

Mecanismos de Precipitación de BaSO₄ y el Efecto de Aditivos

/ CRISTINA RUIZ AGUDO (1*), CHRISTINE V. PUTNIS (1), ENCARNACIÓN RUIZ AGUDO (2), ANDREW PUTNIS (1,3)

(1) Institut für Mineralogie, University of Münster, Corrensstrasse 24, 48149 Münster (Germany)

(2) Department of Mineralogy and Petrology, University of Granada, Fuentenueva s/n 18071, Granada (Spain)

(3) The Institute for Geoscience Research (TIGeR), Curtin University, 6845 Perth (Australia)

INTRODUCCIÓN

La indeseada precipitación de minerales representa un gran problema en muchos procesos industriales como en la producción de petróleo, fabricación de papel o en la explotación de energía geotermal. En la extracción de petróleo, principalmente carbonatos y sulfatos se incrustan en tuberías de producción, válvulas, equipos, bombas e incluso en los poros de la formación reduciendo así la porosidad y permeabilidad del pozo.

En este estudio, presentamos nuevos resultados experimentales sobre el mecanismo de formación de barita (BaSO₄), mineral muy problemático en la industria petrolífera debido a su baja solubilidad ($K_{sp} = -9.96$, 25 °C) y rápida precipitación. Este mineral puede formar incrustaciones muy difíciles de eliminar y reducir significativamente la producción del pozo petrolífero.

La adición de aditivos orgánicos al agua de inyección es la estrategia más usada para mitigar o reducir la formación de precipitados de sulfato de bario. Estos aditivos retrasan la nucleación y, en la mayoría de los casos, modifican la morfología del cristal. Verch y colaboradores (Verch et al., 2011) han mostrado como diferentes co-polímeros orgánicos actúan en etapas distintas de la precipitación de las fases minerales (en su caso, carbonato de calcio), provocando por tanto diferentes efectos en el proceso de precipitación (p.ej. estabilización de nanopartículas o de fases precursoras).

Numerosos trabajos han estudiado la precipitación de sulfato de bario en presencia de aditivos orgánicos (p.ej. Qi et al., 2000), pero los detalles del mecanismo de formación de barita sin y con aditivos no están aún muy claros, especialmente en las etapas tempranas de formación. Entender el proceso de formación de barita sin aditivos es fundamental para comprender como los aditivos afectan a este proceso y para

desarrollar nuevas estrategias de control de la formación indeseada de incrustaciones.

Nuestro estudio tiene como objetivo ampliar el conocimiento existente de las etapas iniciales de formación de barita y como éstas son modificadas cuando se añade una pequeña cantidad de co-polímero comercial usado en la extracción del petróleo (co-polímero de ácido maleico/ácido alil-sulfónico con grupos fosfonato). La mayoría de los aditivos comerciales para reducir la formación de incrustaciones contienen los mismos grupos funcionales (grupos carboxilatos, fosfonatos y sulfonatos) por lo que nuestros resultados pueden ayudar a entender el mecanismo por el que los co-polímeros orgánicos actúan o modifican los procesos de cristalización.

METODOLOGÍA

En este estudio, se ha utilizado Microscopía de Transmisión (TEM) para estudiar las etapas iniciales de la precipitación de barita. Para ello, se mezclaron soluciones de igual concentración de BaCl₂ y Na₂SO₄ y el proceso de precipitación fue parado a distintos tiempos mediante la adición de etanol o por liofilización a diferentes tiempos. Para estudiar el efecto del aditivo, cuando se estudió el efecto del co-polímero comercial, se añadieron 50 ppm del aditivo a la solución de Na₂SO₄. También se complementó el estudio usando Microscopía de barrido (SEM).

RESULTADOS

Precipitación de BaSO₄ en Sistemas sin Aditivo

Nuestras observaciones mostraron como el proceso de precipitación del sulfato de bario se inicia probablemente con la separación de una fase líquida densa, con alta concentración de iones.

A partir de esta fase líquida precursora y tras la expulsión del agua, nuclean nanopartículas primarias (2-10 nm) en las que se observan espaciados consistentes con BaSO₄. Judat and Kind (2004) ya detectaron partículas de tamaño similar en su estudio de la precipitación de BaSO₄ y concluyeron con que esta partículas eran de naturaleza amorfa. Sin embargo, sus imágenes eran de baja resolución y no permiten discernir inequívocamente el carácter cristalino o no de esta fase. Nuestras imágenes de TEM de alta resolución indican el carácter cristalino de estas nanopartículas; sin embargo, el haz y el alto vacío de la cámara podrían haber inducido la cristalización de una hipotética fase amorfa. El complejo tema de la existencia o no de una fase amorfa como precursora a la cristalización de BaSO₄ merece por sí solo un capítulo aparte y por ello no se aborda en este estudio.

En una etapa posterior se encontraron nanopartículas de mayor tamaño (nanopartículas secundarias, 20-100 nm) las cuales parecen haberse formado por la agregación orientada de las primarias. Estas nanopartículas secundarias parecen sufrir un segundo proceso de agregación orientada cristalográficamente. Tras esta nueva agregación, el contacto entre nanopartículas es eliminado debido a un proceso de recristalización (posiblemente mediante disolución-precipitación) y como resultado se obtienen cristales único de barita.

También se observaron evidencias de que otros procesos de crecimiento por mecanismos clásicos como la adición de monómeros o procesos de maduración o envejecimiento, contribuyen al crecimiento de los cristales formados en las etapas más tardías del proceso, cuando la sobresaturación del sistema es más baja. Asimismo, se observó como los cristales de tamaño micrométrico de barita podrían también crecer por

palabras clave: Barita, Polímero, Nanopartículas, Agregación orientada

keywords: Barite, Polymer, Nanoparticles, Oriented aggregation.

agregación de nanopartículas.

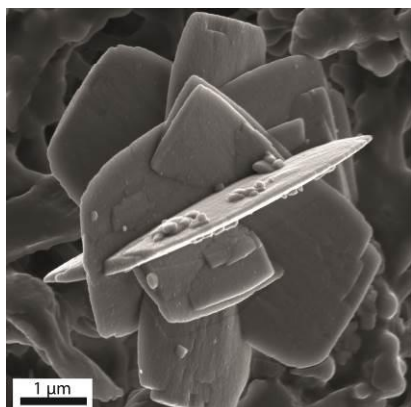


fig 1. Cristales de barita precipitados sin aditivos. Algunas nanopartículas se pueden distinguir en la superficie aún.

Precipitación de BaSO₄ en Presencia de Co-polímero

En presencia del aditivo, cuando el proceso de precipitación se paró inmediatamente tras la mezcla de las soluciones de BaCl₂ y Na₂SO₄, se observaron áreas más oscuras que contrastaban con la rejilla de TEM (Fig. 2). Sólo dentro de estas áreas más oscuras encontramos nanopartículas (20-70 nm) cristalinas de barita, por lo que se llevó a cabo un mapa elemental (EDX) para caracterizar la naturaleza de éstas.

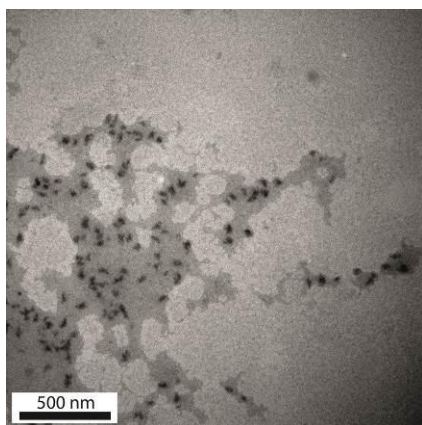


fig 2. Imagen de TEM en la que se observa lo que podrían ser los restos sólidos de un PILP (ver texto) y nanopartículas sólo en estas áreas.

De los mapas elementales se deduce que el co-polímero está concentrado en las áreas más oscuras ya que el S y P están concentrados en ellas. Asimismo, el Ba y S están concentrados en las nanopartículas de barita pero también en las áreas oscuras que rodean a éstas en comparación con el resto de la rejilla.

Los mapas elementales confirmarían la formación de una fase líquida con alta concentración de iones previa a la formación de nanopartículas, cuyos remanentes sólidos son visibles en las rejillas. Es importante mencionar que el Cl estaba distribuido homogéneamente por toda la rejilla lo que lo que indicaría que estas áreas no son un artefacto consecuencia de la adición de etanol o del secado de las muestras. Aparentemente, el co-polímero actúa ayudando a estabilizar la fase líquida precursora, lo que se conoce como PILP (*Polymer Induced Liquid Precursor*) término que emplearon por primera vez Gower y colaboradores (Gower et al. (2000)). A partir de este PILP, las nanopartículas de BaSO₄ nuclean después de expulsar el agua.

En las muestras en las que la reacción fue detenida 6h después de la mezcla de las soluciones de BaCl₂ y Na₂SO₄, se encontró que las partículas presentaban morfologías distintas a las obtenidas sin co-polímero. Las partículas tenían formas redondeadas y eran de menor tamaño (100 nm a 1 µm), y estaban formadas por sub-unidades de ~10 nm. Se observó que una capa de co-polímero interconectaba estas partículas y que el polímero se había incorporado en las subunidades de barita.

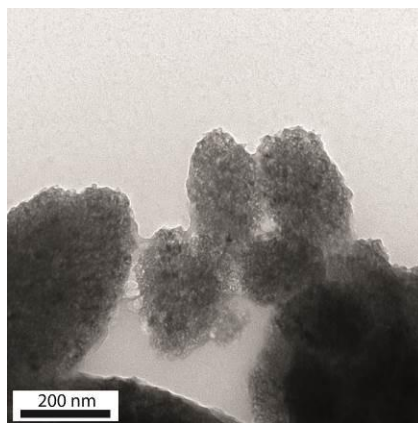


fig 3. Imagen de TEM de la evolución de las partículas en presencia del co-polímero después de 6h.

Los patrones de difracción de electrones de estas partículas son similares a los de cristales únicos pero ligeramente distorsionados (como se observa típicamente en mesocristales). Aparentemente, en presencia del co-polímero parece que las partículas permanecen como agregados orientados y la recrystalización para dar un cristal único es retardada o impedida probablemente debido a la

incorporación de co-polímero.

CONCLUSIONES

El proceso de formación de BaSO₄ parece comenzar con la formación de una fase líquida densa, con gran concentración de iones, en la cual nanopartículas primarias nuclearían. La agregación orientada de estas partículas primarias daría lugar a entidades más grandes (~100 nm). Estas partículas secundarias, mediante otro proceso de agregación cristalográficamente orientada, dan lugar a partículas de varias micras de tamaño que tras un proceso de recrystalización originan los cristales únicos finalmente observados.

La presencia de 50 ppm de un co-polímero comercial no parece alterar el mecanismo de precipitación; aparentemente, la fase precursora líquida es estabilizada (PILP) por más tiempo. La incorporación de co-polímero en y entre las nanopartículas de barita retarda o impide el proceso de recrystalización que conduce a la formación de cristales únicos de tamaño micrométrico de barita.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Europea (MINSC ITN 290040 Marie Curie). ER-A agradece la concesión de un contrato Ramón y Cajal, así como financiación por parte del grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía y de los proyectos MAT2012-37584 y P11-RNM-7550 del Ministerio de Economía y Competitividad-fondos FEDER y la Junta de Andalucía. También agradecer al "Centro de Instrumentación Científica" (UGR) por su ayuda con los análisis de TEM y FESEM.

REFERENCIAS

- Verch, A., Gebauer, D., Antonietti, M., Cölfen, H. (2011): How to control the scaling of CaCO₃: a "fingerprinting technique" to classify additives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 16811.
- Qi, L., Cölfen, H., Antonietti, M. (2000): Crystal Design of Barium Sulfate using Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 604.
- Judat, B., Kind, M. J. (2004): Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. *Colloid Interface Sci.*, **269**, 341.
- Gower, L. B., Odom, D. J. J. (2000): Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. *Cryst. Growth*, **210**, 719.