

Monografia de Graduação

ESTUDO DA SOLUBILIDADE E COMPOSIÇÃO DA FASE SÓLIDA DO CLORETO DE CÁLCIO EM MISTURAS CONTENDO ÁGUA E MONOETILENOGLICOL

Leila Cabral Moreira

Natal, Novembro de 2017.

LEILA CABRAL MOREIRA

ESTUDO DA SOLUBILIDADE E COMPOSIÇÃO DA FASE SÓLIDA DO
CLORETO DE CÁLCIO EM MISTURAS CONTENDO ÁGUA E
MONOETILENOGLICOL

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

Natal

2017

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder tranquilidade e força perante as dificuldades.

Aos meus pais, Uéliton e Rosângela, e meu irmão Vinicius por sempre me incentivarem e acreditarem no meu potencial. Em especial pelo suporte durante todos os anos da graduação.

Ao meu orientador e professor Osvaldo Chiavone Filho pela paciência, apoio, disposição e todo conhecimento compartilhado.

A Ítalla por todo o conhecimento partilhado, auxílio, estímulo e carinho.

A Mateus por todo apoio e encorajamento durante os anos de graduação.

Aos meus amigos por todo o incentivo.

Ao grupo MEG, em especial Beatriz, Iêda, Deborah, Naíra e Giliane pela parceria e contribuição imensurável.

Ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e ao grupo de pesquisa pertencente ao Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) pela disponibilidade e contribuição para a realização deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Agência Nacional de Petróleo (ANP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Na indústria de exploração petrolífera, a formação de hidratos apresenta-se como um grande problema, principalmente quando associado a poços produtores de gás, podendo ocasionar bloqueio da tubulação, comprometendo a segurança e a eficiência operacional. Sendo assim, o uso de inibidores termodinâmicos de hidratos, como o MonoEtilenoGlicol (MEG), torna-se altamente relevante. Entretanto, devido esse glicol ter a constante dielétrica relativamente baixa, quando em contato com a água livre, tem o efeito de diminuir a solubilidade da maioria dos sais, provocando aumento de precipitações. Tal processo pode ocasionar problemas operacionais como o bloqueio de linhas e frenagem de válvulas e imobilização da coluna de perfuração. Os danos promovidos pela incrustação de sais gera um maior consumo energético, alcançando uma escala global de bilhões de dólares ao ano na indústria petrolífera. Dessa forma, os estudos referentes à inibição dos hidratos são essenciais na produção de petróleo e gás. Além disso, ao ser injetado nos poços, o glicol retorna à superfície contendo água e sais, necessitando então, de um tratamento de regeneração para sua reinjeção, onde esses contaminantes são removidos. Logo, o estudo da solubilidade de sais em água e MEG são imprescindíveis para a otimização de projetos e plantas de recuperação e regeneração do glicol. A solubilidade do cloreto de cálcio (CaCl_2) em sistemas nas diversas concentrações de MEG e água é um dos estudos abordados. Contudo, o equilíbrio sólido-líquido desse sal em altas concentrações de MonoEtilenoGlicol favorece o efeito *salting-out*, ou seja, a redução da solubilidade do sal. Além disso, há incorporação de moléculas de água livre e de MEG à fase sólida do cloreto de cálcio durante o equilíbrio, podendo aumentar ou diminuir sua solubilidade. Desse modo, este trabalho tem como objetivo estudar as condições de precipitação em sistemas aquosos contendo MEG e cloreto de cálcio (CaCl_2), avaliando a solubilidade. Além disso, a composição da fase sólida do cloreto de cálcio e a quantidade de moléculas de água e de MEG agrupadas a esse sal foram determinadas como forma de elucidar sua influência sobre a solubilidade. A metodologia utilizada baseia-se em análises de densidade e condutividade para a determinação da solubilidade, e termogravimetria e titulação para a determinação da composição da fase sólida em sistemas contendo concentrações de MEG variando de 0% a 100%. As temperaturas estudadas de 25 e 50 °C. O comportamento identificado a partir da análise dos dados de solubilidade mostra que o aumento da concentração de MEG provoca uma diminuição da solubilidade dos sais no sistema. A determinação da composição da fase sólida do sal em equilíbrio sólido-líquido explica o comportamento das curvas de solubilidade e a natureza das espécies higroscópicas, mostrando a quantidade de água livre no sal, e de água de cristalização, além de pequenos teores de MEG.

Palavras-chave: Sais bivalente, Inibidores termodinâmicos, Equilíbrio sólido-líquido Termogravimetria,

ABSTRACT

In the oil exploration industry, the formation of hydrates is a problem, especially when associated with gas-producing wells, can cause blocking of pipelines, compromising the safety and operational efficiency. Therefore, the use of thermodynamic inhibitors, of gas hydrates formation like the Monoethyleneglycol (MEG), becomes highly relevant. However, because this glycol have relatively low dielectric constant, when in contact with water, has the effect of reducing the solubility of most salts, increasing the precipitation. Such a process may cause operational problems such as flow interruption of pipelines and valves plunge and immobilization of drill string. The damage by the salts incrustation generates greater energy consumption, reaching a global scale of billions of dollars a year in the oil and gas industry. Then, studies relating to the hydrates inhibition are essential in the production of oil and gas. Moreover, to be injected in the oil well, the glycol returns to the surface containing water and salts, needing so regeneration treatment for your reinjection, where these contaminants are removed. In addition, the study of the salts solubility in water and MEG are essential for optimizing projects and plants for recovery and regeneration of glycol. The calcium chloride (CaCl_2) solubility on systems in different MEG concentrations and water is the aim of this work. However, the salt solid-liquid equilibrium this in high concentrations Monoethyleneglycol favors the salting-out effect or reducing the solubility. In addition, there is incorporation of water molecules and MEG (salt-free) to the solid phase of calcium chloride for the equilibrium, which may increase or decrease the solubility. Thus, this work aims to study the precipitation conditions in aqueous systems containing MEG and calcium chloride (CaCl_2), assessing the solubility. Also, the solid phase composition of calcium chloride and the amount of water molecules and MEG grouped this salt and how this phase influences the solubility. The methodology used is based on density and conductivity analyses for solubility determination, and Thermogravimetry and titration for the determination of the the solid phase composition in systems containing concentrations of MEG within the interval from 0% to 100%. The temperatures studied 25 °C and 50 °C. The behavior identified from the solubility data analysis shows that increasing the concentration of MEG causes a decrease in the salt solubility in the system. The determination of the solid phase composition of the solid-liquid equilibrium salt explains the behavior of the curves of solubility and hygroscopic nature of species, showing the amount of water salt- free, and water of crystallization, plus small percentage of MEG.

Keywords: Bivalent salts, hydrates inhibitor, thermogravimetric, Solid-liquid equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Coluna de produção de petróleo com incrustação.	23
Figura 2 - Etapas de formação da incrustação de tubulações.	24
Figura 3 - Estrutura cristalina do hidrato de gás contendo molécula de metano e etano.	25
Figura 4 - Hidrato de gás sendo removido de tubulação de gás natural.	26
Figura 5 - Diagrama de fase mostrando as condições de pressão e temperatura adequadas pela estabilidade termodinâmica de hidratos de gás de metano.	27
Figura 6 - Ação de inibição de formação de hidratos.	28
Figura 7 - Ciclo de utilização do MEG.	31
Figura 8 - Regeneração do MEG.	32
Figura 9 - Unidade de recuperação e regeneração PUREMEG™ 33	33
Figura 10 - Aparato experimental para a obtenção do equilíbrio sólido-líquido.	38
Figura 11 - Condutímetro Digimed DM 32.	39
Figura 12 - Densímetro Anton Paar DMA 4500DM.	39
Figura 13 - Equipamento DTG-60 ligado em conjunto através do software TA-Data. (1) Computador; (2) logbook; (3) TA-60WS; (4) DSC-60 Plus; (5) DTG-60; (6) FC-60; (7) Armário.	40
Figura 14 - Metodologia experimental para a determinação da solubilidade pelo método analítico.	41
Figura 15 - Metodologia experimental para a determinação da solubilidade do cloreto de cálcio em água pelo método sintético.	42
Figura 16 - Titulador automático Metrohm.	43
Figura 17 - Procedimento experimental para a determinação da fase sólida do cloreto de cálcio através da titulação.	44
Figura 18 – Etapas do procedimento experimental para a determinação da composição da fase sólida através da termogravimetria.	45
Figura 19 – Diagrama contendo TGA e DTA em função da temperatura fornecido pelo software TA-DATA durante a realização da análise.	46
Figura 20 - Isotermas de solubilidade do Cloreto de cálcio a 25 °C e 50 °C.	47
Figura 21 – Curvas de dissolução e diluição do cloreto de cálcio a 25 °C.	48
Figura 22 – Curvas de dissolução e diluição do cloreto de cálcio a 25 °C.	49
Figura 23 - Curva de solubilidade do cloreto de cálcio em água, para uma concentração em fração mássica (w_{CaCl_2}).	52
Figura 24 – Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W _{MEG} 0%, a 25 °C.	53
Figura 25 – Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W _{MEG} 10%, a 25 °C.	54
Figura 26 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W _{MEG} 30%, a 25 °C.	55
Figura 27 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W _{MEG} 50%, a 25 °C.	56

Figura 28 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 80%, a 25 °C.	57
Figura 29 - Análise termogravimétrica para cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 100%, a 25 °C.	57
Figura 30 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 0%, à 50 °C.	74
Figura 31- Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 10%, à 50 °C.	74
Figura 32 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 30%, à 50 °C.	75
Figura 33 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 50%, à 50 °C.	75
Figura 34 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 80%, à 50 °C.	76
Figura 35 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 100%, à 50 °C.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Físico-Químicas do Cloreto de Cálcio.	22
Tabela 2 - Características físico-químicas do monoetilenoglicol.....	30
Tabela 3 - Reagentes utilizados na obtenção da solubilidade e determinação da fase sólida do cloreto de cálcio.	40
Tabela 4 - Composição da fase sólida através da titulação	51
Tabela 5 - Composição da fase sólida em sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio à 25 °C.	58
Tabela 6 - Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em água.	67
Tabela 7 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 10% mássico de MEG livre de sal.	67
Tabela 8 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 20,00 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	68
Tabela 9 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 30,00 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	68
Tabela 10 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 39,98 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	68
Tabela 11– Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 50,01 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	69
Tabela 12 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 60,01 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	69
Tabela 13 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 70,00 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	69
Tabela 14 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 79,97 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	70
Tabela 15 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 89,94 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	70
Tabela 16 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 99,95 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.	70
Tabela 17 - Massas utilizadas no preparo das soluções.....	71
Tabela 18 - Dados de volume titulado e condutividade para a construção das curvas de diluição e dissolução.....	71

Tabela 19 - Dados de volume titulado e condutividade para a construção das curvas de diluição e dissolução.....	72
Tabela 20 - Massas de CaCl_2 e da solução, concentração do CaCl_2 e número de moléculas de água de coordenação incorporada ao sólido após o equilíbrio de fases. ..	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEQ	Departamento de Engenharia Química
DTG	Termogravimetria Derivada
DTA	Análise térmica diferencial
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
ESL	Equilíbrio sólido líquido
ETOH	Etanol
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEG	MonoEtilenoGlicol
MeOH	Metanol
NUPEG	Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás Natural
P.A	Para Análise
TG	Termogravimetria
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
P	Pressão
N	Número de fases
i	Número de componentes
μ	Potencial Químico
n_i	Número de moles de i
G	Energia livre de Gibbs
$n_{j \neq i}$	Todos os números de moles exceto o referente a i
G_i	Gás ideal
R	Constante universal dos gases ideais
f_i	Fugacidade da espécie pura i
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie pura i
ξ_i	Composição da espécie i
w_{CaCl_2}	Fração mássica de cloreto de cálcio
w_{MEG}	Fração mássica de MEG livre de sal
m_{solv}	Massa do solvente
$m_{\text{sal hidratado}}$	Massa do cloreto de cálcio dihidratado
$MM_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}$	Massa molar do cloreto de cálcio dihidratado
MM_{CaCl_2}	Massa molar do cloreto de cálcio anidro
$m_{\text{solução}}^{\text{sal}}$	Massa de cloreto de cálcio na solução
m_{sal}	Massa de sal utilizada
$m_{\text{dissolução}}^{H_2O}$	Massa de água na dissolução
$m_{\text{titulação}}^{H_2O}$	Massa de água titulada
$W_{CaCl_2 \cdot xH_2O}^{\text{Sol}}$	Concentração de cloreto de cálcio hidratado na solução para X moléculas de hidratação

ρ_{sol}	Densidade da solução
$W_{CaCl_2}^{Sal}$	Concentração de cloreto de cálcio no sal
m_{sol}	Massa da solução

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivo	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Equilíbrio de fases	18
2.1.1	<i>Potencial Químico</i>	19
2.1.2	<i>Fugacidade</i>	19
2.2	Solubilidade de Sais.....	20
2.3	Cloreto de cálcio	21
2.4	Incrustações	22
2.5	Hidratos de gás.....	24
2.6	Inibidores	27
2.6.1	<i>Inibidores termodinâmicos</i>	28
2.7	Monoetilenoglicol.....	29
2.8	Processos de Recuperação e Regeneração do Monoetilenoglicol	31
2.9	Métodos de determinação experimental da solubilidade e composição da fase sólida de sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio	34
2.9.1	<i>Método analítico</i>	34
2.9.2	<i>Método sintético</i>	35
2.10	Fase sólida do Cloreto de Cálcio	36
2.11	Termogravimetria	36
3	METODOLOGIA	38
3.1	Materiais	38
3.2	Determinação da solubilidade.....	41
3.2.1	<i>Método analítico</i>	41
3.2.2	<i>Método sintético</i>	42
3.3	Composição da fase sólida através da titulação.....	44
3.4	Composição da fase sólida através da termogravimetria.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Solubilidade	47
4.1.1	<i>Método analítico</i>	47
4.1.2	<i>Método sintético</i>	48

4.2	Determinação da composição da fase sólida	50
4.2.1	<i>Composição da fase sólida por titulação</i>	50
4.2.2	<i>Composição da fase sólida por termogravimetria</i>	52
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	ANEXO A – Curvas de Calibração	67
	APÊNDICE A – Dados de solubilidade pelo método sintético.....	71
	APÊNDICE B – Dados da fase sólida a partir da titulação.....	73
	APÊNDICE C – Termogramas da fase sólida para o equilíbrio de fases a 50 °C.....	74

1 INTRODUÇÃO

As matrizes energéticas oriundas da exploração de petróleo e gás natural desempenham um papel de extrema importância no desenvolvimento humano, principalmente em termos econômicos, políticos e sociais. Além disso, segundo a Agência Internacional de Energia (International Energy Agency – IEA), até 2035, a expectativa é que esta fonte de energia continue exercendo forte influência. Embora as energias renováveis tenham uma grande perspectiva de crescimento, o uso do óleo tende a continuar como a maior demanda energética.

Nessa circunstância, a exploração e produção do petróleo e gás natural continuarão a fazer parte da energia consumida no Brasil e no Mundo. Diante dessa alta produção, a tentativa de esclarecer problemas associados a esses processos, bem como sua otimização e redução de custos estão se tornando cada vez mais importante.

Dentre os obstáculos constantes na produção destaca-se a formação de incrustação, principalmente nas plataformas e reservatórios. A solução desse problema resulta numa redução de custos e melhor aproveitamento da *commodity* petróleo.

As perdas associadas à incrustação alcançam, em escala global, a ordem de 1,4 bilhões de dólares ao ano (FRENIER e ZIAUDDIN, 2008). As incrustações ocasionam problemas econômicos e operacionais e englobam danos à formação e redução do diâmetro disponível para escoamento. A formação dessas incrustações, isto é, os hidratos, se dão devido à combinação de água de formação e moléculas de hidrocarbonetos em condições de baixa temperatura e alta pressão.

Uma prática da indústria de petróleo, visando evitar a formação destes hidratos durante a etapa de escoamento da mistura fluida dos poços até a plataforma, é a injeção de inibidores termodinâmicos de formação de hidratos na cabeça dos poços em quantidades que variam conforme as condições de temperatura e pressão do poço. Por conseguinte, é necessário estabelecer o efeito de uma combinação de sais e inibidores termodinâmicos sobre equilíbrios de hidrato de gás (CHAPOY et.al., 2012).

Os inibidores termodinâmicos geralmente são sais inorgânicos (NaCl, CaCl₂, KCl), álcoois (metanol) e glicóis (glicerol) que tem como objetivo principal reduzir a atividade da água, ou seja, reduzir a quantidade de água livre na mistura, e como

consequência deslocar a curva de equilíbrio de fases, minimizando a possibilidade de formação de hidrato (ANDRADE, 2009).

Os álcoois, como o metanol (MeOH), são ótimos inibidores, pois removem os envelopes de hidratos de forma permanente. Todavia, quando utilizado em grandes quantidades ocasiona a precipitação de sais inorgânicos, além da incompatibilidade com alguns aditivos presentes no fluido de perfuração. Ademais, o metanol não pode ser reutilizado após o uso, aumentando os custos do processo.

Dentre os inibidores de formação de hidratos, o monoetilenoglicol (MEG) é bastante utilizado devido a sua baixa pressão de vapor e total solubilidade em água. O MEG injetado nos poços retorna para a plataforma em uma mistura água+MEG+gás natural. Esta mistura é separada em duas correntes: uma contendo majoritariamente gás natural que é desidratado, purificado e fracionado; e outra contendo a mistura água+MEG e quantidades variáveis de diversos tipos de sais dissolvidos (AMARAL FILHO *et al.*, 2016).

Este inibidor leva à alteração no comportamento de fases do sistema deslocando o ponto de equilíbrio da mistura para uma região de temperatura e pressão fora da curva de formação de hidratos. Contudo, a presença desse glicol promove uma redução na solubilidade dos sais presentes em solução, influenciando na etapa de precipitação ao longo do processo. Como uma alternativa econômica, após ser utilizado, conduz-se o monoetilenoglicol para uma unidade de regeneração, em que a água e os sais são separados, tornando esse inibidor apto para a reutilização.

Durante o processo de regeneração se faz necessário conhecer as condições para a separação entre o glicol e a água e os diversos sais presentes em solução. Um dos sais encontrados é o cloreto de cálcio (CaCl_2). Contudo, segundo Silva (2016), esse sal tende a incorporar moléculas de solvente à fase sólida quando submetido ao equilíbrio de fases em sistemas contendo água e MEG, levando a uma alteração na curva de solubilidade em função da composição do solvente.

Dessa forma, o estudo das variáveis, como pressão e temperatura, relacionadas à alteração da solubilidade dos sais apresenta significativa importância no sentido de aliviar os danos causados pela incidência de incrustações retratadas durante o processo de produção e exploração do petróleo e gás natural, além de apresentar benefícios como o reaproveitamento do MEG, controle de resíduos gerados e preservação ambiental.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o comportamento de sistemas aquosos contendo monoetilenoglicol e cloreto de cálcio, avaliando dados de solubilidade e composição da fase sólida, com o intuito de complementar dados da literatura.

Como objetivos específicos são válidos destacar:

- Determinação de dados de solubilidade do cloreto de cálcio em soluções aquosas contendo concentração mássica de MEG variando de 0% até 100%;
- Desenvolvimento de isotérmicas para o estudo da influência da temperatura no comportamento da solubilidade;
- Determinação da composição da fase sólida do cloreto de cálcio em misturas aquosas contendo concentração mássica de MEG variando de 0% até 100%, nas isotérmicas de 25 °C e 50 °C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Equilíbrio de fases

Quando em um sistema coexistem duas ou mais fases, na mesma condição de temperatura e pressão, sem que haja macroscopicamente transferência de massa de forma espontânea de uma fase para outra, dizemos que o mesmo encontra-se em equilíbrio de fases, ou seja, a composição das fases permanece constante com o tempo em uma condição estática. Contudo, microscopicamente o equilíbrio é também dinâmico, pois ocorre uma transferência simultânea do soluto de uma fase para outra e vice-versa na mesma taxa de velocidade (BEZERRA, 2012).

A condição para obtenção de equilíbrio de fases estabelece relações entre pressão, temperatura e composição de cada fase. Assim, Gibbs inferiu as condições de equilíbrio para um sistema contendo duas fases. De forma a assegurar o equilíbrio entre as fases, se fazem necessários a uniformidade e estagnação térmica, mecânica e química do sistema. Evidencia-se também que os equilíbrios, térmico e mecânico, são representados pela igualdade de pressão e temperatura nas fases. Logo, as condições necessárias para o equilíbrio são:

- Equilíbrio térmico

$$T^A = T^B = \dots = T^N$$

- Equilíbrio mecânico

$$P^A = P^B$$

- Equilíbrio químico

$$\begin{cases} \mu_1^A = \mu_1^B = \dots = \mu_1^N \\ \mu_2^A = \mu_2^B = \dots = \mu_2^N \\ \dots \\ \mu_i^A = \mu_i^B = \dots = \mu_i^N \end{cases}$$

Onde os subscritos representam os componentes do sistema, sendo P a pressão, T a temperatura, μ o potencial químico, i é o número de componentes e N o número de fases. E os sobrescritos representam as fases do sistema.

2.1.1 Potencial Químico

Como evidente, o potencial químico μ_i fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases (SMITH *et al.*, 2007).

Partindo da equação fundamental da termodinâmica em termos de energia livre de Gibbs, tem-se que em sistemas abertos a temperatura e pressão constantes, o potencial químico, por definição, é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (SMITH *et al.*, 2007):

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

Em que μ_i representa o potencial químico da substância i , n todos os números de moles, G é a energia livre de Gibbs, T é a temperatura, a pressão está representada como P , e $n_{j \neq i}$ retrata todos os números de moles excetuando os moles referentes do i .

2.1.2 Fugacidade

A energia livre de Gibbs é definida em função da entropia e da energia interna. Na termodinâmica, são contabilizadas variações de energia interna e não valores absolutos. De acordo com o equacionamento proposto até este ponto, o potencial químico é função da energia livre de Gibbs, e, portanto, apresenta os mesmos inconvenientes quanto à sua quantificação (SILVA, 2016). Sendo assim, a aplicação dos critérios de equilíbrio é facilitada pela introdução do conceito de fugacidade, no qual foi apresentado por Gilbert Newton Lewis, tomando lugar do potencial químico, porém não mostrando suas características menos desejáveis.

Para uma substância pura e no estado de um gás ideal, Smith *et al.* (2007) mostra a origem do conceito de fugacidade como sendo descrito na equação 2.2

$$dG_i^{gi} = RT \ln P \quad (2.2)$$

Resultante do cálculo do potencial químico para um gás ideal, temos a equação 2.3.

$$d\mu_i^{gi} = RT d(\ln P_i) \quad (2.3)$$

Para um fluido real, o conceito de fugacidade (f_i) para a espécie pura i é definido como:

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i) \quad (2.3)$$

Integrando a equação 2.3 e considerando o padrão desejado e o estado de referência, tem-se a seguinte equação.

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln \left(\frac{f_i}{f^{ref}} \right) \quad (2.4)$$

Caso existam fases líquidas no sistema, a fugacidade real do componente é regularmente expressa como um produto entre seu coeficiente de atividade e a composição da fase estudada. Assim, a expressão na qual apresenta o potencial químico é:

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.5)$$

A expressão γ_i representa o coeficiente de atividade, e o termo ξ_i determina a composição da espécie i numa mesma unidade adotada para o coeficiente de atividade. Evidencia-se que de acordo com a unidade adotada, o coeficiente de atividade assumirá valores distintos.

Desse modo, a fugacidade e o potencial químico mostram-se como critérios fundamentais para o equilíbrio de fases. Neste trabalho, o tema será abordado ao obter a solubilidade do cloreto de cálcio em sistemas contendo água e MEG. Uma vez que o monoetilenoglicol pode alterar o coeficiente de atividade da água, e deslocar a curva de equilíbrio de fases.

2.2 Solubilidade de Sais

Ao ser colocado em contato com um sólido, o solvente exerce uma ação específica na dispersão das partículas constituintes do cristal, resultando numa força de atração entre o sólido e o líquido, e assim desencadeando uma penetração das moléculas do solvente no sólido. Desse modo, a forma cristalina desintegra-se, e então forma-se uma solução do sólido no líquido. Esse fenômeno é conhecido como dissolução.

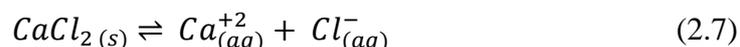
O processo de dissolução abrange três fases distintas, sendo elas: a separação das partículas do solvente, a separação das partículas do soluto e a mistura das partículas do solvente com o soluto, envolvendo assim, a ruptura da estrutura iônica do sólido e a ligação de moléculas do solvente aos íons livres. Logo, a solubilidade está diretamente relacionada com as interações elétricas.

Quando a concentração do soluto torna-se suficientemente elevada, a velocidade de cristalização torna-se igual à velocidade de dissolução estabelecendo um equilíbrio dinâmico e mantendo constante a concentração da solução (OLIVEIRA, 1999)

Como descrito acima por Oliveira (1999), este fenômeno é descrito pelo equilíbrio iônico na equação abaixo.



Para o caso estudado, a dissolução do sal é dada por:

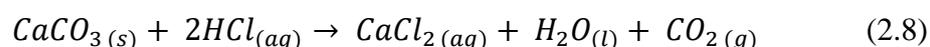


Nesta situação de equilíbrio diz-se que a solução está saturada com o soluto e é incapaz de dissolver maiores quantidades desse soluto. A concentração do soluto numa solução saturada é chamada de solubilidade do soluto no solvente. Isto é, a solubilidade é a concentração no equilíbrio (OLIVEIRA, 1999).

2.3 Cloreto de cálcio

O cloreto de cálcio ($CaCl_2$) consiste em um sal industrial, com aspecto de pó branco, no qual possui um cátion bivalente, derivado do cálcio. A molécula de cloro concede elevada hidrossolubilidade, além da solubilidade na maior parte dos solventes polares. Por ser altamente deliquescente, em condições ambientes dissolve-se rapidamente apenas com a umidade do meio, comportamento observado apenas em compostos extremamente higroscópicos.

O cloreto de cálcio pode ser obtido a partir da reação química entre o carbonato de cálcio e o ácido clorídrico, formando água e dióxido de carbono (CO_2) como subprodutos, seguindo a reação, como na equação 2.8.



Por ser altamente higroscópico, o cloreto de cálcio tem aplicação como secante, além de uso em salmouras de refrigeração e incorporação ao cimento promovendo uma

maior viscosidade, isto é, aumentando seu poder de cimentação. Na Tabela 1 temos algumas características físico-químicas deste composto.

Tabela 1 - Propriedades Físico-Químicas do Cloreto de Cálcio.

Propriedade	
Massa molecular	110,98 g/mol
Densidade específica	1,85 g/cm ³
Ponto de Fusão	772 °C
Ponto de ebulição	1600 °C
Solubilidade em água (20 °C)	745 g/L

Fonte: Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ) – Anidrol.

Essas propriedades são características do cloreto de cálcio anidro, sendo o peso molecular uma combinação dos pesos moleculares do cloro e do cálcio. Este, por sua vez, possui densidade maior que a da água, e ponto de fusão e ebulição relativamente altas. Além disso, possui solubilidade em água de 745 partes por milhão.

2.4 Incrustações

A incrustação é um problema operacional que afeta diversos processos nas mais distintas atividades industriais. Há vários anos estudiosos de cada segmento buscam entender, modelar, equacionar, quantificar e encontrar soluções para inibir ou tratar a deposição de compostos indesejáveis aos processos (COSMO, 2013).

As perdas por incrustações, na indústria petrolífera, alcançam cerca de 1,4 bilhões de dólares ao ano e compreendem problemas e substituições de equipamentos, contratações de serviços e perda de produção.

Segundo Cosmo (2013), as perdas de produção devido à formação de hidratos estão relacionadas ao dano à formação, no qual os sais inorgânicos podem precipitar e impedir que o óleo chegue ao poço. Outro fator no qual pode influenciar a perda de produção é a garantia de escoamento, onde as incrustações nas tubulações podem reduzir o diâmetro de escoamento, podendo tamponar por completo a linha de produção, como na Figura 1.

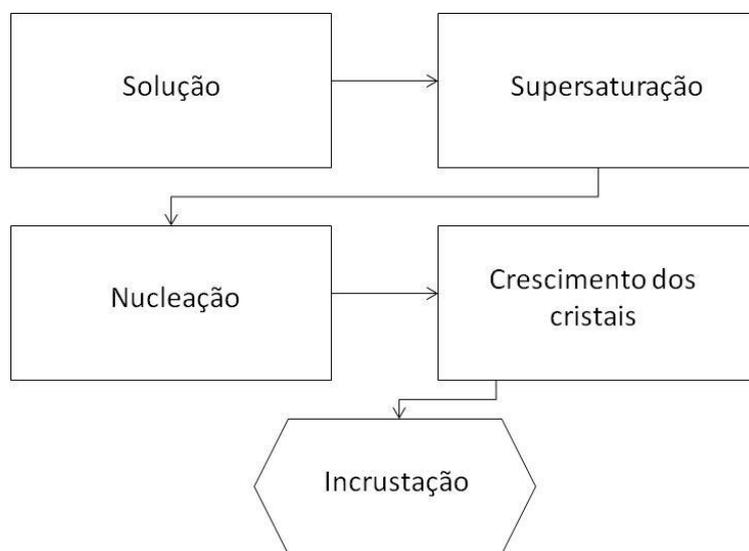
Figura 1 – Coluna de produção de petróleo com incrustação.



Fonte: CRABTREE, 1999.

A incrustação salina é definida como um mineral formado em consequência da saturação de um sal inorgânico aderido a uma superfície. Quando em solução, esses sais estarão na forma de íons dissolvidos, contudo, caso esse sal apresente-se em excesso ele irá precipitar, formando um sólido. Essas incrustações podem ser encontradas em tubulações de exploração de petróleo e gás devido à precipitação de sais advindos da água de formação. A Figura 2 mostra, de forma simplificada, como se forma a incrustação nas linhas de produção.

Figura 2 - Etapas de formação da incrustação de tubulações.



Fonte: MANIÇOBA, 2017, adaptado.

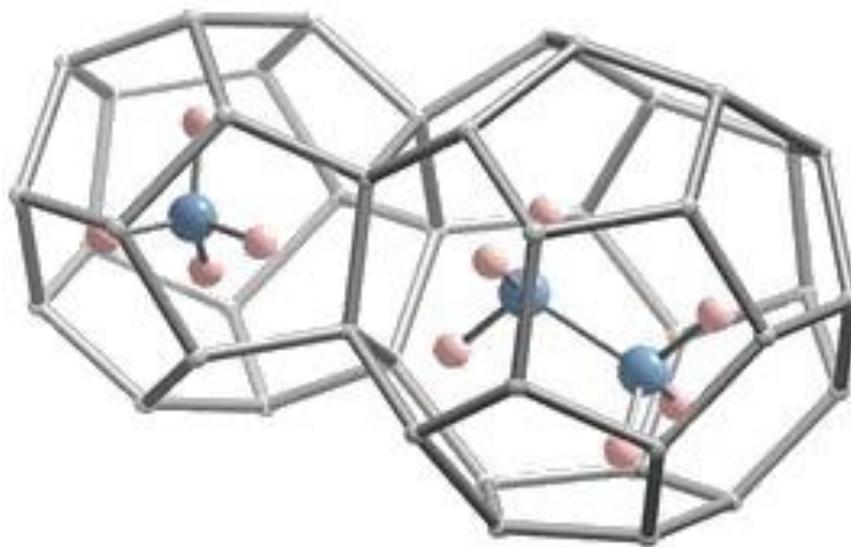
Antes da perfuração e produção do óleo, os sais encontram-se dissolvidos na água de formação da rocha, e conseqüentemente, em equilíbrio com o ambiente do reservatório. Entretanto, ao iniciar a perfuração para a exploração de petróleo e gás, inicia-se também uma perturbação ao sistema com forças externas, desequilibrando o meio após milhares de anos de interação entre o fluido e o reservatório. Esse desequilíbrio ocorre, principalmente, devido ao escoamento de fluidos, tanto externos à formação como internos, ocasionando uma mistura entre a água de formação e outros fluidos, como a água de injeção, provocando, assim, a incrustação.

2.5 Hidratos de gás

A formação de hidrato em um poço de petróleo gera muitos danos e prejuízos para a produção.

Hidrato de gás, ou em latim, *clatrato* é definido como um composto no qual as moléculas de água, através de ligações de hidrogênio, encapsulam moléculas de gases de cadeia curta, normalmente metano ou etano, formando um sólido cristalino com o tipo de ligação intermolecular parecido com a estrutura do gelo, como na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura cristalina do hidrato de gás contendo molécula de metano e etano.



Fonte: STATOIL, 2011.

O hidrato se assemelha em muitos aspectos com o gelo. O aspecto visual, aderência, força mecânica e densidade são algumas das semelhanças. Apresenta cor esbranquiçada, forte aderência com metais, boa resistência mecânica (sendo maior a do gelo) e densidades muito próximas, sendo estas menores que a da água e maiores que a da grande maioria dos óleos (exceto óleos pesados) (CARVALHO, 2010). Como exemplo das características citadas acima temos a Figura 4, mostrando o aspecto físico do *clatrato*.

Figura 4 - Hidrato de gás sendo removido de tubulação de gás natural.



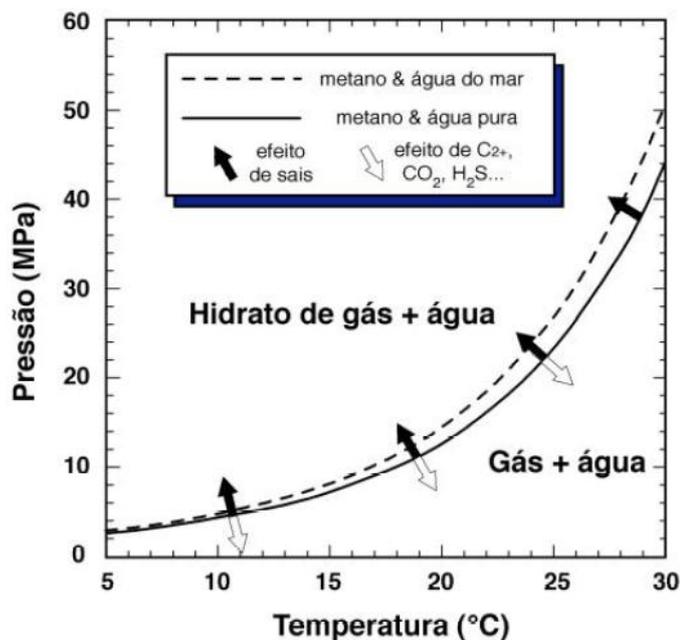
Fonte: BAPTISTA, 2006.

O *clatrato* não se aglomera necessariamente no ponto em que é formado. Por exemplo, em um duto, o hidrato geralmente é arrastado juntamente com a fase líquida e observa-se o acúmulo do sólido nos mesmos locais onde há acúmulo de líquido. Porém os problemas operacionais são gerados pelo acúmulo de *clatrato* e não dos líquidos, tais como o bloqueio de linhas e até mesmo danos em equipamentos (ALMEIDA, 2015).

De acordo com Clennell (2000), apesar de não haver ligações químicas entre as moléculas de água e os gases aprisionados, a estrutura estável do hidrato faz com que o sólido não derreta às temperaturas acima de 0 °C desde que a pressão seja suficientemente alta.

O *clatrato* forma uma curva de pressão e temperatura na qual se mostra termodinamicamente estável, conforme a Figura 5. Em concordância com Carvalho (2010), a curva ajusta-se de acordo com a densidade do gás, e dependerá basicamente do tipo de gás no qual forma o hidrato.

Figura 5 - Diagrama de fase mostrando as condições de pressão e temperatura adequadas pela estabilidade termodinâmica de hidratos de gás de metano.



Fonte: CLENNEL, 2000.

Analisando a curva, podemos observar que o hidrato é estável mesmo em temperaturas superiores a 0 °C com apenas algumas dezenas de MPa. Como a temperatura do mar em águas profundas em que passam as linhas não ultrapassam 4 °C, o risco de formação de hidrato é alto (CARVALHO, 2010).

Durante a perfuração em águas profundas e ultra profundas são geradas elevadas pressões pela coluna hidrostática do fluido no *riser*, e estas combinadas às baixas temperaturas na “*mudline*”, podem induzir a formação de hidrato em poços com presença de gás. Sendo assim é necessária a adição de inibidores de hidrato no fluido de perfuração com o propósito de retardar ou até mesmo evitar a formação de hidrato (ALMEIDA, 2015).

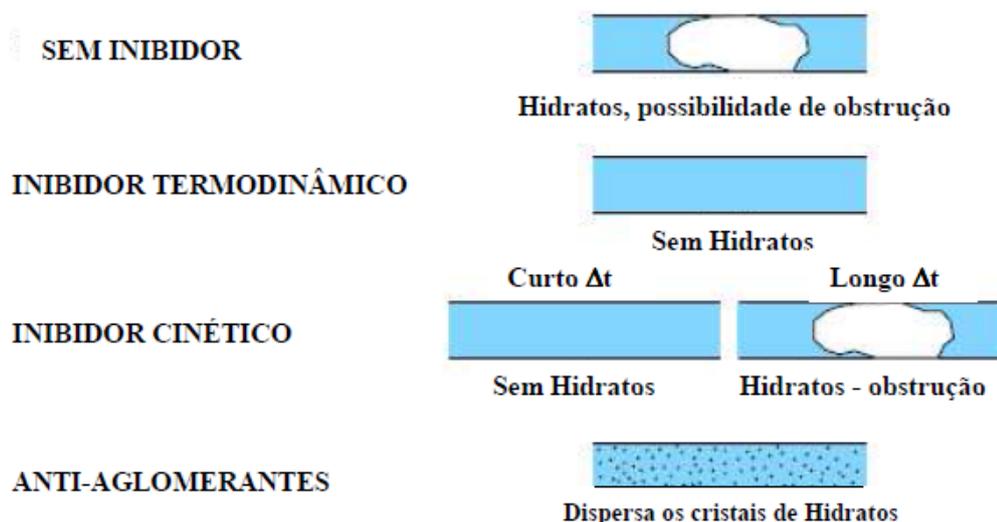
2.6 Inibidores

Segundo Almeida (2015), para inibir a formação desses hidratos as condições de equilíbrio termodinâmico devem ser alteradas, ou seja, o envelope de hidrato deve ser deslocado para a esquerda, o tornando estável em condições mais severas.

Uma alternativa para prevenir a formação desses compostos nas tubulações, isto é, deslocar o equilíbrio termodinâmico, é utilizar de inibidores de formação de hidratos.

Estes podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de atuação, podendo ser inibidores termodinâmicos, cinéticos ou antiaglomerantes. Como forma de exemplificar a atuação desses inibidores, tem-se a Figura 6.

Figura 6 - Ação de inibição de formação de hidratos.



Fonte: ANDRADE, 2009.

Os inibidores cinéticos são responsáveis por retardar a nucleação e o crescimento dos cristais. Enquanto, os anti-aglomerantes, apesar de não agirem sob a formação dos cristais em si, impedem a aglomeração deles em grandes blocos. Em ambos os casos, pode haver a ocorrência de cristais, caso as condições termodinâmicas permaneçam propícias durante grande intervalo de tempo (AL-EISA et al, 2015).

A manutenção das condições termodinâmicas na tubulação torna-se uma técnica de prevenção altamente eficiente. Por esse motivo, utiliza-se largamente a classe de inibidores termodinâmicos.

2.6.1 Inibidores termodinâmicos

Como enfatizado por Silva (2016), os inibidores termodinâmicos atuam alterando a atividade da água, dessa forma, diminuindo a quantidade de água livre presente no fluido. Desse modo, desloca-se a curva de equilíbrio de fases e minimiza a possibilidade de formação de hidratos.

Normalmente os inibidores termodinâmicos são sais inorgânicos (NaCl, KCl e CaCl₂) e álcoois, nos quais destacam-se o metanol e etilenoglicóis.

Os sais não exercem apenas a função de inibidor de hidratos, podem atuar também como adensante. A quantidade desses aditivos que são utilizados na formulação do fluido de perfuração é grande, cerca de 10 a 60% em peso e isso pode ser uma desvantagem. O aumento do peso da lama indica uma maior pressão no anular do que no reservatório, ou seja, devido ao diferencial de pressão ocorre uma invasão da lama no reservatório, ocasionando um fraturamento do reservatório (ALMEIDA, 2015).

Os álcoois se mostram como ótimos inibidores, pois proporcionam a remoção de hidratos de forma permanente. Contudo, ele pode promover a precipitação de sais inorgânicos ao ser utilizado em grandes quantidades, além de ser incompatível com alguns aditivos presentes nos fluidos de perfuração.

O metanol (MeOH) mostra-se como uma alternativa bastante eficaz no processo de inibição. Porém, devido a sua alta volatilidade, ele acaba se perdendo no processo, não sendo possível sua regeneração e reutilização, deixando-o caro. Além de possuir uma alta toxicidade.

Desse modo, os glicóis tornam-se bastante utilizados na indústria de exploração de petróleo e gás. O glicol de alta confiança e o mais utilizado nas companhias de exploração é o monoetilenoglicol (MEG), no qual acaba sendo mais eficaz quando comparado ao metanol, pois há possibilidade de regeneração e reutilização.

2.7 Monoetilenoglicol

O monoetilenoglicol, ou etano-1,2-diol, titula-se como um álcool com dois grupos OH (diol), sendo estável e podendo reagir com oxidantes, álcalis e ácidos. Por ser um anticongelante, o MEG tornou-se largamente utilizado em equipamentos de ar condicionado, além de atuar como anticongelante automotivo. Uma propriedade interessante desse solvente é sua alta solubilidade em água, e também possui baixa pressão de vapor e baixa toxicidade. A Tabela 2 relata algumas características físico-químicas desse glicol.

Tabela 2 - Características físico-químicas do monoetilenoglicol

Propriedades	
Massa molecular	62,068 g/mol
Densidade (20 °C)	1,1135 g/cm ³
Ponto de fusão	-13,0 °C
Ponto de ebulição	197,5 °C
Viscosidade	20,9 mPa.s

Fonte: Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), Garden Química (2014).

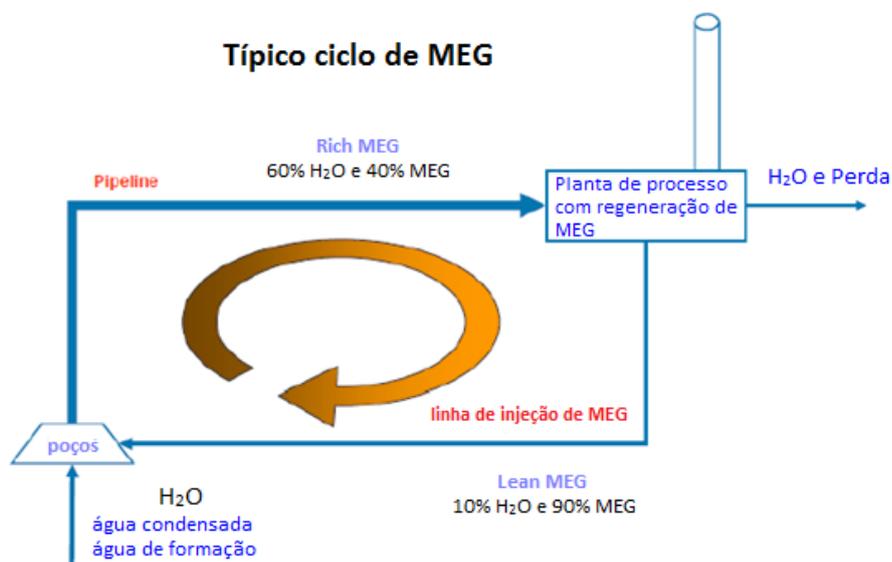
Uma propriedade interessante desse solvente é sua alta solubilidade em água, e também possui baixa pressão de vapor e baixa toxicidade. Além disso, este possui baixo peso molecular quando comparado aos outros glicóis de cadeia maior, alta viscosidade, e densidade pouco maior que a da água.

O etilenoglicol quando em alta concentração evita a formação de precipitados devido a sua baixa solubilidade em sais. A baixa pressão de vapor também favorece o uso do MEG, pois ela evita o seu aparecimento na fase vapor, mesmo se consideradas zonas de baixas pressões.

O MEG é um solvente pertencente à família dos glicóis etilênicos capaz de se combinar com a água livre presente no meio, alterando as condições termodinâmicas e evitando a formação dos hidratos. Este solvente apresenta algumas vantagens quando comparado aos demais (metanol, dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG), tais como: (a) baixa viscosidade, o que permite um melhor escoamento, (b) facilidade na sua recuperação, pois possui baixa solubilidade em hidrocarbonetos líquidos e (c) baixa toxicidade (TORRES et. al., 2009)

Na indústria de exploração de petróleo e gás, esse glicol é utilizado normalmente em cerca de 70 a 90% em peso. A introdução de MEG através de bicos injetores localizados na cabeça dos poços de petróleo permite reduzir a temperatura de formação de hidratos (Karami et al, 2015). Após ser injetado na cabeça dos poços, o MEG retorna a superfície contendo água e óleo residual da linha, em seguida, o álcool segue para separação e regeneração para poder ser reinjetado na linha de produção. A Figura 7 mostra um esquema simplificado de sua utilização.

Figura 7 - Ciclo de utilização do MEG.



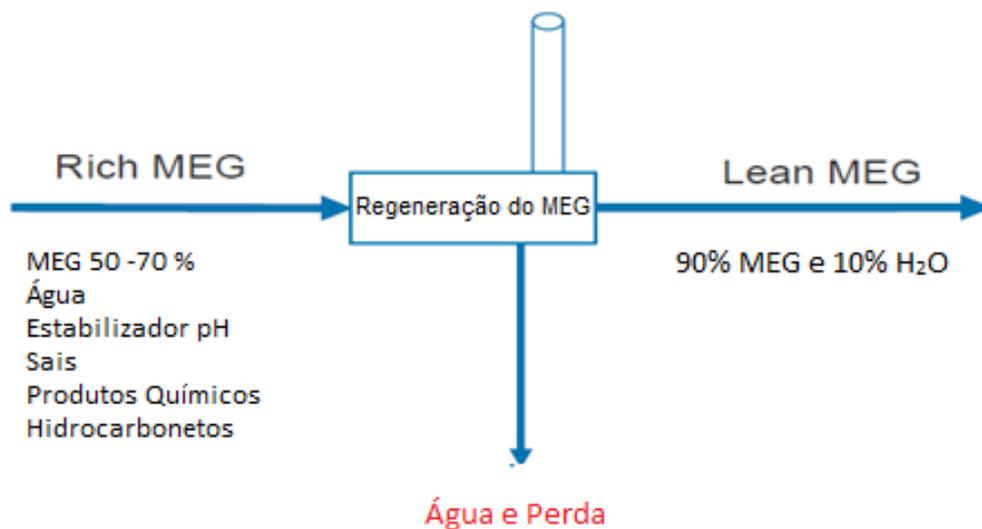
Fonte: ALMEIDA, 2015.

2.8 Processos de Recuperação e Regeneração do Monoetilenoglicol

Durante o processo de exploração e produção de petróleo o monoetilenoglicol é utilizado como inibidor termodinâmico de hidratos. Desse modo, com o intuito de minimizar custos de operação e ambientais, esse solvente é recuperado e regenerado.

Como citado por Almeida (2015), o MEG chega à superfície contendo água e óleo residual da linha, possivelmente C7+, então é separado. Como pode ser observado na Figura 8, o Monoetilenoglicol chega à unidade de regeneração na forma de “*Rich MEG*”, com composição entre 50 e 70% de água no peso total, isto é, ele é rico em água, além de possuir sais, produtos de corrosão e hidrocarbonetos. Ao final de sua regeneração tem-se o “*Lean MEG*”, com composição de 90% de MEG em peso e apenas 10% de água.

Figura 8 - Regeneração do MEG.

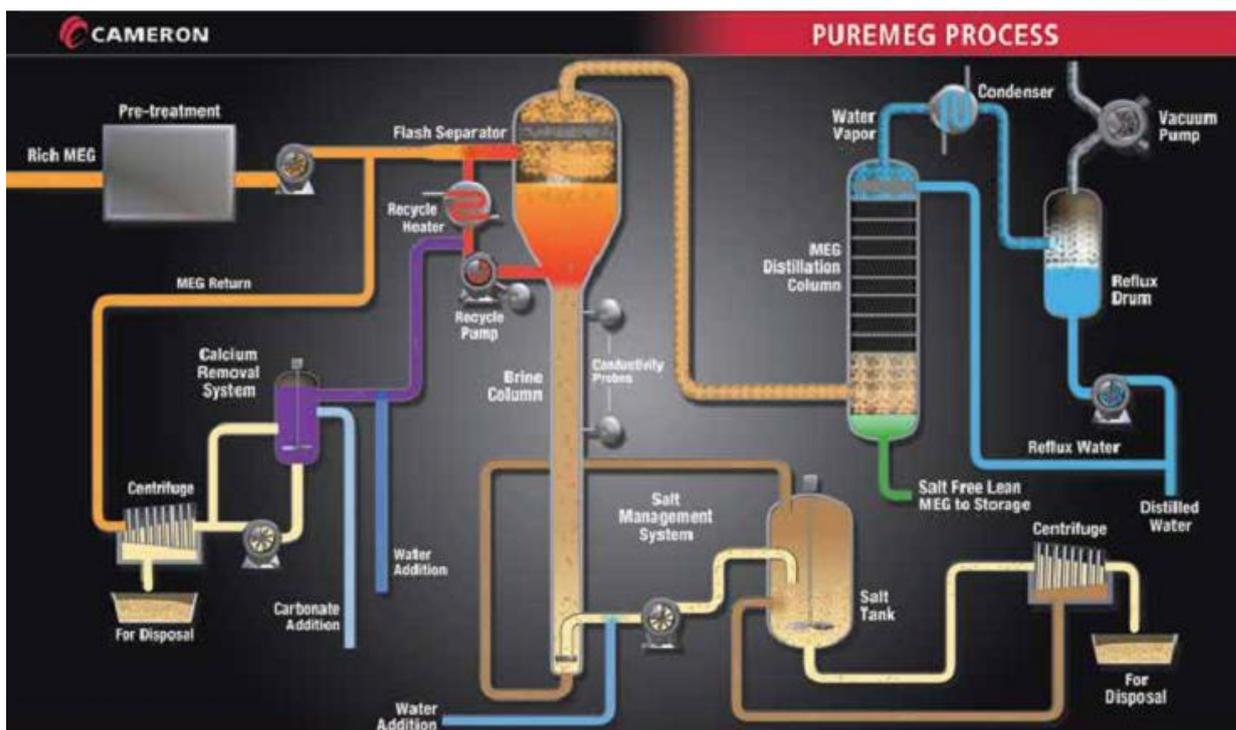


Fonte: ALMEIDA (2015), adaptado.

Segundo Oliveira (2014), processos convencionais de regeneração desse glicol necessita apenas da evaporação da água de solução de MEG rico, produzindo o MEG pobre. Contudo, esse processo apresenta uma irregularidade devido às altas concentrações de sais dissolvidos na água de formação, tendendo a precipitações e, futuramente, incrustações. Devido aos problemas causados por incrustações formadas pela precipitação de sais, torna-se necessário o conhecimento das condições de formação, quantidade e natureza dos respectivos precipitados para, então, ser possível evitá-los.

Desse modo, sugere-se também o processo de recuperação do monoetilenoglicol antes de sua regeneração. Nesse processo haverá a remoção dos sais, garantindo o fluxo do sistema, conforme a unidade de recuperação e regeneração PUREMEGTM, ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Unidade de recuperação e regeneração PUREMEG™



Fonte: Cameron (2017).

No processo mostrado acima há três etapas principais, nas quais são divididas em pré-tratamento, recuperação do MEG e regeneração. Assim, recupera-se cerca de 99,5% de MEG ao fim do processo.

Na etapa de pré-tratamento os hidrocarbonetos são removidos, assim como os aditivos químicos. Em seguida o MEG, contendo água e sais, segue para um separador do tipo Flash, no qual entra em contato com uma corrente de MEG aquecido. Por conseguinte, o MEG e a água são vaporizados e liberados pelo topo e os sais formam precipitados ao fundo do separador. Então o *Rich MEG* segue para a coluna de destilação, onde ocorrerá a regeneração. O vapor de água liberado nesta etapa de separação é condensado e utilizado como corrente de reciclo.

Silva (2016) cita que os sais precipitados são transferidos para o tanque de sal e são concentrados para serem removidos por centrifugação. Contudo, os sais divalentes necessitam de um processo no qual provoca a precipitação via reação química, produzindo sais insolúveis.

Essa etapa de remoção de sais fundamenta-se em um tópico importante da termodinâmica, conhecido como equilíbrio sólido-líquido (ESL). O ESL induz, através da mudança de temperatura, a remoção de sais.

Dessa forma, temperatura, tempo e concentração são rigorosamente controlados para que condições ótimas de crescimento dos cristais sejam estabelecidas. Os cristais formados são removidos e somente após finalização desta etapa o MEG pobre (alta pureza) é retornado ao processo (MANIÇOBA, 2017).

Logo, torna-se notório a importância do estudo da solubilidade dos sais, em mistura aquosas contendo MEG, sendo essa uma informação fundamental no monitoramento da formação de incrustações durante o processo.

2.9 Métodos de determinação experimental da solubilidade e composição da fase sólida de sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio

A realização dos procedimentos experimentais torna-se de suma importância para a obtenção dos dados de equilíbrio sólido-líquido e da composição da fase sólida, pois estas qualificam as técnicas utilizadas para a conquista de resultados de alta precisão. Embora seja encontrado um vasto banco de dados de solubilidade de cloreto de cálcio na literatura, ainda há a escassez de dados referentes ao comportamento da fase sólida do sistema após a obtenção do equilíbrio sólido-líquido.

Oliveira (1999) afirma que os métodos para medir solubilidade de sais em líquidos podem ser classificados como analíticos ou sintéticos. O método analítico consiste em uma solução saturada onde as amostras são recolhidas para a análise, com a finalidade de determinar a solubilidade. No método sintético, a composição ou temperatura são modificadas para a obtenção da saturação, monitorando sempre uma propriedade como a condutividade, na qual indica quando o equilíbrio é alcançado.

A escolha do método adequado para a determinação dos diagramas de fases deve levar em consideração critérios como o tipo de sistema a ser analisado, o tempo disponível, a precisão desejada e, em muitos casos, a relação custo/benefício que poderá ser obtida nas análises (MANIÇOBA, 2017). Além disso, o método deve ser escolhido de modo a garantir uma melhor análise da composição da fase sólida.

2.9.1 Método analítico

No método analítico para a medição de solubilidade, os componentes do sistema são adicionados a uma célula de equilíbrio, de forma que a fase sólida encontre-se em equilíbrio. O sistema é fechado e mantido à temperatura constante, garantindo a agitação constante da mistura, por tempo necessário para obter-se o equilíbrio sólido-

líquido. Então as amostras são recolhidas para análise, com a finalidade de obter a solubilidade das composições desejadas.

Para este método devem-se levar em consideração os equipamentos utilizados, tempo de agitação, temperatura e pressão do sistema, de forma que estejam constantes, além de técnicas para a coleta das amostras.

O uso analítico para a medida da solubilidade de sais em MEG tem como base a metodologia desenvolvida por Chiavone e Rasmussen (1993), onde utiliza-se a seringa termostaticada para temperaturas maiores, evitando a cristalização na amostragem da solução saturada.

No caso da análise da composição da fase sólida através da termogravimetria, o método analítico se mostra de alta precisão.

2.9.2 *Método sintético*

Oliveira (1999) descreve o método sintético como aquele que se têm as quantidades dos componentes individuais conhecidas durante todo o tempo de experimento. Desse modo, os experimentos são realizados para a determinação do estado no qual todo o sal foi dissociado no solvente.

A dissociação do último cristal pode ser determinada por uma mudança de temperatura, ou pela adição do solvente. Oliveira (1999) cita que para a determinação da solubilidade técnicas de titulação com solvente são aplicadas e propriedades físico-químicas, como condutividade e volume, são monitoradas para encontrar o limite de solubilidade. Além disso, utiliza-se do método visual para detectar o desaparecimento da fase sólida.

O método sintético para a medição da solubilidade tem como base a metodologia desenvolvida por Ludvigsen (1990), o qual testou o método para a medição da solubilidade do KI em soluções aquosas de etanol a 60, 70 e 80% em massa de álcool no solvente.

Desse modo, este método se aplica de forma eficiente para a análise da composição da fase sólida do cloreto de cálcio quando pobre em MEG, através do método da titulação.

2.10 Fase sólida do Cloreto de Cálcio

A uma determinada temperatura há uma concentração máxima de soluto que pode ser dissolvida no solvente. Desse modo, durante o ESL, a fase sólida pode ser observada facilmente pelo excesso do soluto no sistema. Esta fase pode ser notada tanto no método analítico como no sintético. Assim, ambos os métodos permite uma análise de sua composição.

Silva (2016) pontuou que a disparidade da solubilidade do cloreto de cálcio em sistemas contendo água e MEG acontecia devido à alteração da fase sólida. Então torna-se possível a determinação da sua composição, utilizando a metodologia adotada por Fraissler (2009) para estudo da composição do sal através da termogravimetria e, a metodologia de Oliveira (1999), através da titulação.

2.11 Termogravimetria

Datam de muitos anos as tentativas para se chegar a um conhecimento detalhado sobre as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que se começa a decompor, bem como para se seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação decomposição, etc (IONASHIRO, 2004).

Desse modo, a criação de termobalanças permitiu a pesagem da amostra em função do aumento da temperatura. E essa variação de massa permite avaliar eventos como decomposição e desidratação do composto, além da estabilidade deste com o aumento da temperatura. Alguns fatores são fundamentais para a análise da curva termogravimétrica (TG).

Segundo Ionashiro (2004), os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG, pertencem aos grupos de fatores instrumentais e fatores ligados às características da amostra. Os fatores instrumentais são a razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno. Enquanto que as características da amostra são influenciadas pelo tamanho de partículas, quantidade de amostra,

solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra.

Para detectar a presença de compostos intermediários, é preferível utilizar pequenas quantidades de amostra do que grandes quantidades (IONASHIRO, 2004). Para o caso estudado, há presença de compostos intermediários, como água e monoetilenoglicol, no cloreto de cálcio obtido após o equilíbrio de fases.

De acordo com Ionashiro (2004) a análise da termogravimetria derivada (DTG) apresenta algumas vantagens como a exatidão em que as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima são indicadas.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = Cte$) (IONASHIRO, 2004).

Através da DTA é possível acompanhar os efeitos de calor da amostra. Em concordância com Ionashiro (2004), a análise térmica diferencial pode acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, como as transições de fases, ou reações de desidratação, de dissociação, decomposição e óxido-redução nas quais são capazes de causar variações de calor. As transições de fases, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. A DTA também permite estudar as transições que envolvam a variação de entropia.

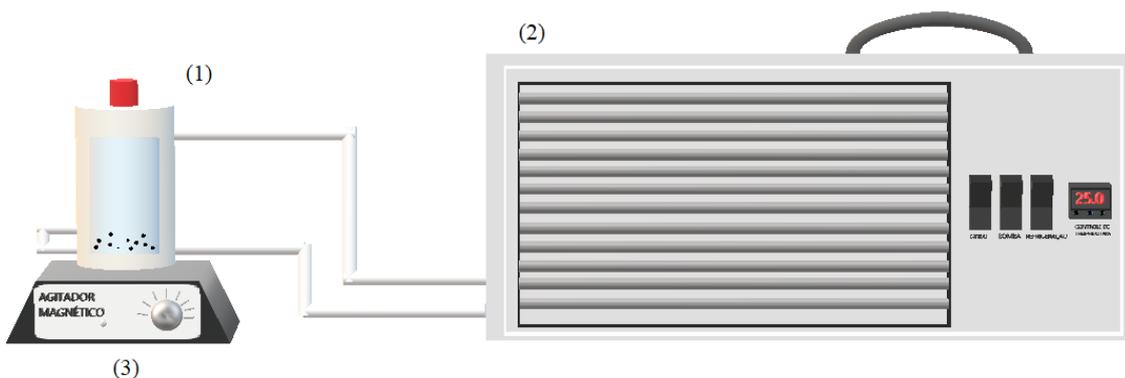
3 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais utilizados, de acordo com Silva (2016), baseiam-se na aquisição de dados de solubilidade de cloreto de cálcio em misturas aquosas de MEG, por meio das grandezas indiretas densidade e condutividade elétrica. Além disso, a determinação da composição da fase sólida do cloreto de cálcio após a obtenção do equilíbrio sólido-líquido foi realizada por meio de titulação, tendo por base a metodologia adotada por Oliveira (1999), e por meio de termogravimetria, como sugerida por Silva (2016) e por Fraissler et. al. (2009). A concentração mássica de Monoetilenoglicol no sistema variou entre 0% e 100% de MEG livre de sal.

3.1 Materiais

Para a obtenção da solubilidade dos sais e do sólido para a análise da composição foi utilizado um aparato composto por uma célula encamisada de vidro borossilicato acoplada a um banho termostático, de modelo TE-184 – Tecnal, para a manutenção da temperatura. A agitação do sistema durante o tempo de obtenção de equilíbrio foi garantida pelo agitador magnético Fisatom. A Figura 10 representa o aparato experimental descrito acima, na qual (1) representa a célula de equilíbrio, (2) o banho termostático e (3) o agitador magnético.

Figura 10 - Aparato experimental para a obtenção do equilíbrio sólido-líquido.



Fonte: Própria autora.

Os equipamentos utilizados em ambas as etapas envolvem a balança digital analítica com precisão de cinco casas decimais Shimadzu; condutivímetro Digimed DM-32 (Figura 11), com célula de 10 cm^{-1} e o densímetro DMA 4500M Anton Paar

(Figura 12) para a aferição de grandezas de interesse. Além disso, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 3.

Figura 11 - Condutivímetro Digimed DM 32



Fonte: Digimed Instrumentação Analítica, 2017.

Figura 12 - Densímetro Anton Paar DMA 4500DM



Fonte: Própria autora.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na obtenção da solubilidade e determinação da fase sólida do cloreto de cálcio.

Reagente	Pureza (%)	Marca
Água Deionizada	-	Milli-Q
Cloreto de Cálcio dihidratado	99,5	Merck
Monoetilenoglicol	99,5	Merck

Fonte: Própria autora.

Na etapa de análise da composição da fase sólida utilizaram-se vidrarias e equipamentos tais como kitassato, filtro, papel de filtro, bomba a vácuo e titulador automático Metrohm de modelo Tritino Plus. Para a análise do sólido no TG, o equipamento utilizado consiste no módulo de análises termogravimétrica DTG-60 juntamente com o software TA-DATA, descrito na Figura 13.

Figura 13 - Equipamento DTG-60 ligado em conjunto através do software TA-Data. (1) Computador; (2) logbook; (3) TA-60WS; (4) DSC-60 Plus; (5) DTG-60; (6) FC-60; (7) Armário.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão - Análise de Termogravimetria Derivada (DTA) — NUPEG/MEG.

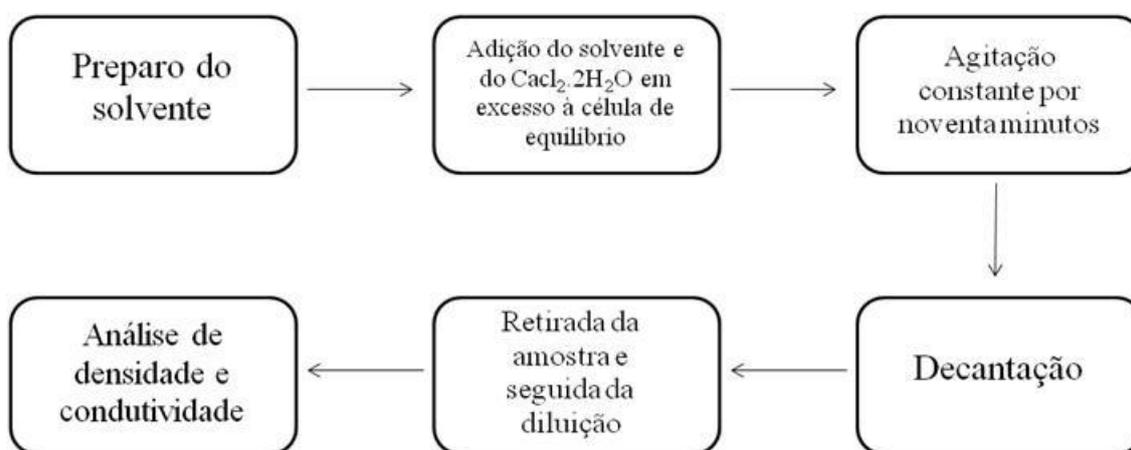
Os materiais e equipamentos citados acima fazem parte da infraestrutura do NUPEG II, pertencente ao Departamento de Engenharia Química – DEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2 Determinação da solubilidade

3.2.1 Método analítico

A determinação da solubilidade pelo método analítico para sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio, com as frações mássicas de MEG variando entre 0% e 100% está representada em forma de fluxograma na Figura 14.

Figura 14 - Metodologia experimental para a determinação da solubilidade pelo método analítico.



Fonte: Própria autora.

Inicialmente, preparou-se o solvente de acordo com a fração mássica de MEG a ser utilizada no experimento, variando de 0% a 100%, e então adicionou-se à célula de equilíbrio. O cloreto de cálcio, na sua forma dihidratada, foi adicionado de modo gradativo à célula de borosilicato, na qual já estava sob agitação, até o excesso de soluto ser observado. Por ser altamente higroscópico, o cloreto de cálcio não pode ser adicionado à célula de forma brusca, pois pode formar um sólido rígido e impedir que o procedimento prossiga.

Então, o sistema contendo água, MEG e Cloreto de Cálcio foi submetido à temperatura e agitação constante durante noventa minutos, tempo o qual foi estabelecido por Silva (2016) após realização de testes de solubilidade.

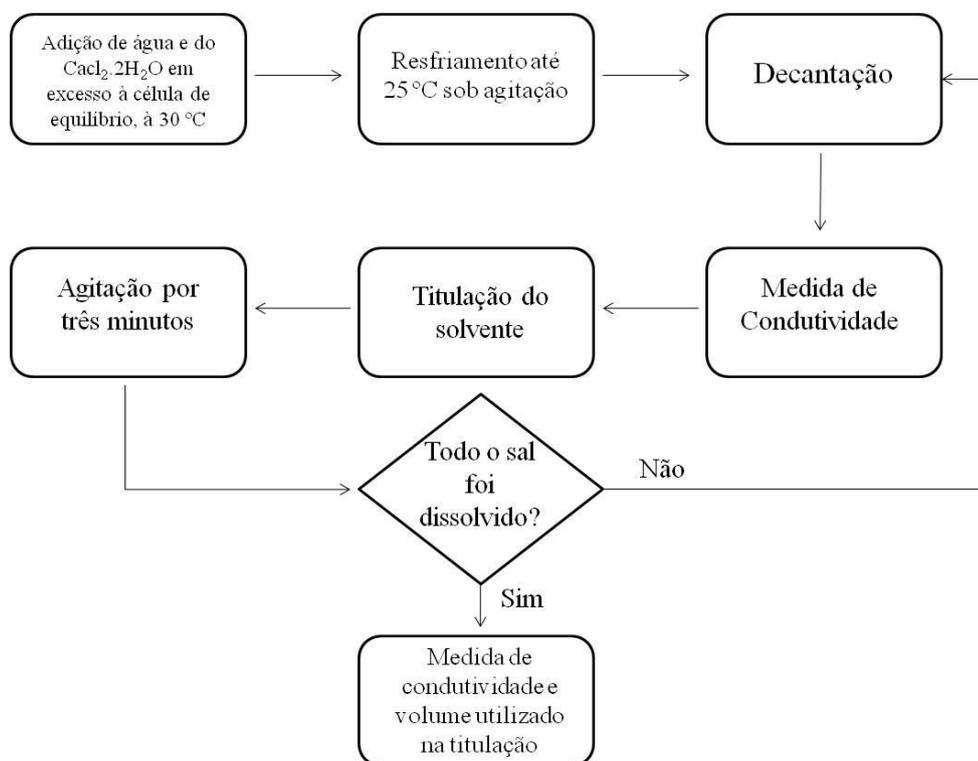
Após a obtenção do equilíbrio de fases, e total decantação da fase sólida, retirou-se uma alíquota da fase líquida. A amostra, então, foi pesada e diluída na mesma mistura de solventes utilizada no início do experimento, garantindo a validação da curva de calibração.

Em seguida, foi medida a condutividade e densidade da amostra, ambas à temperatura controlada de 25 °C, para a determinação da composição mássica do sal na condição de saturação. Além disso, foi necessária uma correção da concentração do solvente, devido à presença de moléculas de água no cloreto de cálcio adicionado ao sistema.

3.2.2 Método sintético

A determinação da solubilidade pelo método sintético para sistemas contendo água e cloreto de cálcio está ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Metodologia experimental para a determinação da solubilidade do cloreto de cálcio em água pelo método sintético.



Fonte: Própria autora.

Nesta metodologia, adicionou-se à célula de equilíbrio, água e cloreto de cálcio, com massas previamente determinadas, de modo a existir o excesso de sal. O experimento iniciou-se à 30 °C e, após a adição do solvente e do sal, diminuiu-se a temperatura em 5 °C, para que favorecesse a maturação dos microcristais formados e assim, garantir uma total decantação dos cristais presentes na solução saturada, assim como sugerido por Sobrinho (2013). O tempo de agitação do sistema foi determinado conforme citado por Oliveira (1999).

Após a maturação dos microcristais, esperou-se total decantação da fase sólida e mediu-se a condutividade inicial do sistema. Então, com ajuda do titulador automático (Figura 16), adicionou-se 0,5 mL de solvente (volume previamente determinado a partir de testes) e agitou-se por um período de três minutos. Após a agitação, caso houvesse cristais, ocorria a decantação e a medição de condutividade, repetindo os passos já citados. Caso não houvesse mais cristais, media-se a condutividade final e anotava-se o volume de solvente utilizado.

Figura 16 - Titulador automático Metrohm.



Fonte: Própria autora.

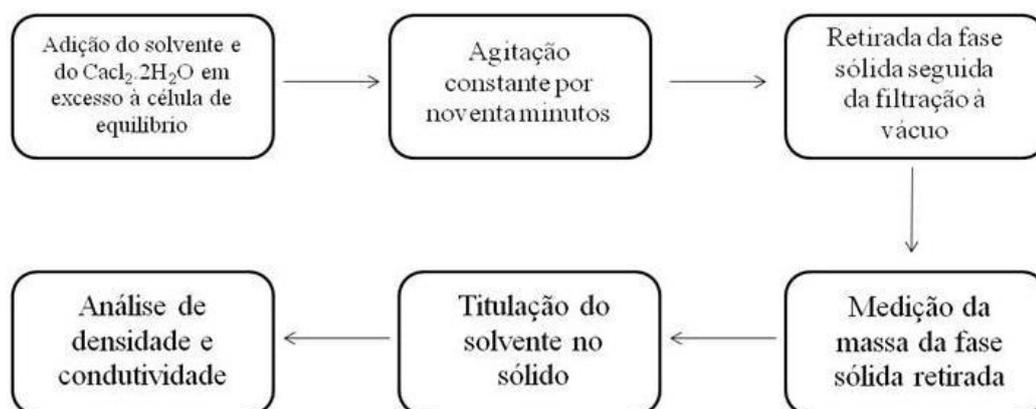
Quando todo o sal foi dissolvido, além do desaparecimento dos cristais, ocorria a mudança brusca da condutividade, evidenciando assim o ponto de solubilidade. Este foi encontrado a partir das equações geradas pela curva de diluição e de dissolução.

Este experimento não foi adotado para solvente com presença de MEG e à temperatura de 50 °C devido às zonas de equilíbrio metaestável, isto é, a formação de fase sólida distinta.

3.3 Composição da fase sólida através da titulação

A determinação da composição da fase sólida para sistemas contendo água e cloreto de cálcio, através da titulação, está ilustrada na Figura 17.

Figura 17 - Procedimento experimental para a determinação da fase sólida do cloreto de cálcio através da titulação.



Fonte: Própria autora.

O procedimento experimental iniciou-se com a obtenção da solubilidade, de forma semelhante ao método analítico. Porém, para este caso, adicionou-se somente água e, posteriormente, o cloreto de cálcio de modo cuidadoso até ser observado o excesso. Então agitou-se por noventa minutos até a obtenção do equilíbrio de fases.

Após a obtenção do equilíbrio sólido-líquido, a fase sólida foi retirada e filtrada a vácuo, garantindo que todo o sólido fosse seco.

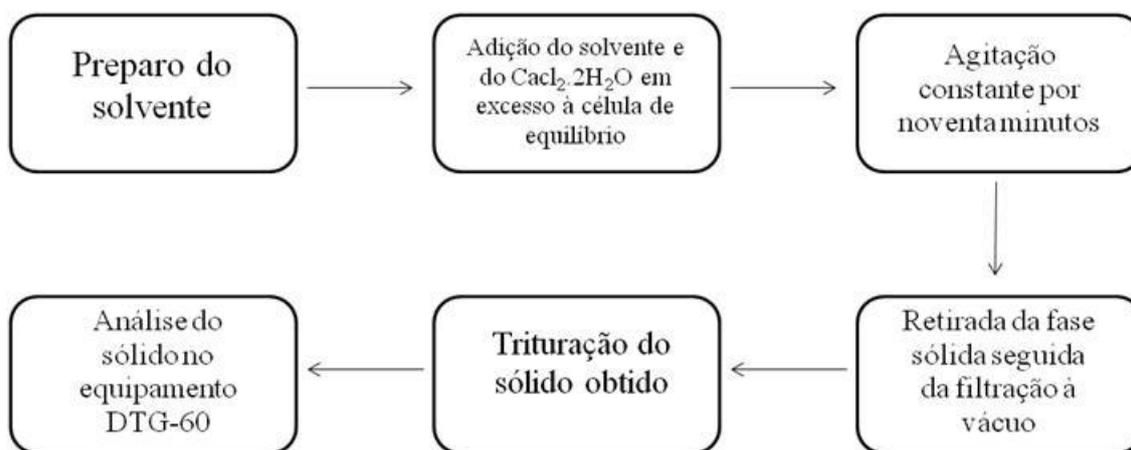
Em seguida, mediu-se a massa desse sólido, no qual foi inserido em outra célula de borossilicato, à temperatura e agitação constante, para a titulação com a ajuda do titulador automático. Após todo o sólido ser dissolvido, mediu-se a densidade e condutividade da solução obtida.

Então, a partir de um balanço de massa e da equação gerada pela curva de calibração, calculou-se a composição da fase sólida do cloreto de cálcio após o equilíbrio de fases.

3.4 Composição da fase sólida através da termogravimetria

A determinação da composição da fase sólida para sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio, através da termogravimetria, está ilustrada na Figura 18.

Figura 18 – Etapas do procedimento experimental para a determinação da composição da fase sólida através da termogravimetria.



Fonte: Própria autora.

Inicialmente preparou-se o solvente de acordo com a fração mássica de MEG a ser utilizada. Então, foi adicionado o solvente, contendo água e MEG, à célula de borossilicato, e em seguida inseriu-se o cloreto de cálcio dihidratado, de modo gradativo, até seu excesso.

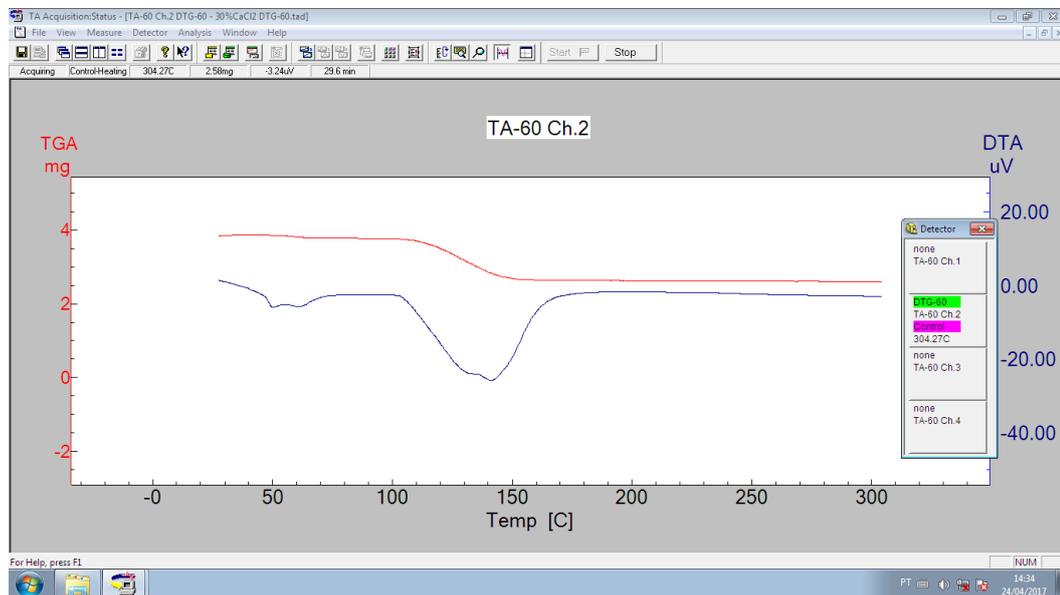
Agitou-se o sistema por noventa minutos, à temperatura constante, e após a obtenção do equilíbrio, a fase sólida foi retirada e filtrada a vácuo. O sólido seco obtido ao final da filtração foi triturado através de um almofariz e pistilo. Então, levou-se uma pequena fração mássica desse sólido ao equipamento DTG-60 para a análise da perda de massa em relação ao aumento da temperatura (TG), e análise da liberação de calor do composto durante sua decomposição (DTA). Numa análise termogravimétrica, os parâmetros utilizados são as variações mássicas e de temperatura, além da variação da potência de aquecimento do equipamento, no qual fornece a DTA.

Desse modo, ao fim do processo, têm-se a quantidade de água e de monoetilenoglicol perdido durante o aquecimento do sólido, levando em consideração a temperatura de ebulição dos solventes. O equipamento foi alimentado com gás nitrogênio P.A. para garantir o ambiente inerte durante a análise.

Vale salientar que, devido o cloreto de cálcio ser altamente higroscópico, todo o procedimento experimental foi realizado de forma cuidadosa e ágil, para evitar ao máximo a presença de água de umidade durante a análise do sólido. Contudo, a partir da perda de massa, também foi calculado a umidade absorvida pelo sólido durante o transporte deste da célula ao equipamento.

Durante a análise, a TGA (ou TG) e a DTA foram fornecidas pelo software TA-DATA, como ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Diagrama contendo TGA e DTA em função da temperatura fornecido pelo software TA-DATA durante a realização da análise.



Fonte: Própria autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Solubilidade

4.1.1 Método analítico

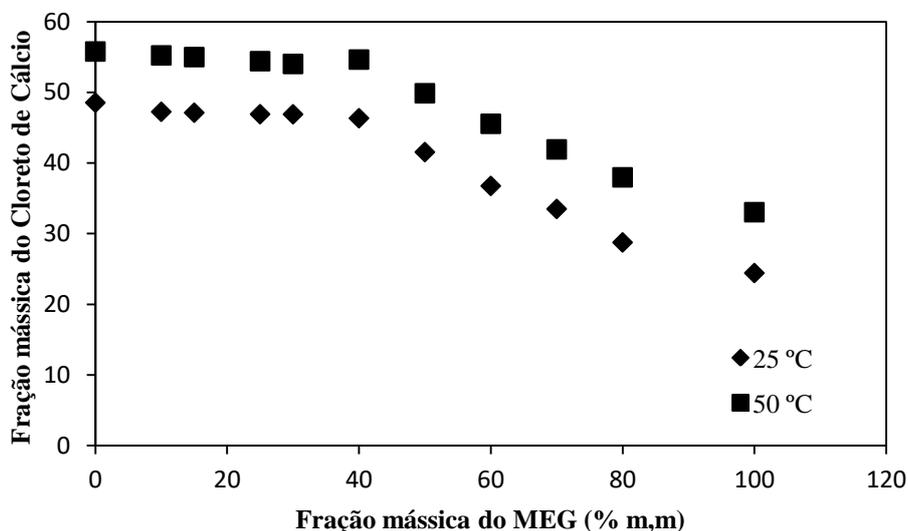
A determinação da solubilidade do cloreto de cálcio em sistemas contendo água e MEG teve por base a metodologia desenvolvida por Chiavone e Ramussen (1993) e tempo de agitação determinado por Silva (2016). Desse modo, a realização de experimentos preliminares foi desenvolvida e confirmada por Silva (2016).

Com a finalidade de obter a solubilidade do cloreto de cálcio na sua forma anidra, uma correção em sua porcentagem mássica também foi realizada. Esta foi feita através da equação 4.1, na qual foi desenvolvida por Silva (2016).

$$100w_{CaCl_2} = \frac{m_{sal\ hidratado} * \frac{MM_{CaCl_2}}{MM_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}}}{m_{sal\ hidratado} + m_{solv}} * 100 \quad (4.1)$$

Feita correção do sal, foi obtida a solubilidade do cloreto de cálcio em sistemas contendo água e MEG, nas temperaturas de 25 °C e 50 °C, como ilustrado na Figura 20 abaixo.

Figura 20 - Isotermas de solubilidade do Cloreto de cálcio a 25 °C e 50 °C



Fonte: Própria autora.

Como pode ser observado nas isotermas acima, a presença do MEG em concentrações mais altas favorece o efeito *salting-out*. Este efeito é explicado pela metaestabilidade da fase sólida para as temperaturas estudadas. Como citado por Linke

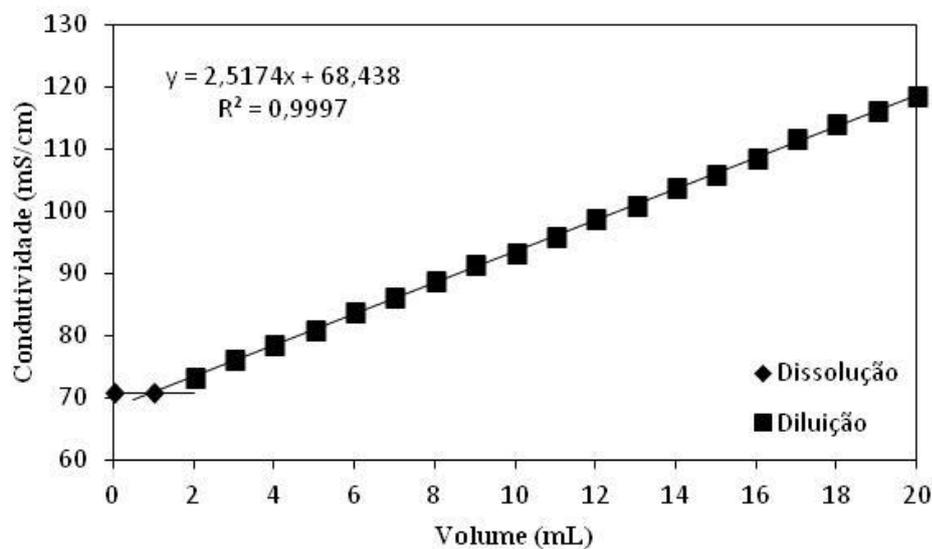
e Seidell (1958), a única fase sólida estável a essas temperaturas é a fase hexahidratada. Assim, pode-se afirmar que a alteração da fase sólida pode influenciar os valores de solubilidade do cloreto de cálcio para sistemas contendo água e MEG.

4.1.2 Método sintético

Tendo por base a metodologia utilizada por Oliveira (1999), e como forma de validar a medição da condutividade utilizada no método analítico, o método sintético utiliza da titulação e da condutividade para criar curvas de dissolução e diluição, e assim determinar a solubilidade do sal estudado.

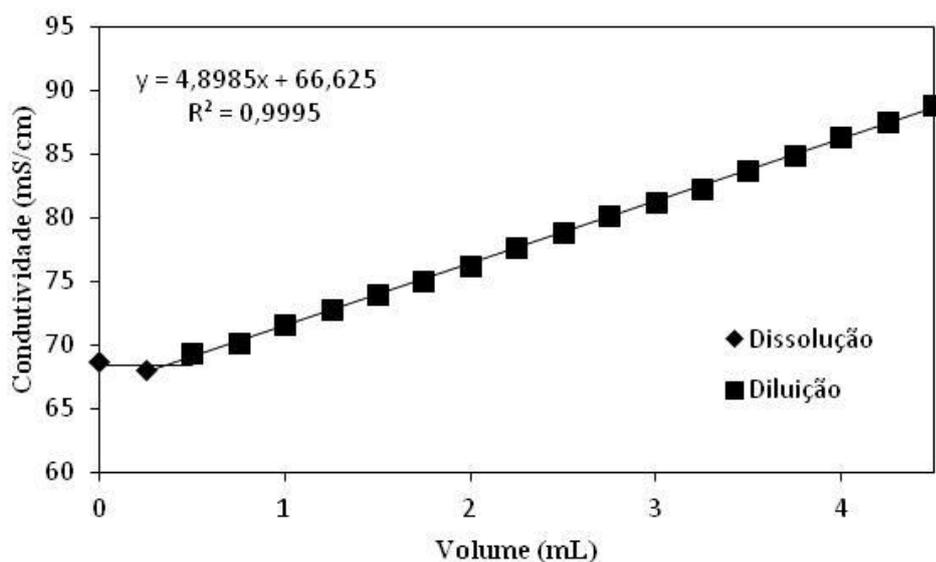
Assim, o método foi usado para determinar a solubilidade do sal na região rica em água. Nesta metodologia a quantidade de sal e de água presentes da célula é conhecida durante todo o tempo. Logo, gera-se uma curva de dissolução, a partir da titulação do solvente, até o último cristal do CaCl_2 ser observado. A partir de sua saturação, foi possível observar uma mudança considerável na condutividade, então, deu início à curva de diluição. A intersecção das curvas obtidas gerou o ponto de solubilidade do sal, como nas Figuras 21 e 22, as quais se mostram como duplicata.

Figura 21 – Curvas de dissolução e diluição do cloreto de cálcio a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

Figura 22 – Curvas de dissolução e diluição do cloreto de cálcio a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

A solubilidade foi encontrada através da equação e correlação determinadas na curva de dissolução do sal. Com a equação encontrou-se a quantidade de água presente na solução. Então, como a massa de sal utilizada não varia, encontrou-se o ponto de solubilidade. A equação 4.2 demonstra o cálculo da quantidade de cloreto de cálcio presente na solução.

$$m_{\text{solução}}^{\text{sal}} = \frac{m_{\text{sal}} \times MM_{\text{CaCl}_2}}{MM_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.2)$$

A equação 4.3 explicita o cálculo realizado para a determinação da quantidade de água presente no sistema.

$$m_{\text{Solução}}^{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{dissolução}}^{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{titulada}}^{\text{H}_2\text{O}} + (m_{\text{sal}} - m_{\text{solução}}^{\text{sal}}) \quad (4.3)$$

É válido citar que os experimentos foram realizados para assegurar a medida de conduktividade utilizada na metodologia analítica. Assim, este experimento foi realizado várias vezes com a finalidade de validar o método. Logo a variação da conduktividade entre um diagrama e outro é resultado de uma variação da concentração de sal em água, feita com o intuito de obter melhor rendimento com menor quantidade de sal.

A solubilidade para sistemas aquosos contendo água e MEG pelo método sintético com 0% MEG foi de 48,69% de cloreto de cálcio no sistema, enquanto que pelo analítico, esse resultado foi de 48,53%.

4.2 Determinação da composição da fase sólida

Como observado nos resultados obtidos na solubilidade, em sistemas contendo alta concentração de monoetilenoglicol o efeito *salting-out* é evidenciado. Isto ocorre devido à metaestabilidade da fase sólida para temperaturas de 25 °C e 50 °C, ou seja, a fase sólida após o equilíbrio de fases pode ser composta não só de cloreto de cálcio, mas também água e MEG.

Logo, a determinação da composição da fase sólida do cloreto de cálcio no equilíbrio sólido-líquido foi realizada para prever o teor de água no cloreto de cálcio ao fim do equilíbrio de fases. Neste estudo foram obtidos resultados para concentrações de MEG variando de 0% até 100% às temperaturas de 25 °C e 50 °C.

4.2.1 Composição da fase sólida por titulação

A análise da composição da fase sólida por meio de titulação tem como base a metodologia utilizada por Oliveira (1999) e utilizada na determinação da solubilidade pelo método sintético. Neste caso, também foi determinada a composição do sólido apenas para sistemas contendo água e cloreto de cálcio, com temperatura constante. As massas de sal e da solução são conhecidas após a medição, na balança analítica digital (Shimadzu) e no titulador automático (Metrohm), e variam de acordo com a quantidade de sal obtida.

Neste caso, para fins de cálculos utilizou-se a curva de calibração desenvolvida por Silva (2016). Como tem-se o conhecimento da massa do sólido e a massa de solvente utilizada durante todo o experimento, foi possível realizar um balanço de massa, e então encontrar a composição do sólido no qual foi filtrado após o equilíbrio de fases. No início do cálculo utilizou-se a equação 4.4 da curva de calibração, na concentração de 0% MEG, e encontrou-se a concentração de sal hidratado na solução obtida ao final da titulação.

$$W_{CaCl_2 \cdot xH_2O}^{Sol} = 99,858 \times \rho_{sol} - 98,366 \quad (4.4)$$

Com a concentração do cloreto de cálcio hidratado, então realizou-se um balanço de massa, e a partir da equação 4.5 determinou-se a concentração de cloreto de cálcio anidro no sólido após a filtração.

$$W_{CaCl_2}^{Sal} \times m_{sal} = W_{CaCl_2 \cdot xH_2O}^{Sol} \times m_{sol} \quad (4.5)$$

Então, determinou-se a massa de cloreto de cálcio anidro no sal obtido, a equação 4.6 descreve o cálculo realizado.

$$m_{CaCl_2} = \frac{(W_{CaCl_2}^{Sal} \times m_{sal})}{100} \quad (4.6)$$

Conseqüentemente, a massa de água de hidratação do sólido foi a diferença entre a massa do sal e a massa do cloreto de cálcio anidro. Assim, a Tabela 4 mostra a composição da fase sólida obtida nas temperaturas de 25 °C e 50 °C. As composições foram obtidas em triplicatas de modo a garantir os resultados alcançados pela metodologia utilizada.

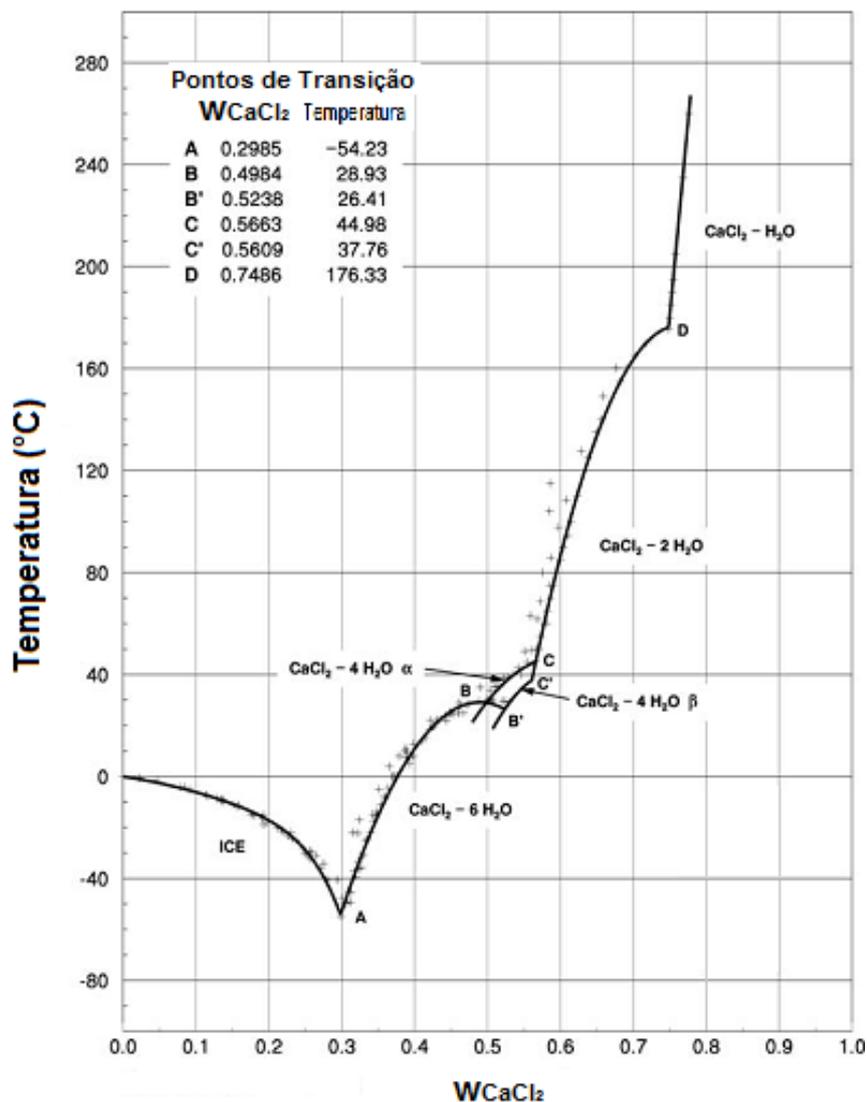
Tabela 4 - Composição da fase sólida através da titulação

Temperatura (°C)	Fase sólida	Número de moléculas de hidratação
25	CaCl ₂ · 4H ₂ O	3,98
25	CaCl ₂ · 4H ₂ O	4,00
25	CaCl ₂ · 4H ₂ O	4,03
50	CaCl ₂ · 2H ₂ O	1,99
50	CaCl ₂ · 2H ₂ O	2,01
50	CaCl ₂ · 2H ₂ O	2,04

Fonte: Própria autora.

De acordo com Conde (2004), à 50 °C temos o cloreto de cálcio com duas moléculas de coordenação de água, e à 25 °C temos, na curva, quatro moléculas de coordenação de água ligadas ao cloreto de cálcio, na forma *alpha* como sendo estável segundo explicitado por Conde (2004), enquanto que Linke e Seidell (1958) retratam que a única fase sólida hexahidratada como sendo a única estável. Já Conde (2004) afirma que os tetrahidratados nas formas α e β também são estáveis. A Figura 23 explicita essa concordância.

Figura 23 - Curva de solubilidade do cloreto de cálcio em água, para uma concentração em fração mássica (w_{CaCl_2}).



Fonte: Conde, 2004.

A composição do cloreto de cálcio a partir da titulação foi confirmada pelo aquecimento do sólido na termogravimetria.

4.2.2 Composição da fase sólida por termogravimetria

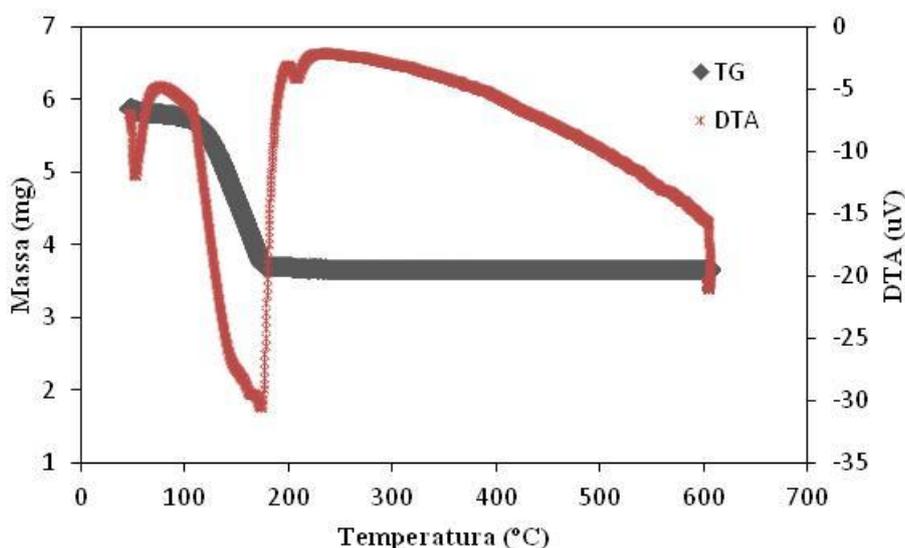
A análise termogravimétrica possibilita a obtenção do diagrama detalhado da variação da massa com o aumento da temperatura. Desse modo, foi possível avaliar a quantidade de água e de MEG nas quais estariam presentes na fase sólida em equilíbrio.

Neste caso, têm-se análises variando a concentração mássica de MEG de 0% até 100% nas temperaturas de 25 °C e 50 °C.

As moléculas de hidratação na região “*Rich MEG*” também foram confirmadas através dessa metodologia. Neste caso, os diagramas fornecidos pelo software possibilitam a análise da perda de solvente em relação ao aumento de temperatura e variação da análise térmica diferencial (DTA). A DTA revela os eventos da ebulição do composto, sua unidade dada em uV mostra a potência utilizada na queima do composto.

A Figura 24 mostra o diagrama obtido para a concentração de 0% MEG à 25 °C.

Figura 24 – Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 0%, a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

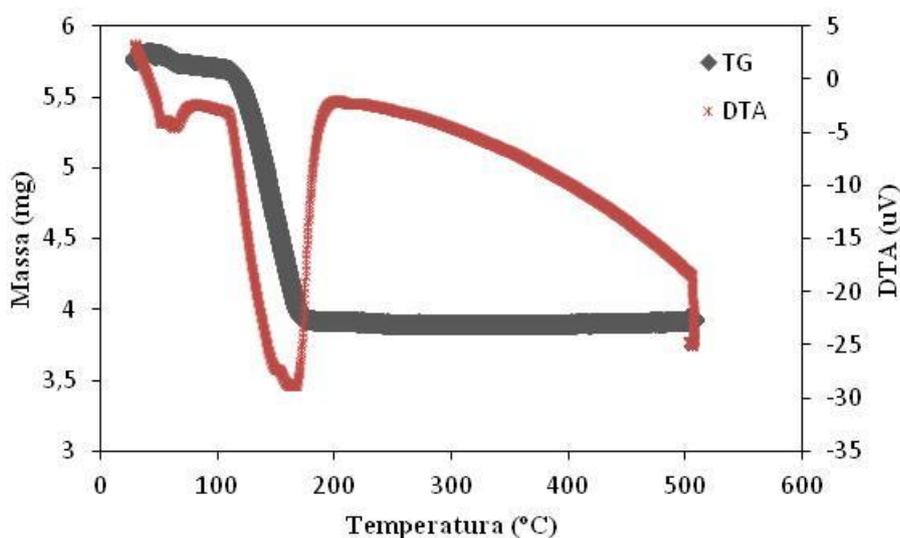
A curva TG nos permite identificar a perda de massa e composição da fase sólida. Além da variação da massa do sólido, também levou-se em consideração o ponto de ebulição dos solventes utilizados. No caso da Figura 24, temos apenas água presente no sistema. Na região de temperatura próxima ao ponto de ebulição da água foi possível identificar uma perda considerável da massa de sal. A DTA confirma esse evento, com o pico onde a temperatura foi superior a 100 °C, mostrando a possibilidade de cálculo.

No início do diagrama percebe-se uma variação de massa sutil, esse fenômeno é explicado pela presença de umidade do meio. Por ser altamente higroscópico, o cloreto de cálcio absorve umidade do meio, por menor que seja este contato com a atmosfera

ambiente. Desse modo, essa variação de massa também foi levada em consideração, como forma de corrigir a umidade incorporada ao sal.

A Figura 25 mostra o diagrama para o sólido obtido após o equilíbrio sólido-líquido em sistemas contendo 10% MEG e 90% água, em fração mássica do solvente livre de sal, e cloreto de cálcio.

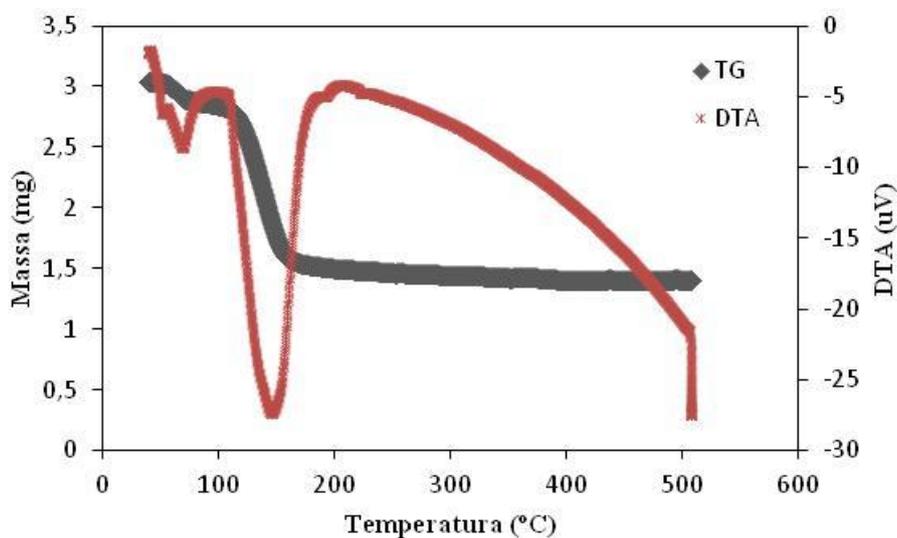
Figura 25 – Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{\text{MEG}}$ 10%, a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

O comportamento presente em sistemas contendo 10% MEG se mostra semelhante à análise contendo apenas água devido à baixa concentração desse solvente, sendo esta não suficiente para ser incorporada ao cloreto de cálcio. Com um comportamento semelhante, a Figura 26 demonstra o resultado obtido para sistemas contendo 30% MEG em fração mássica.

Figura 26 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 30%, a 25 °C.

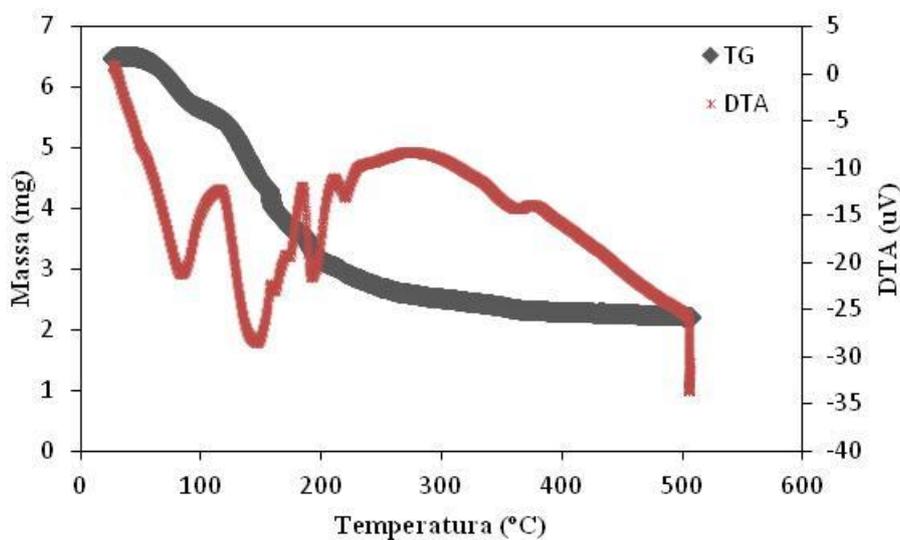


Fonte: Própria autora.

Na Figura 26 é possível observar a curva levemente inclinada na região próxima a 200 °C – ponto de ebulição do monoetilenoglicol. Isto ocorre devido a concentração do monoetilenoglicol ter aumentado. Porém, essa quantidade de MEG, em relação à de água ainda é muito baixa, não exercendo influência sob a fase sólida. Segundo Silva (2016), a influência da concentração do MEG será evidenciada em torno de 35% da concentração mássica desse glicol livre de sal.

A Figura 27 mostra o comportamento do sólido após o equilíbrio de fases em sistemas contendo 50% de monoetilenoglicol em fração mássica livre de sal, 50% água e cloreto de cálcio.

Figura 27 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 50%, a 25 °C.

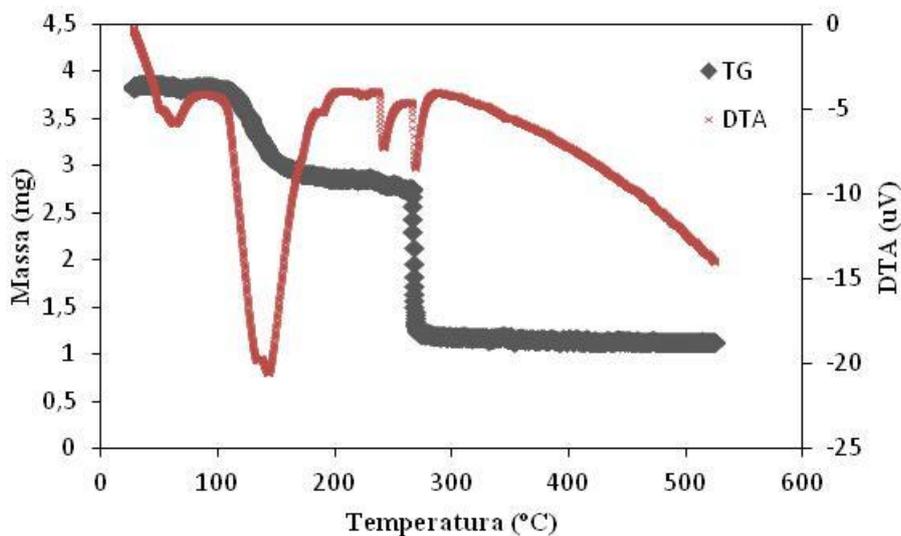


Fonte: Própria autora.

Em sistemas contendo 50% MEG, pode-se observar um diferente comportamento, indicando a presença de monoetilenoglicol na fase sólida. A curva da TG mostra-se inclinada na região em torno de 200 °C, indicando a liberação de MEG, além de a DTA mostrar os eventos de ebulição do composto. Como visto na variação da solubilidade, o mesmo comportamento é esperado em sistemas contendo 80 e 100% MEG livre de sal.

A Figura 28 mostra o diagrama obtido para a fase sólida de sistemas contendo 80% MEG .

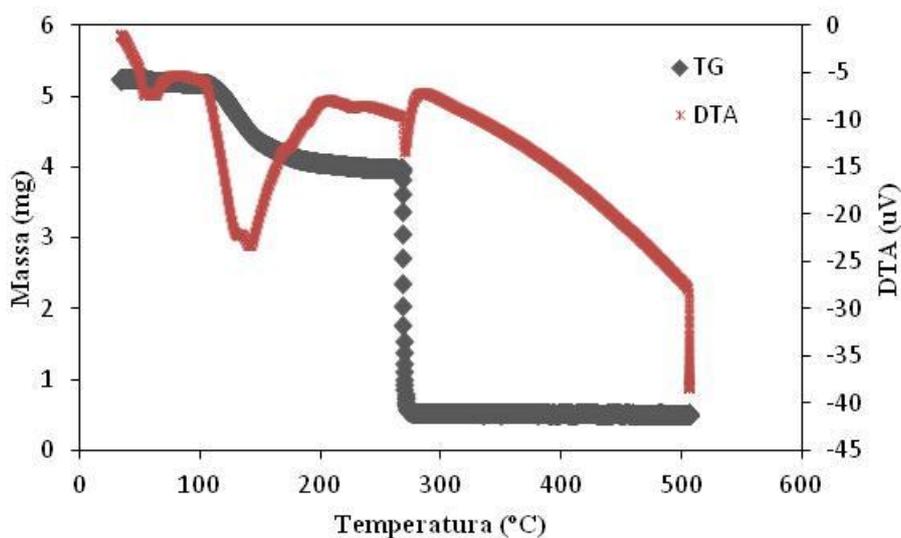
Figura 28 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 80%, a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

A grande perda de massa próxima a 300 °C é explicada pela alta viscosidade do MEG, no qual, quando em grandes concentrações, tem mais dificuldade de ser filtrado. Porém, este fato não influenciou nos resultados finais, isto é, na determinação das moléculas de água e MEG encontrada no sólido.

Figura 29 - Análise termogravimétrica para cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 100%, a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

Com comportamento semelhante à Figura 28, o diagrama termogravimétrico (Figura 29) para a fase sólida de sistemas contendo 100% MEG em fração mássica livre de sal e cloreto de cálcio, também demonstra a influência do MEG no cloreto de cálcio. É válido citar que, além de alta viscosidade, a diferença de temperatura do experimento para o ambiente pode diluir ou precipitar sais, influenciando, também, no processo de filtração. Contudo, esses fenômenos são levados em consideração durante o cálculo realizado. Além disso, todos os experimentos termogravimétricos foram realizados em duplicata para confirmar o comportamento mostrado.

As perdas de massas calculadas em cada diagrama foram convertidas em mols, e assim, pela estequiometria do composto, encontrou-se a composição da fase sólida. A Tabela 5 mostra a fase sólida obtida de acordo com os diagramas citados acima. Com uma fração mássica de 100% MEG há presença de moléculas de água devido à utilização do cloreto de cálcio na sua forma dihidratada.

Tabela 5 - Composição da fase sólida em sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio à 25 °C.

Temperatura (°C)	100W _{MEG} (% , m/m)	Fase sólida
25	0	CaCl ₂ .4H ₂ O
25	10	CaCl ₂ .4H ₂ O
25	30	CaCl ₂ .4H ₂ O
25	50	CaCl ₂ .3H ₂ O.1C ₂ H ₆ O ₂
25	80	CaCl ₂ .3H ₂ O.1C ₂ H ₆ O ₂
25	100	CaCl ₂ .3H ₂ O.1C ₂ H ₆ O ₂

Fonte: Própria autora.

Experimentos semelhantes também foram realizados para a temperatura de 50 °C. No caso estudado para 0% MEG, inicialmente, há uma variação de massa, a qual pode ser considerada como a perda de água da umidade, esse evento é confirmado com a curva DTA , pois ela mostra o evento da ebulição dos compostos presentes no sólido de acordo com o aumento da temperatura, e a qual mostra o primeiro efeito endotérmico por volta de 50 °C. Quando o sistema atinge 105 °C, aproximadamente, a perda de massa é evidenciada e aumenta até 175 °C. Essa perda da massa é considerada a água de hidratação do sal. De forma semelhante, os resultados para 10% e 30% de fração

mássica de MEG não evidenciam a presença desse glicol no cloreto de cálcio após o equilíbrio de fases.

Apesar de apresentar 30% de MEG na fração mássica do solvente, esta concentração não se denota suficiente para incorporar moléculas de MEG ao cloreto de cálcio, confirmando o comportamento *salting-out* mostrado na solubilidade (Figura 20). Esse comportamento é evidenciado a partir da presença de 50% MEG na fração mássica do solvente.

No termograma para 50% da fração mássica de MEG, a influência na fase sólida foi evidenciada. A curva TG apresenta uma inclinação contínua, significando que, logo após a perda de água, o sólido perde monoetilenoglicol.

O comportamento observado na análise a 80% da fração mássica de MEG a 50 °C se expõe diferente do termograma obtido para 80% MEG a 25 °C. Isso ocorre devido à precipitação de sais durante a filtração, diminuindo a quantidade de MEG a ser filtrado.

A Tabela 6 exhibe a composição da fase sólida para o equilíbrio sólido-líquido contendo água, MEG e cloreto de cálcio à 50 °C, determinada através dos termogramas obtidos.

Tabela 6 - Composição da fase sólida em sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio à 50 °C.

Temperatura (°C)	100W _{MEG} (% , m/m)	Fase sólida
50	0	CaCl ₂ .2H ₂ O
50	10	CaCl ₂ .2H ₂ O
50	30	CaCl ₂ .2H ₂ O
50	50	CaCl ₂ .1H ₂ O.1C ₂ H ₆ O ₂
50	80	CaCl ₂ .1H ₂ O.1C ₂ H ₆ O ₂
50	100	CaCl ₂ .1H ₂ O.1C ₂ H ₆ O ₂

Fonte: Própria autora.

De forma semelhante aos resultados obtidos na Tabela 5, para uma fração mássica de 100% MEG utilizado, a presença de água foi evidenciada devido à utilização do cloreto de cálcio dihidratado para a realização do experimento. Para evidenciar o

comportamento isento de água, torna-se necessário a utilização do cloreto de cálcio anidro.

Com estes resultados se pode também inferir que para baixas concentrações, são encontradas duas moléculas de coordenação na fase sólida após o equilíbrio de fases, em concordância com Conde (2004) – Figura 23. Para altas frações de monoetilenoglicol, tem-se uma molécula de água e uma molécula de MEG presente no sólido após o equilíbrio de fases, ou seja, confirmando que um sítio de água dá lugar a uma molécula de MEG, em regiões mais concentradas, explicando a alteração do comportamento da curva de solubilidade da Figura 20. Logo, com a presença de água e MEG de coordenação no sólido em equilíbrio pode alterar o comportamento do equilíbrio sólido-líquido, alterando os valores de solubilidade.

Desse modo, os resultados nos quais mostram a quantidade de água e MEG de coordenação na fase sólida a 25 °C e 50 °C explicam o fenômeno de mudança de solubilidade como função da composição de MEG, podendo aumentá-la ou diminuí-la (Silva, 2016).

Os resultados obtidos para fase sólida no cloreto de cálcio após o equilíbrio de fases em sistemas aquosos contendo MEG e cloreto de cálcio mostra concordância com a literatura, onde Linke e Seidell (1958), numa solubilidade de 48,7% de cloreto de cálcio a 25 °C obtém a fase sólida como $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_\alpha$, para o sistema a 50 °C, a fase sólida se mostra estável com o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5 CONCLUSÃO

Quando se estuda o equilíbrio sólido-líquido do cloreto de cálcio em sistemas contendo água e MEG, a incorporação de moléculas de água e MEG ao sólido durante o equilíbrio de fases altera o comportamento da solubilidade. Sendo assim, o estudo da composição do cloreto de cálcio obtido na fase sólida logo após o equilíbrio de fases torna-se fortemente relevante.

A partir dos dados experimentais obtidos, pode-se afirmar que a presença de MEG em altas concentrações influencia na solubilidade do cloreto de cálcio. Os resultados obtidos na solubilidade pelo método analítico evidenciam o efeito *salting-out*. Além disso, os resultados obtidos na região rica em água através do método sintético confirmam a solubilidade do método analítico.

A determinação da composição da fase sólida explica a alteração da solubilidade. Os resultados obtidos pelo método da titulação no sistema contendo apenas água e cloreto de cálcio foram confirmados através do aquecimento do sólido analisado na termogravimetria, sendo ele de, aproximadamente, quatro moléculas de hidratação à 25 °C e duas moléculas de hidratação incorporada ao sólido à 50 °C. Por ser altamente higroscópico, o cloreto de cálcio, após ser filtrado, deve ser levado rapidamente à análise termogravimétrica. Contudo, durante esse processo, o sal consegue absorver a umidade do ambiente. Este fenômeno foi evidenciado nos resultados mostrados e deve ser levado em consideração durante o cálculo.

Além disso, o cloreto de cálcio também incorpora moléculas de MEG quando submetido ao equilíbrio sólido-líquido com concentrações do glicol, livre de sal, acima de 50 %, como pode ser observado nas resoluções através da análise termogravimétrica e de acordo com as isotermas de solubilidade observadas experimentalmente, no caso a 25 e 50 °C.

Neste caso o aumento de MEG favorece a diminuição da solubilidade do cloreto de cálcio devido a sua capacidade de aumentar a organização das moléculas de água, isto é, uma maior afinidade entre as moléculas de água e os íons, em decorrência do considerável aumento da força iônica do meio. Logo, foi observada na fase sólida uma mudança onde uma molécula de água de coordenação dá lugar a uma molécula de MEG de coordenação.

Portanto, a determinação da composição da fase sólida em sistemas contendo água, MEG e cloreto de cálcio, torna-se altamente relevante para a indústria de Petróleo, pois leva a alteração da solubilidade dos sais. Desse modo, os estudos realizados apresentam significativa importância para o reaproveitamento do MEG, controle de resíduos gerados, além de aliviar danos causados pela incrustação em tubulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL – EISA, R. M.; ELANANY, M. S.; AL-MAJNOUNI, K. A. et al. Kinetic Hydrate Inhibitors for Natural Gas Fields: Rational Design and Experimental Development. Saudi Aramco Journal of Technology, 2015.

ALMEIDA, L. M. T. R. Prevenção de hidrato com ação de inibidores. 2015. 72f. Monografia. (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia Química e do Petróleo, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

AMARAL FILHO, João Henrique Bernardo; FAÇANHA, F; MATA, L. D. da; CRAIG, A. P. de L.; SARDENHA, C.; SANTANA, A. P. S. C. de. A utilização do monoetilenoglicol como agente inibidor da formação de hidratos aplicados na indústria do petróleo. Engenharia de Petróleo - Cadernos de Graduação, Aracaju, v. 3, n. 2, p.11-22, mar. 2016.

ANIDROL. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos – Cloreto de Cálcio Dihidratado. Disponível em: <[http://www.anidrol.com.br/fispq/CLORETO%20DE%20CALCIO%20DIHIDRATADO%20\(2H2O\)%20PA%20A-1511.pdf](http://www.anidrol.com.br/fispq/CLORETO%20DE%20CALCIO%20DIHIDRATADO%20(2H2O)%20PA%20A-1511.pdf)>. Acesso em: 15 de Setembro de 2017.

ANDRADE, A. R. Hidratos no Âmbito de Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2009.

BAPTISTA, J. M. M.; ROSSI, L. F. S.; MORALES, R. E. M. Formação de hidratos em sistemas de produção de gás natural. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, Rio de Janeiro, 2006.

BEZERRA, Ítalla Medeiros. Estudo da solubilidade dos compostos presentes na síntese enzimática da amoxicilina. 2012. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

CAMERON. PUREMEG – MEG reclamation and regeneration technology. Disponível em: <<http://www.c-a-m.com/~media/1999835b6dfc462ead163ea4464a080f.ashx>>. Acesso em: 25 de Outubro de 2017.

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

CHAPOY, A. et al. Clathrate hydrate equilibria in mixed monoethylene glycol and electrolyte aqueous solutions. Journal of Chemical Thermodynamics, v.48, 2012. p.7-12.

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

CLENNELL, Michael B.. HIDRATO DE GÁS SUBMARINO: NATUREZA, OCORRÊNCIA E PERSPECTIVAS PARA EXPLORAÇÃO NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA. Brazilian Journal Of Geophysics. Bahia, p. 397-410. ago. 2000.

CONDE, M. R. – Proprieties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design. International Journal of Thermal Sciences. v.43, p. 367 – 382, 2004.

COSMO, Rafael de Paula. Modelagem e Simulação Termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poços. 2013. 220 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus - Es, 2013

CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. Fighting scale-removal and prevention. Oilfield Review, p. 30-45, Autumn, 1999.

DIGMED - Instrumentação Analítica. DM-32 Condutivímetro de Laboratório. Disponível em: <https://www.digimed.ind.br/br/produtos/conductiv%C3%ADmetro_de_laboratorio/dm-32>. Acesso em: 04 de Novembro de 2017.

FRAISSLER, G. et al. Influence of dry and humid gaseous atmosphere on the thermal decomposition of calcium chloride and its impact on the remove of heavy metals by chlorination. Chemical Engineering Processing: Process Intensification, v. 48, p. 380 – 388, 2009.

FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. Formation, removal and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers (SPE Books), 2008.

GARDEN QUÍMICA. Boletim Técnico – Monoetilenoglicol. Disponível em : <<http://gardenquimica.com.br/boletim/MEG-MONOETILENOGLICOL.pdf>>. Acesso em: 30 de Outubro de 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Word Energy Outlook 2012. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Portuguese.pdf>. Acesso em: 27 de Novembro de 2017.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. Giz Editorial. Araraquara, 2004.

KARAMI, A.; BAHADORI, A.; MOHAMMADI, A. H.; ZENDEHBOUDI, S. New tools predict monoethylene glycol injection rate for natural gas hydrate inhibition. Journal of Loss Preventio in the Process Industries, v.33, n.1, p.222-231, 2015.

LINKE, W. F.; SEIDELL, A. SOLUBILITIES: INORGANIC AND METAL-ORGANIC COMPOUNDS A – Ir A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. 4ed. New Jersey: D. Van Nostrand Company, 1958.

LUDVIGSEN, J.P. Salt opløselighed i blandede solventer. 18 points opgave E90, Institut for Kemiteknik, The Technical University of Denmark, 1990.

MANIÇOBA, Náira Sinara de Almeida. Solubilidade de sais de carbonatos em misturas aquosas contendo monoetilenoglicol na presença de dióxido de carbono. 2017. 61 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

NUPEG/MEG. Procedimento Operacional Padrão – Análise de Termogravimetria Derivada (DTG). NUPEG PRH ANP-14. Natal, 2017.

OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos. 1999. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OLIVEIRA, J. A. F. de; Modelagem e Simulação da Solubilidade de Sais em Sistemas Aquosos com Monoetilenoglicol. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SILVA, I. L. M. Solubilidade de cloreto de cálcio em misturas de água e monoetileno glicol pelo método analítico via densidade. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2016.

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

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

STATOIL. Gas Hydrates as a resource : Technology Readiness Level. 2011. Disponível em:<<http://nfipweb.org/oneday2011/Gas%20hydrates,%20Technology%20Readiness%20Level.pdf>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2017.

TORRES, G. C. M.; SENNA, C.; NASCIMENTO, J.; GRAVA, W.; CHIAVONE-FILHO, O.; ALBUQUERQUE, L. F. Estudo de pH e condutividade elétrica em sistemas H₂O/MEG/SAL, em unidades de recuperação de monoetilenoglicol (MEG). 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Ceará, 2009.

ANEXO A – Curvas de Calibração

Tabela 6 - Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em água.

100 w_{CaCl2}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)
0,00	0,02	0,9970
5,14	80,32	1,0397
11,39	-	1,0938
15,24	180,55	1,1292
22,61	-	1,2002
25,13	208,57	1,2261
34,16	-	1,3198
35,19	167,48	1,3342
39,31	-	1,3810

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 7 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 10% mássico de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl2}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,06	1,00961	10,00
7,55	-	1,07203	9,73
9,08	100,96	-	9,67
15,06	-	1,13789	9,42
18,11	156,64	-	9,28
22,67	-	1,21009	9,05
27,23	160,11	-	8,78
30,13	-	1,28601	8,60
36,31	116,24	-	8,15

Fonte: Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 8 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 20,00 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl2}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,0217	20,00
7,53	66,02	1,0837	19,47
9,05	-	1,0958	19,35
15,11	105,76	1,1486	18,85
18,13	-	1,1763	18,56
22,72	120,65	1,2188	18,09
27,16	-	1,2621	17,58
30,20	107,43	1,2926	17,19
36,21	-	1,3591	16,31

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 9 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 30,00 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl2}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,01	1,0360	30,00
3,74	30,05	1,0651	29,62
9,20	63,47	1,1102	29,01
11,30	72,65	1,1269	28,76
18,11	92,16	1,1874	27,84
18,86	92,07	1,1925	27,73
22,61	93,23	1,2266	27,15
27,16	87,00	1,2712	26,37
33,97	68,01	1,3390	24,99

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 10 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 39,98 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl2}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,0493	39,98
7,55	42,15	1,1087	38,92
15,07	62,90	1,1713	37,68
22,61	67,03	1,2370	36,19
30,16	53,55	1,3074	34,38

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 11– Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 50,01 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl₂}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,0617	50,01
3,82	17,79	1,0908	49,36
7,69	30,68	1,1211	48,65
11,34	38,99	1,1503	47,93
15,12	44,06	1,1814	47,11
18,87	47,54	1,2134	46,23
22,61	45,94	1,2450	45,26
26,39	42,02	1,2793	44,19

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 12 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 60,01 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl₂}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,0034	1,0743	60,01
7,54	22,2133	1,1321	58,42
15,10	30,8167	1,1932	56,54
22,64	28,8800	1,2575	54,31
30,22	18,8153	1,3255	51,57

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 13 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 70,00 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl₂}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,0847	70,00
7,52	13,63	1,1424	68,15
15,05	17,40	1,2029	65,97
22,76	15,03	1,2674	63,30
28,40	9,38	1,3172	60,99

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 14 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 79,97 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl₂}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,0942	79,97
3,77	6,43	1,1231	78,96
7,55	10,23	1,1524	77,85
15,10	12,57	1,2129	75,36
22,64	8,77	1,2758	72,37
30,15	4,66	1,3401	68,76

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 15 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 89,94 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl₂}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,1027	89,94
3,76	4,11	1,1314	88,80
7,79	6,62	1,1629	87,47
11,33	7,35	1,1904	86,21
15,27	6,51	1,2222	84,68
18,89	5,47	1,2523	83,14
22,59	4,01	1,2831	81,42

Fonte: SILVA, 2016.

Tabela 16 – Densidade e condutividade de soluções de cloreto de cálcio em solvente composto por água e MEG; solvente, inicialmente contendo 99,95 em porcentagem mássica de MEG livre de sal.

100 w_{CaCl₂}	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm³)	100 w'_{MEG}
0,00	0,00	1,1100	99,95
3,78	2,43	1,1386	98,68
7,56	3,56	1,1674	97,30
11,32	3,63	1,1969	95,81
15,07	3,10	1,2276	94,19

Fonte: SILVA, 2016.

APÊNDICE A – Dados de solubilidade pelo método sintético

Tabela 17 - Massas utilizadas no preparo das soluções.

m_{CaCl_2}	$m_{H_2O}^{sol}$
78,03	42,03
79,60	47,38

Fonte: Própria autora.

Tabela 18 - Dados de volume titulado e condutividade para a construção das curvas de diluição e dissolução.

Volume (mL)	Condutividade (mS/cm)
0	70,78
1	70,86
2	73,19
3	76,22
4	78,43
5	80,93
6	83,67
7	86,16
8	88,88
9	91,28
10	93,32
11	95,96
12	98,82
13	100,94
14	103,68
15	105,95
16	108,5
17	111,59
18	114,18
19	116,26
20	118,51

Fonte: Própria autora.

Tabela 19 - Dados de volume titulado e condutividade para a construção das curvas de diluição e dissolução.

Volume (mL)	Condutividade (mS/cm)
0	68,76
0,25	68,08
0,5	69,36
0,75	70,19
1	71,6
1,25	72,82
1,5	73,95
1,75	75,07
2	76,23
2,25	77,68
2,5	78,87
2,75	80,18
3	81,19
3,25	82,29
3,5	83,69
3,75	84,9
4	86,35
4,25	87,6
4,5	88,84

Fonte: Própria autora.

APÊNDICE B – Dados da fase sólida a partir da titulação

Tabela 20 - Massas de CaCl_2 e da solução, concentração do CaCl_2 e número de moléculas de água de coordenação incorporada ao sólido após o equilíbrio de fases.

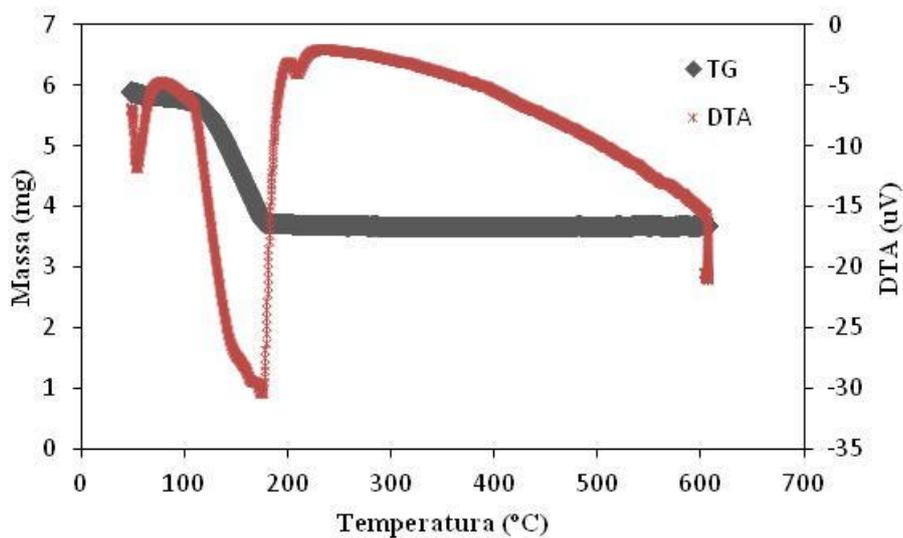
Temperatura (°C)	m_{Sal} (g)	$m_{\text{Solução}}$ (g)	Concentração do CaCl_2 na solução (g/ml)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ no CaCl_2^* (g)	Moléculas de água de ligação
25,0	0,91	30,33	1,80	0,37	4,15
25,0	0,67	18,12	2,27	0,26	3,95
25,0	2,99	23,92	7,47	1,20	4,14
50,0	13,86	26,32	37,70	3,94	1,99
50,0	16,75	30,20	38,90	4,99	2,13
50,0	21,28	34,24	41,77	6,97	2,40

*Massa de água no sal foi corrigida pelas análises termogravimétricas considerando 18,55 % de água livre residual, no procedimento de filtração.

Fonte: Própria autora.

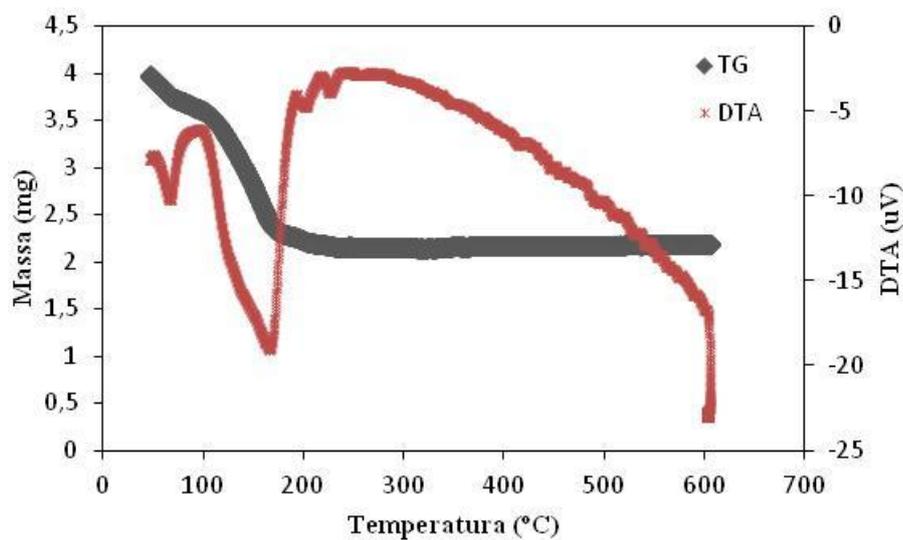
APÊNDICE C – Termogramas da fase sólida para o equilíbrio de fases a 50 °C

Figura 30 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 0%, à 50 °C.



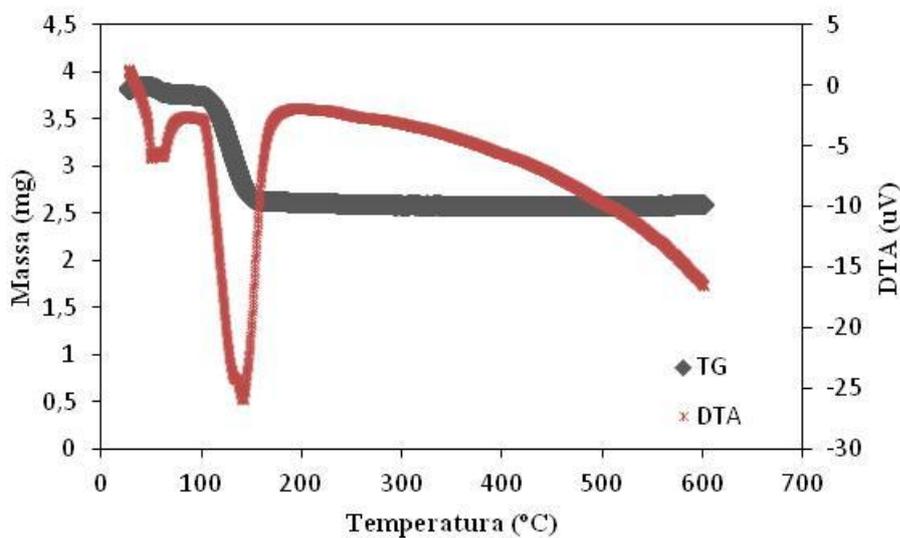
Fonte: Própria autora.

Figura 31- Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 10%, à 50 °C.



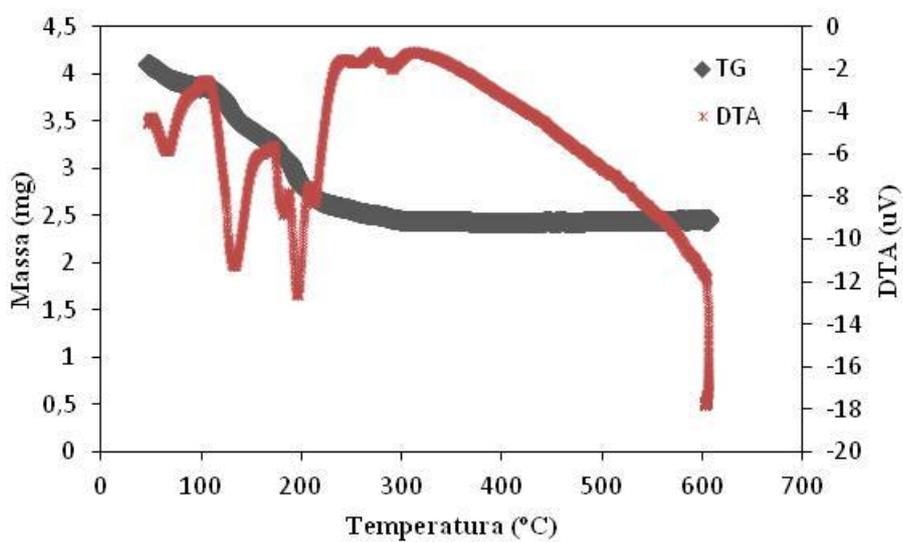
Fonte: Própria autora.

Figura 32 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 30%, à 50 °C.



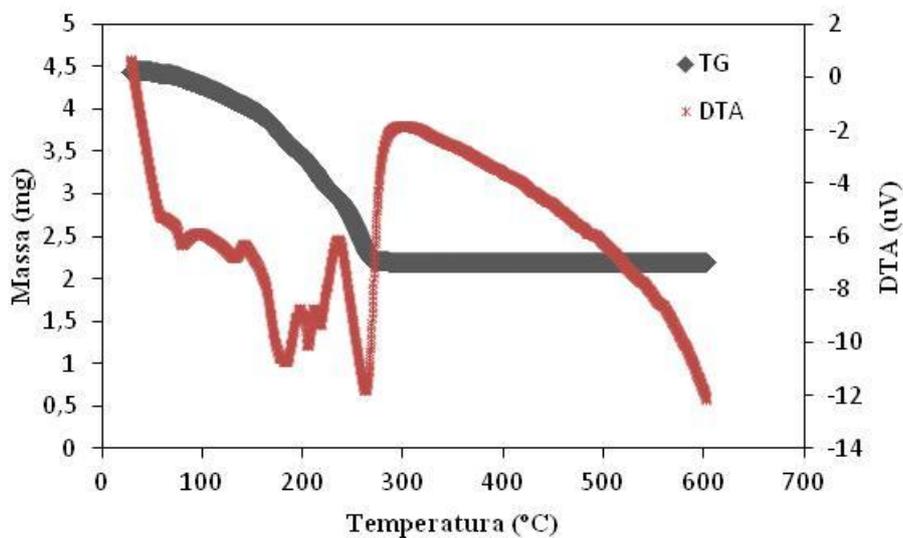
Fonte: Própria autora.

Figura 33 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo $100W_{MEG}$ 50%, à 50 °C.



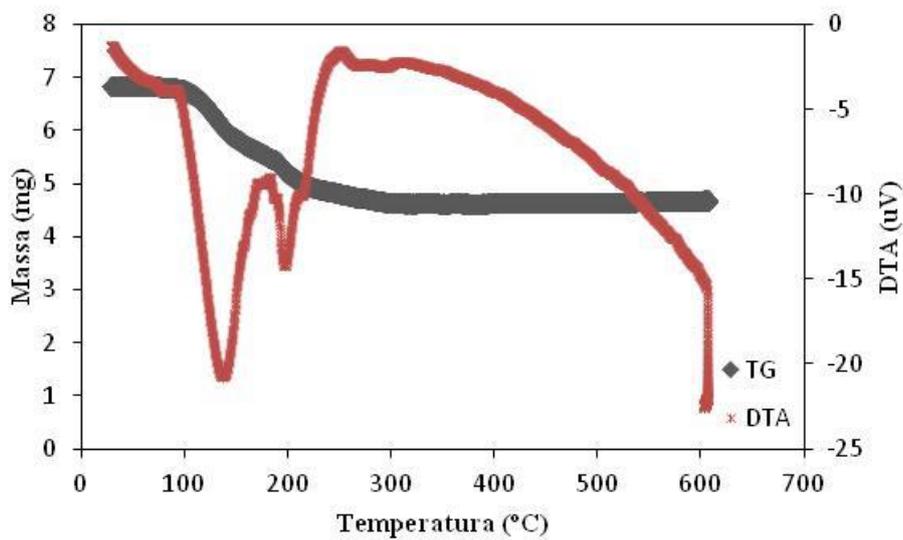
Fonte: Própria autora.

Figura 34 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 80%, à 50 °C.



Fonte: Própria autora.

Figura 35 - Análise termogravimétrica para o cloreto de cálcio contendo 100W_{MEG} 100%, à 50 °C.



Fonte: Própria autora.