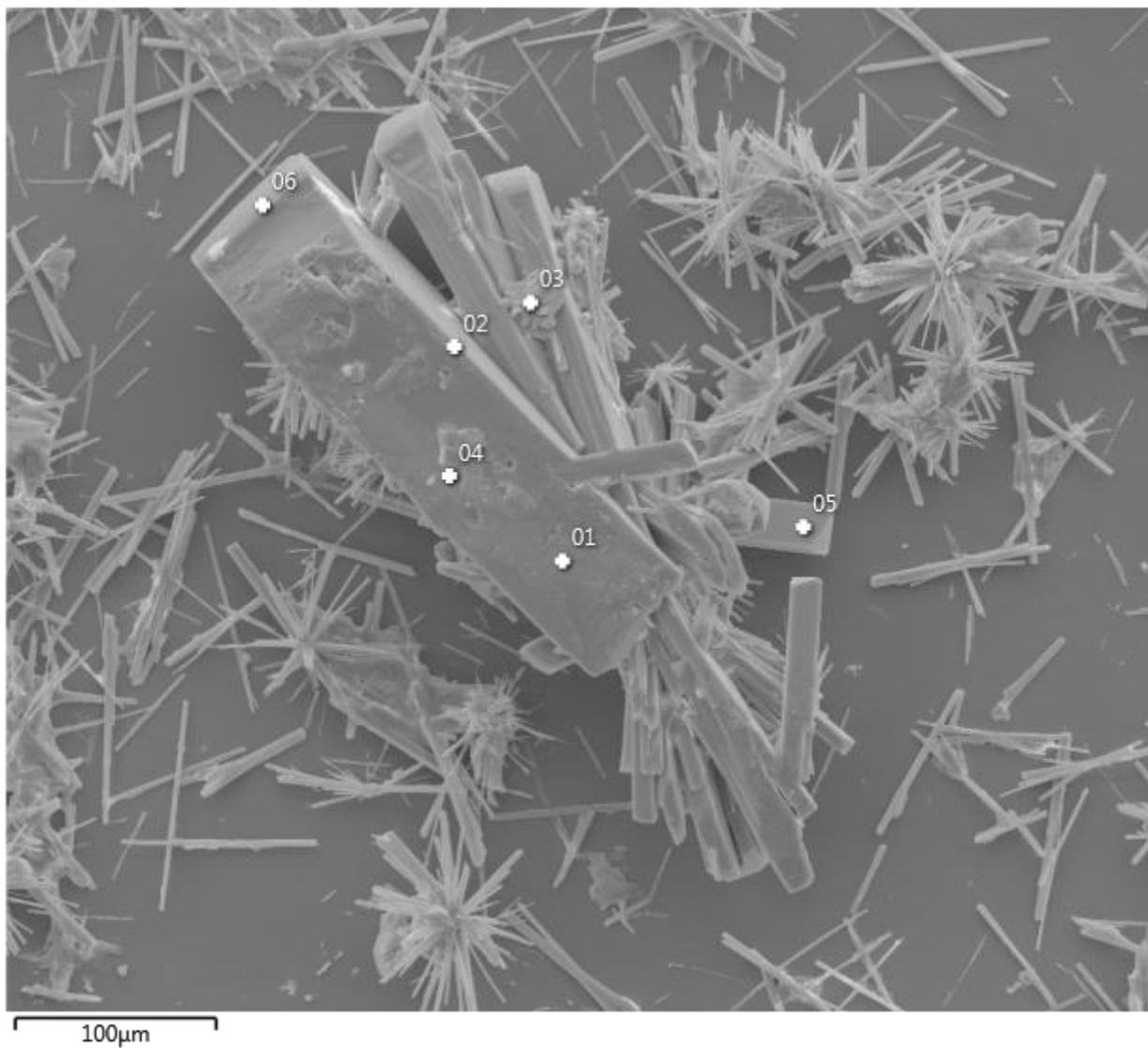


Figura 0.1. MEV do precipitado

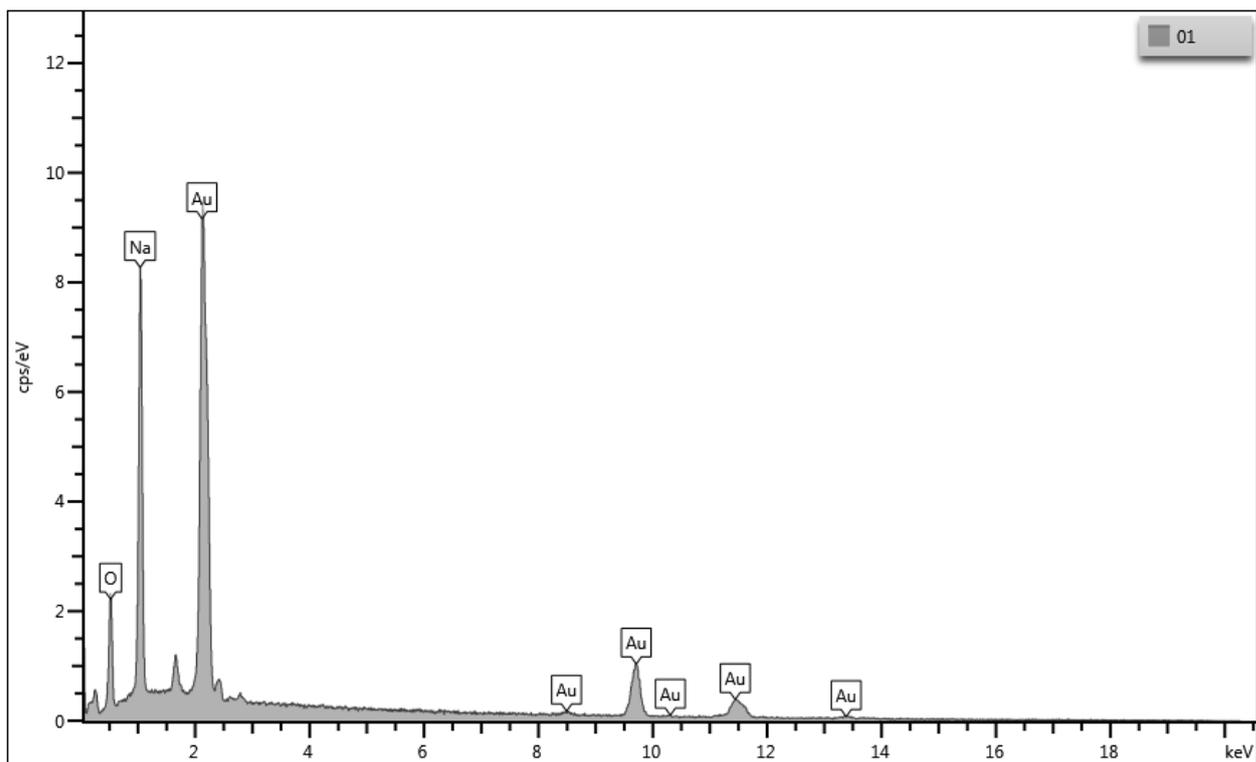


Figura A.2. EDS do precipitado

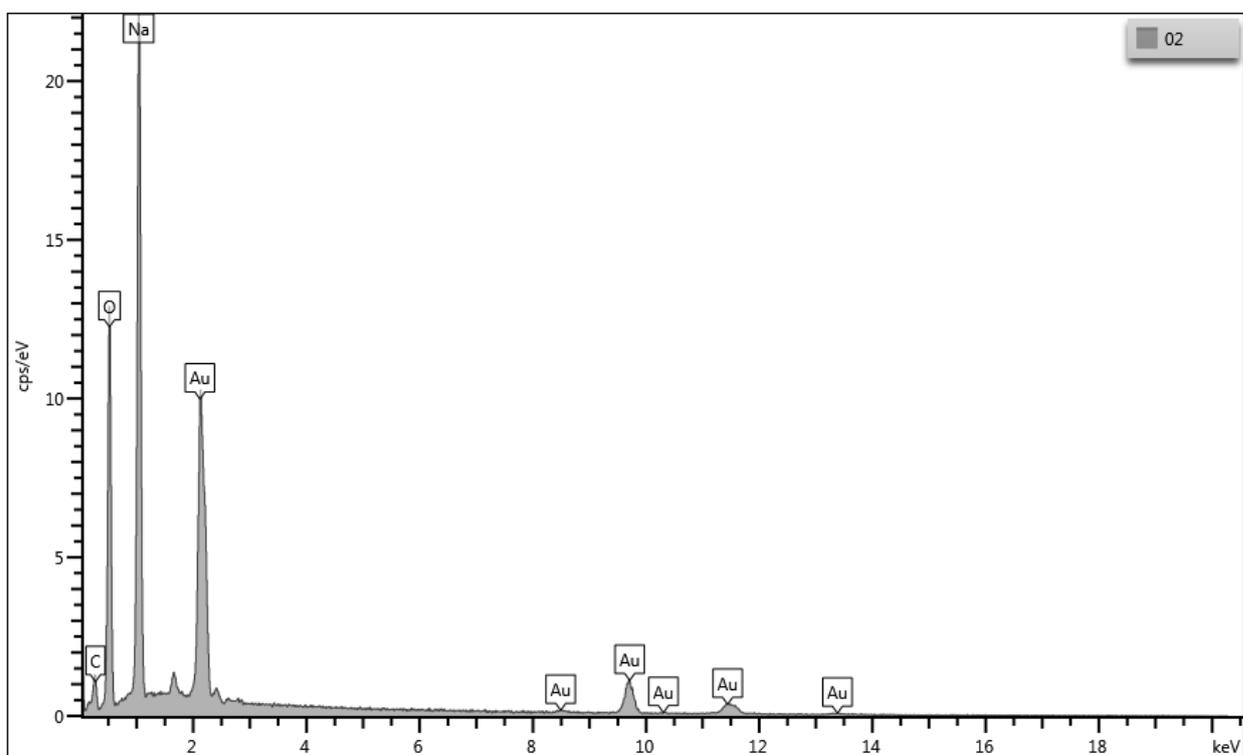


Figura A.3. EDS do precipitado

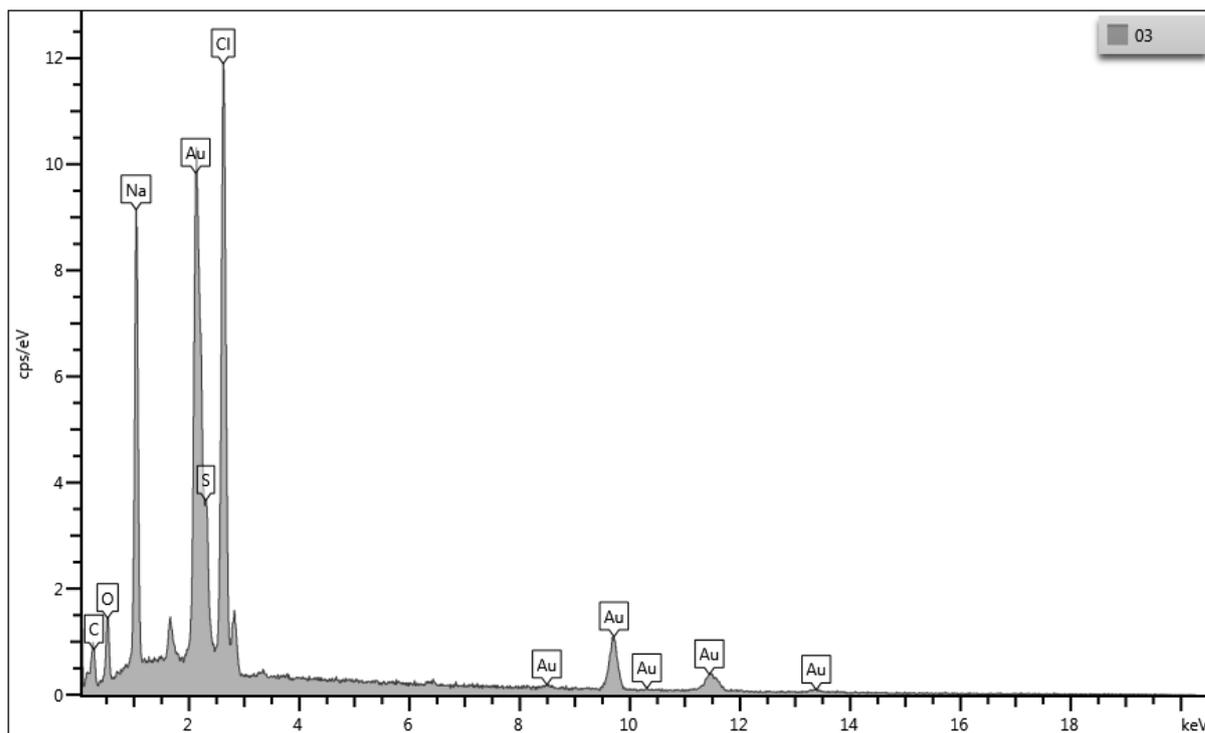


Figura A.4. EDS do precipitado

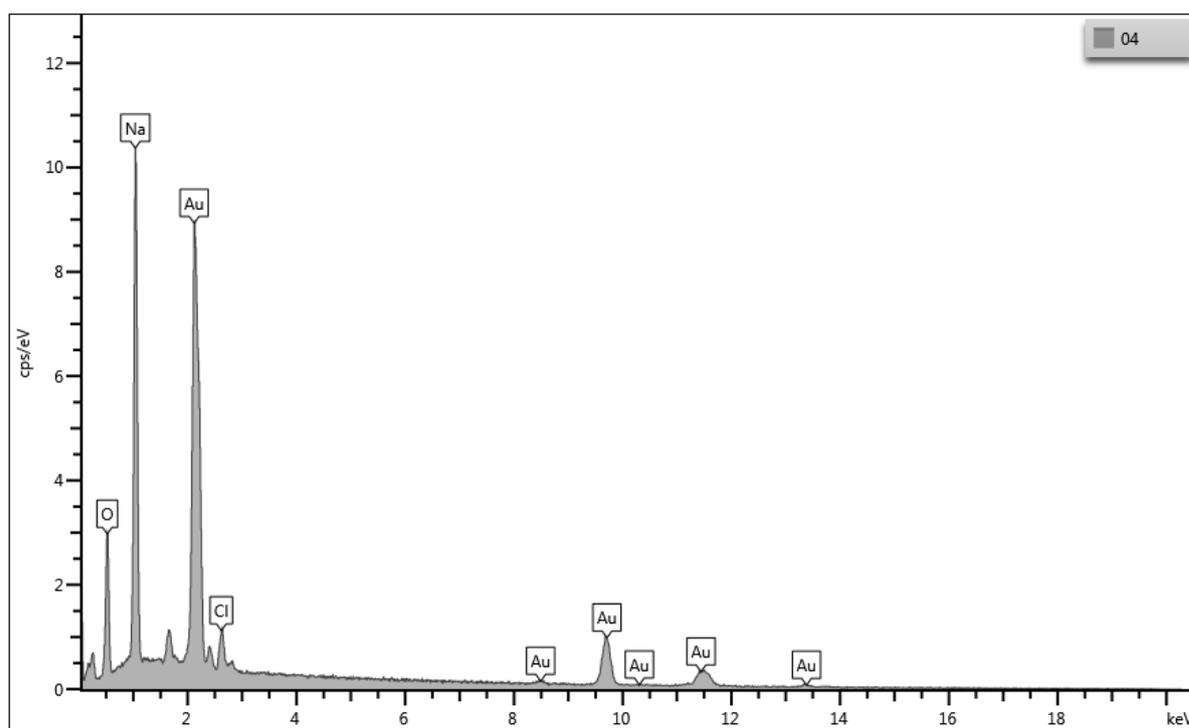


Figura 0.5. EDS do precipitado

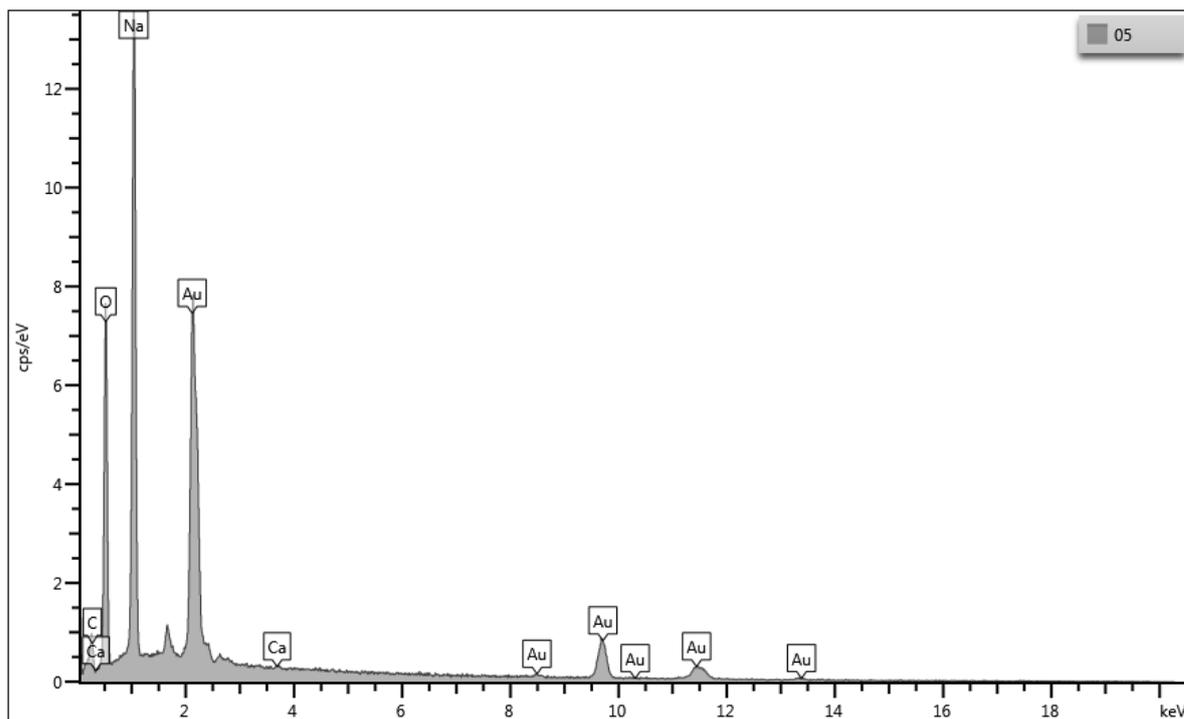


Figura A.6. EDS do precipitado

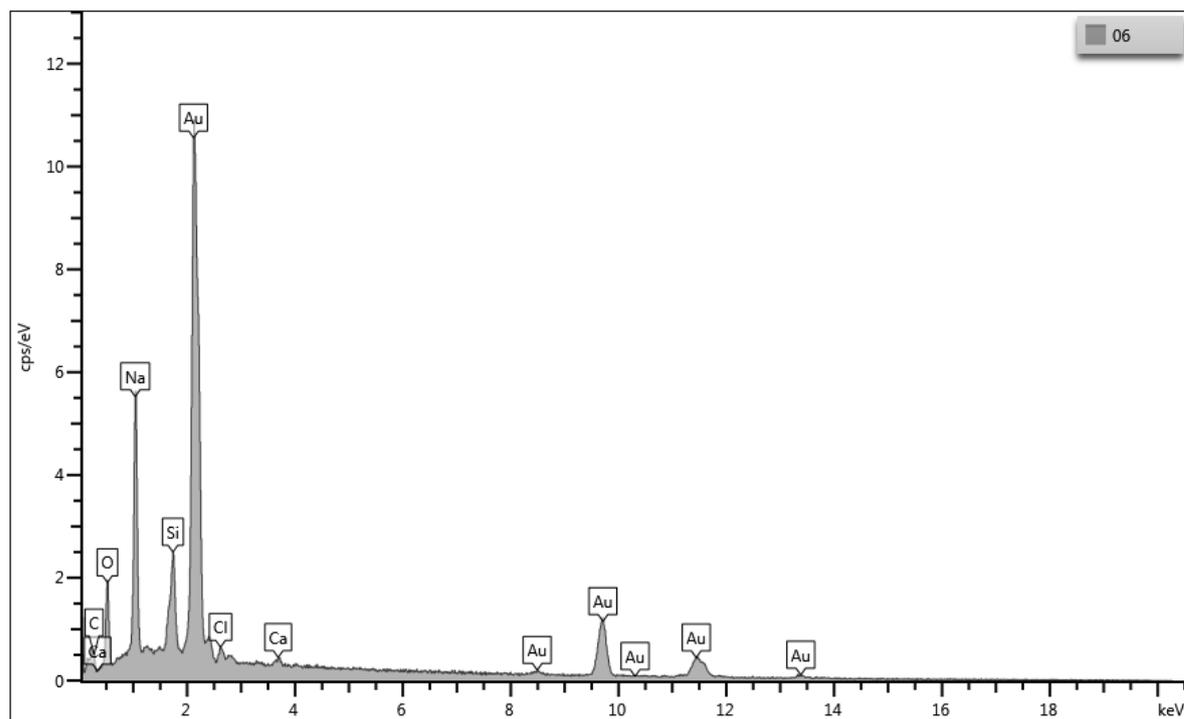


Figura 0.7. EDS do precipitado

Result Type	Weight %
-------------	----------

Spectrum Label	06	01	02	03	04	05
C	20.38		14.62	37.08		13.81
O	37.14	36.91	48.57	18.27	38.35	48.15
Na	31.54	63.09	36.81	17.84	56.64	37.84
Si	8.18					
S				5.19		
Cl	1.78			21.62	5.01	
Ca	0.98					0.20
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Statistics	C	O	Na	Si	S	Cl	Ca
Max	37.08	48.57	63.09	8.18	5.19	21.62	0.98
Min	13.81	18.27	17.84	8.18	5.19	1.78	0.20
Average		37.90	40.63				
Standard Deviation		11.01	16.64				

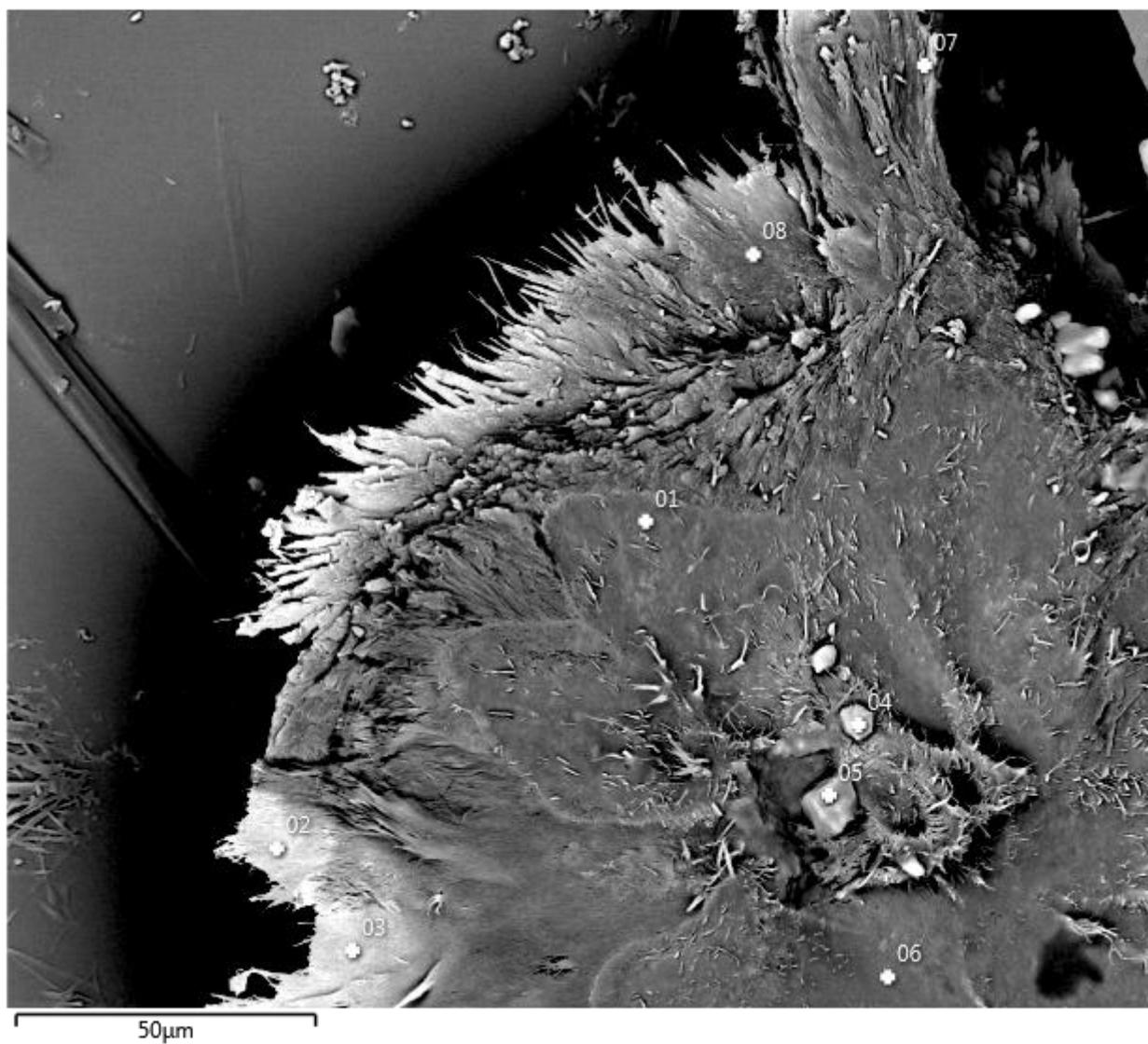


Figura A0.8. MEV do precipitado

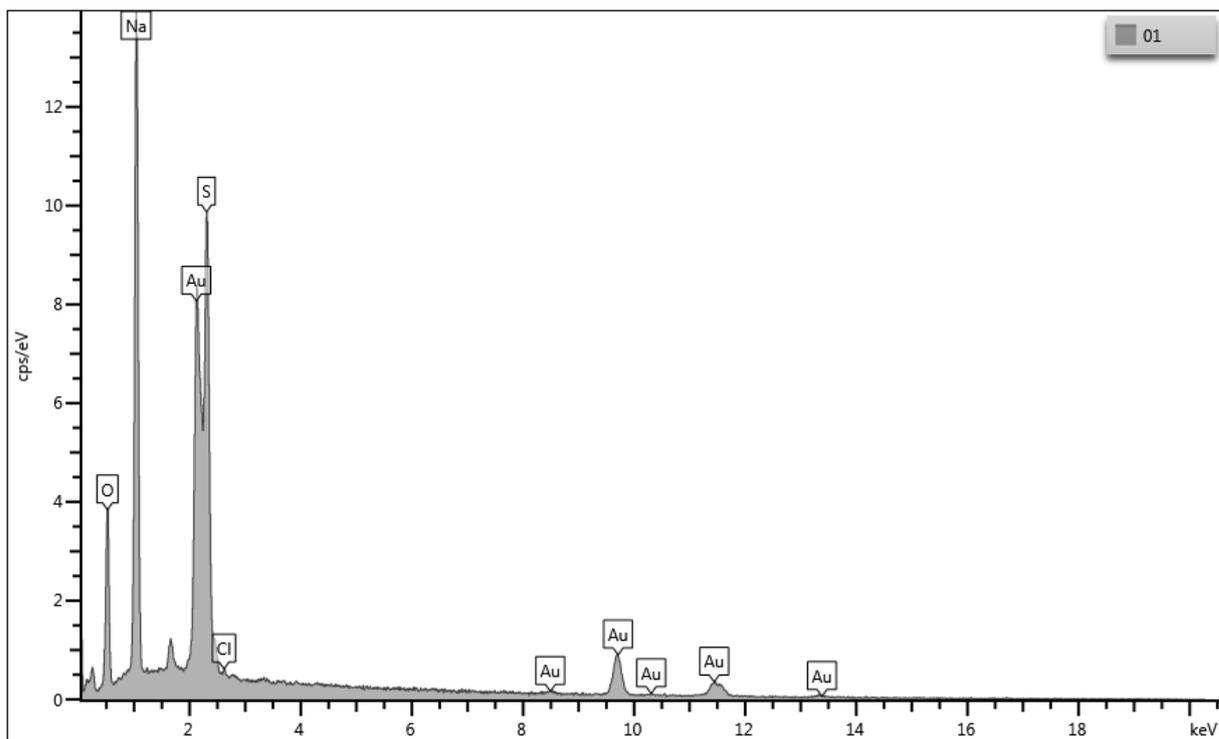


Figura 0.9. MEV do precipitado

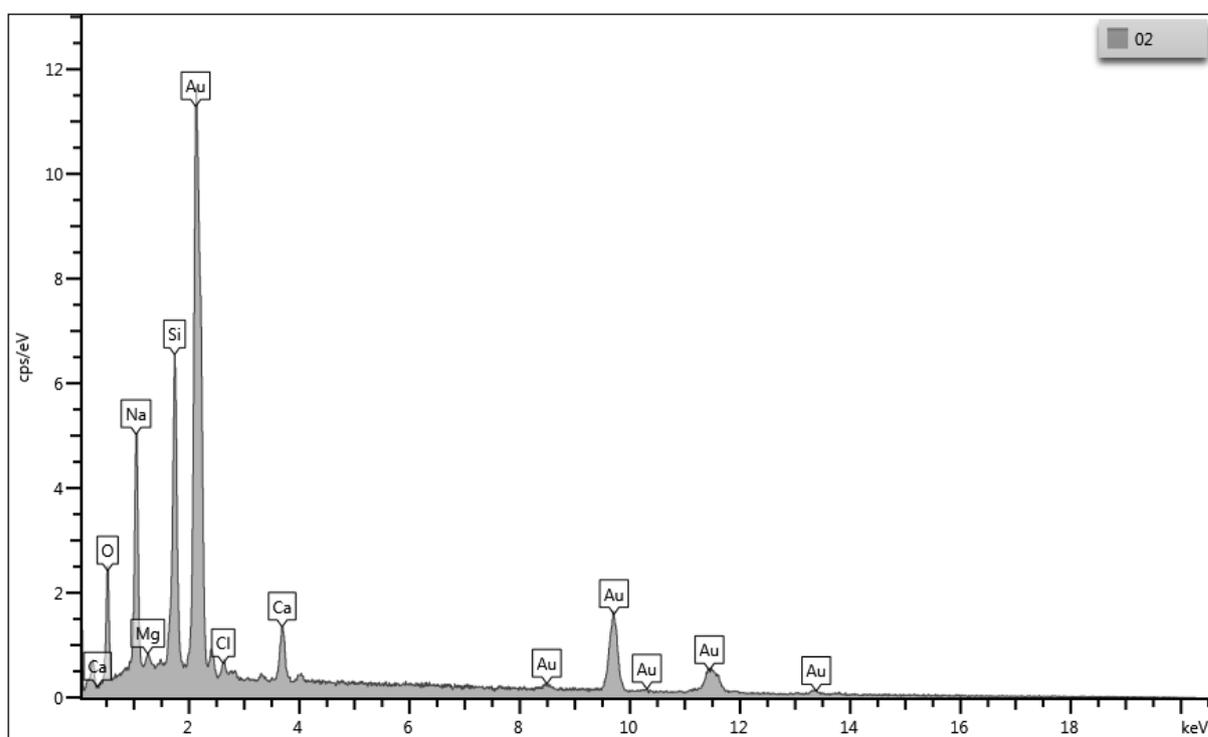


Figura 0.10. EDS do precipitado

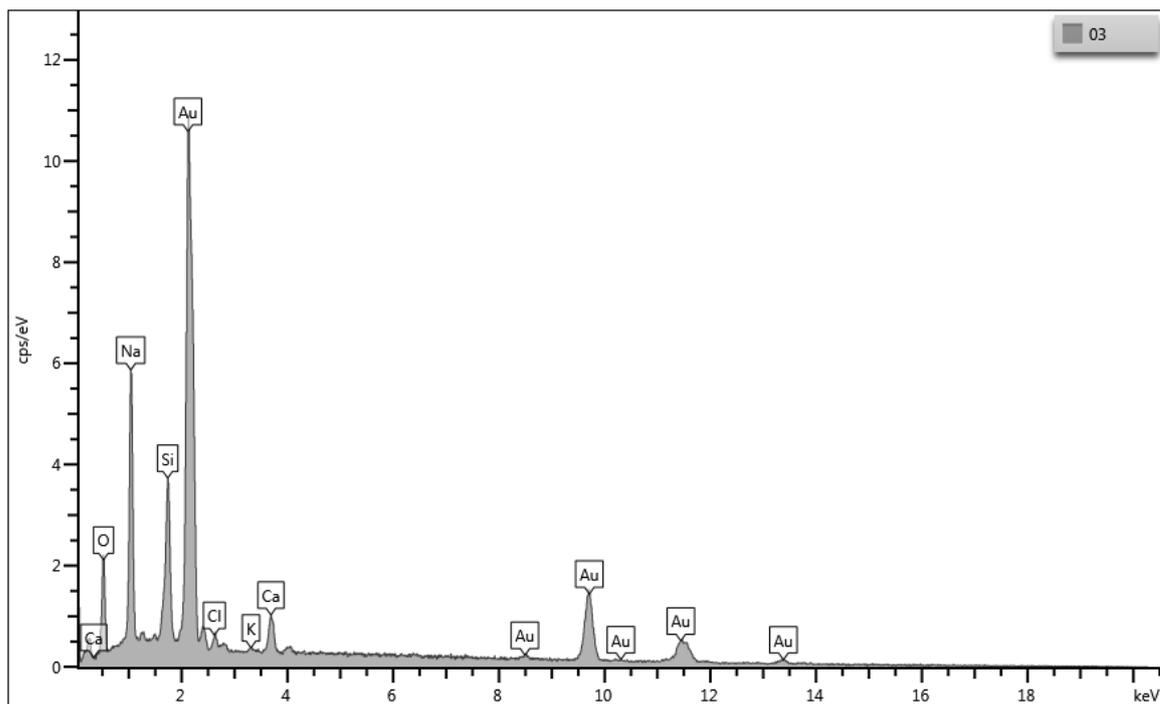


Figura 0.11. EDS do precipitado

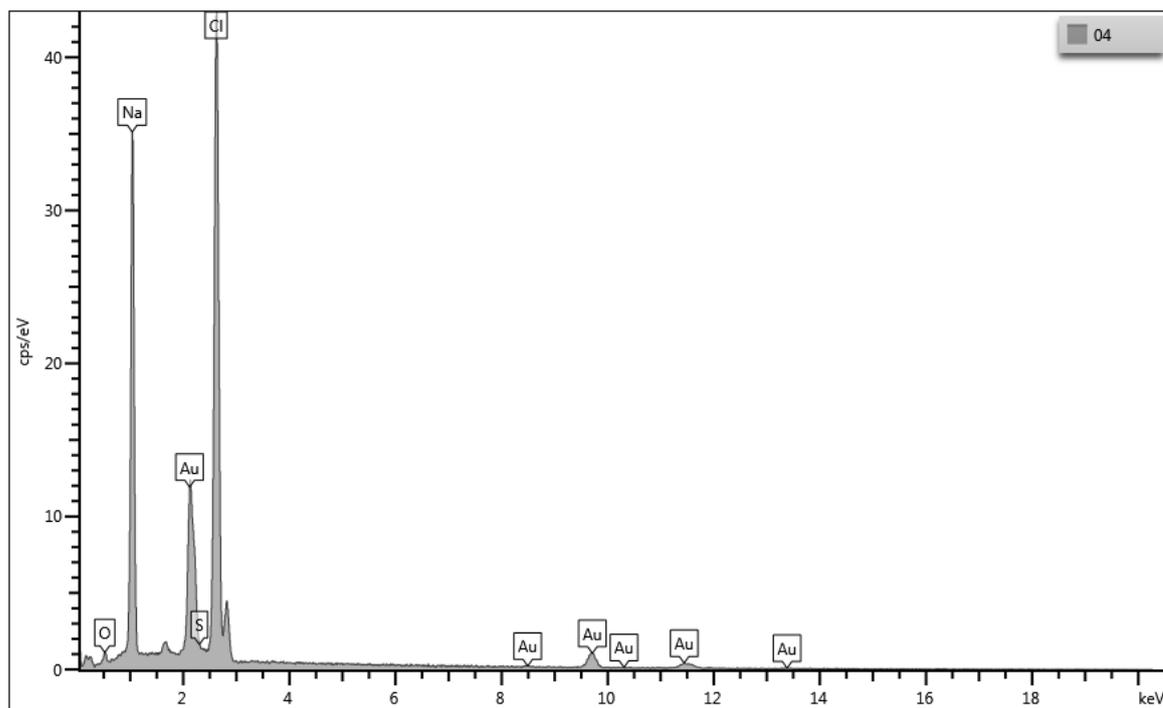


Figura A0.12. EDS do precipitado

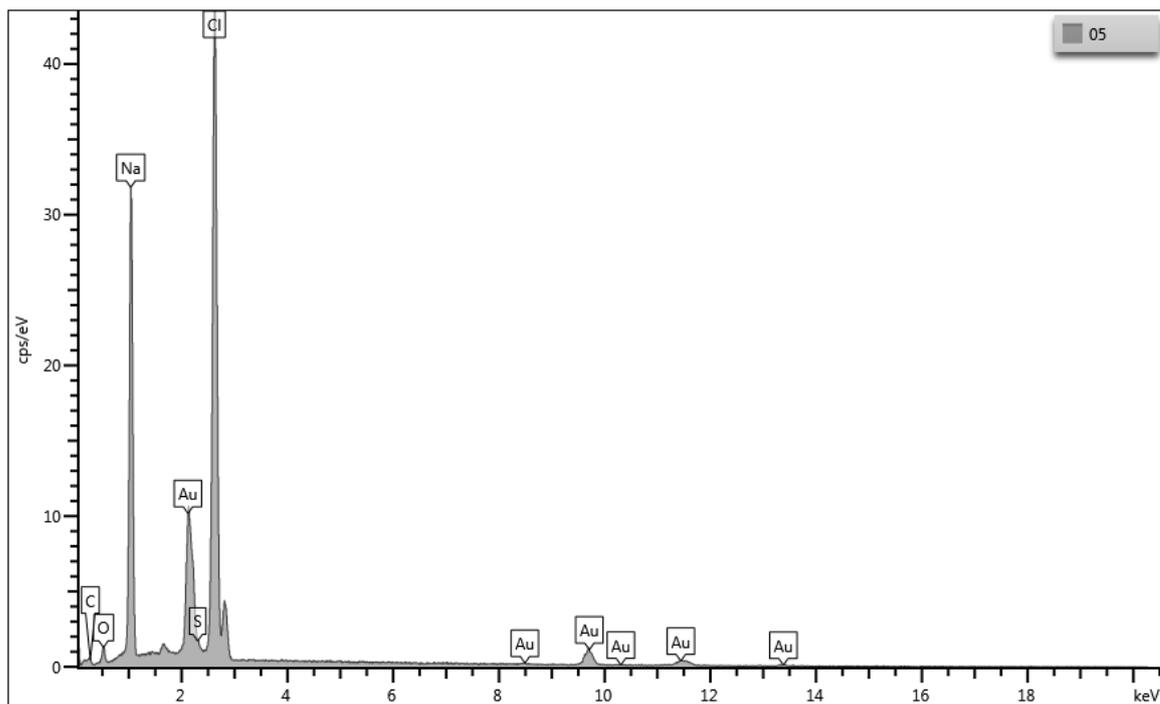


Figura A0.13. EDS do precipitado

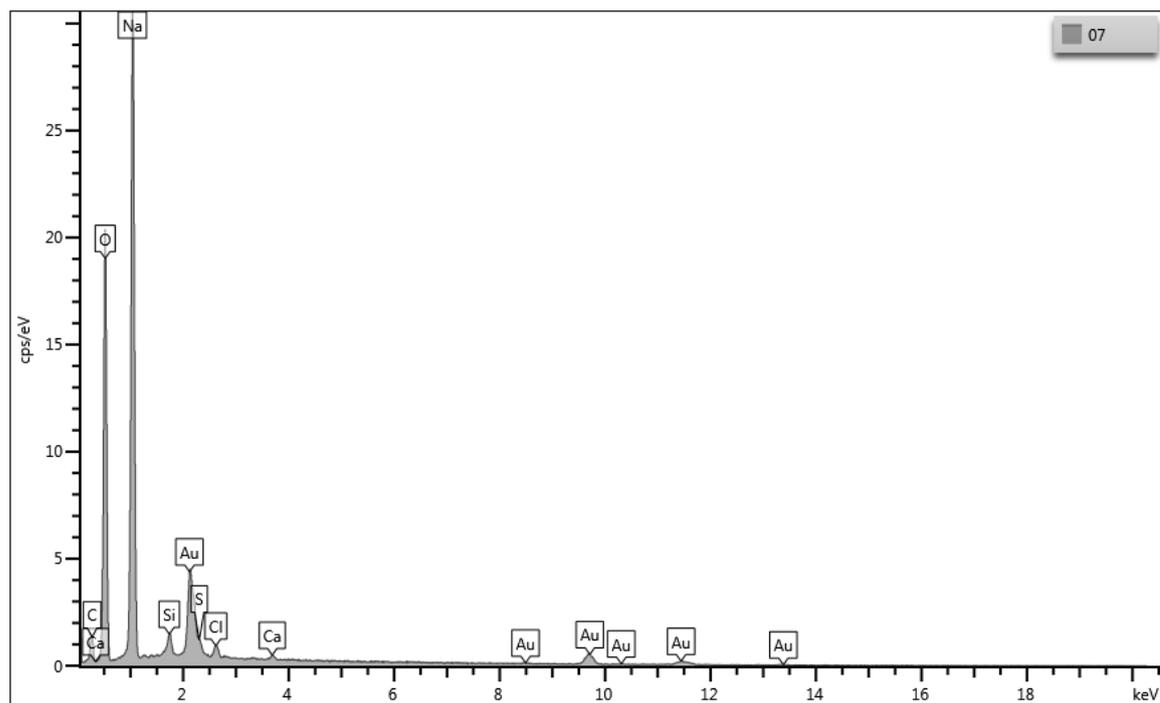


Figura A0.14. EDS do precipitado

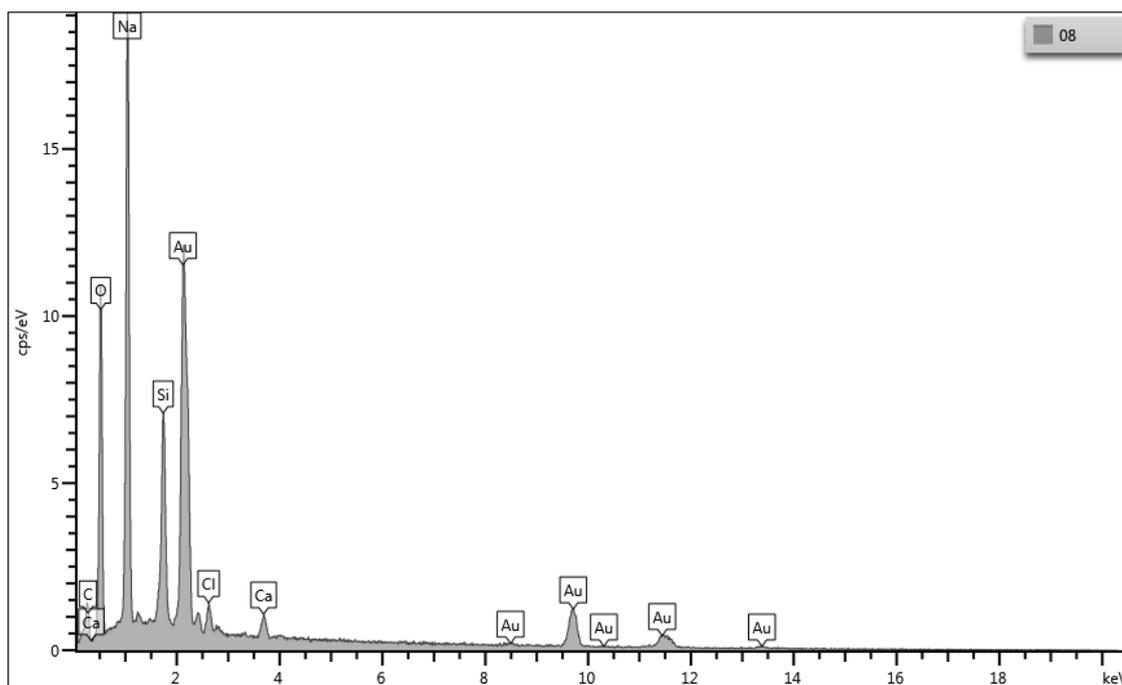


Figura A0.15. EDS do precipitado

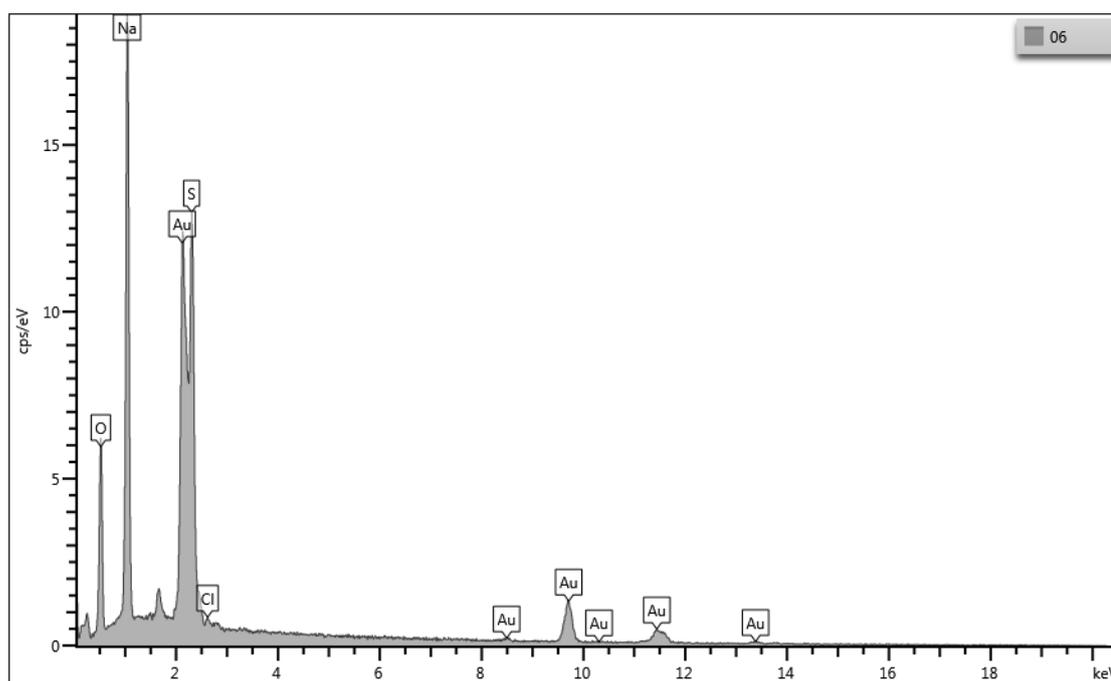


Figura A0.16. EDS do precipitado

Result Type	Weight %
-------------	----------

Spectrum Label	06	01	02	03	04	05	07	08
----------------	----	----	----	----	----	----	----	----

C						17.28	13.03	14.51
O	38.89	35.93	42.34	40.76	6.54	8.56	50.39	46.46
Na	37.89	38.85	25.45	35.46	39.71	31.01	34.20	29.61
Mg			1.28					
Si			22.43	15.40			0.84	7.01
S	22.47	24.56			1.04	0.96	0.74	
Cl	0.75	0.65	1.76	2.03	52.71	42.18	0.56	1.23
K				0.50				
Ca			6.74	5.87			0.24	1.18
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Statistics	C	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca
Max	17.28	50.39	39.71	1.28	22.43	24.56	52.71	0.50	6.74
Min	13.03	6.54	25.45	1.28	0.84	0.74	0.56	0.50	0.24
Average		33.73	34.02				12.73		
Standard Deviation		16.76	5.00				21.62		

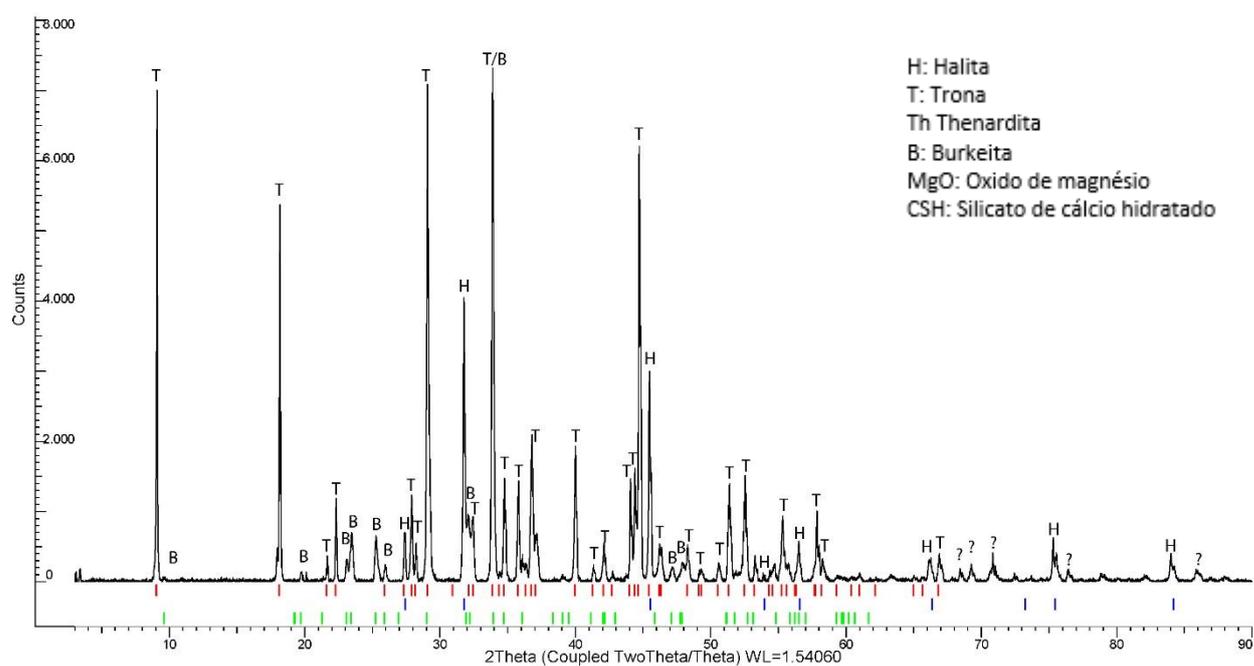


Figura B.3. DRX do Experimento E3

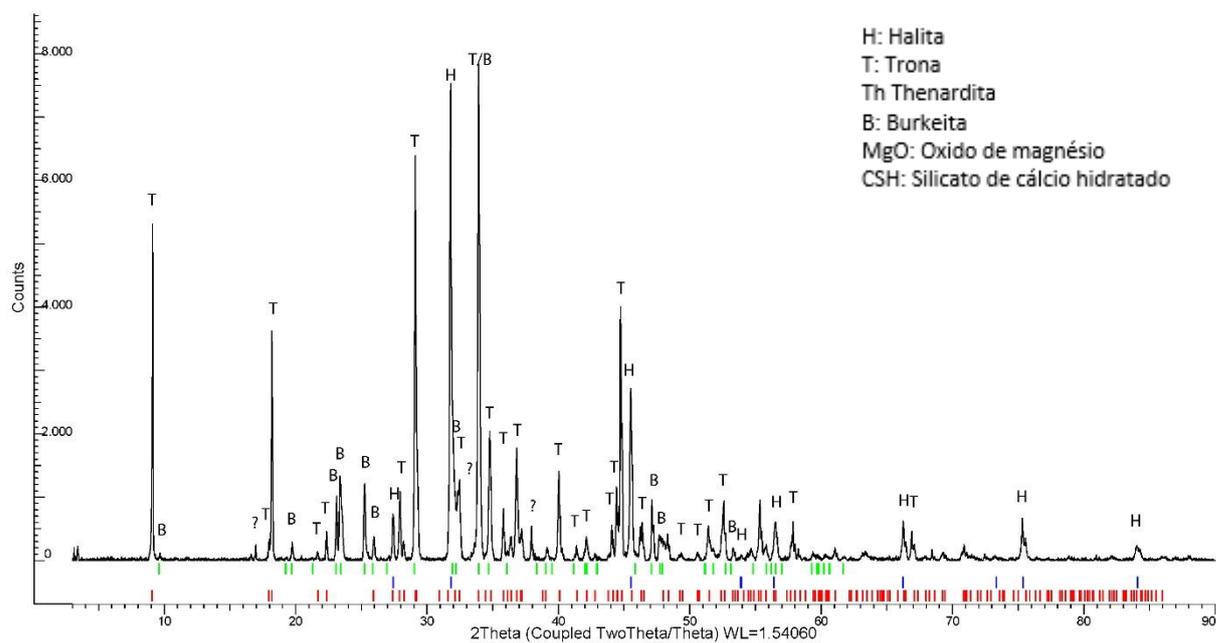


Figura B.4. DRX do Experimento E4



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br