

Monografia de Graduação

SOLUBILIDADE DE SAIS DE CARBONATOS EM MISTURAS AQUOSAS CONTENDO MONOETILENOGLICOL NA PRESENÇA DE DIÓXIDO DE CARBONO

NAÍRA SINARA DE ALMEIDA MANIÇOBA

Natal, Junho de 2017

NAÍRA SINARA DE ALMEIDA MANIÇOBA

**SOLUBILIDADE DE SAIS DE CARBONATOS EM MISTURAS AQUOSAS CONTENDO
MONOETILENOGLICOL NA PRESENÇA DE DIÓXIDO DE CARBONO**

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

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Natal / RN

2017

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e me conceder forças para superar todas as dificuldades.

Aos meus pais, Antônio e Osmília, e meu irmão Hélder por sempre acreditarem e investirem em mim. Pelo apoio diante cada obstáculo enfrentado, incentivo constante a cada etapa e por estarem ao meu lado vibrando a cada conquista.

À Edna e Talita pelo apoio, motivação e carinho.

Ao orientador e professor Osvaldo Chiavone Filho pela disposição, dedicação, paciência e por todos os conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos pelo incentivo e suporte.

Ao grupo MEG, em especial, Beatriz, Deborah, Leila e Rayanne pela parceria, disponibilidade e valiosa cooperação.

A toda a equipe do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e do Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) pela colaboração na 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

Durante o processo de exploração e produção de petróleo e gás, a formação de hidratos de gás pode causar a interrupção do fluxo nas tubulações, comprometendo a segurança e, sobretudo, a produtividade da operação. Por este motivo, inibidores termodinâmicos de formação de hidratos, como o monoetilenoglicol (MEG), são adicionados ao sistema com o intuito de garantir a viabilidade econômica e operacional do processo. Contudo, quando em contato com íons presentes na água de formação, o MEG pode levar a diminuição da solubilidade de sais e contribuir para o acúmulo de incrustações nas tubulações. Tal processo pode, eventualmente, ocasionar bloqueio de linhas e, conseqüente, parada da unidade. As perdas atreladas a incidência de incrustações alcançam, em escala global, bilhões dólares ao ano na indústria petrolífera e, dessa forma, o estudo a respeito das condições favoráveis a precipitação e tecnologia de inibição a formação destes depósitos são *highlights* na produção de petróleo e gás. Além disso, dados de solubilidade de sais são de fundamental importância na contribuição para otimização do projeto e operação das plantas de recuperação e regeneração de MEG, cujo processo envolve etapa de remoção de sais. Este trabalho tem como objetivo estudar as condições da precipitação a partir de sistemas aquosos contendo MEG e sais de carbonatos de estrôncio (SrCO_3) e de ferro (FeCO_3), na presença ou ausência de dióxido de carbono, avaliando dados de solubilidade. A metodologia utilizada consiste na aplicação de método estático analítico para determinação de dados de solubilidade, em sistemas contendo concentrações de MEG variando dentro do intervalo de 0% a 100%. As pressões parciais de CO_2 de operação vão desde 760 mmHg até 1520 mmHg para o carbonato de estrôncio e desde 760 mmHg até 1210 mmHg para o carbonato de ferro. 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. O aumento da pressão parcial de CO_2 , por sua vez, influencia diretamente no sentido de promover redução do pH do meio, assim como maior dissolução de CO_2 em solução, provocando um aumento na solubilidade dos sais, ou seja, diminuindo a quantidade de precipitado no sistema. Modelos matemáticos como a correlação empírica de Setchenov e o logaritmo de excesso da solubilidade foram aplicados aos dados experimentais, com o propósito de explicar o comportamento observado. Tais correlações apresentaram representatividade satisfatória, com baixa dispersão entre os dados calculados e experimentais.

Palavras chave: Monoetilenoglicol, incrustação, carbonatos, solubilidade, indústria de petróleo.

ABSTRACT

Throughout the exploitation and production process of oil and gas, gas hydrate formation can cause flow interruption of pipelines, compromising the safety and especially the operational productivity. This is the reason why thermodynamic inhibitors of gas hydrates formation, such as monoethyleneglycol (MEG), are injected into the system in order to guarantee process' operational and economic viability. However, the association between MEG and formation water's ions can result in the reduction of salt solubility, increasing the precipitation potential and contribute to the deposit scale deposit in oil pipelines. Eventually, this process may cause blockage of oil pipelines and result in the unit's shut down as an outcome. The cost related to scale incidence can reach, in global scale, billions of dollars per year in the oil industry, therefore, research concerning to propitious conditions of precipitation, in addition to avoidance techniques of deposit formation are highlights in the oil production. Moreover, salt solubility data shown in this paper has fundamental importance in the contribution to optimize projects and operational procedure of MEG reclamation and regeneration units, which includes salt removal stage. The aim of this work has been to study the salt precipitation conditions based on monoethyleneglycol combined with strontium carbonate (SrCO_3) and iron carbonate (FeCO_3) aqueous systems, in the presence or absence of carbon dioxide (CO_2), evaluating solubility. The methodology used consists in the application of the analytical static method to determination of solubility data in aqueous solutions, with variable concentration of MEG, within the interval from 0% to 100%, as well as under partial pressure of CO_2 , operating from 760 mmHg to 1520 mmHg (strontium carbonate system) or from 760 mmHg to 1210 mmHg (iron carbonate system). The behavior identified, based on salt solubility data analysis, demonstrates that the increase in MEG concentration contributes to a reduction in salt solubility in the system. Furthermore, it has been noticed that raising the partial pressure of CO_2 promotes a reduction of solution's pH level as well as increase CO_2 dissolved in solution, leading to an increase in salt solubility and, consequently, reduction in the amount of precipitate in the system. Mathematic models such as Setchenov empirical correlation and logarithm of excess solubility's approach were applied to experimental data with the purpose of explain the behavior observed. The correlations used demonstrated to be satisfactory with low dispersion between calculated and experimental data.

Keywords: monoethyleneglycol (MEG), scale, carbonates, solubility, oil industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação de sistema multifásico (λ , θ , π) e variáveis controladas.	16
Figura 2 - Representação de íons em solução aquosa.....	18
Figura 3 - Esquema simplificado das etapas de formação das incrustações.....	21
Figura 4 - Exemplos de incrustações em tubulações petrolíferas.....	21
Figura 5 - Retículo Cristalino de Hidrato.	24
Figura 6 - Remoção de hidrato do interior de uma tubulação de gás natural.	25
Figura 7 - Mecanismos de inibição da formação de hidratos	25
Figura 8 - Representação do processo de regeneração de MEG na unidade PUREMEG™.....	27
Figura 9 - Esquema do aparato experimental utilizado para determinação de solubilidade de sais de carbonato em soluções aquosas de MEG.	32
Figura 10 - Esquema do aparato experimental utilizado para síntese do carbonato de ferro.	33
Figura 11 - Etapas do procedimento experimental de teste de solubilidade de sais de carbonatos.....	34
Figura 12 - Etapas do procedimento experimental de síntese do carbonato de ferro.	36
Figura 13 - Aspecto do carbonato de ferro sintetizado.....	36
Figura 14 - Aspecto da solução sintetizada de carbonato de ferro após primeira lavagem.....	37
Figura 15 - Densímetro Anton Paar DMA 4500 M.....	38
Figura 16 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	39
Figura 17 - Dados de solubilidade do SrCO ₃ em misturas aquosas de MEG na presença de CO ₂ a 25 °C.....	41
Figura 18 - Logaritmo do excesso da solubilidade do SrCO ₃ na mistura água e MEG na presença de CO ₂ em função da fração molar de MEG livre de sal a 25 °C.	42
Figura 19 - Dados de solubilidade do SrCO ₃ em misturas aquosas de MEG na ausência de CO ₂ a 25 °C.....	44
Figura 20 - Logaritmo do excesso da solubilidade do SrCO ₃ na mistura água e MEG na ausência de CO ₂ em função da fração mássica de MEG livre de sal a 25 °C.	45
Figura 21 - Curva de Calibração da concentração de MEG livre de sal presente nas amostras de FeCO ₃ a 25 °C.	46
Figura 22 - Dados de solubilidade do FeCO ₃ em misturas aquosas de MEG na presença de CO ₂ a 25 °C.	47
Figura 23 - Logaritmo de excesso da solubilidade do FeCO ₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO ₂ de 760 mmHg a 25 °C.	48

Figura 24 - Logaritmo de excesso da solubilidade do FeCO_3 na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO_2 de 1210 mmHg a 25 °C.48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização típica da água de formação..	20
Tabela 2 - Principais variáveis que afetam a solubilidade de depósitos encontrados nos campos petrolíferos.	22
Tabela 3 - Propriedades Físico-Químicas do Carbonato de Estrôncio.	23
Tabela 4 - Propriedades Físico-Químicas do Carbonato de Ferro.	24
Tabela 5 - Propriedades Físico-Químicas do Monoetilenoglicol.	26
Tabela 6 - Reagentes utilizados nos testes de solubilidade de sais e síntese do carbonato de ferro.	34
Tabela 7 - Parâmetros de Setchenov e correspondentes coeficientes de correção para dados de solubilidade do SrCO ₃ em solução aquosa contendo MEG e diferentes pressões parciais de CO ₂ a 25 °C.	40
Tabela 8 - Parâmetros da expansão Redlich-Kister para os sistemas aquosos contendo SrCO ₃ e MEG na presença de CO ₂ a 25 °C.	43
Tabela 9 - Parâmetros da equação de Setchenov para o sistema contendo SrCO ₃ na ausência de CO ₂ a 25 °C.	44
Tabela 10 - Parâmetros da expansão de Redlich-Kister para sistema aquoso contendo SrCO ₃ e MEG na ausência de CO ₂ a 25 °C.	45
Tabela 11 - Parâmetros de Setchenov e correspondentes coeficientes de correção para dados de solubilidade do FeCO ₃ em solução aquosa contendo MEG e diferentes pressões parciais de CO ₂ a 25 °C.	47
Tabela 12 - Parâmetros da expansão Redlich-Kister para os sistemas aquosos contendo FeCO ₃ e MEG na presença de CO ₂ a 25 °C.	48
Tabela 13 - Dados de solubilidade do SrCO ₃ em função da concentração de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO ₂ a 25 °C (760 e 1170 mmHg).	55
Tabela 14 - Dados de solubilidade do SrCO ₃ em função da concentração de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO ₂ a 25 °C (1410 e 1520 mmHg).	55
Tabela 15 - Dados de solubilidade do SrCO ₃ em misturas aquosas de MEG na ausência de CO ₂ a 25 °C.	56
Tabela 16 - Dados de solubilidade do FeCO ₃ em função da concentração de MEG livre de sal na presença de CO ₂ a 25 °C (760 e 1210 mmHg).	56
Tabela 17 - Dados de densidade e concentração de MEG correspondentes as amostras contendo FeCO ₃ sob pressão parcial de CO ₂ de 760 mmHg a 25 °C.	57
Tabela 18 - Dados de densidade e concentração de MEG correspondentes as amostras contendo FeCO ₃ sob pressão parcial de CO ₂ de 1210 mmHg a 25 °C.	57

Tabela 19 - Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO ₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO ₂ a 25 °C (760 e 1210 mmHg).	58
Tabela 20 - Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO ₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO ₂ a 25 °C (1410 e 1520 mmHg).	58
Tabela 21 - Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO ₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal na ausência de CO ₂ a 25 °C.....	59
Tabela 22 - Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do FeCO ₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO ₂ a 25 °C (760 e 1210 mmHg).	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEQ	Departamento de Engenharia Química
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
ESL	Equilíbrio sólido líquido
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEG	Monoetilenoglicol
NUPEG	Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás Natural
PET	Polietileno tereftalato
P.A	Para Análise
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
ppm	Partes por milhão

LISTA DE SÍMBOLOS

	Número de fases
N	Número de componentes
n_i	Número de moles de i
$n_{j \neq i}$	Todos os números de moles exceto o referente a i
n	Número de moles total na solução
T	Temperatura
P	Pressão
G	Energia livre de Gibbs
V_i	Volume do componente i
R	Constante universal do gases ideais
G_i	Gás ideal
f_i	Fugacidade da espécie pura i
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie pura i
ξ_i	Composição da espécie i
x_i	Fração molar de i na fase líquida
μ_i	Potencial químico de i
μ_i^{ref}	Potencial químico da substância i no estado de referência
MX	Eletrólito eletricamente neutro (abreviado)
$x'_{solv 2}$	Composição livre de sal do solvente 2
K_s	Constante de Setchenov
\mathcal{M}	Propriedade
\mathcal{M}^E	Propriedade de excesso
\mathcal{M}^{id}	Propriedade ideal
$S_{MX}^{\{m_1+m_2\}}$	Solubilidade do sal MX na mistura de solventes
$S_{MX}^{\{m_1\}}$	Solubilidade do sal MX no solvente m_1
$\ln(S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^{id}$	Logaritmo da solubilidade ideal do sal MX na mistura de solventes.
$\ln(S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^E$	Logaritmo da solubilidade de excesso um sal em mistura binária de solventes
x'_{MEG}	Fração molar de MEG livre de sal na mistura de solventes
x'_{H_2O}	Fração molar de água livre de sal na mistura de solventes
a	Parâmetro da expansão de Redlich-Kister de ordem 1

b	Parâmetro da expansão de Redlich-Kister de ordem 2
c	Parâmetro da expansão de Redlich-Kister de ordem 3
R^2	Coefficiente de correlação
d	Densidade da amostra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Objetivo.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Equilíbrio de fases.....	16
2.1.1	Potencial Químico.....	17
2.1.2	Fugacidade.....	17
2.2	Solubilidade de sais.....	18
2.3	Incrustações.....	19
2.4	Carbonatos.....	22
2.4.1	Carbonato de Estrôncio.....	23
2.4.2	Carbonato de Ferro.....	23
2.5	Hidratos de Gás.....	24
2.6	Monoetilenoglicol.....	26
2.7	Recuperação e Regeneração do Monoetilenoglicol.....	26
2.8	Métodos de determinação experimental.....	28
2.8.1	Método Estático Analítico.....	29
2.8.2	Método Estático Sintético.....	29
2.9	Equação de Setchenov.....	30
2.10	Logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes.....	30
2.11	Expansão de Redlich-Kister.....	31
3	METODOLOGIA.....	32
3.1	Materiais.....	32
3.2	Experimentos com carbonato de estrôncio.....	34
3.3	Experimentos com carbonato de ferro.....	36
3.3.1	Síntese do Carbonato de Ferro.....	36
3.3.2	Teste de Solubilidade.....	37

3.3.3 Aferição da densidade e determinação da concentração de MEG	37
3.4 Análise via Espectrofotometria de Absorção Atômica	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Carbonato de Estrôncio	40
4.2 Carbonato de Ferro	45
5 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
APÊNDICE A – Concentrações dos Carbonatos	55
APÊNDICE B – Curvas de Calibração	57
APÊNDICE C – Logaritmo de excesso da solubilidade do sal na mistura de solventes	58

1 INTRODUÇÃO

A energia proveniente dos hidrocarbonetos é responsável por uma parcela significativa da força motriz do desenvolvimento humano. Dessa forma, o petróleo desempenha papel de destaque nas atividades sociais, políticas e, principalmente, econômicas das nações e esta realidade promete se estender ainda por um longo tempo. (VAN DER HOEVEN, 2012).

Diante deste cenário, diversos esforços vem sendo dedicados na tentativa de esclarecer desafios associados a exploração e produção de petróleo e gás natural, visando a otimização dos processos, redução de custos e melhor aproveitamento do commodity de petróleo.

Dentre os gargalos identificados pode-se mencionar a deposição de incrustações em reservatórios e plataformas, sobretudo a incrustação salina de origem carbonática. Neste sentido, pesquisas estão sendo realizadas em diversos segmentos, com o intuito de modelar, equacionar, quantificar e encontrar soluções para inibir a deposição destes compostos indesejáveis ao processo.

As incrustações ocasionam tanto problemas econômicos como complicações operacionais. A substituição de equipamentos e, especialmente, perdas na produção, causadas pelo tamponamento por completo de um poço ou linha de produção, devido a redução do diâmetro disponível para escoamento, caracterizam exemplos de contratempos operacionais ocasionados. No que diz respeito aos problemas econômicos, é válido ressaltar que as perdas alcançam, em escala global, a ordem de bilhões de dólares ao ano na indústria petrolífera, conforme descrito por Frenier *et al.* (2008).

Segundo, Figueiredo (2016) a água de formação ou água do reservatório contém quantidades significativas de cátions divalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} e Sr^{2+} . Estes cátions podem interagir com ânions, como SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , presentes na água do mar, injetada para recuperação secundária de petróleo, gerando a precipitação de sais como, por exemplo, os sais de carbonatos.

Outro fator determinante para aumento do potencial de incidência de incrustações é a injeção de inibidores de formação de hidratos nos poços. Estes produtos químicos quando em contato com os íons presentes na água de formação, contribuem para a redução da solubilidade dos sais, influenciando no processo de precipitação.

O monoetilenoglicol (MEG) é um exemplo de inibidor termodinâmico largamente empregado e atua no sentido de evitar a formação de hidratos, alterando a atividade da água. Além disso, é utilizado para promover redução do ponto de congelamento dos fluidos produzidos nos dutos assim como nos radiadores de automóveis. Entretanto, segundo MASOUDI *et al.* (2004), a presença deste solvente em solução altera as atividades dos componentes presentes na fase aquosa, diminuindo a solubilidade da maioria dos sais.

Dessa forma, o estudo das variáveis relacionadas a mudança da solubilidade dos sais, em tubulações petrolíferas, apresenta significativa relevância no sentido de mitigar problemas decorrentes da incidência de incrustações, durante a produção e exploração do petróleo e gás. Além disso, vantagens como, por exemplo, a redução de custos relacionada ao reaproveitamento do MEG, controle de resíduos gerados e preservação ambiental estão atreladas a este estudo.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o comportamento de sistemas aquosos contendo monoetilenoglicol e sais de carbonatos na presença de dióxido de carbono, avaliando dados de solubilidade, com a pretensão de complementar dados existentes na literatura. Especificamente, ênfase nos carbonatos de estrôncio (SrCO_3) e de ferro (FeCO_3) será dedicada ao longo deste trabalho.

Como objetivos específicos, é válido destacar:

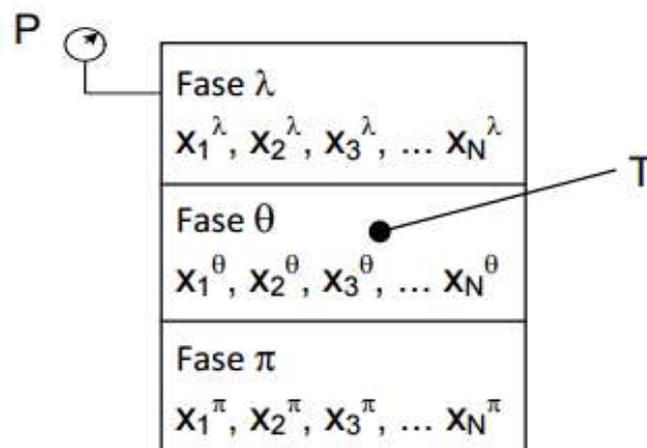
- Determinação de dados de solubilidade do carbonato de estrôncio (SrCO_3) e do carbonato de ferro (FeCO_3) em soluções aquosas contendo concentrações de MEG que variam desde 0% até 100%;
- Desenvolvimento de isobáricas para estudo da influência do parâmetro pressão parcial de dióxido de carbono no comportamento da solubilidade dos sais de carbonatos;
- Determinação de dados de solubilidade do carbonato de estrôncio (SrCO_3) na ausência de dióxido de carbono;
- Verificação da aplicação de modelos matemáticos como a equação de Setchenov e abordagem do logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes para representação dos dados experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Equilíbrio de fases

Como descrito por Smith *et al.* (2007), o equilíbrio de fases ocorre quando se atinge igualdade de todos os potenciais que podem ocasionar mudanças em um sistema, ou seja, as taxas microscópicas de transferência de partículas entre fases distintas se tornam equivalentes. Macroscopicamente, o equilíbrio é caracterizado como uma condição estática do sistema e, dessa forma, alterações durante determinado intervalo de tempo não são verificadas.

Figura 1- Representação de sistema multifásico (λ, θ, π) e variáveis controladas.



Fonte: BARBOSA, 2012.

A condição de equilíbrio estabelece interrelações entre as propriedades intensivas – aquelas que independem do tamanho do sistema, como temperatura, pressão, composição de cada fase (Figura 1). Os equilíbrios mecânico e térmico são representados pela igualdade de pressão e temperatura nas fases, respectivamente. Se o gradiente do potencial químico conduz a transferência de massa entre as fases, espera-se que o potencial químico seja uniforme em todo o sistema. Assim, para um sistema isolado, as condições necessárias para o equilíbrio são (SANDLER, 1999):

- Equilíbrio térmico

$$T^\lambda = T^\theta = T^\pi$$

- Equilíbrio mecânico

$$p^\lambda = p^\theta = p^\pi$$

- Equilíbrio químico

$$\begin{cases} \mu_1^\lambda = \mu_1^\theta = \dots = \mu_1^\pi \\ \mu_2^\lambda = \mu_2^\theta = \dots = \mu_2^\pi \\ \dots \\ \mu_N^\lambda = \mu_N^\theta = \dots = \mu_N^\pi \end{cases}$$

Os sobrescritos representam as diferentes fases presentes no sistema, os subscritos representam os componentes do sistema, P é a pressão, T é a temperatura, μ é o potencial químico, π é o número de fases e N é o número de componentes.

2.1.1 Potencial Químico

Devido a impossibilidade de averiguação do equilíbrio químico de um sistema, por ser uma propriedade não mensurável diretamente, a termodinâmica tem como desafio estabelecer relações que permitam determinar o potencial químico de uma substância em função de propriedades possíveis de serem medidas como pressão, temperatura, volume, capacidade calorífica, etc. (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

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):

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

Na qual μ_i é o potencial químico da substância i, G é a energia livre de Gibbs, T é a temperatura, P é a pressão e $n_{j \neq i}$ designa todos os números de moles exceto o referente a i.

2.1.2 Fugacidade

O potencial químico (μ) fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases, assim como também para equilíbrio de reações químicas. Entretanto, esta propriedade exhibe características que desencorajam a sua utilização, uma vez que tanto a energia de Gibbs quanto o potencial químico são definidas em relação a energia interna e a entropia. Como valores absolutos da energia interna são desconhecidos, o mesmo é verdade para o potencial químico. (SMITH *et al.*, 2007).

Dessa forma, prefere-se a introdução do conceito de fugacidade, introduzido por Gilbert Newton Lewis, para facilitar a aplicação de critérios de equilíbrio.

Smith *et al.* (2007) descreve que para uma substância pura, considerando a temperatura constante, tem-se que a forma diferencial da energia livre de Gibbs é dada por:

$$dG_i^{gi} = V_i^{gi} dP \quad (2.2)$$

Sabendo que para gás ideal $V_i = \frac{RT}{P}$, obtém-se:

$$dG_i^{gi} = \frac{RT}{P} dP = RT \, d \ln P \quad (2.3)$$

Em termos de potencial químico, tem-se que:

$$d\mu_i^{gi} = RTd(\ln P_i) \quad (2.4)$$

Para um fluido real, escreve-se uma equação análoga que define f_i , a fugacidade da espécie pura i :

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i) \quad (2.5)$$

Considerando-se o estado de referência e o estado desejado, a integração da equação 2.5 fornece:

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln \left(\frac{f_i}{f^{ref}} \right) \quad (2.6)$$

Quando fases líquidas estão presentes no sistema, a fugacidade real do componente pode ser expressa como produto entre a composição da fase em questão e o referente coeficiente de atividade. Dessa forma, a equação 2.6 é expressa como:

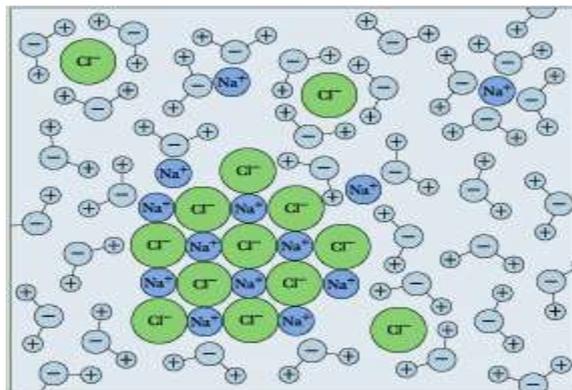
$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.7)$$

O termo γ_i corresponde ao coeficiente de atividade, numa determinada unidade, e o termo ξ_i caracteriza a composição da espécie i na mesma unidade adotada pelo coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade (γ) representa a não idealidade em relação a uma solução ideal.

2.2 Solubilidade de sais

A dissolução de um sal é conceitualmente entendida como uma sequência de dois processos: a ruptura da estrutura iônica do sólido, seguida pela ligação de moléculas de solvente aos íons libertados.

Figura 2 - Representação de íons em solução aquosa.



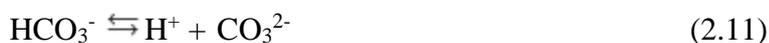
Fonte: LOWER, 2011.

O primeiro passo consome uma grande quantidade de energia de rede, algo que, por si só, desencorajaria fortemente a dissolução. No entanto, a segunda etapa libera uma grande quantidade de energia de hidratação e, portanto, tem o efeito oposto (LOWER, 2011). Esta condição é descrita pelo seguinte equilíbrio iônico:



Assim, a mudança de energia líquida depende da soma de dois grandes termos de energia. Cada um destes termos será influenciado pelo tamanho, carga e polaridade dos íons particulares envolvidos, assim como pela estrutura de rede do sólido. Este grande número de variáveis dificulta a previsão da solubilidade de um dado sal.

A complexidade da descrição da solubilidade dos carbonatos em água se deve a presença de simultâneo equilíbrio químico entre um alto número de espécies (Equações 2.9 – 2.11) distribuídas entre as fases sólida, líquida e gasosa.



De acordo com esse complexo equilíbrio químico, o efeito do pH, que está intimamente relacionado com a pressão parcial de CO_2 , pode modificar a distribuição de diferentes espécies iônicas, afetando a deposição ou a solubilização dos carbonatos. Com a dissolução do CO_2 , ácido carbônico é produzido na fase aquosa, e, apesar de sua classificação como ácido fraco, possui efeito suficientemente agressivo para reduzir o pH do meio. Nesta mesma linha de raciocínio, a perda de CO_2 da solução resulta na redução da concentração de ácido carbônico, provocando aumento do pH.

2.3 Incrustações

Ao longo das etapas do processo de produção e exploração de petróleo, inúmeros fenômenos podem se manifestar, ocasionando problemas que podem levar desde a diminuição até a parada da produção. Dentre estes fenômenos, destaca-se a ocorrência de incrustações nas paredes internas de válvulas, dutos e equipamentos.

A incrustação inorgânica – também chamada de incrustação salina (PETROBRAS, 2006) – é um mineral que se forma devido à saturação do ambiente local com um sal inorgânico que adere a uma superfície. Em solução os sais estarão dissociados na forma de íons dissolvidos, no entanto, se a concentração do sal for superior à sua solubilidade naquele ambiente, irá precipitar como um sólido. Este sólido será formado pelos íons, antes dissolvidos, unidos por uma ligação iônica (COSMO, 2003).

De acordo com Crabtree *et al.* (1999), as incrustações que se encontram em campos de petróleo se formam, principalmente, devido à precipitação de sais originados da água de formação, ou através da mistura de águas incompatíveis no fundo do poço sob condições físicas favoráveis.

A água de formação, por sua vez, ocorre naturalmente no reservatório desde a sua constituição, possui vários íons dissolvidos em equilíbrio e a sua composição química reflete os elementos que foram lentamente dissolvidos ao longo do tempo. Por isso, como característica essencial, a água de formação apresenta concentrações consideráveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como, bário, estrôncio e cálcio, além de possuir elevada salinidade, conforme caracterização exemplificada na Tabela 1.

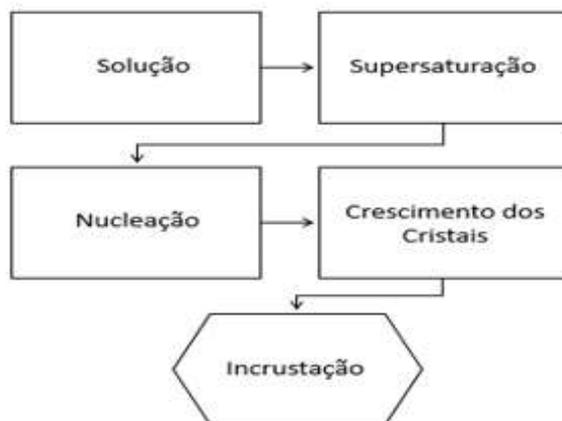
Tabela 1 - Caracterização típica da água de formação. *Salinidade em termos de concentração de NaCl.

Componente	Água de Formação (mg/L)
Na ⁺	50000
K ⁺	3600
Li ⁺	0
Ca ²⁺	26500
Mg ²⁺	190
Ba ²⁺	720
Sr ²⁺	4200
Fe ²⁺	1.4
Cl ⁻	131000
Salinidade*	216150
Br ⁻	1700
SO ₄ ⁻	40.8
HCO ₃ ⁻	448

Fonte: Figueiredo, 2016 [adaptada].

Cosmo (2003) afirma que a incrustação é induzida pois, antes do início da perfuração e produção, as espécies dissolvidas na água de formação estão em equilíbrio com o ambiente do reservatório. As reações de precipitação começam a ocorrer quando forças externas atuam sobre os fluidos, ou seja, quando há uma perturbação que favoreça o desequilíbrio atingido após milhares de anos de interação térmica, química e mecânica entre rocha e fluidos, através, por exemplo, da injeção de água, como método de recuperação secundário. Essas forças externas são devidas principalmente ao escoamento e suas consequências, e à mistura de fluidos – principalmente a mistura da água do reservatório com outras águas, como a de injeção – incompatíveis em termos de espécies químicas.

Figura 3 - Esquema simplificado das etapas de formação das incrustações.



Fonte: Própria autora.

A problemática da incrustação está relacionada como uma das causas da redução, total ou parcial, do fluxo em tubulações ocasionando perdas de cargas e sérios danos a produção de óleo e gás, culminando na diminuição da produtividade.

Figura 4 – Exemplos de incrustações em tubulações petrolíferas.



Fonte: Cosmo (2013).

Outro fator agravante para a formação das incrustações ocorre devido a variação das condições físicas como, por exemplo, pressão, temperatura, concentração ao longo da linha de produção no campo de petróleo. Alguns minerais sofrem também a influência do pH da solução, principalmente os compostos carbonáticos. Compostos carbonáticos são afetados pela presença de dióxido de carbono no sistema, o que implica em aumento do pH e redução da solubilidade, favorecendo a formação dos cristais e a sua deposição. A variação

do pH também afeta diretamente o potencial corrosivo da solução, implicando em alteração da solubilidade de óxidos, hidróxidos e sulfetos.

A Tabela 2 retrata de forma resumida algumas das principais variáveis que afetam a solubilidade de sais influenciando na formação de depósitos em campos petrolíferos.

Tabela 2 - Principais variáveis que afetam a solubilidade de depósitos encontrados nos campos petrolíferos.

Composto	Fórmula Química	Variáveis
Carbonato de ferro, Sulfeto ferroso, Hidróxido ferroso, Hidróxido férrico	FeCO ₃ , FeS, Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃	Temperatura, Pressão, gases dissolvidos, pH
Carbonato de estrôncio, sulfato de estrôncio	SrCO ₃ , SrSO ₄	Temperatura, Pressão
Carbonato de cálcio, Sulfato de cálcio	CaCO ₃ , CaSO ₄	Temperatura, Pressão parcial de CO ₂ , pH
Sulfato de bário	BaSO ₄	Temperatura, Pressão

Fonte: MOGHADASI et al., 2003 [adaptada].

Figueiredo (2016) evidencia que além dos fenômenos naturais associados a exploração e produção de petróleo e gás natural que favorecem a precipitação, alguns produtos químicos, quando adicionados ao processo podem, de forma semelhante, contribuir para incidência de incrustações. São injetados inibidores de corrosão, antiaglomerantes, desemulsificantes, inibidores de formação de hidratos como, por exemplo, o MEG, que podem levar à diminuição da solubilidade dos sais, intensificando o processo de deposição.

Da mesma forma, na plataforma, processos que ocasionem a diminuição da quantidade de água na corrente e, conseqüentemente, o aumento da concentração de sais em solução como, por exemplo, o processo de regeneração e recuperação do MEG, podem estar sujeitos à deposição de sais.

2.4 Carbonatos

Os carbonatos encontram-se difundidos na crosta terrestre, seja como componentes de rochas ou mais extensamente como calcários, os quais se originaram como partes esqueléticas de organismos microscópicos que morreram e afundaram nos fundos de mares antigos. Metais alcalinos como, por exemplo, o estrôncio (Sr), assim como outros elementos de transição como o ferro (Fe) também são encontrados em sedimentos de carbonatos.

Estes compostos são classificados como sais inorgânicos formados pelo ânion CO₃²⁻, possuem baixa solubilidade em água e podem ser formados a partir da reação entre ácido carbônico (H₂CO₃) e óxidos básicos.

2.4.1 Carbonato de Estrôncio

O carbonato de estrôncio, cuja fórmula molecular é SrCO_3 , trata-se de um sal que tem a aparência de um pó branco ou cinza, e ocorre naturalmente no minério estroncianita. É praticamente insolúvel em água e pode ser facilmente convertido em outros compostos de estrôncio, como o óxido, por aquecimento. Algumas das propriedades físico-químicas deste carbonato encontram-se dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades Físico-Químicas do Carbonato de Estrôncio.

Propriedade	
Massa molecular	147,63 g/mol
Densidade	3,74 g·cm ⁻³
Ponto de fusão	1497 °C
Ponto de Ebulição	1200 °C
Solubilidade em água (18 °C)	0,01 g·L ⁻¹

Fonte: Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) - Aldrich

Suas aplicações incluem desde a preparação de vidro iridescente, pinturas luminosas até seu uso como sinalizadores, corante em fogos de artifício – já que emite uma brilhante cor vermelha quando em chamas. Diferentemente de outros sais de estrôncio, o carbonato é geralmente preferido devido ao seu baixo custo e por apresentar comportamento não higroscópico em aplicações em eletrônica.

2.4.2 Carbonato de Ferro

O carbonato de ferro, o qual apresenta fórmula molecular FeCO_3 , pode ser encontrado naturalmente no mineral siderita ou sintetizado a partir de outros compostos como, no caso deste trabalho, Sulfato Hexaidratado de Amônio Ferroso II ($\text{FeN}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3). Consiste em um sólido iônico de cor branca sob condições ambiente e exibe alta instabilidade na presença de oxigênio, oxidando-se facilmente. A Tabela 4 exibe algumas das propriedades físico-químicas do carbonato de ferro.

Tabela 4 - Propriedades Físico-Químicas do Carbonato de Ferro.

Propriedade	
Massa molecular	115,85 g/mol
Densidade	3,9 g/cm ³
Solubilidade em água (25°C)	0,0067 g·L ⁻¹

Fonte: Banco de dados UNESP

2.5 Hidratos de Gás

A formação de hidratos, na indústria de petróleo, está diretamente associada à presença de água “livre” no sistema. Por água livre devemos compreender água passível de sofrer uma mudança de estado de agregação, de acordo com as condições de pressão e temperatura predominantes no sistema (ROSSI, 1990).

Conforme definido por Ribeiro e Lage (2008), hidratos são compostos cristalinos formados na presença de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, normalmente metano e/ou etano, e água, quando essa mistura é submetida a altas pressões e baixas temperaturas. Em outras palavras, as moléculas de hidrocarbonetos são trapeadas por uma “gaiola” formada por moléculas hospedeiras de água, gerando um sólido cristalino com aspecto de gelo, conforme arranjo exibido na Figura 5.

Figura 5 - Retículo Cristalino de Hidrato.



Fonte: Baptista, 2006.

HAGHIHGI *et al.* (2009) argumenta que a formação de hidratos é uma ameaça para a segurança e viabilidade econômica da operação já que além de obstruírem a passagem da produção (Figura 6), os hidratos formados podem se deslocar e romper a tubulação.

Figura 6 – Remoção de hidrato do interior de uma tubulação de gás natural.



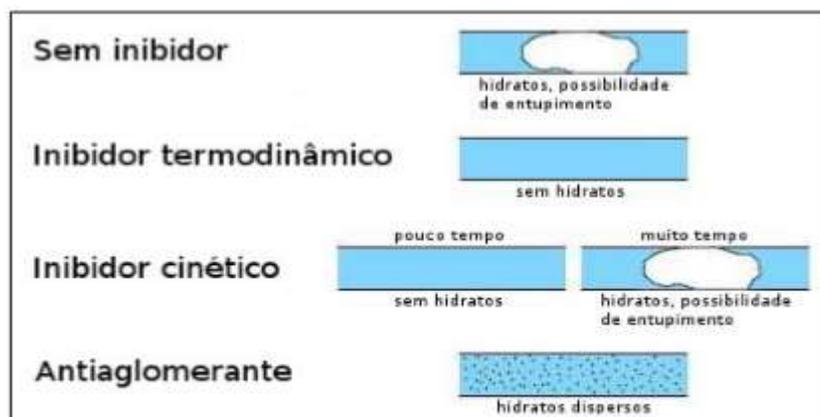
Fonte: Baptista, 2006.

Uma das estratégias adotadas com o intuito de dificultar a formação de tais compostos nas tubulações, durante a exploração e produção de petróleo e gás, é o uso de inibidores da formação de hidratos. Andrade (2009) explica que os inibidores podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de atuação, sendo subdivididos em três grandes classes: inibidores termodinâmicos, inibidores cinéticos e antiaglomerantes.

Os inibidores termodinâmicos mais comumente utilizados são sais inorgânicos – por exemplo NaCl, CaCl₂, KCl – e álcoois (metanol e etilenoglicóis). Dentre os etilenoglicóis, destaca-se ainda o monoetilenoglicol e sua vasta utilização neste segmento.

Silva (2016) enfatiza que esta categoria de inibidores termodinâmicos atua no sentido de modificar a atividade da água, provocando uma redução na quantidade de água livre do sistema. Já os inibidores cinéticos englobam polímeros solúveis em água e seu mecanismo de ação é caracterizado pelo retardo da nucleação e crescimento dos cristais. Os anti-aglomerantes, por sua vez, impedem a aglomeração em grandes blocos destes cristais. Os mecanismos de atuação dos inibidores da formação de hidratos encontram-se resumidos na Figura 7.

Figura 7 - Mecanismos de inibição da formação de hidratos



Fonte: ANDRADE, 2009.

2.6 Monoetilenoglicol

O monoetilenoglicol (MEG), com nome IUPAC: etano-1,2-diol, ou 1,2-etanodiol, trata-se de um álcool com dois grupos hidroxila (diol), o qual pode reagir com oxidantes, ácidos e álcalis e quando decomposto pode liberar monóxido e dióxido de carbono. É higroscópico e absorve duas vezes o seu peso em água, possui baixa pressão de vapor e total solubilidade em água.

Dentre as aplicações deste composto pode-se mencionar sua utilização como ingrediente vital na produção de fibras de poliéster, películas e resinas, dentre as quais está incluso o polietileno tereftalato (PET). Além disso, é um solvente utilizado em sínteses orgânicas e em estudos eletroquímicos (KAN *et al.*, 2010), componente na fabricação de anticongelantes para veículos e aeronaves, fluidos refrigerantes e também apresenta propriedades umectantes, característica que o torna ideal para uso no tratamento de fibras de têxteis, indústria de papel, tintas e celofane.

Na indústria de petróleo e gás natural, o monoetilenoglicol é utilizado como inibidor da formação de hidratos. Esta prática tem por objetivo principal reduzir a atividade da água, quantidade de água livre na mistura, diminuir a temperatura de equilíbrio necessária para a formação de hidratos e com isso deslocar a curva de equilíbrio de fases, desfavorecendo a formação de hidratos (LAFOND *et al.*, 2012). No entanto, problemas como corrosão, precipitação de sais, ajuste de densidade e toxidez estão relacionados com o uso de tal aditivo.

A Tabela 5 apresenta algumas das características físico-químicas do monoetilenoglicol.

Tabela 5 - Propriedades Físico-Químicas do Monoetilenoglicol.

Propriedade	
Massa molecular	62,068 g/mol
Densidade (20 °C)	1,114 g/cm ³
Ponto de fusão	-12,69 °C
Ponto de Ebulição	197,3 °C
Viscosidade (20 °C)	20,9 mPa·s

Fonte: LIDE, 2009.

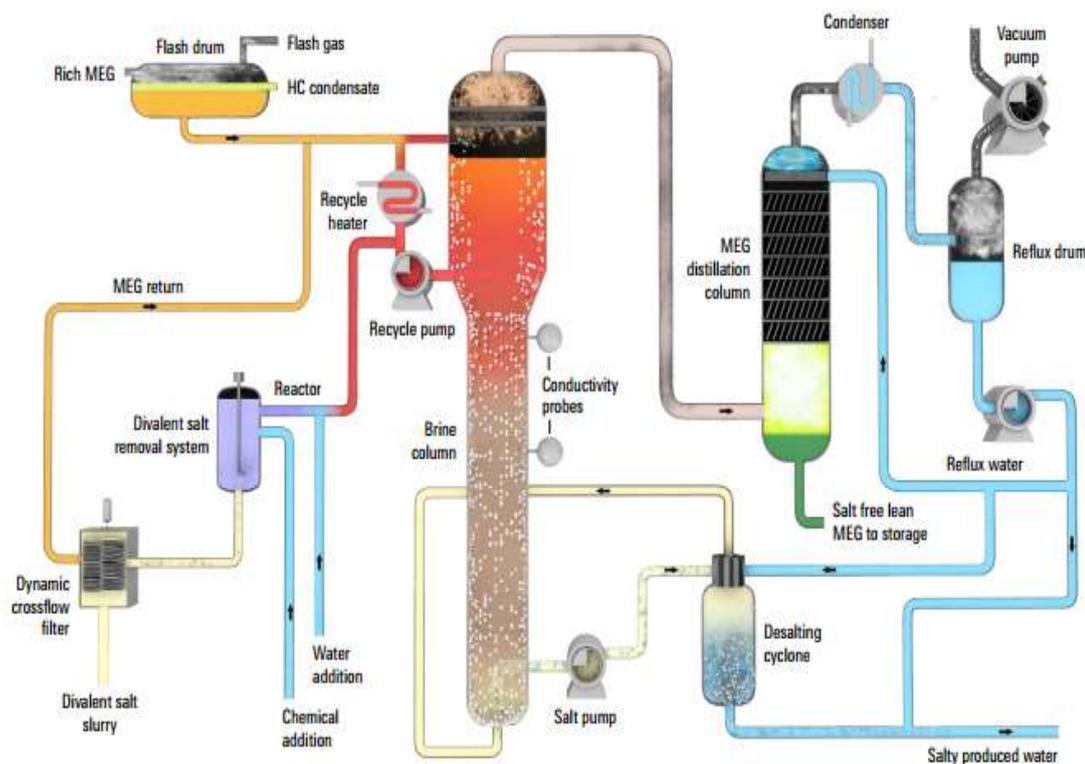
2.7 Recuperação e Regeneração do Monoetilenoglicol

Durante a exploração e produção de petróleo, o monoetilenoglicol é recuperado e regenerado com o intuito de minimizar custos operacionais e ambientais associados a reposição e descarte deste solvente.

Oliveira (2014) pontua que em unidades de regeneração convencionais o processo consiste simplesmente em evaporar a água de soluções diluídas de MEG rico produzindo soluções reconcentradas de MEG pobre. A falha deste processo está relacionada ao fato da água de formação normalmente conter altas concentrações de sais dissolvidos que tendem a acumular-se no MEG pobre até a saturação e, vez ou outra, acima dela ocasionando problemas operacionais quando o MEG é reinstituído no processo.

O processo realizado na unidade de regeneração e recuperação PUREMEG™, representado na Figura 8, envolve também a etapa de remoção de sais cuja execução é de relevante importância para garantia de fluxo do sistema, já que o acúmulo de sais pode ocasionar incidência de corrosões ou incrustações.

Figura 8 - Representação do processo de regeneração de MEG na unidade PUREMEG™.



Fonte: www.slb.com

Nesta operação, a água em associação com MEG é evaporada, ao passo que sais ou outros sólidos presentes são removidos para que o MEG retorne ao processo com o mesmo grau de pureza inicial (cerca de 99,5%), englobando etapas de pré-tratamento, separação flash, regeneração do MEG e remoção de sais.

No estágio de pré-tratamento, o MEG rico (alto teor de água e sais), gás dissolvido e hidrocarbonetos líquidos são aquecidos e encaminhados para um vaso separador trifásico. O gás é separado dos demais

componentes assim como os hidrocarbonetos líquidos. O MEG, ainda com alto teor de água e sais, segue para um separador flash no qual entra em contato com uma corrente de reciclo de MEG concentrado aquecido. Os sais monovalentes presentes na corrente de entrada do separador precipitam ao fundo enquanto água e MEG vaporizados são liberados pelo topo e seguem para a coluna de destilação de MEG para regeneração. O separador flash opera a vácuo para que a temperatura seja mantida abaixo do limite de degradação do MEG.

A etapa de regeneração de MEG é realizada em uma coluna de destilação com refluxo. A água contida na corrente de vapor advinda do separador flash é separada e deixa a coluna de destilação pelo topo deste equipamento. Por conseguinte, grande parte da água é condensada e coletada no vaso de refluxo, ao passo que uma pequena quantidade retorna para a coluna de destilação como refluxo. O MEG, por sua vez, deixa a coluna de destilação pela parte inferior e é armazenado para reuso.

É válido ressaltar que os cristais de sal, precipitados no separador flash, são separados por gravidade e sedimentam no fundo de uma coluna contendo água de produção. Em seguida, são transferidos para um tanque, são concentrados e removidos utilizando-se hidrociclones. No caso de sais divalentes, como os carbonatos constituídos pelos elementos estrôncio e ferro, a remoção é feita a partir de um sistema que provoca a precipitação via reação química para produção de sais insolúveis. Esta etapa, particularmente, fundamenta-se no fenômeno de equilíbrio líquido-sólido (ESL), pois o processo induz a precipitação dos sais indesejados através da alteração brusca de temperatura. (SILVA, 2016).

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.

2.8 Métodos de determinação experimental

Os procedimentos experimentais de obtenção de dados de equilíbrio sólido-líquido caracterizam as estratégias adotadas para obtenção de resultados com relevante precisão nas medidas, a partir de métodos de análise das fases em equilíbrio.

No que diz respeito ao equilíbrio sólido-líquido, por exemplo, pode-se distinguir dois modos principais de análise: métodos dinâmicos ou métodos estáticos. Nos métodos estáticos o equilíbrio a ser estabelecido é conseguido muito lentamente, podendo levar horas ou até mesmo dias para que o sistema esteja em condições próximas ao equilíbrio. Já nos métodos dinâmicos o equilíbrio nunca é estabelecido completamente, principalmente se comparado aos métodos estáticos. (HAASE e SCHÓNERT, 1969).

Rolemberg (2002) define que no caso do método dinâmico, após o preparo de uma amostra líquida de composição conhecida, esta sofre um resfriamento ou aquecimento lento e a temperatura de equilíbrio é obtida

a partir da análise visual do sistema ou através do acompanhamento das curvas de resfriamento e aquecimento. Em relação ao método conhecido como estático, o sistema é mantido próximo às condições de equilíbrio em uma determinada temperatura, durante algum período e, após atingido o equilíbrio, retira-se amostras da fase líquida e/ou sólida para determinação da composição.

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.

Em ambos os métodos, pode-se obter resultados precisos. Entretanto, o método estático pode fornecer resultados mais adequados por revelar dados em condições mais realistas de equilíbrio (NÝVLT, 1977).

De acordo com o procedimento empregado, os métodos estáticos podem ser subdivididos em métodos analíticos ou métodos sintéticos.

2.8.1 Método Estático Analítico

No método analítico os componentes do sistema são misturados em uma razão apropriada, de maneira que fase sólida em excesso é obtida a uma determinada temperatura. O sistema é fechado e mantido a temperatura constante e pressão de operação por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Logo após são retiradas amostras da fase líquida e sólida para posterior análise (ROLEMBERG, 2002).

Crítérios como utilização de equipamento que permitam obter o estado mais próximo de equilíbrio (temperatura constante, pressão constante, agitação suficiente para promover uma distribuição homogênea das fases e evitar evaporação dos mais voláteis, etc.), determinação do tempo ideal necessário para o estabelecimento do equilíbrio, estratégias para coleta das amostras das fases e métodos precisos para determinação da composição das fases devem ser consideradas para que as condições que qualificam o método analítico sejam estabelecidas.

2.8.2 Método Estático Sintético

Silva (2011) descreve que os métodos sintéticos caracterizam-se pela introdução de quantidades precisas de substâncias puras, de forma que a composição global da mistura seja conhecida no início do experimento.

As condições em que a fase sólida aparece ou desaparece são determinadas para cada ponto de mistura no sistema. O desaparecimento ou surgimento da fase sólida pode ser obtido através da mudança lenta e gradual na temperatura do sistema, no caso do método politérmico, ou pela adição de um solvente, considerando-se o método isotérmico. O desaparecimento/surgimento da fase sólida pode ser monitorado visualmente ou através do acompanhamento das propriedades físico-químicas do sistema como condutividade

térmica, índice de refração e densidade. Quando ocorre a formação/desaparecimento da fase sólida, estas propriedades sofrem alguma perturbação detectada pelos equipamentos de análise. (ROLEMBERG, 2002)

Uma das vantagens do método trata-se de dispensar a retirada de amostras das fases e, conseqüentemente, preservar o estado de equilíbrio, assim como o uso mínimo de espécies químicas, fazendo com que o custo com o experimento seja reduzido.

2.9 Equação de Setchenov

Setchenov (1889) propôs uma relação entre as solubilidades de um gás em solução salina e na água pura, explicitada pela seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{S_o}{S}\right) = K_S x_S \quad (2.12)$$

Na qual S_o e S expressam a solubilidade do gás em água pura e em solução salina, respectivamente, x_s representa a concentração de sal e K_s a constante de Setchenov.

Segundo Schuhli (2007), quando o efeito observado ocorre no sentido de diminuir a solubilidade do composto não-eletrolítico, diz-se que este composto sofreu o efeito salting-out. Quando, ao contrário, a solubilidade do composto não-eletrolítico aumenta na presença de eletrólitos, diz-se que este composto sofreu o efeito salting-in.

Conforme descrito por Lee (1997), os conceitos de *salting out* e a equação de Setchenov foram expandidos com o intuito de representar também sistemas eletrolíticos com misturas de solventes. Dessa forma, a linearidade do decréscimo da solubilidade em função da concentração do sal na mistura pode ser expressa como:

$$\ln S_{sal}^{solv1+solv2} = \ln S_{sal}^{solv1} + k_s x'_{solv2} \quad (2.13)$$

Na equação 2.13 os termos $\ln S_{sal}^{solv1+solv2}$ e $\ln S_{sal}^{solv1}$ caracterizam as solubilidades do sal na mistura de solventes e no solvente 1 puro, respectivamente, e x'_{solv2} , a fração molar do solvente 2 livre de sal.

2.10 Logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes

A descrição de soluções reais pode ser realizada a partir de seu afastamento em relação ao comportamento de soluções ideais através de propriedades de excesso. Para uma propriedade geral \mathcal{M} , tem-se:

$$\mathcal{M}^E \equiv \mathcal{M} - \mathcal{M}^{id} \quad (2.14)$$

Na qual considera-se \mathcal{M}^E como uma propriedade de excesso e \mathcal{M}^{id} como uma propriedade ideal.

Partindo deste pressuposto, Lorimer (1993) descreve o logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura binária de solventes $(\ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^E$ como:

$$(\ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^E = \ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}} - (\ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^{id} \quad (2.15)$$

Os termos m_1 e m_2 são os solventes constituintes da solução, MX representa o sal em questão, $\ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}}$ o logaritmo da solubilidade do sal MX na mistura de solventes e, por fim, $(\ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^{id}$ o logaritmo ideal da solubilidade do sal na mistura de solventes. No caso deste trabalho, os solventes são a água e MEG e os sais são os carbonatos de estrôncio e ferro.

O último termo da equação 2.15 pode ser expresso por meio de regra linear a partir da composição de cada solvente livre de sal:

$$(\ln S_{MX}^{\{m_1+m_2\}})^{id} = x'_{m_1} \ln S_{MX}^{\{m_1\}} + x'_{m_2} \ln S_{MX}^{\{m_2\}} \quad (2.16)$$

Onde x'_{m_1} e x'_{m_2} representam as composições dos solventes 1 e 2, respectivamente.

Oliveira (2014) evidencia que a abordagem do logaritmo de excesso de uma propriedade em mistura de solventes representa uma avaliação simplificada do comportamento das soluções aquosas contendo sais e requer apenas o conhecimento das solubilidades do sal nos solventes puros, descrevendo nestes extremos os valores de maneira plena.

2.11 Expansão de Redlich-Kister

Hala (1958) descreve que o modelo desenvolvido por Redlich e Kister expressa a dependência da composição em relação a energia livre de Gibbs de excesso a partir de uma função “Q”.

Para um sistema binário, a função “Q” pode ser representada pela seguinte expansão:

$$Q = x(1-x)[a + b(2x-1) + c(2x-1)^2 + \dots] \quad (2.17)$$

Os termos a, b, c são constantes. Considerando apenas as constantes a, b e c diferentes de zero na equação 2.17 obtém-se a expansão de Redlich-Kister com três parâmetros. Caso a constante c seja omitida a expansão com dois termos é encontrada. O número de parâmetros necessários para representação da solução relaciona-se com a complexidade desta. As soluções mais utilizadas em engenharia química necessitam de dois ou três parâmetros na expansão de Redlich-Kister.

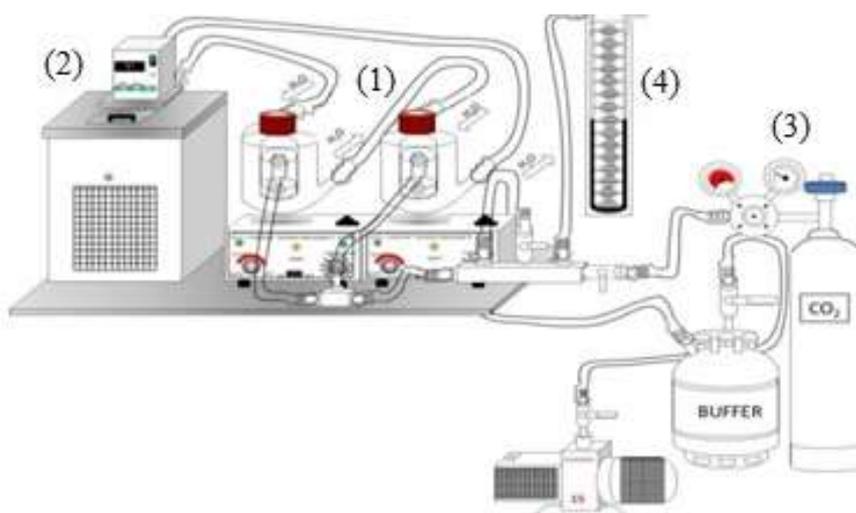
3 METODOLOGIA

O procedimento experimental utilizado, de acordo com método analítico desenvolvido por Chiavone e Rasmussen (1993), baseia-se na determinação da solubilidade dos sais de carbonatos de estrôncio (SrCO_3) e de ferro (FeCO_3) em sistemas contendo diferentes concentrações de monoetilenoglicol (MEG), na presença de dióxido de carbono (CO_2) à temperatura constante. A concentração mássica de monoetilenoglicol no sistema pode variar entre 0% e 100% de MEG, enquanto a pressão parcial de dióxido de carbono varia desde 760 mmHg até 1520 mmHg.

3.1 Materiais

Para realização dos testes de solubilidade dos sais, foi utilizado aparato composto por duas células de vidro borossilicato encamisadas, acopladas a um sistema de pressurização com *buffer*, conectado a um cilindro de dióxido de carbono (CO_2) com ajuda de um sistema de válvulas, ou *manifold*. A temperatura foi controlada com auxílio de um banho termostático modelo TE-184 - Tecnal e a agitação promovida por agitadores magnéticos Fisatom. O monitoramento da pressão estabelecida foi realizado utilizando-se um manômetro de mercúrio. A Figura 9 representa o aparato experimental descrito, na qual (1) representa células encamisadas de vidro borossilicato; (2) banho termostático; (3) sistema buffer, cilindro de dióxido de carbono (CO_2) e sistema de válvulas manifold e (4) manômetro de mercúrio.

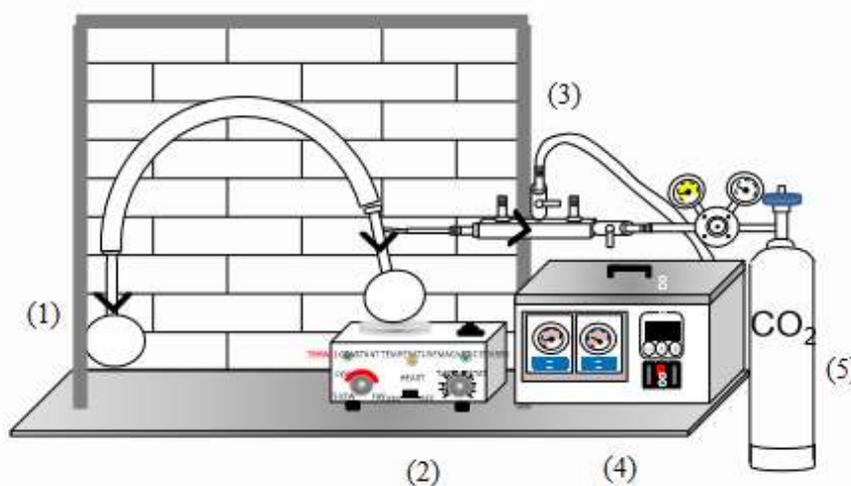
Figura 9 - Esquema do aparato experimental utilizado para determinação de solubilidade de sais de carbonato em soluções aquosas de MEG.



Fonte: Figueiredo *et al.*, 2014.

No que diz respeito ao aparato desenvolvido para síntese do carbonato de ferro, este envolve dois balões volumétricos de vidro, nos quais os reagentes serão depositados, conjunto de válvulas para controle da passagem de gás, agitador magnético Fisatom, para promoção de agitação constante ao longo do experimento, bomba a vácuo TE-058 Tecnal e cilindro de dióxido de carbono (CO₂). O aparato encontra-se ilustrado na Figura 10. Nesta figura o indicador (1) representa balões volumétricos; (2) agitador magnético; (3) Sistema de válvulas; (4) Bomba a vácuo e (4) Cilindro de dióxido de carbono (CO₂).

Figura 10 - Esquema do aparato experimental utilizado para síntese do carbonato de ferro.



Fonte: Figueiredo *et al.*, 2014.

Os demais equipamentos e materiais utilizados nos procedimentos experimentais envolvem balança analítica com precisão de cinco casas decimais (Shimadzu), densímetro DMA 4500M Anton Paar, espectrofotômetro de absorção atômica Varian AA240, vidrarias de laboratório e os reagentes expostos na tabela 6. Todos os equipamentos e materiais citados pertencem a infraestrutura do NUPEG II que faz parte do Departamento de Engenharia Química – DEQ da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Tabela 6 - Reagentes utilizados nos testes de solubilidade de sais e síntese do carbonato de ferro.

Reagentes	Pureza (%)	Marca
Ácido Clorídrico P.A.	99	Vetec
Ácido Nítrico P.A.	65	Vetec
Água Deionizada	-	Milli-Q
Bicarbonato de Sódio	99	ADV
Carbonato de Estrôncio	99,9	Aldrich
Dióxido de Carbono	99	Linde
Ferro Reduzido P.A.	99,5	CRQ
Monoetilenoglicol	99,5	Merck
Sulfato Hexa-hidratado de amônio ferroso II	99	Sigma-Aldrich

Fonte: Própria autora

3.2 Experimentos com carbonato de estrôncio

A metodologia seguida nos experimentos com o carbonato de estrôncio encontra-se ilustrada no fluxograma presente na Figura 11.

Figura 11 - Etapas do procedimento experimental de teste de solubilidade de sais de carbonatos.



Fonte: Própria autora.

Inicialmente, as amostras foram preparadas de acordo com concentração de monoetilenoglicol previamente determinada. A quantidade de carbonato de estrôncio inserida no sistema foi calculada com o

intuito de estabelecer excesso de sal no meio, para que, dessa forma, a presença de fase sólida ao longo do experimento fosse garantida, bem como condições para que saturação do sistema fosse atingida.

O aparato para testes de solubilidade foi alimentado, o vácuo foi estabelecido e em seguida o ajuste da pressão parcial de dióxido de carbono foi realizado. O sistema carbonato de estrôncio, água e monoetilenoglicol permaneceram sob agitação constante nas mesmas condições de pressão e temperatura por duas horas e, em seguida, o sistema foi mantido em repouso por um determinado tempo, de forma que o máximo de sólido precipitasse e sedimentasse no fundo da célula.

Uma etapa adicional ao procedimento trata-se da maturação dos microcristais. Esta baseia-se na elevação da temperatura do sistema até 5 °C acima da temperatura de operação, durante os trinta minutos iniciais do experimento. Em seguida retorna-se a temperatura real de operação. Os experimentos foram conduzidos a temperatura de operação de 25°C.

As etapas seguintes consistem na coleta das amostras, diluição e análise via absorção atômica. A amostragem foi realizada de forma a não perturbar o equilíbrio do sistema, coletando-se o sobrenadante da solução. Em seguida as amostras foram filtradas e diluídas. A diluição foi feita numa proporção de 1:1 utilizando-se solução de ácido nítrico (1:150). Previamente as análises via absorção atômica, as amostras foram submetidas a outra etapa de diluição para que a leitura dos dados de concentração permaneça dentro do intervalo correspondente a curva de calibração do elemento estrôncio.

A fim de estudar a reprodutibilidade do processo, os testes foram feitos em duplicata, obtendo-se o resultado final como a média destes dois valores. No caso de dispersão acima da precisão esperada, o experimento foi repetido.

Com o intuito de entender melhor a influência da pressão parcial de dióxido de carbono no sistema contendo carbonato de estrôncio, água e monoetilenoglicol realizou-se, também, experimentos na ausência de dióxido de carbono. Estes experimentos foram desenvolvidos seguindo metodologia semelhante aos experimentos com presença CO₂, conforme descrito anteriormente, excetuando-se as etapas de estabelecimento do vácuo e ajuste de pressão parcial de CO₂. Além disso, a mesma faixa de variação de concentração de MEG foi considerada.

É importante destacar que, neste caso, a água deionizada foi fervida previamente a execução dos experimentos, com o objetivo de desgaseificá-la e, dessa forma, eliminar possível presença de CO₂ dissolvido no sistema.

3.3 Experimentos com carbonato de ferro

Sendo o carbonato de ferro um sal bastante instável na presença do oxigênio contido no ar, este composto não é comercializado de forma isolada. Dessa forma, para utilização deste reagente nos testes de solubilidade se faz necessário sintetizá-lo previamente.

3.3.1 Síntese do Carbonato de Ferro

A metodologia de síntese do carbonato de ferro envolve os estágios representados na Figura 12.

Figura 12 - Etapas do procedimento experimental de síntese do carbonato de ferro.



Fonte: Própria autora.

Os reagentes utilizados na síntese do carbonato de ferro foram Sulfato Hexaidratado de Amônio Ferroso II ($\text{FeN}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3). Estes compostos foram adicionados a água, previamente aquecida para parcial remoção do oxigênio dissolvido, e permaneceram sob agitação durante noventa minutos em um sistema isento de oxigênio. Para aplicação da atmosfera sem a presença de oxigênio, inicialmente, promoveu-se vácuo e em seguida dióxido de carbono foi inserido no sistema. A aparência da solução sintetizada encontra-se demonstrada na Figura 13.

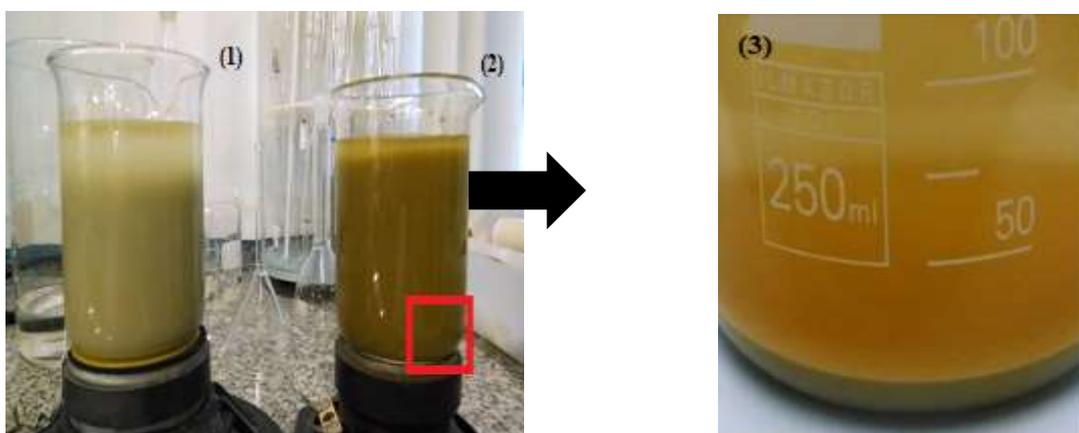
Figura 13 - Aspecto do carbonato de ferro sintetizado.



Fonte: Própria autora.

Ao término do período de agitação, a solução contendo carbonato de ferro foi submetida a um procedimento de lavagem. Este processo foi repetido três vezes e foi composto por duas etapas: adição de água – previamente aquecida para remoção parcial do oxigênio dissolvido – a solução sintetizada e retirada do sobrenadante com o intuito de eliminar qualquer traço de oxidação presente na amostra. Esta operação encontra-se ilustrada pela Figura 14, na qual (1) representa a solução em processo de decantação; (2) solução com depósito de carbonato de ferro no fundo e sobrenadante oxidado; (3) detalhe da formação de fases distintas durante a lavagem do carbonato de ferro sintetizado.

Figura 14 - Aspecto da solução sintetizada de carbonato de ferro após primeira lavagem.



Fonte: Própria autora.

3.3.2 Teste de Solubilidade

O teste de solubilidade envolvendo o carbonato de ferro seguiu a mesma metodologia abordada para o carbonato de estrôncio.

No caso deste composto, após o período de decantação coletou-se amostra para a análise via absorção atômica, a qual foi filtrada e diluída em solução de ácido nítrico (1:50) e, posteriormente outra alíquota foi coletada para aferição da densidade e determinação da concentração real de monoetilenoglicol presente na amostra.

3.3.3 Aferição da densidade e determinação da concentração de MEG

Por apresentar grande instabilidade na presença do oxigênio contido no ar, foi tomado o cuidado de manusear o carbonato de ferro em solução, evitando contato direto com o oxigênio do ar e consequente oxidação do composto sintetizado. Por este motivo, não é possível mensurar diretamente a quantidade de MEG presente no sistema e um método alternativo é seguido para encontrar tal composição.

Após a coleta da alíquota, esta foi resfriada até 5 °C. Esta mudança de temperatura é importante para garantir que possíveis sais de carbonato de ferro dissolvidos em solução precipitassem e não fossem

contabilizados no cálculo da densidade. Em seguida, apenas o sobrenadante foi selecionado para medição da densidade. É válido ressaltar que a alíquota foi novamente aquecida até 25 °C e só então a medição foi realizada.

A aferição da densidade foi realizada em um densímetro (Figura 15). Partindo do pressuposto que a densidade do sal é desprezível se comparada com os outros componentes e conhecendo-se o valor da densidade da água a 25°C, foi possível identificar a densidade do MEG presente na amostra a partir de uma subtração entre ambos os valores.

Figura 15 - Densímetro Anton Paar DMA 4500 M.



Fonte: Própria autora.

A determinação da concentração de MEG foi feita a partir da correlação dos valores de densidade obtidos com equação empírica que relaciona a densidade da amostra e a concentração em massa de MEG correspondente.

3.4 Análise via Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os dados de concentração dos sais de carbonato presentes nos sistemas foram obtidos utilizando-se o método de análise denominado espectrofotometria de absorção atômica utilizando-se equipamento ilustrado na Figura 16. Nessa técnica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução. (MUÑOZ, 1968).

Para reduzir ou eliminar completamente interferências encontradas na espectroscopia é importante a construção de curvas de calibração específicas para cada elemento. Estas curvas são desenvolvidas a partir da leitura da absorbância de amostras, denominadas padrão, cuja concentração é conhecida. Cada curva possui um intervalo de concentrações estabelecido pelo manual do próprio equipamento que depende do elemento

em questão. A partir da equação gerada pela curva de calibração, a absorbância das demais amostras é calculada. É importante que o valor de R^2 seja bastante próximo a unidade, para garantir que a correlação é satisfatória para representação do dados.

Ressalta-se que as amostras analisadas devem possuir valores de concentração dentro do intervalo característico da curva de calibração. Dessa forma pode-se fazer necessário a realização de diluições adicionais para garantia de uma leitura confiável. No caso do carbonato de estrôncio, semelhante a diluição realizada na etapa experimental, solução de ácido nítrico (1:150) é utilizada. Já no caso do carbonato de ferro, foi comprovado que não há necessidade de realização de diluição adicional, uma vez que a curva de calibração deste elemento alcança concentrações de até 200 ppm.

Todas as diluições são contabilizadas nos cálculos das concentrações finais do carbonatos em questão.

Figura 16 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica.



Fonte: Própria autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Carbonato de Estrôncio

A influência dos parâmetros concentração de monoetilenoglicol e pressão parcial de dióxido de carbono foi avaliada com base em dados experimentais de solubilidade do carbonato de estrôncio no sistema. Para a representação dos dados, dois modelos foram empregados: a modelagem empírica de Setchenov e a abordagem do logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes.

O modelo de Setchenov correlaciona dados experimentais da solubilidade do sal (carbonato de estrôncio) somente em água e em misturas aquosas contendo MEG como função da concentração de MEG livre de sal presente no sistema e da constante de Setchenov (k), segundo a Equação 2.13.

$$\ln S_{[SrCO_3]}^{H_2O+MEG} = \ln S_{[SrCO_3]}^{H_2O} + K_S * x'_{MEG} \quad (4.1)$$

Esta correlação foi aplicada para as todas isobáricas estudadas e os parâmetros característicos a cada uma delas encontram-se dispostos na Tabela 7.

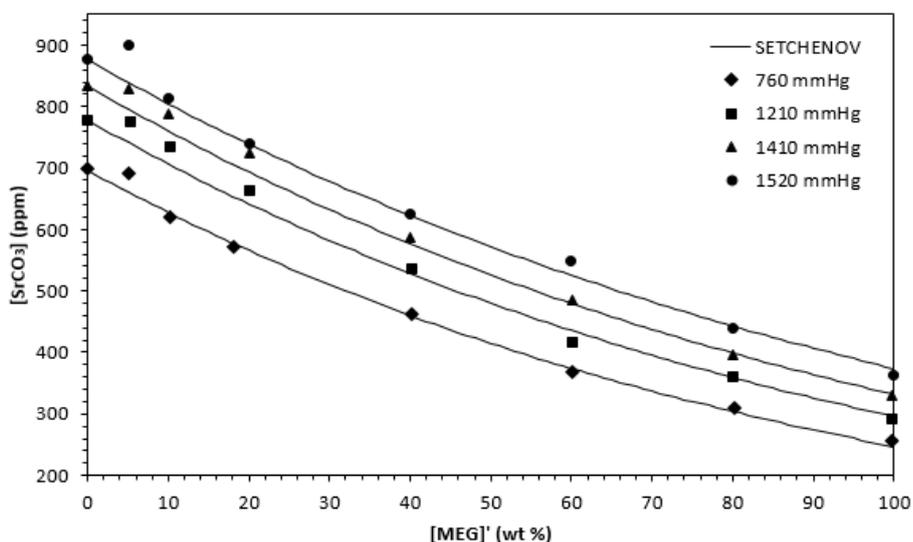
Tabela 7 - Parâmetros de Setchenov e correspondentes coeficientes de correção para dados de solubilidade do $SrCO_3$ em solução aquosa contendo MEG e diferentes pressões parciais de CO_2 a 25 °C.

Pressão Parcial de CO_2 (mmHg)	Constante de Setchenov (K_S)	Coefficiente de correlação (R^2)
760	-0,44	0,99
1210	-0,44	0,99
1410	-0,41	0,99
1520	-0,38	0,99

Fonte: Própria autora.

A Figura 17 apresenta o perfil da curva de solubilidade evidenciando os pontos experimentais em relação ao modelo de Setchenov.

Figura 17 - Dados de solubilidade do SrCO₃ em misturas aquosas de MEG na presença de CO₂ a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

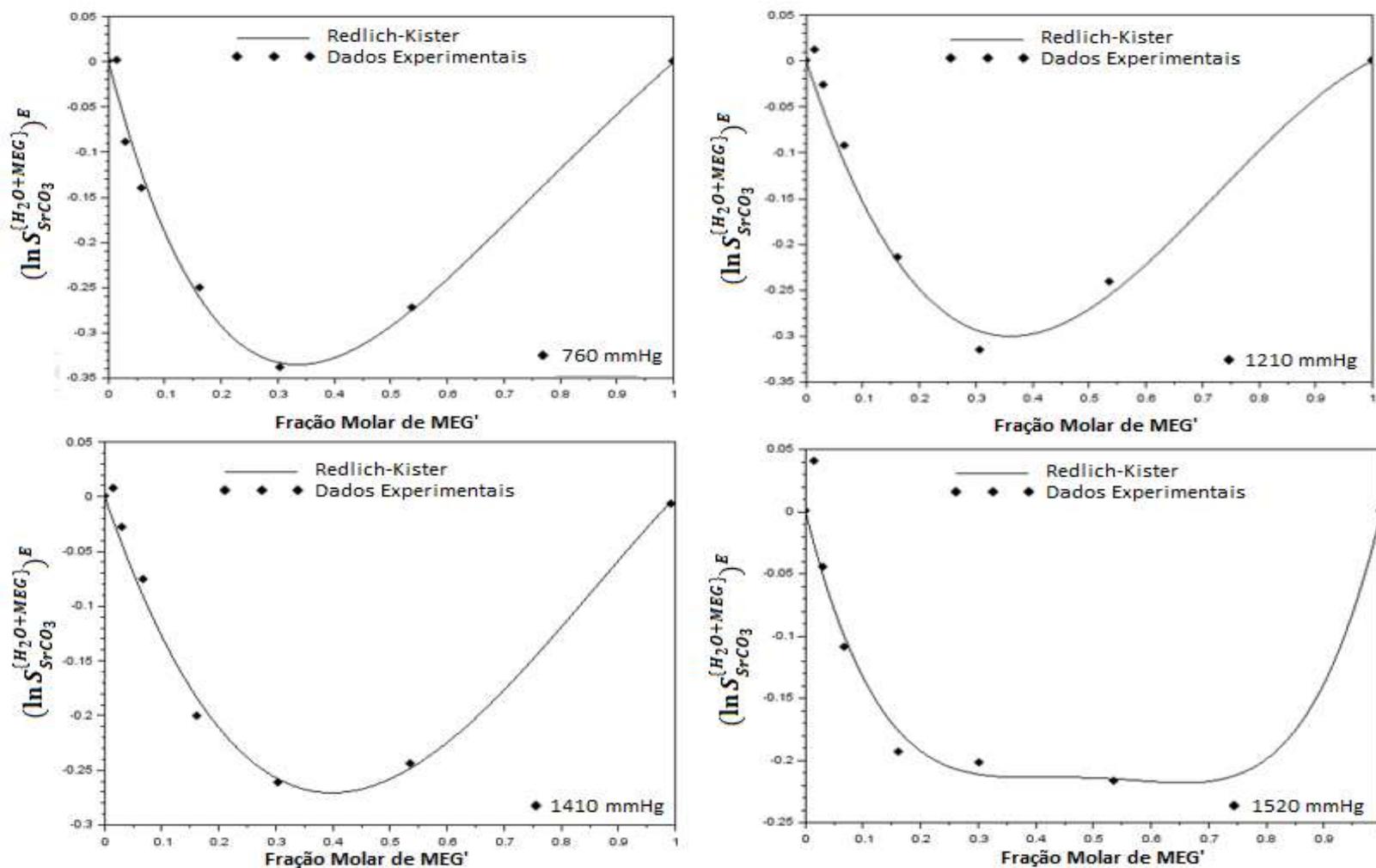
A tendência observada ao longo de cada curva isobárica apresenta comportamento semelhante: à medida que a concentração de monoetilenoglicol no sistema cresce, percebe-se o pronunciamento do efeito conhecido como *salting out*. Este efeito é caracterizado pela diminuição da concentração do sal em solução, e pode representar aumento da incidência de cristais precipitados e condições favoráveis para o acúmulo de incrustações.

Por outro lado, ao analisar o perfil de solubilidade para uma mesma concentração de MEG no sistema e diferentes pressões parciais de dióxido de carbono, percebe-se que um aumento na solubilidade do carbonato de estrôncio é promovido a medida que pressão parcial de dióxido de carbono do sistema é elevada, ocasionando, conseqüentemente, inibição da precipitação de cristais.

Ainda em relação a Figura 17, é possível notar que os pontos encontrados experimentalmente encontram-se em concordância com os valores previstos a partir da equação de Setchenov, exceto para concentrações muito baixas de MEG, em torno de 5%. Pode-se perceber a presença de picos nesta região, os quais indicam um aumento na concentração de sal dissolvido no sistema, contrariando a tendência observada para os demais pontos.

Para o mesmo sistema, aplicou-se ainda a abordagem do logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes (Equação 2.15), a qual trata-se de uma perspectiva mais sensível para análise dos dados de solubilidade quando comparada ao modelo empírico de Setchenov.

Figura 18 - Logaritmo do excesso da solubilidade do SrCO₃ na mistura água e MEG na presença de CO₂ em função da fração molar de MEG livre de sal a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

Esta abordagem representa a influência do solvente na solubilidade do sal e, sobretudo, o afastamento entre a idealidade e os dados experimentais. A curva apresenta como extremos os pontos nos quais formam-se soluções ideais (puros) e entre estes extremos tem-se o comportamento do sistema estudado.

É possível notar, na Figura 18, que o logaritmo de excesso da solubilidade do carbonato de estrôncio na mistura água e MEG, nas diversas isobáricas decresce desde zero até um valor mínimo e, depois, cresce até o valor zero novamente. De modo, semelhante ao modelo de Setchenov, a região de transição entre o sistema sem a presença de MEG e a adição gradual deste solvente é a que apresenta maior afastamento da curva.

A expansão Redlich-Kister com dois e três parâmetros foi utilizada como método para expressar o logaritmo de excesso da solubilidade em função da composição de MEG, conforme a Equação 4.2 e 4.3 respectivamente. Os parâmetros correspondentes a cada isobárica encontram-se dispostos na Tabela 8.

$$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})^E = x'_{MEG}(1 - x'_{MEG})(a + b(2x'_{MEG} - 1)) \quad (4.2)$$

$$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})^E = x'_{MEG}(1 - x'_{MEG})[a + b(2x'_{MEG} - 1) + c * (2x'_{MEG} - 1)^2] \quad (4.3)$$

Tabela 8 - Parâmetros da expansão Redlich-Kister para os sistemas aquosos contendo SrCO₃ e MEG na presença de CO₂ a 25 °C.

Pressão Parcial de CO ₂ (mmHg)	a	b	c	Desvio médio (ppm)
760	-1,17	0,91	-0,31	1,01
1210	-1,08	0,79	-	1,02
1410	-1,03	0,48	-	1,01
1520	-0,86	-0,34	-1,02	1,01

Fonte: Própria autora.

Observa-se que os valores de desvio médio encontrados foram pequenos. Este fato demonstra a qualidade da representação utilizada em relação aos dados experimentais obtidos.

Outra vertente compreendida neste trabalho foram experimentos para o mesmo sistema – água, carbonato de estrôncio e monoetilenoglicol – na ausência de dióxido de carbono.

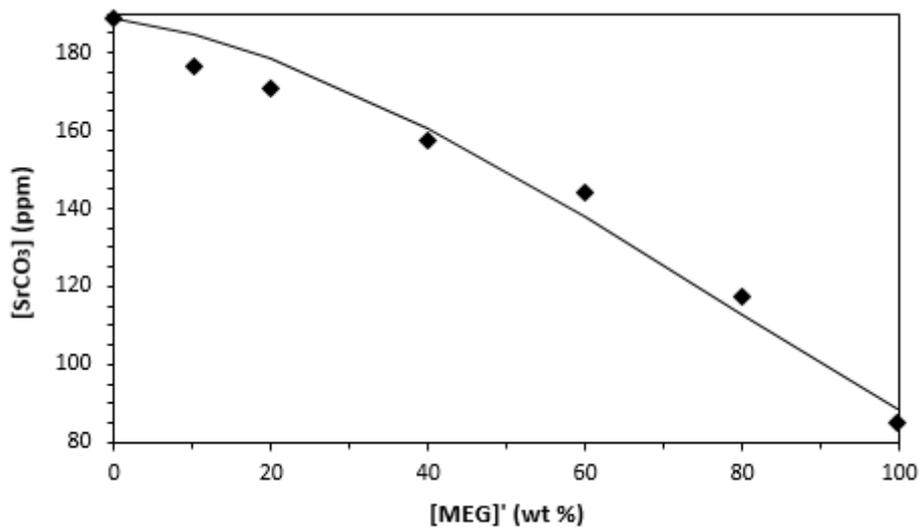
Com o propósito de correlacionar os dados obtidos experimentalmente para o sistema contendo carbonato de estrôncio na ausência de CO₂, utilizou-se o modelo empírico de Setchenov para representar o perfil da curva de solubilidade como uma função da concentração de MEG livre de sal presente no sistema. Os parâmetros característicos deste sistema encontram-se dispostos na Tabela 9 e representados pela Figura 20.

Tabela 9 – Parâmetros da equação de Setchenov para o sistema contendo SrCO₃ na ausência de CO₂ a 25 °C.

Parâmetros	
K _s	R ²
-0,0065	0,90

Fonte: Própria autora.

Figura 19 - Dados de solubilidade do SrCO₃ em misturas aquosas de MEG na ausência de CO₂ a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

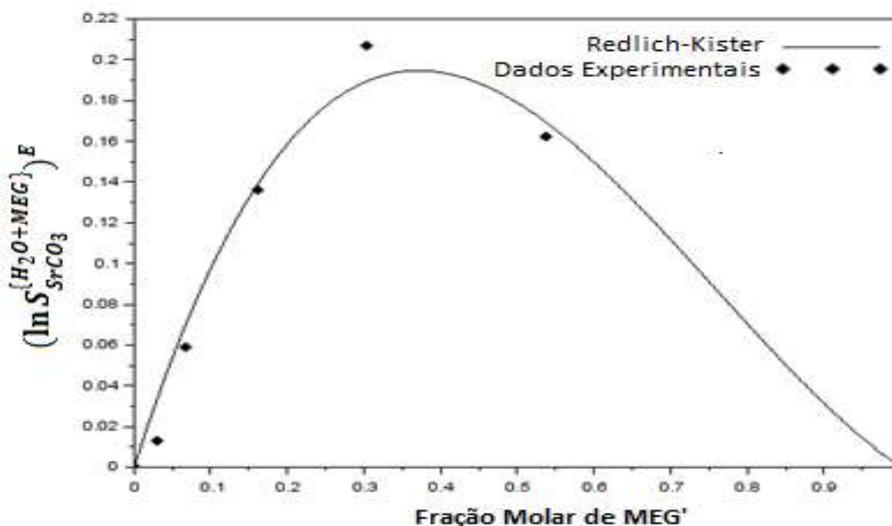
As concentrações de carbonato de estrôncio observadas para o sistema na ausência de dióxido de carbono (Figura 19) apresentam valores em proporções consideravelmente menores quando comparados aos valores característicos do sistema na presença de pressão parcial de CO₂. Nota-se, dessa forma, a significativa influência que o parâmetro pressão parcial de CO₂ possui no sistema estudado. Com a redução de dióxido de carbono no sistema, um aumento no pH da solução é promovido e o equilíbrio da reação é deslocado no sentido de precipitação do carbonato.

O efeito do aumento da concentração de MEG no sistema ocasiona uma ligeira diminuição da solubilidade do carbonato de estrôncio.

Observa-se também que a dispersão entre os dados experimentais e o modelo aplicado é baixa, dessa forma, considera-se que a correlação utilizada é satisfatória e representa bem os dados.

A aplicação do modelo do logaritmo de excesso da solubilidade para o sistema na ausência de dióxido de carbono gera a curva representada na Figura 20.

Figura 20 - Logaritmo do excesso da solubilidade do SrCO₃ na mistura água e MEG na ausência de CO₂ em função da fração mássica de MEG livre de sal a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

Pode-se verificar que a ausência de CO₂ ocasiona uma inversão na concavidade da curva (coeficiente angular positivo). Nota-se, na Figura 20, que o logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO₃ na mistura água e MEG, cresce desde zero até um valor máximo correspondente a fração molar de MEG livre de sal próximo a 0,3 e, depois, decresce até o valor zero.

Os parâmetros da equação da expansão de Redlich-Kister para este sistema, assim como o desvio médio correspondente, encontram-se representados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros da expansão de Redlich-Kister para sistema aquoso contendo SrCO₃ e MEG na ausência de CO₂ a 25 °C.

a	b	Desvio médio (ppm)
0,72	-0,46	1,01

Fonte: Própria autora.

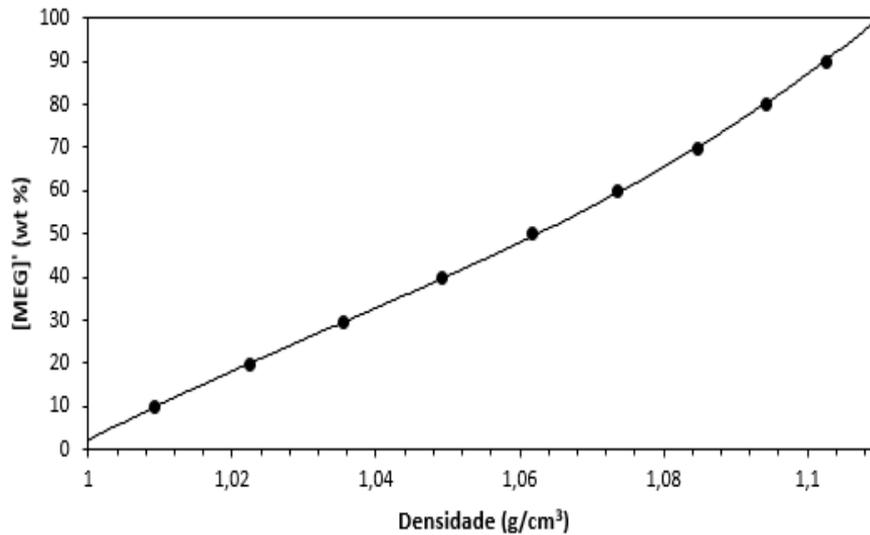
O baixo valor do desvio médio encontrado (1,01), confirma a coerência entre a representação utilizada e os dados experimentais. Portanto, os dados calculados caracterizam o sistema de forma satisfatória.

4.2 Carbonato de Ferro

A análise dos dados de solubilidade referentes ao carbonato de ferro foi realizada de forma semelhante ao tratamento dos dados dedicado ao carbonato de estrôncio. Os efeitos dos parâmetros concentração de monoetilenoglicol e pressão parcial de dióxido de carbono também foram monitorados e serão discutidos a seguir.

De acordo como mencionado anteriormente, a concentração de MEG presente nas amostras contendo carbonato de ferro dissolvido é determinada a partir de uma curva de calibração (Figura 21) que relaciona a concentração de MEG livre de sal e a densidade das amostras.

Figura 21 - Curva de Calibração da concentração de MEG livre de sal presente nas amostras de FeCO₃ a 25 °C.



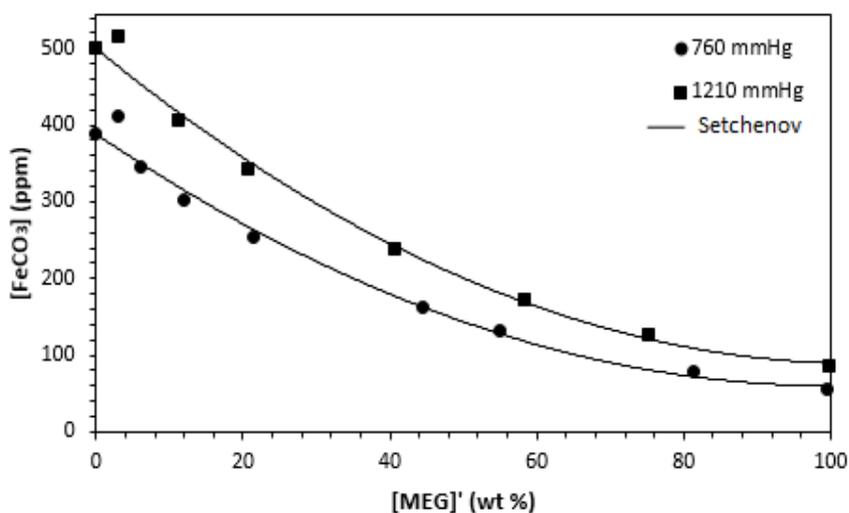
Fonte: Figueiredo *et al.*, 2015 [ADAPTADA].

A equação característica da curva exibida na Figura 22 encontra-se representada a seguir:

$$x_{\text{MEG}'} = 379,6396d^3 - 1178,3121d^2 + 1226,3291d - 427,6339 \quad (4.4)$$

As séries de dados de solubilidade do carbonato de ferro obtidas sob pressões parciais de CO₂ de 760 mmHg e 1210 mmHg foram plotadas em função da concentração de MEG livre de sal correspondente, conforme calculado a partir da equação 4.3. A correlação empírica de Setchenov foi aplicada aos dados e pode ser visualizada a partir da Figura 22.

Figura 22 - Dados de solubilidade do FeCO_3 em misturas aquosas de MEG na presença de CO_2 a 25 °C.



Fonte: Própria Autora

A análise da Figura 22 permite verificar a ocorrência da redução na solubilidade do carbonato de ferro em detrimento do aumento da concentração de MEG no meio. No intervalo que compreende variações de concentrações de MEG desde 0% até 5%, observa-se a incidência de um pico na curva, representando um aumento na solubilidade do sal. Esta peculiaridade, assim como no sistema relativo ao carbonato de estrôncio, pode ser explicada por se tratar da faixa de transição entre o sistema isento de MEG e região contendo concentrações iniciais do glicol no sistema.

A influência da pressão parcial de CO_2 , por sua vez, prevalece no sentido de favorecer a solubilidade do carbonato, visto que uma menor precipitação de cristais é evidenciada quando o sistema é submetido à pressões parciais de CO_2 mais altas.

Os parâmetros da equação de Setchenov referente a cada isobárica (760 e 1210 mmHg) encontram-se descritos na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de Setchenov e correspondentes coeficientes de correção para dados de solubilidade do FeCO_3 em solução aquosa contendo MEG e diferentes pressões parciais de CO_2 a 25 °C.

Pressão Parcial de CO_2 (mmHg)	Constante de Setchenov (K_s)	Coefficiente de correlação (R^2)
760	-0,021	0,93
1210	-0,018	0,94

Fonte: Própria autora.

Como esperado, o ajuste dos dados experimentais a partir da equação de Setchenov não se mostra conveniente para regiões de baixa concentração de MEG. No entanto, a medida que a composição deste

solvente cresce no sistema, pode-se considerar satisfatória a correlação entre os dados experimentais e a equação de Setchenov.

A abordagem do logaritmo de excesso da solubilidade também foi aplicada para o carbonato de ferro. Esta correlação atribui uma maior sensibilidade ao tratamento dos dados, uma vez que representa o afastamento entre os dados experimentais e a idealidade.

Os parâmetros da expansão de Redlich-Kister, conforme equação 4.2, estão dispostos na Tabela 12. A expansão com dois parâmetros foi escolhida para melhor representação do comportamento do sistema.

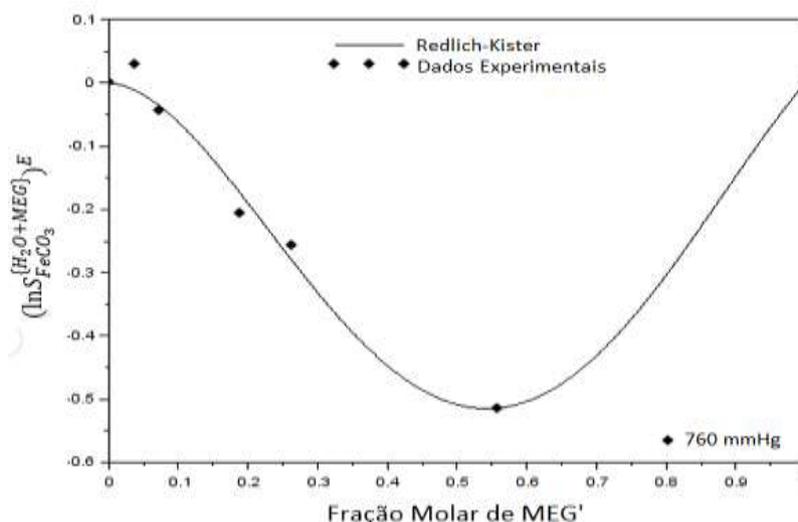
O comportamento verificado encontra-se ilustrado na Figura 23 e Figura 24.

Tabela 12 – Parâmetros da expansão Redlich-Kister para os sistemas aquosos contendo FeCO_3 e MEG na presença de CO_2 a 25 °C.

	a	b	c	Desvio médio (ppm)
760 mmHg	-3,23	-1,43	-	1,06
1210 mmHg	-3,26	-1,58	-	1,08

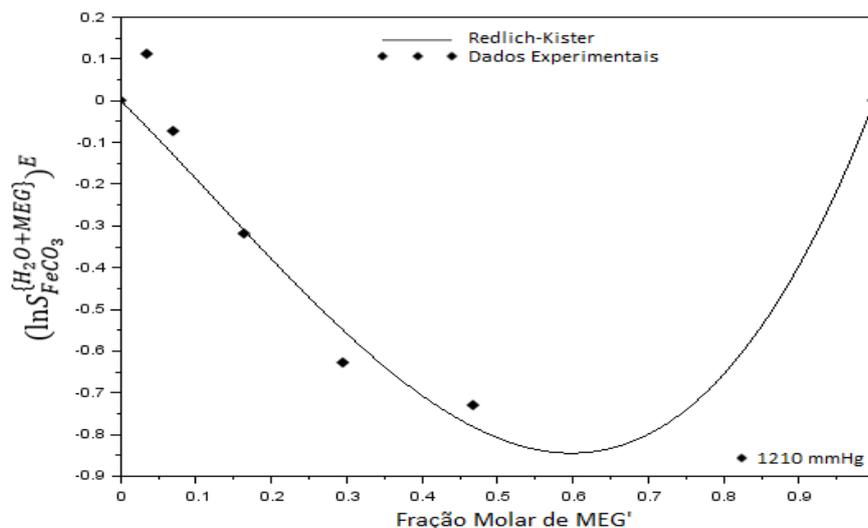
Fonte: Própria autora.

Figura 23 - Logaritmo de excesso da solubilidade do FeCO_3 na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO_2 de 760 mmHg a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

Figura 24 - Logaritmo de excesso da solubilidade do FeCO_3 na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO_2 de 1210 mmHg a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

No sistema no qual a pressão parcial de CO_2 de operação é de 760 mmHg, verifica-se que a curva decresce de zero até um valor mínimo, correspondente a fração molar de MEG em torno de 0,55, e, em seguida, cresce novamente até valor zero. Quando considerado o sistema no qual pressão parcial de CO_2 de operação é de 1210 mmHg, percebe-se que a inversão da curva ocorre a partir de valor mínimo próximo a fração molar de MEG de 0,6, e depois cresce novamente até o ponto que representa solução ideal de MEG.

É possível notar que, para ambas as curvas, a maior disparidade entre dados experimentais e a idealidade encontra-se na faixa que compreende baixas concentrações de MEG. Entretanto, em regiões cuja a concentração deste solvente é mais pronunciada, observa-se pequeno afastamento entre dados experimentais e calculados, fato este que indica uma correlação satisfatória.

Desvios médios na ordem de 1,06 ppm e 1,08 ppm são observados para as curvas a 760 mmHg e 1210 mmHg, respectivamente. Dessa forma, considera-se que a descrição por parte do modelo demonstra representatividade aceitável.

5 CONCLUSÃO

A partir das séries de dados experimentais obtidas foi possível identificar como a presença de MEG influencia a solubilidade dos carbonatos de estrôncio e de ferro em soluções aquosas quando submetidos a diferentes pressões parciais de CO₂, em condições de interesse da plataforma.

Observou-se que incrementos na concentração de MEG presente no sistema provocam decréscimo na solubilidade de ambos os sais e, conseqüentemente, uma maior quantidade de precipitado evidenciado. Tal efeito torna-se ainda mais acentuado para teores elevados de monoetilenoglicol no sistema. Este cenário caracteriza condições favoráveis para a deposição de incrustações e, portanto, não devem ser favorecidos.

A análise da influência da pressão parcial de dióxido de carbono indica que quanto mais elevado o valor deste parâmetro, mais pronunciado será o aumento na concentração de sal de carbonato dissolvido e menor será a probabilidade de acúmulo de depósitos de sais não solubilizados. Isto ocorre porque, o aumento da pressão do sistema influencia diretamente na solubilidade do CO₂ no meio, a qual reflete positivamente na solubilidade dos carbonatos.

Para o caso no qual os experimentos foram conduzidos na ausência de pressão parcial de dióxido de carbono, é possível evidenciar a significativa influência que este parâmetro exerce na solubilidade dos carbonatos. A concentração de sal – carbonato de estrôncio – dissolvido no sistema foi reduzida consideravelmente. Este efeito é promovido devido a diminuição do teor de dióxido de carbono dissolvido no sistema e deslocamento do equilíbrio químico no sentido de precipitação do carbonatos.

Pode-se notar que a equação de Setchenov, adotada para descrição do comportamento dos sistemas estudados, não conseguiu representar de forma coerente toda a extensão da curva, a qual engloba diferentes concentrações de MEG. Para alguns intervalos como, por exemplo, menores concentrações de MEG (faixa inicial entre 0% e 5%) no sistema, os dados obtidos experimentalmente e os valores previstos pela equação de Setchenov apresentaram grande afastamento, uma vez que um aumento na solubilidade dos carbonatos é verificado nesta faixa de concentração, ao invés do esperado decréscimo. Para concentrações maiores de MEG, a equação de Setchenov reflete satisfatoriamente o comportamento evidenciado experimentalmente.

Outra abordagem aplicada foi a do logaritmo de excesso da solubilidade de um sal em mistura de solventes. Esta modelagem representa o afastamento entre a idealidade e os dados experimentais. As correlações encontradas apresentaram baixos desvios absolutos médios, indicando uma descrição coerente e satisfatória por parte dos dados calculados. Este ajuste também não conseguiu descrever de forma adequada o aumento de concentração observado no intervalo correspondente a concentrações reduzidas de MEG no sistema. Quanto maior a pressão parcial de CO₂ ao qual o sistema é submetido, maior o desvio entre dados

calculados e experimentais. Neste caso, modelagens termodinâmicas mais complexas podem demonstrar melhor representação desta região.

É válido ressaltar que os resultados reunidos neste trabalho podem ser utilizados para atender a demanda da indústria do petróleo e gás, no que diz respeito aos esforços dedicados a inibição da formação de incrustações e suas consequências, assim como contribuindo com aperfeiçoamento de base de dados para os avanços dos projetos de otimização das unidades de regeneração e recuperação do monoetilenoglicol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, A. R. Hidratos no Âmbito da Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato. Monografia (Especialização em Engenharia de Dutos) — Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, 2009. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/monografias/monografia%20Alex%20R.%20de%20Andrade%20-%20Vers%20E3o%20Final.pdf>>. Acesso em: 23 abril 2017.
- BARBOSA, D. F. Modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de compostos graxos. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2012.
- 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.
- CHIAVONE-FILHO, O.; PROUST, P.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 38, n. 1, p. 128–131, 1993.
- 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.
- CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. Fighting scale—removal and prevention. *Oilfield Review*, p. 30-45, Autumn, 1999.
- COSMO, R. de P.; Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2003.
- FIGUEIREDO, C. M. de S. C.; Cinética de crescimento de siderita (FeCO_3) e dissolução de halita (NaCl) em soluções de água e MEG. Tese de doutorado. Rio de Janeiro, 2016.
- FIGUEIREDO, C. S. et al. Estudos termodinâmicos de carbonatos em solução aquosa e atmosfera de CO_2 . Rio Oil and Gas Conference. Rio de Janeiro, 2014.
- FLATEN E. M., WATTERUD G., ANDREASSEN J.-P., SEIERSTEN M. Precipitation of iron and calcium carbonate in pipelines at varying MEG contents. SPE International Conference on Oilfield Scale, SPE, 2008.
- FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M.; VENKATESAN, R. Organic deposits in oil and gas production. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers (SPE Books), 2010.
- HAASE, R., SCHÓNERT, H. Solid-liquid equilibrium. Oxford: Pergamon, 1969.
- HAGHIGHI, H., CHAPOY, A., BURGESS, R., TOHIDI, B. Experimental and Thermodynamic Modeling of Systems Containing Water and Ethylene Glycol: Application to Flow Assurance and Gas Processing, *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, p. 24–30, 2009.
- HALA, E., PICK, J., FRIED, H., VILIM, O. Vapour-Liquid Equilibrium. Departamento de Físico-Química, Instituto de Tecnologia Química. Praga, República Tcheca, 1958.
- KAN A.; FU G.; TOMSOM M.; Effect of Methanol and Ethylene Glycol on Sulfates and Halite Scale Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 2399–2408, 2003.

KAN, A. T.; LU, H.; TOMSON, M. B. Effects of monoethylene glycol on carbon dioxide partitioning in gas/monoethylene glycol/water/salt mixed systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, p.5884-5890, 2010.

LAFOND, P. G. et al. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.48, p.1-6, 2012.

LEE, L. L. A molecular theory of Setchenov's salting-out principle and applications in mixed-solvent electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Science Publishers B. V., v. 131, n. 1-2, p. 67–82, 1997.

LIDE, D. R.; HAYNES, W. M.; CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data-/editor-in-chief, David R. Lide; ass. ed. WM" Mickey" Haunes. Boca Raton, Fla: CRC, 2009.

LORIMER, J. W. Thermodynamics of solubility in mixed solvent systems. *Pure and Applied Chemistry*, International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 65, n. 2, p. 183–191, 1993.

LOWER, S. Solubility Equilibrium of Salts. Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby/Vancouver, Canada, 2011. Disponível em: <http://www.chem1.com/acad/webtext/solut/solut-6.html>. Acesso em: 06 Abr. 2017.

MASOUDI, R., TOHIDI, B., ANDERSON, R., BURGASS, R. W., YANG, J. Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 219, 2004, p. 157-163.

MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; SHARIF, A.; GHALAMBOR, A.; IZADPANAH, M. R.; MOTAIE, E. Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection. Society of Petroleum Engineers, SPE 80406, 5th International Oilfield Scale Symposium and Exhibition, Aberdeen, United Kingdom, 29–30 January, 2003.

MUÑOZ, J. R.; *Atomic Absorption Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, 1968.

NÝVLT, J. *Solid-liquidphase-equilibria*. Amsterdam: Elsevier, 1977.

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

PETROBRAS. *Conexão Pravap: Incrustações salinas são objeto de pesquisa na PETROBRAS*. Ano 6, número 28. Mercadoes Redação e Roteiro, 2006.

PRAUNSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3 rd. Prentice – Hall, Inc. New Jersey. 1999.

RIBEIRO C.; LAGE P.; *Modeling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions*; *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, p. 2007–2034, 2008.

ROLEMBERG, M. P.; *Equilíbrio Sólido-Líquido de ácidos graxos e triglicérides: determinação experimental e modelagem*. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2002.

ROSSI, L. F. dos S. Formação de hidratos em sistemas de gás natural. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 1990.

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

SETCHENOV, I. M. On the properties of salt solutions on the basis of their interaction with carbon dioxide. Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl, 1889.

SCHUHLLI, J. B. Previsão de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo água – hidrocarboneto – sal. Dissertação de Mestrado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SIGMA-ALDRICH. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Carbonato de estrôncio. Disponível em: <<http://www.regenciaquimica.ucr.ac.cr/sites/default/files/estroncio%20carbonato.pdf>> Acesso em: 12 mai 2017.

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.

SILVA, J. N. C. Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio Grande de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

SCHLUMBERGER. PureMeg Monoethylene Glycol (MEG) Reclamation & Regeneration Unit. Disponível em: <<http://www.slb.com/services/processing-separation/gas-treatment/puremeg-meg-reclamation-regeneration.aspx?t=2>> Acesso em: 05 mai 2017

UNESP. Banco de Dados Museu “Heinz Ebert”. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/carbonatos/siderita.html>> Acesso em: 04 mar 2017.

VAN DER HOEVEN, M. Global energy trends: Focus on oil and gas. International Energy Agency (IEA), International Seminar: “The Future of Energy”, Mexico City, 29 February, 2012.

APÊNDICE A – Concentrações dos Carbonatos

Tabela 13- Dados de solubilidade do SrCO₃ em função da concentração de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO₂ a 25 °C (760 e 1170 mmHg).

760 mmHg		1170 mmHg	
[MEG]' (wt, %)	[SrCO ₃] (ppm)	[MEG]' (wt, %)	[SrCO ₃] (ppm)
0	700,12	0	778,29
5,02	690,83	5,23	775,08
10,25	620,30	10,19	734,32
18,10	572,93	20,11	663,57
40,20	462,39	40,13	534,89
60,09	367,64	60,09	415,92
80,12	309,74	79,92	360,88
99,78	255,87	99,78	290,84

Fonte: Própria autora.

Tabela 14 - Dados de solubilidade do SrCO₃ em função da concentração de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO₂ a 25 °C (1410 e 1520 mmHg).

1410 mmHg		1520 mmHg	
[MEG]' (wt, %)	[SrCO ₃] (ppm)	[MEG]' (wt, %)	[SrCO ₃] (ppm)
0	833,52	0,00	875,87
5,13	827,91	5,03	900,31
10,04	787,17	10,07	814,55
20,07	725,29	20,05	739,74
40,07	586,77	40,01	625,70
60,05	484,56	59,99	548,14
79,98	397,05	79,98	439,57
99,79	329,97	99,87	363,23

Fonte: Própria autora.

Tabela 15 - Dados de solubilidade do SrCO₃ em misturas aquosas de MEG na ausência de CO₂ a 25 °C.

[MEG]' (wt, %)	[SrCO ₃] (ppm)
0	188,6294221
10,09	176,3020981
20,05	170,6125639
39,98	157,3369842
60,00	144,0614045
80,02	117,5102
99,79	85,2696

Fonte: Própria autora.

Tabela 16 - Dados de solubilidade do FeCO₃ em função da concentração de MEG livre de sal na presença de CO₂ a 25 °C (760 e 1210 mmHg).

760 mmHg		1210 mmHg	
[MEG]' (wt, %)	[FeCO ₃] (ppm)	[MEG]' (wt, %)	[FeCO ₃] (ppm)
0	389,52	0	500,71
11,90	368,93	11,90	525,54
21,48	317,09	21,48	410,98
44,39	209,54	44,39	272,21
55,06	169,22	55,06	158,48
81,36	68,29	81,36	106,13
99,48	43,50	99,48	86,70

Fonte: Própria autora.

APÊNDICE B – Curvas de Calibração

Tabela 17 – Dados de densidade e concentração de MEG correspondentes as amostras contendo FeCO_3 sob pressão parcial de CO_2 de 760 mmHg a 25 °C.

Densidade da amostra (g/cm^3)	Massa de MEG calculada (g)
1,013	11,90
1,023	21,48
1,055	44,39
1,066	58,33
1,095	81,36
1,11	99,48

Fonte: Própria autora.

Tabela 18- Dados de densidade e concentração de MEG correspondentes as amostras contendo FeCO_3 sob pressão parcial de CO_2 de 1210 mmHg a 25 °C.

Densidade da amostra (g/cm^3)	Massa de MEG calculada (g)
1,011	11,30
1,023	20,62
1,072	40,56
1,089	58,33
1,085	75,16
1,11	99,74

Fonte: Própria autora.

APÊNDICE C – Logaritmo de excesso da solubilidade do sal na mistura de solventes

Tabela 19 – Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO₂ a 25 °C (760 e 1210 mmHg).

760 mmHg		1170 mmHg	
Fração Molar de MEG'	$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})_E$	Fração Molar de MEG'	$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})_E$
0	0	0	0
0,015	0,0018	0,016	0,011
0,032	-0,089	0,032	-0,027
0,060	-0,14	0,068	-0,092
0,16	-0,25	0,16	-0,21
0,30	-0,34	0,30	-0,33
0,54	-0,27	0,54	-0,24
0,99	0	0,99	0

Fonte: Própria autora.

Tabela 20 - Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO₂ a 25 °C (1410 e 1520 mmHg).

1410 mmHg		1520 mmHg	
Fração Molar de MEG'	$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})_E$	Fração Molar de MEG'	$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})_E$
0	0	0	0
0,015	0,0076	0,015	0,041
0,031	-0,028	0,031	-0,045
0,068	-0,076	0,068	-0,11
0,16	-0,200	0,16	-0,19
0,30	-0,26	0,30	-0,20
0,54	-0,24	0,54	-0,22
0,99	0	0,99	0

Fonte: Própria autora.

Tabela 21 – Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do SrCO₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal na ausência de CO₂ a 25 °C.

$X_{MEG'}$	$(\ln S_{SrCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})^E$
0	0
0,032	0,013
0,068	0,059
0,16	0,14
0,30	0,21
0,54	0,16
0,99	0

Fonte: Própria autora.

Tabela 22 – Dados do logaritmo de excesso da solubilidade do FeCO₃ na mistura água e MEG em função da fração molar de MEG livre de sal sob pressão parcial de CO₂ a 25 °C (760 e 1210 mmHg).

760 mmHg		1210 mmHg	
Fração Molar de MEG'	$(\ln S_{FeCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})^E$	Fração Molar de MEG'	$(\ln S_{FeCO_3}^{\{H_2O+MEG\}})^E$
0	0	0	0
0,038	0,030	0,0092	0,19
0,074	-0,043	0,036	0,11
0,19	-0,21	0,07	-0,075
0,26	-0,26	0,16	-0,32
0,56	-0,52	0,29	-0,64
0,98	0	0,47	-0,73

Fonte: Própria autora.