



PRH ANP-44.1
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS ANP - 44.1

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

prh
Programa de
Recursos Humanos
da ANP



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

GESTÃO: **Finep**

Monografia de Graduação

SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO EM MISTURAS AQUOSAS CONTENDO ETILENOGLICOL, CLORETO DE SÓDIO E CO₂: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

Beatriz Idalina de Oliveira Vieira

Natal, junho de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BEATRIZ IDALINA DE OLIVEIRA VIEIRA

**SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO EM MISTURAS AQUOSAS
CONTENDO ETILENOGLICOL, CLORETO DE SÓDIO E CO₂: DADOS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

NATAL
2019

BEATRIZ IDALINA DE OLIVEIRA VIEIRA

**SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO EM MISTURAS AQUOSAS
CONTENDO ETILENOGLICOL, CLORETO DE SÓDIO E CO₂: DADOS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
– UFRN, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientador: MSc. Deborah Cordeiro de
Andrade

BEATRIZ IDALINA DE OLIVEIRA VIEIRA

**SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO EM MISTURAS AQUOSAS
CONTENDO ETILENOGLICOL, CLORETO DE SÓDIO E CO₂: DADOS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho - Orientador
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

MSc. Deborah Cordeiro de Andrade - Coorientadora
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dr.^a. Dannielle Janainne da Silva - Examinadora
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

*“Nenhuma grande descoberta foi
feita jamais sem um palpite ousado”.*

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, e por sempre estar a guardar meus caminhos pela sua graça imerecida.

À minha família, em especial meus pais, por terem me proporcionado toda a condição para que eu pudesse chegar até aqui, e por todo amor e cuidado. Meus irmãos, por tornarem o núcleo familiar completo, e por toda ajuda sempre que necessário.

A todos os professores que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, em especial, o professor Dr. Osvaldo Chiavone-Filho, por toda orientação, aprendizado e paciência. À minha coorientadora MSc. Deborah Cordeiro de Andrade, por ter me acompanhado desde a iniciação científica, e agora estar me orientando e compondo a banca. À Dr^a. Dannielle Janainne por todo apoio.

Aos colegas de laboratório, em especial Giliane Vital, Thaíse Ághata e Ruan Nogueira, que sempre primaram pela qualidade do nosso trabalho, bem como, por fazer a carga ser mais leve. E ainda, aos amigos feitos pelo projeto MEG, Mário Hermes e Mateus Fernandes, pelas sugestões, ajuda e conselhos.

Aos amigos que participaram dessa batalha que é a graduação junto comigo, em especial Beatriz Farias e Maria Cecília, peças importantes na minha vida. Aos amigos feitos através dos congressos, que me fizeram crer que a Engenharia Química é gigante.

Às amigas da seleção feminina de futebol da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) por tornarem meus dias mais leves, encontrando no esporte um meio eficaz para a manutenção da saúde física e mental. Também agradeço à Ingrid Ferreira por todo apoio e companheirismo sempre presente.

Ao Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) localizado no Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) na UFRN por toda estrutura, e ao Projeto MEG pelas oportunidades oferecidas que contribuíram largamente para o meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

No decorrer do processo de produção de petróleo e gás natural, hidrocarbonetos leves como o metano podem ser encapsulados por água, e hidratos de gás podem ser formados. Estes compostos, formados a altas pressões e baixas temperaturas, acarretam a interrupção do fluxo nas tubulações, tornando o processo oneroso, e podem comprometer a segurança da operação. Neste sentido, são utilizados inibidores termodinâmicos de formação de hidratos, como o monoetilenoglicol (MEG). O MEG é injetado na cabeça dos poços visando garantir a viabilidade econômica e segurança do processo. No entanto, este inibidor pode levar ao favorecimento da precipitação dos sais presentes em solução na água de formação, e assim, amparar a deposição destes sais nas tubulações na Unidade de Regeneração do MEG (URM). Em decorrência disso, as linhas podem ser bloqueadas, culminando na parada da unidade. Dessa forma, dados de solubilidade de sais são essenciais para auxiliar a indústria na operação e otimização em Unidade de Regeneração de MEG, onde tal planta possui o objetivo parcial de retirar os sais presentes no MEG rico. Dessa forma, este trabalho objetiva o estudo das condições de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3) em misturas aquosas de MEG, cloreto de sódio (NaCl) e dióxido de carbono (CO_2). E ainda, almeja o desenvolvimento de um modelo empírico para a determinação da solubilidade do CaCO_3 em função da pressão parcial de CO_2 (P_{CO_2}), temperatura, concentração de MEG e concentração de NaCl . Conhecidas estas variáveis, este modelo pode ser aplicado para prever a possibilidade de precipitação do carbonato, bem como, a quantidade precipitada. Este modelo foi correlacionado, e consegue prever dados de solubilidade do carbonato em condições semelhantes às de operação da URM da plataforma de Mexilhão. Foram feitos experimentos pelos métodos analítico e sintético varrendo toda a concentração de MEG, à temperatura de 25 °C e pressão de 101 kPa. Com isso, foi observada a diminuição da solubilidade do sal com o aumento do MEG. Para sistemas na ausência de CO_2 , simulando condições fora do poço, foi constatada a cinética lenta de dissolução do CaCO_3 em solução aquosa à 25 °C. Além disso, a condutividade foi estudada como um método sintético de determinação do CaCO_3 *in locu*, e foi obtida uma relação de dependência direta desta medida com a solubilidade do CaCO_3 em determinadas condições operacionais de interesse.

Palavras-chaves: Hidratos, monoetilenoglicol, solubilidade, modelo empírico, carbonato de cálcio.

ABSTRACT

In the course of the oil and natural gas production process, light hydrocarbon such as methane can be encapsulated by water, and gas hydrates can be formed. These compounds, formed at high pressures and low temperatures, act in a way to interrupt the flow in the pipes, making the process costly, as they may compromise the safety of the operation. In this sense, thermodynamic inhibitors of hydrate formation, such as monoethyleneglycol (MEG), are used. The MEG is injected into the head of the wells in order to ensure the economic feasibility and safety of the process. However, this inhibitor may lead to favoring the precipitation of the salts present in solution in the forming water, and thus, to support the deposition of these salts in the pipes. As a result, the lines can be blocked, culminating in unit stoppage. In this sense, salt solubility data are essential to assist the industry in the operation and optimization in the MEG Regeneration Unit (MRU), where such a plant has the partial objective of removing the salts present in the rich MEG. Thus, this work aims to study the solubility conditions of calcium carbonate (CaCO_3) in aqueous mixtures of MEG, sodium chloride (NaCl) and carbon dioxide (CO_2). It also aims to develop an empirical model to determine the solubility of CaCO_3 as a function of CO_2 partial pressure (P_{CO_2}), temperature, MEG concentration and NaCl concentration. Knowing these variables, the model can be applied to predict the possibility of precipitation of the carbonate, as well as the amount precipitated. A series of systematic data was correlated, and is able to predict carbonate solubility data under conditions similar to those of the MRU of the Mexilhão platform. Experiments were performed by analytical and synthetic methods by sweeping the entire MEG concentration at 25 °C, 101 kPa and NaCl concentration. A decrease in solubility of the salt was observed with increasing MEG. For systems in the absence of CO_2 , simulating out of the well conditions, the slow kinetic dissolution of CaCO_3 in aqueous solution at 25 °C was observed. In addition, conductivity was studied as a synthetic method for the determination of CaCO_3 *in locu*, and a relationship of direct dependence of this measurement was obtained for the solubility of CaCO_3 measurements under the operational conditions of interest.

Keywords: Hydrates, monoethylene glycol, solubility, empirical model, calcium carbonate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hidrato de gás natural.	18
Figura 2 – Representação da unidade <i>PUREMEG</i> típica de regeneração de MEG.	21
Figura 3 - Concentração das espécies químicas do sistema carbonato em função do pH.	25
Figura 4 – Comportamento da solubilidade do CaCO_3 em água na temperatura de 150 °C e diferentes pressões parciais de CO_2	29
Figura 5 – Solubilidade do carbonato de cálcio (representada pela concentração de cálcio total) a 25 °C e pressão total de aproximadamente 1 bar.	30
Figura 6 – Relação entre a pressão parcial de CO_2 e o pH de solução de carbonato de cálcio em meio aquoso a 25 °C.	31
Figura 7 – Comportamento da solubilidade do CaCO_3 em água em função da temperatura do sistema à 1 atm de pressão parcial de CO_2	32
Figura 8 – Concentração de cálcio em solução aquosa de MEG na presença de 0,5 mol/kg de NaCl e pressão parcial de CO_2 constante.	33
Figura 9 – Comportamento da solubilidade do CaCO_3 em função da concentração de NaCl.	34
Figura 10 – Esquema do aparato experimental de testes de solubilidade de carbonato de cálcio em soluções aquosas de MEG, NaCl e pressões parciais de dióxido de carbono.	37
Figura 11 – Fluxograma do ensaio de solubilidade de carbonato de cálcio em misturas aquosas de monoetilenoglicol e NaCl e pressão parcial de CO_2 pelo método analítico.	40
Figura 12 - Fluxograma do ensaio de solubilidade de carbonato de cálcio em misturas aquosas de monoetilenoglicol e NaCl e pressão parcial de CO_2 pelo método analítico.	41
Figura 13 – Representação de curvas de dissolução e diluição de CaCO_3 em água com pressão de CO_2 , para determinação da solubilidade via intersecção, indicada pela linha vertical.	42
Figura 14 – Aplicação do modelo empírico em condição de processo da MTU.	47
Figura 15 – Tempo de equilíbrio do carbonato de cálcio em solução aquosa à 25 °C na ausência de CO_2	48
Figura 16 – Dados de solubilidade do carbonato de cálcio em misturas aquosas de MEG* na presença de CO_2 e pressão de 101,3 kPa pelo método analítico.	49
Figura 17 – Comparativo de solubilidade do carbonato de cálcio em misturas aquosas de MEG livre de sal a 25 °C na presença de CO_2 pelos métodos analítico e sintético.	51
Figura 18 – Curvas de calibração relacionando concentração de carbonato de cálcio e condutividade a 25 °C e pressão de 101 kPa.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição (mg/L) e pH de águas oleosas proveniente de diversas estações.....	17
Tabela 2 - Exemplo do efeito do metanol e do etilenoglicol.....	20
Tabela 3 – Identificação dos equipamentos que compõem a bancada experimental.	38
Tabela 4 – Reagentes utilizados nos ensaios laboratoriais.	38
Tabela 5 – Literatura de referência para a modelagem e suas condições experimentais.	45
Tabela 6 – Parâmetros empíricos calculados para a Equação 16.	46
Tabela 7 – Dados de pH, condutividade e solubilidade do CaCO_3 em solução aquosa na ausência de CO_2	49
Tabela 8 – Solubilidade e parâmetros físico-químicos do carbonato de cálcio em solução aquosa a 25 °C e pressão parcial de CO_2 pelo método sintético.	50
Tabela 9 – Solubilidade do carbonato de cálcio em misturas aquosas de MEG livre de sal a 25 °C e pressão parcial de CO_2 pelo método sintético.	50
Tabela 10 – Parâmetros do ajuste linear das curvas de calibração relacionando concentração de carbonato de cálcio e condutividade.....	53
Tabela 11 – Dados de pressão parcial de CO_2 reportados por Figueiredo <i>et al.</i> (2014) e calculados pelo modelo da Equação 17.....	59
Tabela 12 – Correção de pressão parcial de CO_2 a partir do modelo da Equação 18 aplicada para experimentos deste trabalho pelo método sintético.	59
Tabela 13 – Parâmetros empíricos para a Equação 19.	60
Tabela 14 – Dados de solubilidade do carbonato de cálcio em misturas aquosas de MEG livre de sal a 25 °C e pressão de 101,3 kPa na presença de CO_2 pelo método analítico.	61
Tabela 15 – Dados de condutividade e concentração de carbonato de cálcio em misturas aquosas a 25 °C com adição inicial de CO_2	62
Tabela 16 - Dados de condutividade e concentração de carbonato de cálcio em misturas aquosas a 25 °C e pressão parcial de CO_2 de 101 kPa.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEG	Dietilenoglicol
DEQ	Departamento de Engenharia Química
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
MEG	Monoetilenoglicol
MTU	Unidade de Tratamento de Monoetilenoglicol
P.A	Para Análise
TEG	Trietilenoglicol
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
URM	Unidade de Regeneração do MEG
ppm	Partes por milhão

LISTA DE SÍMBOLOS

π	Número de fases
N	Número de componentes
n_i	Número de moles de i
$n_{j \neq i}$	Todos os números de moles exceto o referente a i
T	Temperatura
P	Pressão
G	Energia livre de Gibbs
R	Constante universal dos gases ideais
f_i	Fugacidade da espécie pura i
f_i^0	Fugacidade da espécie pura i no estado de referência
γ_i	Coeficiente de atividade da espécie pura i
x_i	Fração molar de i na fase líquida
μ_i	Potencial químico de i
μ_i^0	Potencial químico da substância i no estado de referência
$[MEG]'$	Concentração de monoetilenoglicol livre de sal na mistura de solventes
R^2	Coeficiente de correlação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Hidratos	18
2.1.1	Inibidores de Hidratos	18
2.1.2	O inibidor MEG.....	19
2.1.3	Processo de regeneração e recuperação do MEG	20
2.2	Equilíbrio de fases.....	21
2.2.1	Potencial Químico	23
2.2.2	Fugacidade.....	23
2.2.3	Equilíbrio do CO ₂ em água.....	24
2.3	Solubilidade	25
2.3.1	Condutividade.....	27
2.4	Carbonato de cálcio	27
2.5	Variáveis dominantes na precipitação do CaCO ₃	28
2.5.1	O efeito do CO ₂	29
2.5.2	O efeito do pH	30
2.5.3	O efeito da temperatura	32
2.5.4	O efeito do MEG	33
2.5.5	O efeito do NaCl.....	34
2.6	Métodos de determinação da solubilidade.....	35
2.6.1	Método Analítico	35
2.6.2	Método Sintético	36
2.7	Modelagem empírica	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37

3.1	 Materiais	37
3.2	 Solubilidade do CaCO_3 em misturas aquosas contendo MEG e NaCl pelo método analítico.....	38
3.2.1	Sistemas com pressão parcial de CO_2	39
3.2.2	Sistemas na ausência de CO_2	40
3.3	 Solubilidade do CaCO_3 em misturas aquosas contendo MEG e NaCl pelo método sintético.....	41
3.3.1	Sistemas com pressão parcial de CO_2	41
3.4	 Modelagem	43
3.4.1	Modelo para solubilidade do carbonato de cálcio em função da pressão parcial de CO_2	43
3.4.2	Modelo para solubilidade do carbonato de cálcio em função da pressão parcial de CO_2 e do pH do sistema.....	43
3.4.3	Modelo para solubilidade do carbonato de cálcio em função da pressão parcial de CO_2 e da temperatura do sistema.....	44
3.4.4	Modelo para solubilidade do carbonato de cálcio em função da pressão parcial de CO_2 , temperatura, concentração de MEG livre de sal e concentração de NaCl do sistema.....	44
4	 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	 Modelagem empírica	45
4.2	 Aplicação do modelo à indústria	46
4.3	 Método Analítico.....	47
4.3.1	Tempo de equilíbrio em sistemas sem CO_2	47
4.3.2	Teste de solubilidade em sistemas com CO_2	49
4.4	 Método Sintético	50

4.4.1	Teste de solubilidade em sistemas com CO ₂	50
4.4.2	Curva de calibração da condutividade.....	51
5	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
	APÊNDICE A – Modelos empíricos	59
	APÊNDICE B – Concentrações do Carbonato de Cálcio	61
	APÊNDICE C – Curvas de Calibração	62

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial cresce a cada ano e atinge níveis acima do previsto. Com isso, o setor produtor deve se adequar para fornecer de acordo com a demanda de mercado. A indústria petrolífera é responsável pelo fornecimento de cerca de 49,4 % da matriz energética brasileira em 2017, segundo o Balanço Energético Nacional. Para atender a crescente necessidade de energia, esta indústria vem se modernizando e buscando formas de obter a melhor eficiência, otimizando os processos, e reduzindo custos.

Grande parcela da produção brasileira é proveniente de campos *off-shore*, e, devido a condições marítimas adversas, problemas complexos de escoamento são frequentes. Dentre os quais, destaca-se a deposição de incrustações de sais nas paredes internas das tubulações produtoras. Mudanças nas condições, como pressão e temperatura, potencializam o efeito de precipitação dos sais, destacando o carbonato de cálcio proveniente dos poços de produção juntamente com a água produzida.

Além da problemática da incrustação, para campos produtores essencialmente de gás natural, e em condições específicas como, baixa temperatura e alta pressão, a formação de hidratos de gás é comum. Os hidratos são formados combinando água e pequenas moléculas de hidrocarbonetos, as quais são aprisionadas pela água congelada, e provocam severas obstruções nas tubulações de produção de gás, ameaçando a segurança e viabilidade econômica do processo (HINRICHSSEN, 1998).

A injeção de inibidores na cabeça dos poços é uma técnica eficaz contra a formação de hidratos. Desta forma, o monoetilenoglicol (MEG) é utilizado devido às suas propriedades únicas. O MEG pode ser regenerado e reciclado, reduzindo os custos de operação, e tem se tornado uma alternativa ao metanol, anteriormente utilizado (HAGHIGHI *et al.*, 2009). No entanto, este composto influencia diretamente na redução da solubilidade de sais de carbonato (efeito *salting-out*), ou seja, a precipitação dos sais é evidenciada quanto maior for a quantidade de inibidor (ANDRADE, 2018). A presença de outros sais, principalmente o cloreto de sódio (NaCl), também influencia significativamente na solubilidade de sais de carbonato.

Sendo assim, dados termodinâmicos de solubilidade em sistemas aquosos contendo carbonato de cálcio, MEG, NaCl e dióxido de carbono (CO₂) simulando as condições operacionais do poço, bem como do processo de regeneração do MEG são relevantes para evitar problemas adversos ocasionados pelo sal. Além disso, tais dados são essenciais para manter a

viabilidade econômica e integridade do processo de produção de gás natural, sendo possível a predição de problemas relacionados dadas as condições de produção.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a determinação de dados termodinâmicos como solubilidade, pH e condutividade escassos à indústria petrolífera, e que podem ser utilizados como base para a predição da precipitação do carbonato de cálcio em soluções aquosas de MEG, NaCl e CO₂. Além disso, a modelagem empírica de dados de solubilidade em função da pressão parcial de CO₂ e da temperatura do sistema, a partir de dados da literatura e deste trabalho.

Como objetivos específicos destaca-se:

- Determinação de dados de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO₃) em soluções aquosas de MEG com concentrações mássicas variando de 0 até 100% e presença de CO₂ pelos métodos analítico e sintético;
- Determinação do tempo de equilíbrio do CaCO₃ em soluções aquosas na ausência de CO₂;
- Desenvolvimento de um modelo empírico a fim de correlacionar a solubilidade do CaCO₃ em função da pressão parcial de CO₂, objetivando a correção de dados de pressão da literatura;
- Desenvolvimento de um modelo empírico visando a correlação da solubilidade do CaCO₃ em função da pressão parcial de CO₂ e o pH do sistema, com o objetivo de corrigir os dados obtidos neste trabalho com valores de pressão total;
- Desenvolvimento de um modelo empírico a fim de correlacionar a solubilidade do CaCO₃ em função da pressão parcial do CO₂ e da temperatura;
- Desenvolvimento de um modelo empírico visando a correlação da solubilidade do CaCO₃ em função da pressão parcial do CO₂, temperatura, concentração de MEG e concentração de NaCl. Este modelo será útil para prever a precipitação de CaCO₃ a partir das condições de correntes relacionadas a produção de gás natural, e correntes da unidade de regeneração de MEG.

5 CONCLUSÕES

A partir dos modelos matemáticos desenvolvidos, foi possível fazer ajustes em dados (Figueiredo *et al.*, 2014) que estavam obsoletos na literatura. E ainda, os dados deste trabalho também sofreram um leve reajuste de 2 kPa na pressão parcial de CO₂, validando a medida de pressão já feita. Dessa forma, estes dados tratados puderam compor, juntamente com outros autores, um modelo genérico que engloba a pressão de CO₂, temperatura, concentração de MEG e concentração de NaCl.

O modelo consegue descrever com conformidade a solubilidade do CaCO₃ de acordo com a pressão parcial de CO₂, utilizando os parâmetros fornecidos pela literatura, sendo possível assim, analisar como o processo do Low Pressure Separator da Unidade de Regeneração de MEG ocorreria nessas condições operacionais. É esperado que este modelo consiga prever a precipitação do carbonato de cálcio, dadas as condições de operação (P_{CO₂}, temperatura, concentração de MEG e concentração de NaCl) de uma corrente de interesse. No entanto, ainda são necessários ajustes nos parâmetros referentes à concentração de MEG em sistemas livre de NaCl e CO₂.

Os testes de solubilidade utilizando os métodos analítico e sintético na presença de CO₂ conseguiram descrever o comportamento da solubilidade do CaCO₃ em função da concentração de MEG (0 – 100% m/m), escassos na literatura. Dessa forma, a hipótese do decaimento da solubilidade com o aumento da concentração de MEG foi quantitativamente descrita para sistemas sem NaCl, à 25 °C e pressão atmosférica.

Em sistemas sem CO₂, foi observado com experimentos pelo método analítico que a cinética de dissolução do carbonato de cálcio em solução aquosa é lenta, necessitando de um tempo aproximado de 7 dias para o equilíbrio do sistema à 25 °C. Este tempo precisa ser confirmado na presença de NaCl, e em outras temperaturas.

Outra abordagem para a determinação do carbonato de cálcio foi através da condutividade. Este método mostrou-se inovador para a determinação do carbonato *in locu*, porém o método é sensível à presença de outros íons, e precisa de condições operacionais controladas, caso contrário a determinação da quantidade do sal pode ser comprometida.

Diante do cenário atual da indústria de petróleo, este trabalho se faz importante para prever a precipitação de carbonato de cálcio em misturas aquosas de MEG, NaCl e CO₂, auxiliando a indústria a evitar custos onerosos com incrustações e depósitos de sal, os quais podem vir a prejudicar a produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, D. C. DE. **SOLUBILIDADES DOS CARBONATOS DE CÁLCIO, ESTRÔNCIO E FERRO EM CONDIÇÕES DE INTERESSE DO PROCESSO DE REGENERAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL**. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 15th ed.; American Public Health Association: Washington, DC, 1981.

BARBOSA, D. F. **Modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de compostos graxos**. 123 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CARVALHO, R. B. **Análise de Metodologia de Controle de Hidratos em Águas Ultra-Profundas**. 58 f. TCC (Graduação). Curso de Engenharia de Petróleo, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010

.CHIAVONE-FILHO, O.; RASMUSSEN, P. Solubilities of Salts in Mixed Solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 3, p. 367–369, 1993.

COCHRAN, S. OTC 15255 Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments. 2003.

COSMO, R. DE P. **Modelagem E Simulação Termodinâmica Da Precipitação De Calcita Em Condições De Poço**. 220 f. Dissertação (Mestrado). Mestrado em energia, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

COTO, B. et al. Effects in the solubility of CaCO_3 : Experimental study and model description. **Fluid Phase Equilibria**, v. 324, p. 1–7, 2012.

DE OLIVEIRA, J. A. F. **Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol**. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

DIGITAL, I. **Japoneses conseguem extrair hidrato de metano do Mar do Japão**. Disponível em: <<http://www.ipcdigital.com/economia/japoneses-conseguem-extrair-hidrato-de-metano-do-mar-do-japao/>>. Acesso em: 3 mar. 2019.

DUAN, Z.; LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 72, p. 5128–5145, 2008.

ELLIS, A. J. THE SOLUBILITY OF CALCITE IN CARBON DIOXIDE SOLUTIONS. **American Journal of Science**, v. 257, p. 354–365, 1959.

ELLIS, A. J. The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures.

American Journal of Science, 1963.

FIGUEIREDO, C. S. et al. ESTUDOS TERMODINÂMICOS DE CARBONATOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E ATMOSFERA DE CO₂. **Rio Oil & Gas**, p. 10, 2014.

FILHO, J. H. B. A. et al. **A UTILIZAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL COMO AGENTE INIBIDOR DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**. Aracaju, 2016.

FLATEN, E. M.; SEIERSTEN, M.; ANDREASSEN, J. P. Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 13, p. 3533–3538, 2009.

FREAR, G. L.; JOHNSTON, J. THE SOLUBILITY OF CALCIUM CARBONATE (CALCITE) IN CERTAIN AQUEOUS SOLUTIONS AT 25°. v. 51, p. 2082–2093, 1929.

GOPI, S.; SUBRAMANIAN, V. K.; PALANISAMY, K. Aragonite-calcite-vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 5, p. 1906–1912, 2013.

HAGHIGHI, H. et al. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 1, p. 24–30, 2009.

HINRICHSSEN, C. J. Preventing Scale Deposition In Oil Producing Facilities: An Industry Review. **Corrosion**, v. 98, n. 61, p. 1–29, 1998.

KAASA, B.; SANDENG, K.; OSTVOLD, T. Thermodynamic Predictions of Scale Potential, pH and Gas Solubility in Glycol-Containing Systems. **Society of Petroleum Engineers Inc.**, 2005.

MACKERETH, F. J. H.; HERON, J.; TALLING, J. F. Water Analysis: Some Revised Methods for Limnologists. **Freshwater Biological Association Scientific**, 1978.

MANIÇOBA, N. S. D. A. **SOLUBILIDADE DE SAIS DE CARBONATOS EM MISTURAS AQUOSAS CONTENDO MONOETILENOGLICOL NA PRESENÇA DE DIÓXIDO DE CARBONO**. TCC (Graduação). Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

MILLER, J. P. A PORTION OF THE SYSTEM CALCIUM CARBONATE-CARBON DIOXIDE-WATER, WITH GEOLOGICAL IMPLICATIONS. **American Journal of Science**, v. 250, p. 161–203, 1952.

MOGHADASI, J. et al. Formation Damage Due to Scale Formation in Porous Media Resulting From Water Injection. **SPE International**, p. 1–11, 2007.

NAKAYAMA, F. S. CALCIUM ACTIVITY, COMPLEX AND ION-PAIR IN SATURATED CaCO₃ SOLUTIONS. **Soil Science**, v. 106, p. 429–434, 1968.

NATSI, P. D.; ROKIDI, S. G.; KOUTSOUKOS, P. G. Precipitation of Calcium

Carbonate (CaCO_3) in Water–Monoethylene Glycol Solutions . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 4732–4743, 2019.

ODEIGAH, E. A. et al. The Effect of Monoethylene Glycol on Calcium Carbonate Solubility at High Temperatures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 46, p. 15909–15915, 2018.

OLIVEIRA, H. N. M. DE. **Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos**. Dissertação (Mestrado). Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

OVRUTSKY, A. M.; PROKHODA, A. S.; RASSHCHUPKYNA, M. S. Basic Concepts of Theory of Phase Transformations. **Computational Materials Science**. p.35-69, 2014.

PEDERSEN, O.; COLMER, T. D.; SAND-JENSEN, K. Underwater Photosynthesis of Submerged Plants – Recent Advances and Methods. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, n. May, 2013.

PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in carbon dioxide-water solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system calcium carbonate-carbon dioxide-water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 1011–1040, 1982.

POVOLERI, F. B. **Modelagem e simulação da formação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinâmico sólido-líquido-vapor**. Dissertação (Mestrado). Universidade Do Estado Do Rio De Janeiro, Instituto Politécnico. 2007.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., GOMES DE AZEVEDO, E. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. Prentice Hall PTR, 1999. v. 2

ROLEMBERG, M. P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos : determinação experimental e modelagem**. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SANDNGEN, K. **PREDICTION OF MINERAL SCALE FORMATION IN WET GAS CONDENSATE PIPELINES AND IN MEG (MONO ETHYLENE GLYCOL)**. Tese (Doutorado). Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2006.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, p. 772, 1999.

SCHLUMBERGER. **PUREMEG: Monoethylene glycol reclamation and regeneration unit**. p. 8, 2016.

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 CO_2 pressures up to 60 atm. **Geochimica**, v. 26, p. 1301–1331, 1962.

SILVA, A. L. F. DA et al. **Processamento primário de petróleo**. Universidade

Petrobras - Escola de Ciências e Tecnologia E&P, p. 53, 2007.

SLOAN, E. D. Introductory overview : Hydrate knowledge development. **American Mineralogist**, v. 89, p. 1155–1161, 2004.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOBRINHO, P. A. **Estudos Termodinâmicos do Processo de Regeneração de Monoetilenoglicol (MEG)**. 70 f. TCC (Graduação). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SODRÉ, U. **Modelos Matemáticos**. Universidade Estadual de Londrina, 2007.

SOUZA, M. F. L. et al. Ciclo do Carbono : Processos Biogeoquímicos , Físicos e Interações entre Compartimentos na Baía de Todos os Santos Carbon Cycle : Biogeochemical , Physical Processes and Compartment Interactions in the Todos os Santos Bay Resumo Ciclo do Carbono. **Revista Virtual de Química**. v. 4, n. 5, p. 566–582, 2012.

WANG, Y. W. et al. In situ study of the precipitation and crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC). **Crystal Growth and Design**, v. 12, n. 3, p. 1212–1217, 2012.