

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO E  
CINÉTICO DE MISTURAS ÁGUA + MEG NA PRESENÇA DE  
CO<sub>2</sub> E SAIS**

Autor: Fabiane Santos Serpa

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

ARACAJU, SE –BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO E CINÉTICO DE MISTURAS  
ÁGUA + MEG NA PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> E SAIS

Fabiane Santos Serpa

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

---

Cláudio Dariva, D.Sc.

---

Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

---

Elton Franceschi, D.Sc.

---

Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

---

Oswaldo Chiavone Filho, D.Sc.

---

Inaura Carolina Carneiro da Rocha, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

## FICHA CATALOGRÁFICA

---

S481e Serpa, Fabiane Santos

Estudo do comportamento termodinâmico e cinético de misturas água + meg na presença de CO<sub>2</sub> e sais. / Fabiane Santos Serpa. orientação [de] Prof. Drº. Cláudio Dariva, Prof. Drº. Giancarlo Richard Salazar Banda. – Aracaju : UNIT, 2015.

111 il.:

Inclui bibliografia

Tese de Doutorado (Engenharia de Processos) Universidade Tiradentes.

1.Engenharia de Processos. 2. Solubilidade. 3. Cinética. 4. FBRM. 5. Monoetileoglicol. 6. CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - MEG (NaCl/CaCO<sub>3</sub>). I. Dariva, Cláudio. II. Banda, Giancarlo Richard Salazar. III Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.098

---

*A meus pais, que me trouxeram à vida e  
me ensinaram como nela prosseguir.*

## *Agradecimentos*

À Deus por ter me concedido esta graça e permitido que eu concluísse mais uma etapa da minha vida com sucesso.

À minha família pelo amor incondicional e incentivo constante. Amo vocês.

Aos meus orientadores (Professor Cláudio Dariva e Professor Giancarlo Richard Salazar Banda) pela competente e valiosa orientação, discutindo ideias e sugerindo modificações, sempre com muita solicitude, paciência e compreensão, ao longo de todo esse trabalho.

À banca examinadora de qualificação e de defesa (Professores Amaro Gomes Barreto Júnior, Elton Franceschi, Gustavo Rodrigues Borges, Inaura Carolina Carneiro da Rocha e Osvaldo Chiavone Filho) pela avaliação cuidadosa do trabalho.

Aos meus queridos amigos João Henrique Bernardo Amaral Filho, Lucas Freitas de Lima e Freitas e Reginaldo Scariot Vidal, os quais colaboraram para execução desse trabalho. A presteza de vocês não só possibilitou a realização deste trabalho, mas também significa um alento, em um mundo onde prevalece a competição.

Aos professores do curso pelos ensinamentos ministrados com seriedade e dedicação que serviram como embasamento para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos queridos amigos, colegas de turma e de laboratório que demonstram de forma irrefutável que solidariedade é um ingrediente indispensável a uma instituição de ensino. Muito obrigada pelas palavras de conforto nas horas de esmorecimento, tornando mais fáceis os momentos difíceis e melhores ainda os momentos de êxito.

A FAPITEC/SE pelo financiamento na forma de bolsa de estudo.

*Provai e vede que o Senhor é bom.  
Bem aventurado o homem, que nele confia.  
Salmo 34:8*

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO E CINÉTICO DE MISTURAS ÁGUA + MEG NA PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> E SAIS

Fabiane Santos Serpa

Em operações de produção e exploração do petróleo, hidratos de gás são considerados um sério problema para a indústria. O monoetilenoglicol (MEG) é empregado como inibidor termodinâmico de formação de hidratos em quantidades variando de acordo com as condições de temperatura e pressão do poço. O MEG quando injetado nos poços retorna para a plataforma e necessita ser tratado objetivando a recuperação para re-injeção. O estudo de fenômenos tais como a dissolução de compostos gasosos na mistura água + glicol como, por exemplo, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e a redução da solubilidade dos sais provenientes da água de produção, tais como o cloreto de sódio (NaCl) presente em grandes quantidades e o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) que apresenta baixa solubilidade em água é de fundamental importância quando se visa garantir especificações e prevenir possíveis problemas relacionados a garantia de fluxo devido a formação de incrustações e deposição de sais durante a produção do petróleo e água associados, bem como durante a etapa de regeneração de MEG em plantas de gás natural. Assim, a fim de projetar, operar e aperfeiçoar sistemas de regeneração de MEG é necessário conhecer o comportamento termodinâmico e cinético intrínseco a esse processo. O trabalho proposto teve por finalidade mensurar a solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções contendo água + MEG + sais (CaCO<sub>3</sub> ou NaCl) em função da temperatura, da pressão e da concentração da mistura empregando uma metodologia baseada na técnica de expansão de gases. Além disso, o trabalho propõe também avaliar o efeito da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> sobre a precipitação de CaCO<sub>3</sub> em misturas água + MEG, bem como a evolução do crescimento desses cristais através do monitoramento *inline* empregando a técnica medida de reflectância por feixe focalizado e por meio de análise de imagens obtidas por microscopia ótica e vídeo microscopia de partículas. Os resultados de solubilidade gás-líquido indicaram que pressão e temperatura têm efeitos positivo e negativo, respectivamente, sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase líquida. A solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento da concentração de sal na mistura (efeito *salting-out*), porém o aumento da concentração de MEG induz um incremento nos valores de solubilidade do gás. Observa-se ainda que o CO<sub>2</sub> é mais solúvel em sistemas contendo CaCO<sub>3</sub> quando comparado aos sistemas na presença de NaCl. Os resultados de precipitação de CaCO<sub>3</sub> em misturas água + MEG mostraram que a distribuição do tamanho dos cristais de CaCO<sub>3</sub> varia em função do tempo e o número de contagens de cordas aumenta com o aumento da concentração da solução. A adição de MEG promove uma redução no tamanho do cristal precipitado. O monitoramento *inline* das propriedades do sistema, bem como as análises de imagens permitiram a compreensão de fenômenos cinéticos envolvidos na precipitação de CaCO<sub>3</sub> em soluções aquosas contendo MEG.

**Palavras-chave:** Solubilidade, cinética, FBRM, monoetilenoglicol, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + MEG + (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>)

Abstract of Thesis presented to the Post Graduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements for the Doctor of Process Engineering degree.

## STUDY OF THERMODYNAMIC BEHAVIOR AND KINETIC OF WATER + MEG MIXTURES IN THE PRESENCE OF CO<sub>2</sub> AND SALTS

Fabiane Santos Serpa

In oil exploration and production operations, gas hydrates are considered a serious problem for the industry. The monoethylene glycol (MEG) is used as thermodynamic inhibitor of hydrate formation in amounts varying according to the temperature and pressure well conditions. When MEG is injected into the wells it returns to the platform and needs to be treated in order to be recovered for reinjection. The study of phenomena such as the dissolution of gaseous compounds in water + glycol mixture as, for example, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and the reduction of solubility of salts from the production of water, such as sodium chloride (NaCl) present in large amounts and calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) which has low solubility in water is of fundamental importance when it aims to ensure specifications and prevent possible problems related to flow assurance due to scale formation and deposition of salts during the production of oil and water associated as well as during the regeneration step of MEG in natural gas plants. Thus, in order to design, operate and improve MEG regeneration systems is necessary to know the thermodynamic and kinetic behavior intrinsic to this process. The proposed study was intended to measure the solubility of CO<sub>2</sub> in solutions containing MEG + water + salt (CaCO<sub>3</sub> or NaCl) as a function of temperature, pressure and concentration of the mixture using a method based on gas expansion technique. Besides, the thesis also proposes to assess the effect of Ca<sup>2+</sup> ion concentration on the CaCO<sub>3</sub> precipitation in water + MEG mixtures as well as the growth evolution of these crystals by the technique inline focused beam reflectance measurement (FBRM) and means of optical microscopy image analysis. The results of gas-liquid solubility showed that temperature and pressure have positive and negative effects, respectively, on the solubility of CO<sub>2</sub> in the liquid phase. The solubility of CO<sub>2</sub> decreases with the increase salt concentration in the mixture (salting-out effect), but the increase of MEG concentration induces an increment in gas solubility values compared to systems in the presence of NaCl. The CaCO<sub>3</sub> precipitation results in water + MEG mixtures showed that the size distribution of the CaCO<sub>3</sub> crystals varies as a function of time and the number of chords counts increased with increasing concentration of the solution. The addition of MEG provide a reduction the crystal size. The inline monitoring of system properties, as well as optical microscopy measurements allowed the understanding of CaCO<sub>3</sub> precipitation kinetic phenomena in aqueous solutions containing MEG.

**Keywords:** Solubility, kinetics, FBRM, monoethylene glycol, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + MEG + (NaCl or CaCO<sub>3</sub>)



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS DA TESE	3
1.1.1 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.2 ESTRUTURA DA TESE	4
<b>2. COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DO DIÓXIDO DE CARBONO EM MISTURAS ÁGUA + MEG + SAIS</b>	<b>5</b>
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1.1 <i>Sistema de equações termodinâmicas</i>	6
2.1.2 <i>Propriedades termodinâmicas</i>	12
<i>Propriedades residuais e propriedades em excesso</i>	12
<i>Entalpia e entropia de solução</i>	13
<i>Constante de Henry em excesso</i>	14
2.1.3 <i>Solubilidade de CO<sub>2</sub> em mistura de solventes</i>	14
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	21
2.2.1 <i>Materiais</i>	22
2.2.2 <i>Aparato e procedimento experimental</i>	22
2.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO - SOLUBILIDADE CO <sub>2</sub> EM MISTURAS ÁGUA + MEG + SAIS	26
2.3.1 <i>Sistemas CO<sub>2</sub> + água + MEG + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>)</i>	26
2.3.2 <i>Medidas de solubilidade do CO<sub>2</sub> em solventes puros</i>	26
2.3.3 <i>Medidas de solubilidade do CO<sub>2</sub> em misturas de solventes</i>	33
2.3.4 <i>Medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>)</i>	38
2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	44
<b>3. PRECIPITAÇÃO DE SAIS EM MISTURAS ÁGUA + MEG</b>	<b>46</b>
3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	47
3.1.1 <i>Cristalização de sais</i>	47
3.1.2 <i>Nucleação de sais</i>	51
<i>Nucleação primária</i>	52
<i>Nucleação secundária</i>	52
3.1.3 <i>Cinética de crescimento de cristais</i>	53
3.1.4 <i>Técnicas empregadas no estudo de precipitação de CaCO<sub>3</sub> em misturas de solventes</i>	55
3.1.5 <i>Análise de imagens</i>	55
<i>Microscopia ótica - MO</i>	55
<i>Vídeo microscopia de partículas - PVM</i>	56
3.1.6 <i>Medida de reflectância de um feixe focalizado – FBRM</i>	57

3.1.7 <i>Precipitação de carbonato de cálcio em mistura de solventes</i>	58
<b>3.2 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>62</b>
3.2.1 <i>Materiais</i>	62
3.2.2 <i>Aparato e procedimento experimental</i>	62
<b>3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO - PRECIPITAÇÃO DE <math>\text{CaCO}_3</math> EM MISTURAS ÁGUA + MEG</b>	<b>65</b>
3.3.1 <i>Ensaio Preliminares</i>	65
3.3.2 <i>Monitoramento da precipitação de <math>\text{CaCO}_3</math> em soluções aquosas</i>	66
3.3.3 <i>Monitoramento da precipitação de <math>\text{CaCO}_3</math> em misturas água + MEG</i>	73
<b>3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS</b>	<b>79</b>
<b>4. CONCLUSÕES</b>	<b>80</b>
4.1 <i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	81
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>82</b>
<i>APÊNDICE 1</i>	94
<i>APÊNDICE 2</i>	96

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1(a)*: Diagrama esquemático da unidade completa de solubilidade gás-líquido. 1- Cilindro de dióxido de carbono; 2- Bomba de vácuo; 3- Célula de equilíbrio; 4- Tanque pulmão; TP- Transdutor de pressão; V2, V3 e V4, válvulas de esfera; V1- Vválvula reguladora de pressão; BR- Banho de água. 24
- Figura 1(b)*: Unidade completa de solubilidade gás-líquido. 1- Cilindro de dióxido de carbono; 2- Válvula reguladora de pressão; 3- Bomba de vácuo; 4- Célula de equilíbrio; 5- tanque pulmão; 6- Transdutor de pressão; V1, V2 e V3, válvulas de esfera; 7- Banho de água. 25
- Figura 2*: Dependência da constante de Henry com a temperatura (a)  $\ln(H_{1,2}/\text{bar})$  em função de  $T^{-1}$ ; (b)  $T \cdot \ln(H_{1,2}/\text{bar})$  em função de  $T$ . (+) CHAPOY *et al.* (2004); (○) DALMOLIN *et al.* (2006); (□) CAMPOS *et al.* (2009); (△) OHGAKI *et al.* (1983); (◇) POSTIGO e KATZ (1987); (★) ZAWISZA e MALESLSKA (1981); (●) Este estudo. 28
- Figura 3*: Dependência da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água a 298 e 323 K. Comparação com dados da literatura. T = 298 K: (●) Este estudo; (+) CAMPOS *et al.* (2009); (▲) DALMOLIN *et al.* (2006); (◆) HOUGHTON *et al.* (1957) T = 323 K: (○) Este estudo; (★) CAMPOS *et al.* (2009); (△) DALMOLIN *et al.* (2006); (◇) HOUGHTON *et al.* (1957). 29
- Figura 4*: Dependência da constante de Henry com a temperatura (a)  $\ln(H_{1,3}/\text{bar})$  em função de  $T^{-1}$ ; (b)  $T \cdot \ln(H_{1,3}/\text{bar})$  em função de  $T$ . (●) Este estudo; (+) Galvão e Francesconi (2010); (◇) Zheng *et al.* (1999); (△) Jou *et al.* (1990). 31
- Figura 5*: Comparação da solubilidade do dióxido de carbono em MEG a 323 K. (●) Este estudo; (+) GALVÃO e FRANCESCONI (2010); (◇) ZHENG *et al.* (1999). 35
- Figura 6*: Solubilidade do dióxido de carbono em MEG em diferentes temperaturas e pressões de até 5 bar: (●) T = 288 K, (▲) T = 318 K e (◆) T = 348 K. 33
- Figura 7*: (a) Solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura de solventes água + MEG a 3 bar em diferentes temperaturas: (◇) T = 303 K e (△) T = 333 K. (b) Solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura água + MEG a 303 K. Valores da composição da mistura de solventes em base livre de soluto. (●)  $x_{\text{MEG}} = 0,1$ ; (■)  $x_{\text{MEG}} = 0,5$ ; (▲)  $x_{\text{MEG}} = 0,9$ ; (◆)  $x_{\text{MEG}} = 1,0$ . 35
- Figura 8*: Dependência da constante de Henry com a temperatura em distintas composições da mistura de solvente água + MEG: (⊕)  $x_{\text{MEG}} = 0,0$ ; (□)  $x_{\text{MEG}} = 0,1$ ; (◇)  $x_{\text{MEG}} = 0,5$ ; (○)  $x_{\text{MEG}} = 0,9$ ; (△)  $x_{\text{MEG}} = 1,0$ . (a)  $\ln H_{1,2+3}/\text{bar}$  versus  $T^{-1}$ ; (b)  $T \cdot (\ln H_{1,2+3}/\text{bar})$  versus  $T$ . 36
- Figura 9*: Constante de Henry em excesso para o CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG em diferentes temperaturas e composições molares de MEG ( $x_{\text{MEG}}$ ): (+) T = 288 K; (◇) T = 303 K; (△) T = 318 K; (○) T = 333 K; (□) T = 348 K. 38
- Figura 10*: Solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções aquosas de NaCl em diferentes concentrações de sal e temperaturas: (□) 298 K, (◇) 308 K, (△) 323 K e (○) 333 K: (a)  $m_3 = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  água e (b)  $m_3 = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  água. 39

<i>Figura 11:</i> Solubilidade do CO <sub>2</sub> em solução aquosa de CaCO <sub>3</sub> como função da pressão: (□) 298 K, (◇) 308 K, (△) 323 K e (○) 333 K: (a) m <sub>3</sub> = 0,012 mol·kg <sup>-1</sup> água.	40
<i>Figura 12:</i> Solubilidade do CO <sub>2</sub> na mistura água + MEG + CaCO <sub>3</sub> (0,012 m) e 298 K. Valores da composição molar de MEG (x <sub>MEG</sub> ) na mistura de solventes água/MEG em base livre de soluto. (○) x <sub>MEG</sub> = 0%; (△) x <sub>MEG</sub> = 50%; (◇) x <sub>MEG</sub> = 100%.	43
<i>Figura 13:</i> Monitoramento de comprimento de corda de uma partícula através de uma sonda de processo FBRM. Fonte: Mettler Toledo.	59
<i>Figura 14:</i> (a) Diagrama esquemático da unidade experimental de precipitação de sais em misturas água + MEG empregando o FBRM: 1- Sonda e módulo do FBRM; 2- Computador; 3- Reator; 4- Banho de água; 5- Agitador magnético e chapa de agitação.	63
<i>Figura 14:</i> (b) Aparato experimental para determinação da precipitação do carbonato de cálcio em misturas água + MEG: 1- Sonda e módulo do FBRM; 2- Computador; 3- Reator; 4- Banho de água; 5- Agitador magnético e chapa de agitação.	64
<i>Figura 15:</i> Reprodutibilidade na precipitação de CaCO <sub>3</sub> em solução aquosa na temperatura de 298 K e concentração de íon cálcio a 40 mMol L <sup>-1</sup> empregando a técnica FBRM: (△) 40 mMol·L <sup>-1</sup> (1); (◇) 40 mMol·L <sup>-1</sup> (2); (○) 40 mMol·L <sup>-1</sup> (3).	65
<i>Figura 16:</i> Efeito da concentração de íons cálcio na precipitação de CaCO <sub>3</sub> em solução aquosa, temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM: (⊕) 10 mMol·l <sup>-1</sup> ; (□) 20 mMol·l <sup>-1</sup> ; (◇) 30 mMol·l <sup>-1</sup> ; (○) 40 mMol·l <sup>-1</sup> e (△) 50 mMol·l <sup>-1</sup> .	66
<i>Figura 17:</i> (a) Efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água na concentração de íons cálcio de 10 mMol l <sup>-1</sup> na temperatura de 298 K. Imagens obtidas com microscopia ótica.	68
<i>Figura 17:</i> (b) Efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água na concentração de íons cálcio de 50 mMol L <sup>-1</sup> na temperatura de 298 K. Imagens obtidas com microscopia ótica.	69
<i>Figura 18:</i> Efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água e concentração de íon cálcio: (⊕) 5 minutos; (□) 10 minutos; (○) 20 minutos; (△) 40 minutos; (◇) 60 minutos. Em (a) 10 mMol l <sup>-1</sup> e (b) 50 mMol l <sup>-1</sup> .	70
<i>Figura 19:</i> Efeito da concentração inicial de íons cálcio sobre a distribuição de tamanho de cordas durante a precipitação de carbonato de cálcio em água na temperatura de 298 K: (⊕) 10 mMol·l <sup>-1</sup> ; (□) 20 mMol·l <sup>-1</sup> ; (◇) 30 mMol·l <sup>-1</sup> ; (○) 40 mMol·l <sup>-1</sup> e (△) 50 mMol·l <sup>-1</sup> . Em (a) 3 minutos; (b) 5 minutos; (c) 10 minutos e (d) 50 minutos.	71
<i>Figura 20:</i> Efeito da supersaturação e do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água em diferentes concentrações de íons cálcio: (a) 10 mMol l <sup>-1</sup> e (b) 100 mMol l <sup>-1</sup> . Imagens obtidas com PVM.	73

- Figura 21:* Efeito da concentração de MEG em fração molar ( $x_{\text{MEG}}$ ) sobre a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em soluções água/MEG na temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM: ( $\diamond$ )  $x_{\text{MEG}} = 0,0$ ; ( $\triangle$ )  $x_{\text{MEG}} = 0,1$  e ( $\oplus$ )  $x_{\text{MEG}} = 0,5$ . 74
- Figura 22:* Efeito da concentração de íons cálcio sobre a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em soluções água/MEG na temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM: ( $\oplus$ )  $30 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\diamond$ )  $50 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  e ( $\triangle$ )  $100 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 75
- Figura 23:* Efeito da supersaturação de cálcio ( $\oplus$  30,  $\diamond$  50,  $\triangle$   $100 \text{ mMol L}^{-1}$ ) na mistura água/MEG (50% mol) na distribuição de tamanho de cordas em diferentes tempos de precipitação: (a) 5 minutos; (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. 76
- Figura 24:* Fotomicrografias de cristais de  $\text{CaCO}_3$  ( $10 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para diferentes tempos, na ausência (a) e na presença (b) de MEG. 78

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1:</i> Comparação de dados de constante de Henry $H_{1,2}$ (bar) para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{água}(2)$ obtidos neste trabalho com valores reportados na literatura.	27
<i>Tabela 2:</i> Solubilidade do $\text{CO}_2(1)$ em $\text{água}(2)$ em função da pressão (valores médios de duplicatas).	29
<i>Tabela 3:</i> Resultados experimentais da constante de Henry ( $H_{1,3}$ /bar) para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{MEG}(3)$ , comparados com dados da literatura.	30
<i>Tabela 4:</i> Resultados experimentais da solubilidade de $\text{CO}_2(1)$ em $\text{MEG}(3)$ .	32
<i>Tabela 5:</i> Solubilidade de $\text{CO}_2(1)$ na mistura $\text{água}(2) + \text{MEG}(3)$ . Valores da composição molar da mistura de solventes em base livre de soluto.	34
<i>Tabela 6:</i> Entropia e entalpia de solução para o $\text{CO}_2$ em misturas $\text{água} + \text{MEG}$ .	37
<i>Tabela 7:</i> Dados experimentais da solubilidade de $\text{CO}_2(1)$ em misturas $\text{água}(2) + \text{MEG}(3) + \text{NaCl}(4)$ e $\text{água}(2) + \text{MEG}(3) + \text{CaCO}_3(5)$ . Valores da composição molar (x) de MEG na mistura de solventes em base livre de soluto. Desvios experimentais para $H_{1,m} < 5\%$ .	41
<i>Tabela 8:</i> Entalpia ( $\Delta\bar{h}$ ) e entropia ( $-\Delta\bar{s}$ ) de solução para o $\text{CO}_2$ em misturas $\text{água} + \text{MEG} + \text{sais}$ (NaCl ou $\text{CaCO}_3$ ) em temperaturas de 298 a 333 K.	44

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

Empresas do setor de petróleo vêm continuamente atuando no sentido de aumentar a exploração e produção de óleo e gás. Neste cenário é crescente então o desenvolvimento de projetos relacionados à exploração e produção de gás natural no âmbito *offshore*, principalmente em grandes profundidades.

Em alguns sistemas, os fluidos oriundos do reservatório (gás, óleo e água) são direcionados para a plataforma através de tubulações, onde é realizado o processamento. Estas tubulações permanecem sob condições extremas de baixas temperaturas e altas pressões, fornecendo condições propícias para a formação de hidratos de gás, que congelam e obstruem as tubulações (KELLAND *et al.*, 2006; HEIDARYAN *et al.*, 2010). Desta forma, este fenômeno interessa particularmente à indústria de petróleo, uma vez que estes sólidos podem ser formados em temperaturas e pressões normalmente encontradas durante a produção e transporte do gás natural (McCAIN Jr., 1990).

O hidrato de gás, ou clatrato, é um composto de aspecto similar ao do gelo, formado por moléculas de água (hospedeiras) ligadas em rede contendo pequenas moléculas de gases ou solventes (hóspedes) (por exemplo, metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ), e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), tetraidrofurano (THF) e ciclopentano ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ )) em condições de baixa temperatura e alta pressão (ENGLEZOS *et al.*, 1987; CARROL, 2002; MASOUDI *et al.*, 2005; SLOAN, 2008; LEE *et al.*, 2012).

Uma prática da indústria de petróleo, visando evitar a formação destes hidratos durante a etapa de escoamento da mistura fluida dos poços até a plataforma, é injetar inibidores de formação de hidratos na cabeça dos poços, em quantidades que variam de acordo com as condições de temperatura e pressão do poço (MASOUDI *et al.*, 2005; CHAPOY *et al.*, 2012).

Estes inibidores são classificados em termodinâmicos e cinéticos (HEIDARYAN *et al.*, 2010). Inibidor de formação de hidratos é o nome dado a qualquer produto químico que dificulta ou impede a formação de hidratos, numa determinada condição operacional. Dentre os principais inibidores termodinâmicos de formação de hidratos podemos citar o monoetilenoglicol (MEG). É um solvente límpido, incolor, inodoro, higroscópico (absorve duas

vezes o seu peso em água), possui baixa pressão de vapor e total miscibilidade em água (CARROL, 2002). É uma importante matéria-prima com inúmeras pesquisas e aplicações industriais, bastante utilizada em sínteses orgânicas e em estudos eletroquímicos (KAN *et al.*, 2010). A reatividade e solubilidade do MEG fornecem a base para diversas aplicações. Pode ser empregado na indústria de agroquímicos como solventes em concentrados solúveis em água ou em emulsões concentradas, principalmente quando o princípio ativo da formulação apresenta instabilidade na presença de água. Também são recomendados como anticongelantes em suspensões concentradas e concentrados solúveis. É também um dos crioprotetores mais utilizados em motores de combustão interna e em muitas outras aplicações de transferência de calor. O uso do monoetilenoglicol como um anticongelante é baseado na sua capacidade de reduzir o ponto de congelamento, quando misturado com água (OXITENO, 2006).

O MEG é bastante utilizado como inibidor termodinâmico de formação de hidratos devido a sua baixa pressão de vapor e total solubilidade em água (CARROL, 2002; GALVÃO e FRANCESCONI, 2010; AFZAL *et al.*, 2012). Por outro lado, devido às grandes quantidades de MEG utilizadas para o controle de hidratos, a sua reciclagem é muito comum e necessária (PSARROU *et al.*, 2011). O MEG quando injetado nos poços retorna para a plataforma em uma mistura contendo água, MEG e gás natural. Esta mistura é separada em duas correntes: uma contendo majoritariamente gás natural que é desidratado, purificado e fracionado; e outra contendo a mistura MEG + água juntamente com quantidades variáveis de diversos tipos de sais dissolvidos, em particular o NaCl (presente em grandes quantidades) e CaCO<sub>3</sub> (baixa solubilidade). Esta corrente aquosa necessita ser tratada objetivando a recuperação do MEG para re-injeção nos poços. Entretanto, o processo de regeneração do MEG ocasiona efeitos indesejáveis, pois o glicol aumenta a solubilidade de gases permanentes, como o CO<sub>2</sub>. Além disso, o MEG reduz a solubilidade dos sais provenientes da água de produção, os quais podem precipitar em diferentes pontos do processo ocasionando incrustações que, com o tempo, podem levar à obstrução total de linhas e equipamentos de separação (MASOUDI *et al.*, 2005).

O estudo do comportamento termodinâmico deste processo é de extrema importância quando se visa esclarecer o fenômeno de precipitação que pode ocorrer no sistema devido à presença de sais provenientes da água de produção, bem como de gases dissolvidos, tais como o CO<sub>2</sub> que é responsável pela formação de carbonatos e redução do pH. Além disso, o CO<sub>2</sub> pode induzir à precipitação de sais na forma de carbonatos, uma vez que a solubilidade dos sais na



fase aquosa é reduzida pela presença de MEG (MASOUDI *et al.*, 2004; FOLAS *et al.*, 2005; HAGHIGHI *et al.*, 2009).

Assim, o conhecimento da solubilidade do gás CO<sub>2</sub> na mistura MEG + água + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>), bem como a cinética de crescimento dos cristais de CaCO<sub>3</sub> formados é de fundamental importância, no sentido de evitar condições de operação favoráveis à precipitação destes sais durante a etapa de recuperação do MEG.

### *1.1 Objetivos da tese*

Esta tese de doutorado busca colaborar para o entendimento termodinâmico e cinético dos fenômenos envolvidos no processo de regeneração de MEG. Para tanto pretende-se realizar um estudo experimental de solubilidade de CO<sub>2</sub>, bem como cinético de crescimento de cristais de sais em sistemas aquosos contendo MEG, NaCl e CaCO<sub>3</sub>.

#### *1.1.1 Objetivos específicos*

Para alcançar o objetivo geral, os objetivos específicos abaixo relacionados são propostos:

- ✓ Montagem e validação de um aparato experimental para a realização dos experimentos de solubilidade de gases em líquidos;
- ✓ Levantamento de dados experimentais de solubilidade de CO<sub>2</sub> em sistemas contendo + água + MEG + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>) em distintas temperaturas, pressões e composição da mistura água + MEG + sais;
- ✓ Monitoramento em tempo real da cinética de precipitação dos cristais de CaCO<sub>3</sub> em distintas concentrações da mistura líquida água + MEG à temperatura e pressão ambientes utilizando a técnica de medida de reflectância de um feixe focalizado (FBRM - do inglês: *Focused Beam Reflectance Measurement*);
- ✓ Monitoramento da cinética de precipitação dos cristais de CaCO<sub>3</sub> em distintas concentrações da mistura líquida água + MEG à temperatura e pressão ambientes utilizando a técnica de análise de imagens.

## *1.2 Estrutura da tese*

Esta tese está estruturada em quatro capítulos a saber, sendo o primeiro deles a introdução. São apresentados os objetivos e a estrutura da tese de doutorado. O segundo capítulo apresenta o estudo experimental relacionado às medidas de solubilidade do sistema  $\text{CO}_2$  + água + MEG + sais ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{CaCO}_3$ ) em diferentes concentrações da mistura, temperaturas e pressões. Este capítulo contempla também a revisão da literatura acerca do problema proposto com o intuito de compreender o comportamento termodinâmico de sistemas comumente encontrados na produção de gás natural. Além disso, o capítulo apresenta também os trabalhos relacionados com a etapa experimental da pesquisa que serviram de subsídio para montagem e validação da unidade, bem como discussão dos principais resultados obtidos.

No terceiro capítulo são apresentados os dados experimentais obtidos de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em soluções aquosas contendo MEG em diferentes concentrações de sal e mistura água + MEG, em temperatura de 298 K e pressão ambiente empregando a técnica de monitoramento em tempo real FBRM, bem como a técnica de análise de imagem obtidas por microscopia ótica. Estes dados experimentais também são essenciais para o projeto de equipamentos, otimização e estudos de viabilidade de processos de recuperação de MEG.

Finalmente, o quarto capítulo contém as principais conclusões obtidas a partir do estudo do comportamento termodinâmico e cinético de misturas água + MEG na presença de  $\text{CO}_2$  e sais.

## Capítulo 2

### 2. COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DO DIÓXIDO DE CARBONO EM MISTURAS ÁGUA + MEG + SAIS

A solubilidade do gás  $\text{CO}_2$  em sistemas aquosos contendo glicóis e sais é um tema complexo e de grande interesse para a indústria do petróleo visto que esses sistemas, em diferentes condições de processo, favorecem o surgimento de problemas tais como corrosão e precipitação de sais em instalações de produção, transporte e processamento de óleo e gás. Aliado ao interesse prático, a solubilidade de gases em líquidos, particularmente na região de baixa diluição, é uma excelente ferramenta na caracterização da estrutura e das interações intermoleculares do estado líquido. Ao longo dos últimos anos, diversos modelos têm sido propostos na literatura com o objetivo de prever a solubilidade gás-líquido.

O presente capítulo tem por finalidade apresentar o estudo relacionado às medidas de solubilidade do sistema  $\text{CO}_2$  + água + MEG + sais ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{CaCO}_3$ ) em diferentes concentrações, temperaturas e pressões e está dividido em etapas como segue. Num primeiro momento são reportados a fundamentação teórica, bem como estudos disponíveis na literatura baseados nas propriedades termodinâmicas, equações de estado e modelos de soluções envolvendo sistemas binários, ternários e quaternários formados por  $\text{CO}_2$ , água, glicóis e sais com o intuito de compreender o comportamento termodinâmico de sistemas comumente encontrados na produção de gás natural. Além disso, a revisão apresenta os trabalhos relacionados com a etapa experimental da pesquisa. No que concerne aos procedimentos experimentais, um estudo sistemático e aprofundado do estado da arte mostra que dados de solubilidade de gases em líquidos a baixas pressões podem ser obtidos através do emprego de diferentes metodologias e aparatos experimentais. Estes serviram de subsídio para montagem e validação da unidade, bem como discussão dos principais resultados obtidos.

Num segundo momento são apresentados neste capítulo de tese os materiais e métodos empregados na obtenção dos dados, bem como as condições experimentais, os resultados e as principais conclusões relativos ao estudo de solubilidade do  $\text{CO}_2$  em misturas água + MEG +

sais. Os dados experimentais de equilíbrio de fases são essenciais para o projeto de equipamentos, otimização e estudos de viabilidade de processos de recuperação de MEG.

## 2.1 Fundamentação teórica

### 2.1.1 Sistema de equações termodinâmicas

Nas indústrias químicas, do petróleo e farmacêutica, líquidos e gases multicomponentes usualmente passam por mudanças de composição causadas por processos de mistura e de separação, pela transferência de espécies de uma fase para outra e por reações químicas. Dessa forma, as composições se tornam variáveis essenciais para conhecer o comportamento do sistema, assim como a temperatura e a pressão.

Em um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio, cada fase individual está aberta para a outra, e pode ocorrer transferência de massa entre as fases. A partir da relação funcional da energia de Gibbs (G) considerando duas fases, líquido (L) e vapor (V) coexistindo em equilíbrio temos (SMITH *et al.*, 2007):

$$d(nG)^L = (nV)^L dP - (nS)^L dT + \sum_i \mu_i^L dn_i^L \quad (1)$$

$$d(nG)^V = (nV)^V dP - (nS)^V dT + \sum_i \mu_i^V dn_i^V \quad (2)$$

onde T, P, S, n, V e  $\mu$  representam respectivamente, temperatura, pressão, entropia, número de moles, volume molar e potencial químico. Admite-se aqui que o equilíbrio implica a uniformidade de temperatura e pressão ao longo de todo o sistema.

Uma vez que a variação da energia livre de Gibbs total de um sistema bifásico é igual à soma dessas equações:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V \quad (3)$$

A variação do número de moles total do sistema é dada por:

$$dn_i = dn_i^L + dn_i^V \quad (4)$$

Como o sistema bifásico é fechado então  $dn_i = 0$ , ou seja, as variações  $dn_i^L$  e  $dn_i^V$  resultam da transferência de massa entre as fases, conseqüentemente a conservação da massa requer que:

$$dn_i^L = -dn_i^V \quad (5)$$

No equilíbrio  $d(nG) = 0$  e não existirão variações de temperatura e pressão. Assim a Equação (3) torna-se:

$$\sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0 \quad (6)$$

Substituindo a Equação (5) na Equação (6) vem:

$$\sum_i (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0 \quad (7)$$

A grandeza  $dn_i^L$  é independente e arbitrária, assim de uma maneira geral, a única forma de que o lado esquerdo da Equação (7) seja nulo é através da imposição de que cada termo entre parênteses separadamente seja zero. Logo:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (8)$$

onde N é o número de espécies presentes no sistema.

A igualdade dos potenciais químicos foi o critério de equilíbrio estabelecido por Gibbs. No entanto, Gilbert Newton Lewis em 1901 introduziu o conceito de fugacidade ( $f_i$ ), que é uma propriedade que está relacionada com a pressão:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i} \right) \quad (9)$$

onde o sobrescrito “0” refere-se ao estado padrão ou de referência adotado e R representa a constante universal dos gases ideais.

Aplicando-se a Equação (9) em ambos os lados da Equação (8) é possível obter a Equação (10). Assim, múltiplas fases nas mesmas temperatura e pressão estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases. O equilíbrio termodinâmico de fases líquido–vapor multicomponente pode então ser descrito pelo critério de isofugacidade:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (10)$$

onde  $\hat{f}_i^V$  e  $\hat{f}_i^L$  representam as fugacidades do componente  $i$  nas fases vapor (gás) e líquida, respectivamente. Uma vez que o  $\text{CO}_2$  apresenta solubilidade limitada nos solventes e misturas de solventes de interesse, admite-se a validade da lei de Henry para o componente de baixa solubilidade. A constante de Henry é definida como a relação entre a fugacidade do soluto na fase líquida e sua composição na mesma fase em uma condição de diluição infinita. Como o gás em estudo está à infinita diluição, o coeficiente de atividade assimétrico da lei de Henry ( $\gamma_i^*$ ) pode ser aproximado à unidade. A diferença entre a convenção simétrica e a convenção assimétrica consiste na definição dada à solução de referência. Na convenção simétrica usa-se a lei de Lewis-Randall, e na convenção assimétrica usa-se a lei de Henry para o soluto (GALVÃO, 2011). A Equação de equilíbrio (10) pode então ser escrita para o soluto com baixa solubilidade (POLING *et al.*, 2001):

$$y_2 \hat{\phi}_2^V P = x_2 H_{2,1} \quad (11)$$

O subscrito 2 corresponde ao soluto, por exemplo  $\text{CO}_2$ , enquanto que o subscrito 1 é designado para o solvente, por exemplo água e MEG.

$$H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{y_2 \hat{\phi}_2^V P}{x_2} \right) \quad (12)$$

onde  $\hat{\phi}_2^V$  é o coeficiente de fugacidade do componente 2 na fase vapor,  $P$  a pressão do sistema,  $H_{2,1}$  a constante de Henry do componente 2 e  $y_2$  e  $x_2$  são as frações molares das fases vapor e líquida, respectivamente.

Uma vez que  $\hat{\phi}_2^V$  é função de  $y_2$  e este não pode ser explicitado na Equação (12) então um procedimento iterativo foi usado para calcular a composição do gás na fase vapor ( $y_2$ ) (NITTA *et al.*, 1983; OHGAKI *et al.*, 1983; DALMOLIN *et al.*, 2006) tendo como diagrama de blocos do programa aquele apresentado no Apêndice 1.

O coeficiente de fugacidade da fase vapor ( $\hat{\phi}_i^V$ ) é dado pela equação (SMITH *et al.*, 2007):

$$RT \ln \hat{\phi}_2^V = \int_0^P \left( \bar{v}_2 - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (13)$$

Que é frequentemente expressa na forma equivalente:

$$\ln \hat{\phi}_2^V = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (14)$$

onde  $\bar{v}_2$  representa o volume parcial molar do componente 2 (soluto) e  $Z$  é o fator de compressibilidade dado por:

$$PV = ZnRT \quad (15)$$

A Equação (15) a uma dada pressão e temperatura constantes requer antes a utilização de uma equação de estado cúbica para cálculo do fator de compressibilidade, como por exemplo PENG e ROBINSON (1976) com as regras de mistura quadráticas:



$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (16)$$

onde P é a pressão, T é a temperatura,  $\underline{V}$  é o volume molar, R é a constante universal dos gases ideais, b é o parâmetro de co-volume e a é o parâmetro de energia. Para componentes puros a e b são dados por:

$$a(T, \omega) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (17)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (18)$$

$$b = b(T_c) = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (19)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (20)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + k(1 - \sqrt{T_r}) \quad (21)$$

onde  $T_c$  e  $P_c$  são, respectivamente, a temperatura e a pressão críticas,  $T_r$  é a temperatura reduzida definida pela razão entre T e  $T_c$ ,  $\omega$  é o fator acêntrico e  $\alpha$  é um parâmetro adimensional função de  $T_r$  e  $\omega$ .

Para misturas a e b podem ser calculados de forma clássica pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}); \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (22)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} (1 - l_{ij}); \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (23)$$

onde  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  representam os parâmetros de interação entre os componentes  $i$  e  $j$ ;  $x_i$  e  $x_j$  representam a fração molar,  $a_i$ ,  $a_j$ ;  $b_i$  e  $b_j$  representam os parâmetros da substância pura  $i$  e  $j$ .

### 2.1.2 Propriedades termodinâmicas

#### Propriedades residuais e propriedades em excesso

A energia em excesso é utilizada para descrever o comportamento não ideal de misturas líquidas. Se  $M$  representa o valor molar (ou por unidade de massa) de qualquer propriedade termodinâmica, então uma propriedade em excesso  $M^E$  é definida como sendo a diferença entre o valor de uma propriedade para uma solução real e o valor da mesma propriedade para uma solução ideal, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição (SMITH *et al.*, 2007):

$$M^E(T, P, n_1, n_2, \dots) = M(T, P, n_1, n_2, \dots) - M^{id}(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (24)$$

Para uma propriedade parcial em excesso  $\overline{M}^E$ :

$$\bar{M}^E(T, P, n_1, n_2, \dots) = \bar{M}(T, P, n_1, n_2, \dots) - \bar{M}^{id}(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (25)$$

### Entalpia e entropia de solução

A variação da entalpia e entropia de solução está diretamente relacionada com a temperatura do sistema. Considerando o efeito da temperatura sobre a solubilidade da mistura, as propriedades de entalpia e entropia parcial molar de solução podem ser obtidas a partir da constante de Henry. Para o caso em que o soluto (gás) se encontra infinitamente diluído na fase líquida:

$$\left[ \frac{\partial \ln H_{2,1}}{\partial (1/T)} \right] = \frac{\bar{h}_2^{-1,\infty} - h_2^{id}}{R} = \frac{\Delta \bar{h}_2}{R} \quad (26)$$

$$\left[ \frac{\partial T \ln H_{2,1}}{\partial T} \right] = \frac{\bar{s}_2^{-1,\infty} - s_2^{id}}{R} = -\frac{\Delta \bar{s}_2}{R} \quad (27)$$

onde  $\bar{h}_2^{-1,\infty}$  e  $h_2^{id}$  representam, respectivamente, a entalpia parcial molar do componente 2 (soluto) na fase líquida à diluição infinita e a entalpia molar do soluto na solução ideal;  $\bar{s}_2^{-1,\infty}$  e  $s_2^{id}$  representam, respectivamente, a entropia parcial molar do soluto na solução à diluição infinita e a entropia molar do soluto em uma solução ideal. Em se tratando de misturas contendo glicóis tem-se a presença de moléculas polares de distinta natureza química, forma e tamanho (GALVÃO, 2011). Essas características fazem com que a mistura se comporte como não ideal e, para quantificar estas não idealidades, podem ser empregadas as propriedades em excesso.

### Constante de Henry em excesso

Para mistura de solventes, a constante de Henry, que está diretamente relacionada à solubilidade em excesso pode ser definida por:

$$H^E \equiv H_{2,m}^{mist} - \sum_i x'_j H_{2,j} \quad (28)$$

onde  $H^E$  representa a constante de Henry em excesso;  $H_{2,m}^{mist}$  é a constante de Henry do soluto na mistura de solventes;  $x'_j$  é a fração molar do solvente em base livre do soluto;  $H_{2,j}$  é a constante de Henry do soluto no solvente puro  $j$ .

### 2.1.3 Solubilidade de $CO_2$ em mistura de solventes

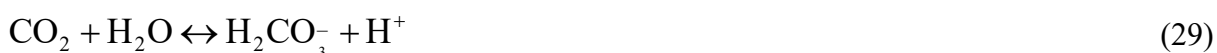
A solubilidade de gases em líquidos é um fenômeno comum em diversos processos industriais, em particular em operações na indústria do petróleo tais como, processo de regeneração de MEG. A solubilidade de um gás em um solvente líquido é definida como sendo a concentração do gás resultante do seu processo de dissolução na fase líquida no equilíbrio, em condições de temperatura e pressão constantes (TREYBAL, 1988; d'ANGELO, 1998).

A solubilidade gás-líquido pode ser entendida como um caso particular do equilíbrio de fases (GALVÃO, 2011). A mudança do estado de equilíbrio promove não só o aumento da pressão do sistema como também da solubilidade do gás. Existem, porém, outros fatores que alteram sua solubilidade tais como a interação que existe entre soluto e solvente e a temperatura. A influência da pressão sobre um líquido pode ser enunciada pela Lei de Henry e de acordo com a Equação (11) diz que em temperatura constante, a solubilidade está diretamente relacionada com a pressão exercida pelo gás na fase vapor. A constante da lei de Henry é diferente para cada par soluto-solvente e varia com a temperatura.

Considerando baixos valores de temperatura, a solubilidade gás-líquido tende a diminuir com o incremento da temperatura, aumentando o grau de agitação e liberação das moléculas de gás presentes na fase líquida. No entanto, para altas temperaturas (quando se aproximam da

temperatura crítica do solvente) a solubilidade do gás tende a aumentar com o aumento da temperatura (POLING *et al.*, 2001). Assim, a Equação (11) fornece pode ser empregada para determinar a solubilidade de gases em líquidos desde que a solubilidade e a pressão parcial do gás sejam pequenas e em regiões abaixo da temperatura crítica do solvente (d'ANGELO, 1998; GALVÃO, 2011).

A solubilidade de um gás em um líquido pode ser influenciada por diferentes fatores. No caso do CO<sub>2</sub>, a dissolução do gás na água favorece a formação das espécies químicas H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) (Equação 29) no meio aquoso (LIPUS e DOBERSEK, 2007; COTO *et al.*, 2012; MARTOS *et al.*, 2010).

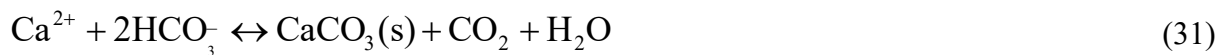


O estudo da solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções contendo água + MEG + sais (CaCO<sub>3</sub> ou NaCl) é de fundamental importância no sentido de garantir especificações e prevenir possíveis problemas relacionados a garantia de fluxo devido a formação de incrustações e deposição de sais durante a produção do petróleo e água associados, bem como durante a etapa de regeneração de MEG em plantas de gás natural.

A complexidade da descrição da solubilidade do carbonato de cálcio em soluções aquosas é devida a reações simultâneas de um número elevado de espécies envolvidas neste processo entre as fases gás, sólido e líquido. Assim, a reação citada acima (Equação 29), leva à formação do ácido carbônico e conseqüentemente, dos íons bicarbonato e carbonato. Quando o íon cálcio é combinado com o íon carbonato forma-se o CaCO<sub>3</sub>, um composto sólido, estável e potencialmente um agente incrustante (REIS *et al.*, 2011):



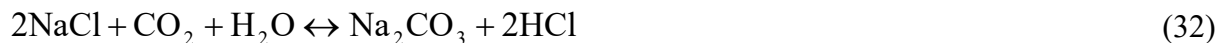
Em situações onde o íon cálcio combina-se com o íon bicarbonato, moléculas de carbonato de cálcio também são formadas:



Por outro lado, a dissolução de  $\text{CO}_2$  em água (reação inversa) tende a aumentar a solubilização de  $\text{CaCO}_3$ .

De acordo com estes equilíbrios, o efeito da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  e pH podem modificar a distribuição das diferentes espécies iônicas, promovendo dessa maneira a precipitação ou a solubilização do carbonato de cálcio (LIPUS e DOBERSEK, 2007; COTO *et al.*, 2012).

Para soluções contendo  $\text{NaCl}$  os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  estão presentes na fase aquosa e a reação na presença do  $\text{CO}_2$  forma um ácido e um sal:



O cloreto de sódio é um mineral bastante solúvel em água e formado a partir de um átomo de cloro e um átomo de sódio. O  $\text{NaCl}$  corresponde a 78% do total de sólidos dissolvidos da água do mar (MELO, 2009; ANDRADE, 1980) e podem ser precipitados a partir da evaporação da água do mar (SANDENGEN, 2006).

Na indústria do petróleo, o NaCl está presente na água produzida. A variação de pressão e temperatura nos poços podem provocar a evaporação de parte da água. Ao remover o solvente (água), a concentração de sal tende a aumentar (SANDENGEN, 2006).

No que concerne aos procedimentos experimentais, diferentes são as técnicas empregadas para a determinação da solubilidade de gases em líquidos envolvendo sistemas aquosos contendo glicóis e eletrólitos. A revisão da literatura a seguir fornece informações sobre a metodologia experimental adotada, bem como mostra dados de solubilidade de gases em líquidos e de equilíbrio líquido–vapor obtidos para os sistemas de interesse em diferentes faixas de pressão e temperatura no sentido de ampliar as informações disponíveis atualmente sobre a solubilidade de CO<sub>2</sub> em misturas glicol + água + sais e que podem colaborar para o entendimento termodinâmico dos fenômenos envolvidos no processo de regeneração de MEG.

Dados de solubilidade de CO<sub>2</sub> e do gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) em MEG em temperaturas de 298 a 398 K e pressões de 6 a 20 MPa foram apresentados por JOU *et al.* (1990). Os autores observaram que o aumento da temperatura reduziu a solubilidade dos gases estudados. A solubilidade do CO<sub>2</sub> no MEG é maior quando comparada ao H<sub>2</sub>S. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo de PENG e ROBINSON (1976). A constante de Henry foi estimada a partir dos dados experimentais e apresentaram valores próximos daqueles disponíveis na literatura.

ZHENG *et al.* (1999) reportaram um estudo experimental de medidas da solubilidade do metano (CH<sub>4</sub>), CO<sub>2</sub> e nitrogênio (N<sub>2</sub>) em MEG em temperaturas de 323 a 398 K e em pressões de até 40 MPa empregando uma célula de equilíbrio. Os autores observaram que a solubilidade do CO<sub>2</sub> no MEG é maior quando comparada ao CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>. Como esperado, a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminuiu com o aumento da temperatura. Por outro lado, as solubilidades do CH<sub>4</sub> e do N<sub>2</sub> aumentaram com o aumento da temperatura. A equação de estado *Soave Redlich Kwong* – SRK (SOAVE, 1972) com regra de mistura de van der Waals foi utilizada para calcular o equilíbrio líquido–vapor para esses sistemas polares assimétricos. Os autores mostraram que uma melhor representação poderia ser obtida se fossem utilizadas regras de misturas mais sofisticadas por se tratar de uma substância polar.

KIEPE *et al.* (2002) determinaram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em sistemas binários e ternários contendo H<sub>2</sub>O + NaCl + cloreto de potássio (KCl) na faixa de temperatura de 313 a 393 K e pressões até 10 MPa utilizando o método sintético, método empregado para mensurar o

comportamento de fases em sistemas pressurizados. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com os dados levantados da literatura e modelados utilizando as equações *Predictive Soave Redlich Kwong* (PSRK) e LIFAC (YAN *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2001) para a predição das fases líquido-vapor e solubilidade de gases em sistemas contendo eletrólitos. Os resultados apontaram a influência da temperatura, bem como da concentração de sal na solubilidade do gás. Quanto maior a temperatura menor a solubilidade do CO<sub>2</sub> na solução. O mesmo comportamento se observou com o aumento da concentração de sal no sistema. A presença dos sais (NaCl ou KCl) no sistema diminui a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase aquosa, o qual é conhecido como efeito *salting-out*. Este efeito é causado pela interação entre o CO<sub>2</sub> e os eletrólitos. Além disso, verificou-se também que a solubilidade do CO<sub>2</sub> é maior para o sistema que contém o KCl.

WANG *et al.* (2003) estimaram dados de solubilidade de gases CH<sub>4</sub> e etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) em soluções aquosas de metanol (CH<sub>4</sub>O) e MEG utilizando duas unidades PVT (pressão, volume e temperatura) a alta pressão. A faixa de temperatura estudada foi entre 283 e 303 K em pressões de até 40 MPa. A presença do inibidor (metanol/etilenoglicol) alterou a solubilidade do gás, uma vez que a quantidade de gás solúvel é incrementada com a concentração crescente de inibidor na fase aquosa. À pressão e temperatura constante, a solubilidade do gás aumentou suavemente com o aumento da concentração de inibidor na fase aquosa até 80 %. No entanto, a solubilidade do gás aumentou acentuadamente quando a concentração de inibidor excedeu 80 %. A solubilidade do gás em soluções aquosas contendo CH<sub>4</sub>O é maior do que nas soluções aquosas contendo MEG.

BANDO *et al.* (2003) propõem um estudo da solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções aquosas de NaCl em pressões entre 10 e 20 MPa, temperaturas entre 303 a 393 K e frações mássicas de sal de 0,01 a 0,03. Um aparato experimental foi projetado para solubilizar o CO<sub>2</sub> baseado no método estático analítico, o qual permite determinar o comportamento de fases em sistema fechado com amostragem. A solubilidade foi então estimada através da obtenção da massa da amostra e da pressão do gás dissolvido da solução saturada. Os resultados indicaram que o aumento da fração mássica de NaCl na solução aquosa reduz a solubilidade do CO<sub>2</sub>. Uma equação de correlação foi empregada para estimar a constante de Henry do sistema.

CHAPOY *et al.* (2004) investigaram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em água em temperaturas de 274 a 351 K e pressões de até 10 MPa, utilizando o método estático analítico baseado na medida da pressão de bolha em condições isotérmicas por meio de uma célula PVT. A metodologia



empregada foi adaptada de MOHAMMADI *et al.* (2004). Os autores mostraram que a solubilidade da água na fase vapor diminuiu com o aumento da pressão em regiões abaixo do ponto crítico. Por outro lado, em condições supercríticas, o aumento da pressão (8 a 10 MPa) induziu a um incremento no conteúdo de água na fase rica em CO<sub>2</sub>.

DALMOLIN *et al.* (2006) apresentaram um estudo acerca da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água e etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). A metodologia experimental baseia-se nos trabalhos de NITTA *et al.* (1983) e OHGAKI *et al.* (1983) onde as composições da fase líquida foram calculadas através de um esquema iterativo utilizando regras de equilíbrio termodinâmico assumindo a validade da lei de Henry para a fugacidade do componente mais leve. Os dados de solubilidade do gás foram obtidos na faixa de temperatura de 288 a 323 K e em pressões de 0,08 a 0,61 MPa para todos os sistemas. Foi observado que o CO<sub>2</sub> é muito mais solúvel em C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O do que em água. Dados de propriedades como entropia e entalpia em excesso da mistura ternária foram também apresentados pelos autores.

CAMPOS *et al.* (2009) obtiveram dados experimentais de solubilidade para o sistema CO<sub>2</sub> + hexadecano em distintas temperaturas (303 a 323 K) e pressões (51 a 535 kPa). Uma unidade experimental foi construída para a determinação da solubilidade do gás nos solventes. A metodologia empregada foi adaptada de DALMOLIN *et al.* (2006) e o sistema CO<sub>2</sub> + água foi utilizado para validar essa metodologia. A abordagem termodinâmica gama ( $\gamma$ )–phi ( $\phi$ ) para o equilíbrio líquido–vapor se mostrou satisfatória na descrição desse sistema. Para a fugacidade de referência do gás, um estado hipotético foi considerado, onde a fugacidade foi calculada a partir da correlação de PRAUSNITZ e SHAIR (1961).

FOSBOL *et al.* (2009) estimaram dados experimentais de equilíbrio sólido–líquido, líquido–vapor e dados de entalpia em excesso para o sistema CO<sub>2</sub> + NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + água + MEG em temperaturas entre 223 e 363 K empregando o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC estendido para eletrólitos. O modelo se mostrou consistente e capaz de reproduzir algumas propriedades tais como atividade, solubilidade, pH e a solubilidade do CO<sub>2</sub> no sistema NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + MEG + água. Um modelo para obtenção da densidade para a mistura NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaCl + MEG + água também é apresentado pelos autores.

GALVÃO e FRANCESCONI (2010) realizaram experimentos de solubilidade de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em 1,2-propilenoglicol. Os estudos foram conduzidos em temperaturas entre 303 e 423 K e pressões de até 12 MPa. A metodologia empregada é similar àquela apresentada por

d'ANGELO (1998). Os experimentos foram realizados em uma célula autoclave usando um método de pressão total ou método de balanço material, o qual se caracteriza principalmente por não ser necessária a retirada de amostras das fases em equilíbrio, a fim de determinar sua composição. Os resultados indicaram que o CO<sub>2</sub> é mais solúvel do que o CH<sub>4</sub> no glicol. Com o aumento da temperatura a solubilidade do dióxido de carbono diminuiu e a solubilidade do metano aumentou. Os autores apresentaram um modelo que se mostrou capaz de correlacionar a solubilidade dos gases nos líquidos investigados. O modelo aplica o conceito de potencial químico associado a uma equação de estado expressa em volume e uma equação de coeficiente de atividade. A entalpia parcial molar e a mudança de entropia do soluto para cada mistura também foram calculadas.

KAN *et al.* (2010) determinaram experimentalmente dados de equilíbrio gás-líquido para o sistema CO<sub>2</sub> + NaCl + H<sub>2</sub>O + MEG em temperaturas de 275 a 343K, concentrações de de NaCl até 6 m (m, mol·kg<sup>-1</sup> solvente), concentrações de até 99% em peso de MEG e pressão parcial do CO<sub>2</sub> entre 0,14 e 0,27 atm. Um modelo de interação iônica de Pitzer e uma equação semi-empírica foram propostos para descrever o efeito do MEG sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções eletrolíticas de MEG + sal para diferentes temperaturas. Os autores observaram que para altas concentrações de sal (6 m), a solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura MEG + H<sub>2</sub>O + NaCl é muito menor quando comparada a concentração de sal abaixo de 1 m. A adição do sal reduziu a solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura. Por outro lado a solubilidade do CO<sub>2</sub> aumentou com a adição de MEG.

PSARROU *et al.* (2011) investigaram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em misturas MEG + água em temperaturas de 353 a 413 K, fração mássica de MEG variando entre 50 e 98 % e baixas pressões. A determinação da solubilidade foi realizada empregando a técnica de titulação. Os autores observaram como produto de degradação do MEG a formação de ácido glicólico e ácido fórmico. A alcalinidade total do sistema também foi determinada.

AFZAL *et al.* (2012) estudaram a solubilidade dos gases sulfeto de carbonila (COS), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e CO<sub>2</sub> em glicóis (mono, di e tri) na faixa de temperatura de 276 a 333 K e pressões de até 1,734 MPa. As medidas experimentais de equilíbrio de fases líquido-vapor foram conduzidas numa célula de volume variável com visualização baseada no método estático sintético o qual permite determinar o comportamento de fases em sistema fechado sem amostragem preservando o estado de equilíbrio do sistema. Os dados de solubilidade experimentais do COS, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em glicóis foram modelados usando a equação de estado

CPA. Os parâmetros da equação para os componentes puros e sistemas binários foram reportados. Para os sistemas envolvendo TEG, dois regimes de associação (4C e 6D) foram investigados. Além disso, a importância da solvatação do COS em MEG foi observada.

## *2.2 Materiais e métodos*

A revisão da literatura apresentada anteriormente mostra que estudos envolvendo dados experimentais de solubilidade de CO<sub>2</sub> em misturas MEG + água + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>) são escassos na literatura e se diferenciam deste trabalho tanto na metodologia empregada quanto nas faixas de temperatura e pressão avaliadas.

Esta seção apresenta os materiais e os métodos empregados para a obtenção dos dados experimentais, bem como os resultados concernentes ao estudo de solubilidade do CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG + NaCl e água + MEG + CaCO<sub>3</sub> em distintas temperaturas (288 a 348 K), razões água + MEG (0, 10, 50, 90 ou 100% mol), diferentes concentrações de sal (soluções saturadas e insaturadas) na mistura de solventes e pressões (1 a 5 bar).

### *2.2.1 Materiais*

Para a realização de todas as medidas experimentais foi empregado como soluto o CO<sub>2</sub> fornecido pela White Martins, com grau de pureza mínimo de 99,99% na fase líquida e como solventes foram utilizados água ultra pura (Milli-Q), cloreto de sódio (99%, Merck), carbonato de cálcio (99%, Merck), nitrogênio líquido (White Martins) e MEG (99,5%, Merck), este último utilizado como recebido sem nenhum tratamento adicional.

Para cada condição experimental (composições da mistura líquida água + MEG) foram preparadas soluções contendo concentrações conhecidas de NaCl (inferiores ao limite de saturação) e CaCO<sub>3</sub> (soluções saturadas) e analisadas no densímetro (Anton Paar, modelo DMA 4500 M) em diferentes temperaturas. Estas medidas foram utilizadas como parâmetros para as medidas experimentais de solubilidade gás-líquido. A técnica de titulação coulométrica empregando reagente de Karl Fisher (Mettler Toledo, modelo DL39) foi utilizada para

determinação do teor de água presente nos reagentes. Os teores observados foram inferiores a 0,3% para todos os reagentes.

### 2.2.2 Aparato e procedimento experimental

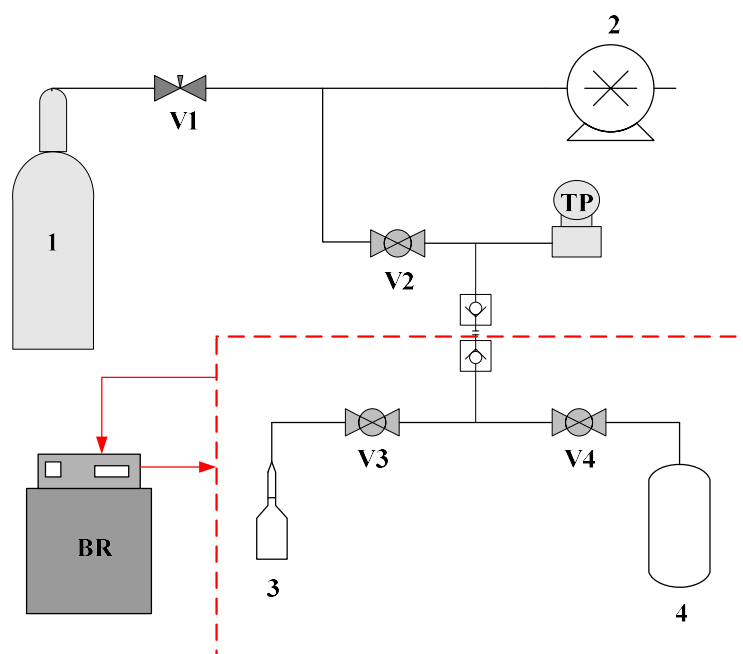
A unidade experimental é similar àquela utilizada por DALMOLIN *et al.* (2006), esquematicamente apresentada na Figura 1. Sucintamente, a mesma é constituída de um cilindro de dióxido de carbono, de uma válvula reguladora de pressão conectada a este cilindro, de uma bomba de vácuo (Edwards, modelo RV3) e da unidade propriamente dita para a obtenção de dados (denominada parte móvel). O cilindro de gás e a bomba de vácuo são conectados à unidade através de tubos e conexões rápidas Swagelok (QC4-S/D-400). A parte móvel (itens 4, 5 e 6 e válvulas V1, V2 e V3 na Figura 1) é constituída de uma célula de equilíbrio, de um reservatório de gás (tanque pulmão) e de um transdutor de pressão. Na entrada da parte móvel, da célula de equilíbrio e do tanque pulmão (reservatório de gás) há válvulas de esfera (Swagelok SS-42XS4). A célula de equilíbrio é conectada à parte móvel por intermédio de uma conexão Cajon VCO e à válvula de esfera por uma conexão vidro metal (Ultra Torr, SS-4-UT-6). Todas as conexões e tubulações do aparato experimental foram construídas em aço inox de 1/4". A parte móvel da unidade é inserida em um banho termostatzado (Julabo, modelo MC), que permite o controle da temperatura com precisão de 0,1 K.

A pressão do sistema é medida com auxílio de um transdutor de pressão (Ter – Press, modelo TP/ST18, precisão de 0,015 bar). O Apêndice 2 apresenta as especificações de todos os componentes da unidade de equilíbrio, juntamente com o resultado da calibração dos mesmos.

A metodologia a ser empregada nos ensaios de solubilidade tem como primeira e importante etapa a degaseificação do solvente. Este procedimento consiste em alternar a temperatura do solvente, inserindo o mesmo em um banho de nitrogênio (N<sub>2</sub>) líquido e em seguida num banho-maria à temperatura ambiente. Este procedimento (congelar e descongelar o solvente ou mistura de solventes) é repetido até não mais se observar o desprendimento de bolhas de gás durante o descongelamento do líquido. Nesta etapa, impõe-se um moderado vácuo à célula, objetivando facilitar e acelerar a remoção dos gases solubilizados sem, porém remover o solvente na forma de vapor.

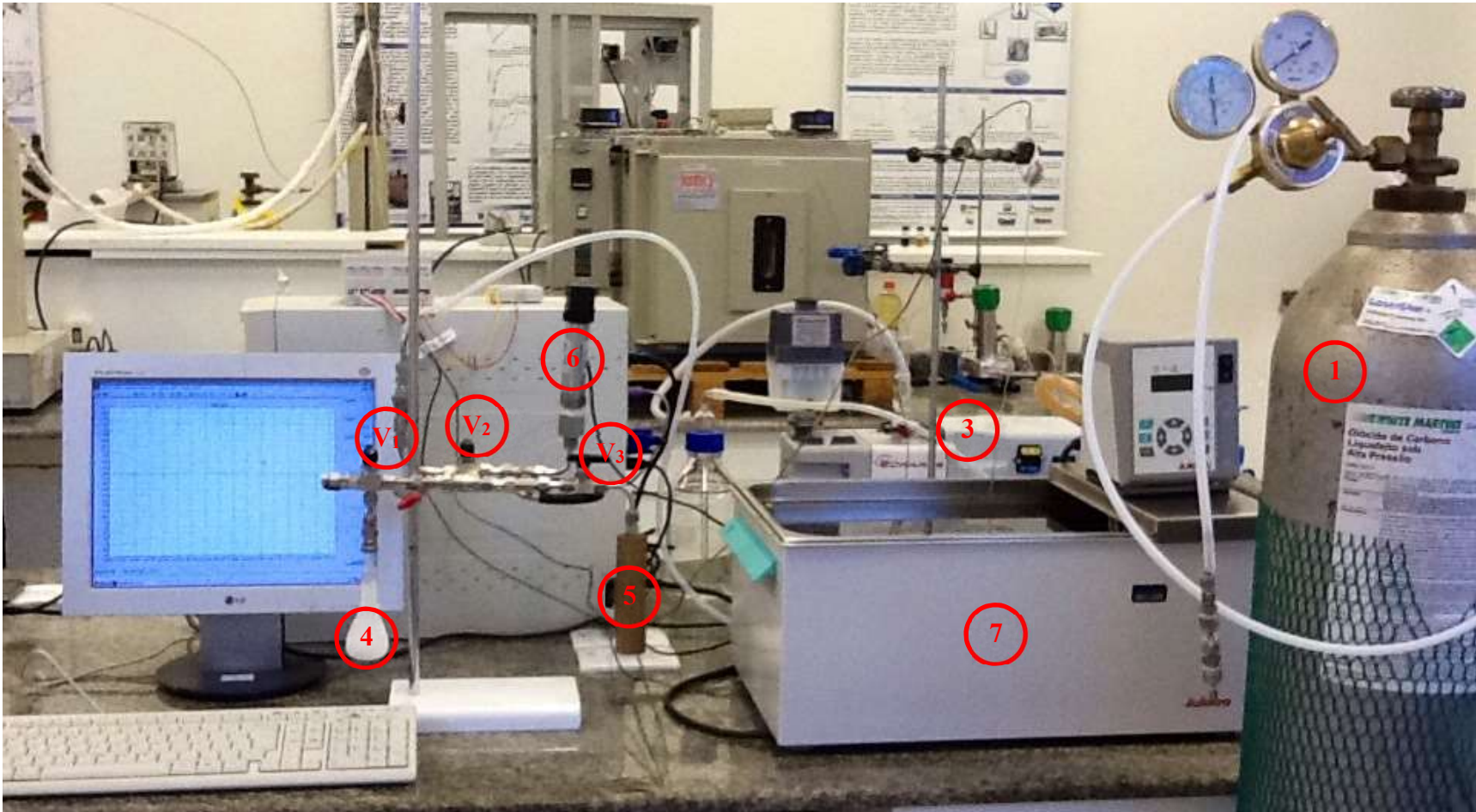
A célula é pesada antes e após a degaseificação. A massa de solvente é anotada e a célula é reconectada à parte móvel. Com o auxílio da bomba de vácuo evacua-se toda a linha – desde a parte móvel (com o tanque pulmão aberto) até a válvula reguladora de pressão do cilindro. Posteriormente, a unidade é inserida no interior de um banho termostatzado previamente estabilizado na temperatura do experimento. Isola-se então a bomba de vácuo do sistema e admite-se o gás soluto à parte móvel (com o tanque pulmão aberto) a uma pressão um pouco superior àquela que se deseja obter o primeiro dado de equilíbrio. A válvula de esfera localizada à entrada da parte móvel é fechada e aguarda-se a estabilidade da leitura de pressão. Em seguida, abre-se a válvula de esfera da célula de equilíbrio, permitindo o deslocamento do gás para a célula e a solubilização do gás até o alcance do equilíbrio, que é estabelecido quando a pressão do sistema estabiliza. Neste ponto anota-se o valor da pressão final.

A solubilidade é então calculada através de um esquema iterativo, de acordo com o diagrama de blocos apresentado no Apêndice 1. Novos pontos de equilíbrio podem ser obtidos fechando-se a célula de equilíbrio, evacuando-se a parte móvel e admitindo-se gás em pressões superiores àquela de equilíbrio e repetindo todo o procedimento.



**Figura 1:** (a) Diagrama esquemático da unidade completa de solubilidade gás-líquido. 1- Cilindro de dióxido de carbono; 2- Bomba de vácuo; 3- Célula de equilíbrio; 4- Tanque pulmão; TP- Transdutor de pressão; V2, V3 e V4, válvulas de esfera; V1- Válvula reguladora de pressão; BR- Banho de água.





**Figura 1:** (b) Unidade completa de solubilidade gás-líquido. 1- Cilindro de dióxido de carbono; 2- Válvula reguladora de pressão; 3- Bomba de vácuo; 4- Célula de equilíbrio; 5- Tanque pulmão; 6- Transdutor de pressão; V1, V2 e V3, válvulas de esfera; 7- Banho de água.

## 2.3 Resultados experimentais e discussão - Solubilidade $\text{CO}_2$ em misturas água + MEG + sais

### 2.3.1 Sistemas $\text{CO}_2$ + água + MEG + sais (NaCl ou $\text{CaCO}_3$ )

Os resultados que serão apresentados são relativos à solubilidade do  $\text{CO}_2$  e serão divididos em cinco etapas a saber,

- ❖ Validação da unidade: Dados de solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água, em diferentes temperaturas (298 e 323 K) e pressões de até 5 bar;
- ❖ Solubilidade e propriedades termodinâmicas do  $\text{CO}_2$  em MEG em temperaturas entre 288 e 348 K e pressões de até 5 bar;
- ❖ Solubilidade do  $\text{CO}_2$  e propriedades termodinâmicas em misturas água + MEG em temperaturas variando de 288 a 348 K, pressões de até 5 bar e diferentes concentrações molares da mistura de solventes (0, 10, 50, 90 ou 100%);
- ❖ Dados de solubilidade do  $\text{CO}_2$  em misturas água + MEG + NaCl em diferentes temperaturas (298 a 333 K), pressões de até 5 bar, diferentes concentrações molares da mistura de solventes (0, 50 ou 100%) e diferentes concentrações de sal (0,6 e 1,1 mol·kg<sup>-1</sup> água) na mistura de solventes água/MEG.
- ❖ Dados de solubilidade do  $\text{CO}_2$  em misturas água + MEG +  $\text{CaCO}_3$  em diferentes temperaturas (298 a 333 K), pressões de até 5 bar, diferentes concentrações molares da mistura de solventes (0, 50 ou 100%) e concentração de sal a 0,012 m (mol·kg<sup>-1</sup> solvente) na mistura de solventes.

### 2.3.2 Medidas de solubilidade do $\text{CO}_2$ em solventes puros

Utilizando a metodologia descrita na Seção 2.2.2, a unidade e procedimento experimental foram validados através de dados de solubilidade de  $\text{CO}_2$  em água em pressões em torno de até 5 bar e em diferentes temperaturas (298 e 323 K). A Tabela 1 apresenta resultados experimentais da constante de Henry obtidas nesta etapa, juntamente com valores disponíveis na literatura. Os resultados indicam que, para ambas as temperaturas investigadas existe uma razoável concordância entre os valores deste trabalho com os da literatura.

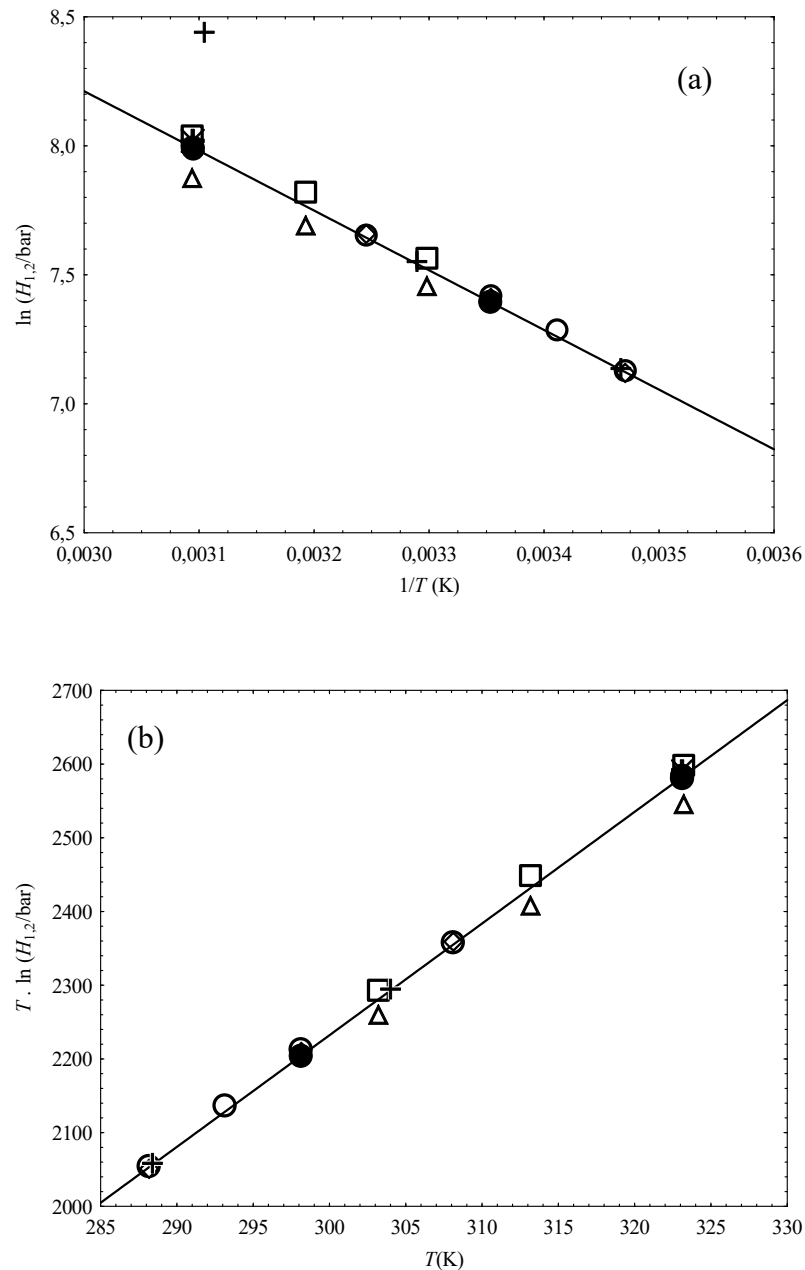


**Tabela 1:** Comparação de dados de constante de Henry  $H_{1,2}(\text{bar})$  para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{água}(2)$  obtidos neste trabalho com valores reportados na literatura.

$T \text{ (K)} = 298$	$T \text{ (K)} = 323$
$1624 \pm 32$	$2960 \pm 96$
$1670^{\text{a}}; 1656^{\text{b}}; 1655^{\text{c}}$	$3096^{\text{d}}; 3034^{\text{e}}; 2942^{\text{c}}; 2602^{\text{f}}$

<sup>a</sup>DALMOLIN *et al.* (2006); <sup>b</sup>POSTIGO e KATZ (1987); <sup>c</sup>GIBBS e VAN NESS (1971); <sup>d</sup>CAMPOS *et al.* (2009); <sup>e</sup>ZAWISZA e MALESLSKA (1981); GALVÃO (2010)<sup>f</sup>

Os valores da dependência da constante de Henry em função da temperatura estão reportados nas Figuras **2(a)** e **(b)**. Como esperado dentro da faixa experimental investigada (baixa solubilidade), percebe-se uma linearidade entre os valores medidos, onde o aumento da temperatura implica no aumento no valor da constante de Henry. Em outras palavras, o aumento da temperatura leva a uma diminuição da solubilidade do gás, uma vez que a energia cinética das moléculas e a força de suas colisões são maiores em temperaturas elevadas, contribuindo para que as moléculas do gás sejam liberadas do líquido. É possível ainda inferir a respeito das propriedades calorimétricas do sistema, onde os valores de entropia  $-\Delta\bar{s} = 125,96 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$  e entalpia  $-\Delta\bar{h} = 19237,27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  de solução foram obtidos a partir da inclinação das retas tangentes, valores estes que concordam com os valores obtidos na literatura (DALMOLIN *et al.*, 2006; CAMPOS *et al.*, 2009; HOUGHTON *et al.*, 1957; POSTIGO e KATZ, 1987; ZAWISZA e MALESLSKA, 1981; GALVÃO e FRANCESCONI, 2010).

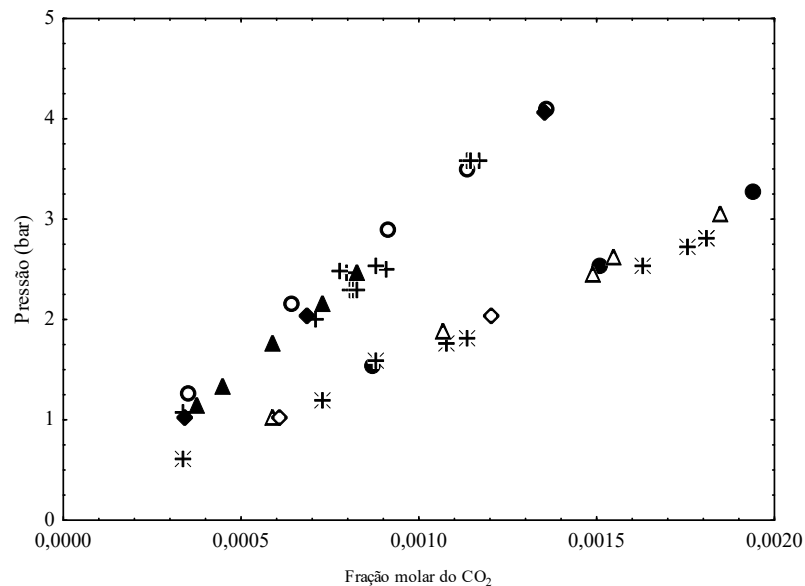


**Figura 2:** Dependência da constante de Henry com a temperatura (a)  $\ln(H_{1,2}/\text{bar})$  em função de  $T^{-1}$ ; (b)  $T \cdot \ln(H_{1,2}/\text{bar})$  em função de  $T$ . (+) CHAPOY *et al.* (2004); (○) DALMOLIN *et al.* (2006); (□) CAMPOS *et al.* (2009); (△) OHGAKI *et al.* (1983); (◇) POSTIGO e KATZ (1987); (\*) ZAWISZA e MALESLSKA (1981); (●) Este estudo.

A Tabela 2 e a Figura 3 apresentam a dependência da solubilidade com a pressão para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{água}$ , em duas distintas temperaturas que foram selecionadas para validação do equipamento/procedimento experimental. Novamente, pode ser observada uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho com os dados disponíveis na literatura em diferentes temperaturas, sugerindo, desta forma, que a unidade e procedimentos adotados são adequados para a medida da solubilidade de gases em líquidos.

**Tabela 2:** Solubilidade do CO<sub>2</sub>(1) em água(2) em função da pressão (valores médios de duplicatas).

$T(K) = 298,50$				$T(K) = 323,35$			
$H_{1,2} = 1624 \text{ bar} \pm 32$				$H_{1,2} = 2960 \text{ bar} \pm 96$			
$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$
1,535	0,087	1,210	0,089	1,250	0,035	1,053	0,026
2,529	0,151	2,010	0,136	2,154	0,065	1,673	0,048
3,259	0,194	2,653	0,176	2,887	0,092	2,062	0,060
3,783	0,227	3,209	0,208	3,486	0,114	2,438	0,073
		3,811	0,241	4,083	0,136	3,020	0,093
						3,359	0,106
						3,839	0,123



**Figura 3:** Dependência da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água a 298 e 323 K. Comparação com dados da literatura.  $T = 298 \text{ K}$ : (●) Este estudo; (+) CAMPOS *et al.* (2009); (▲) DALMOLIN *et al.* (2006); (◆) HOUGHTON *et al.* (1957).  $T = 323 \text{ K}$ : (○) Este estudo; (\*) CAMPOS *et al.* (2009); (△) DALMOLIN *et al.* (2006); (◇) HOUGHTON *et al.* (1957).

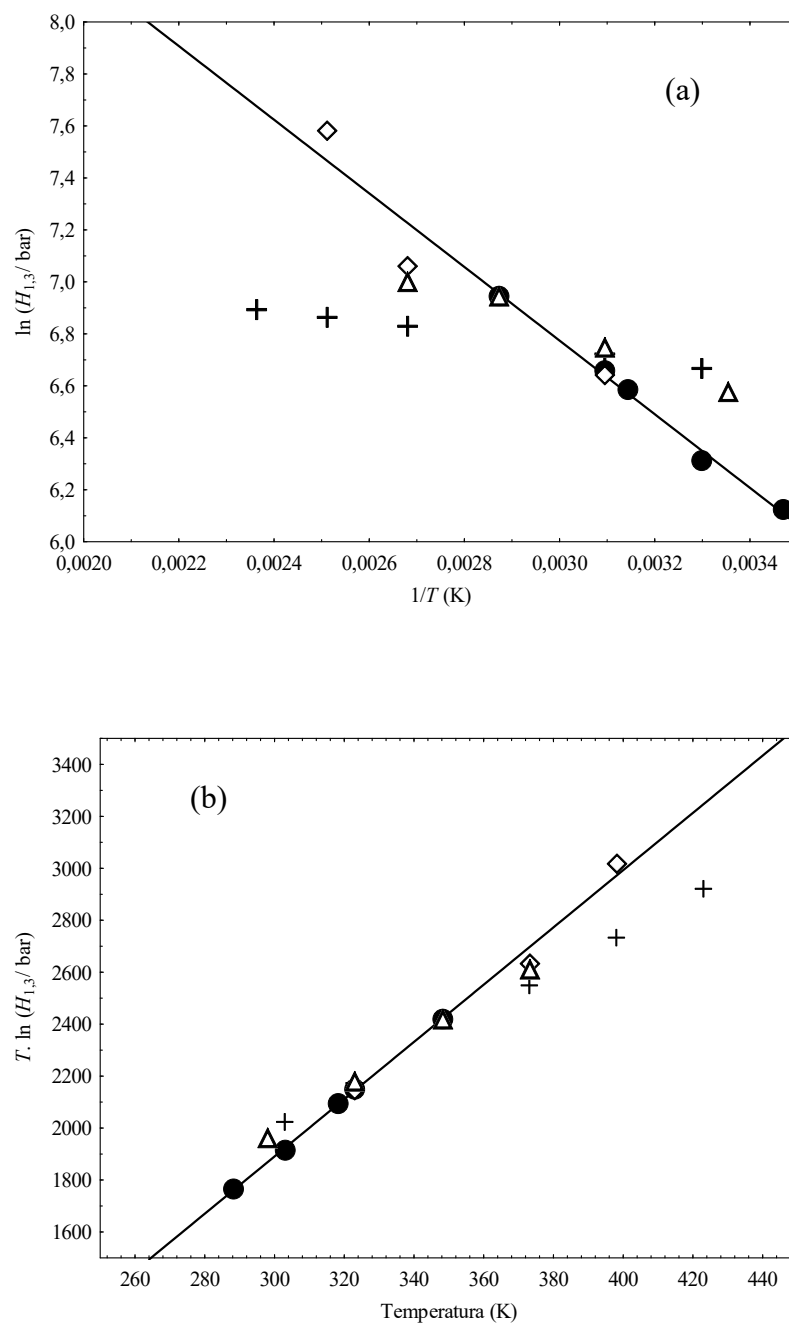
Para a realização dos experimentos de solubilidade de CO<sub>2</sub> em MEG, adotou-se o mesmo procedimento experimental utilizado para as medidas de solubilidade do CO<sub>2</sub> em água. A Tabela 3 apresenta resultados experimentais da constante de Henry juntamente com trabalhos disponíveis na literatura. Os desvios experimentais foram inferiores a 4 %.

**Tabela 3:** Resultados experimentais da constante de Henry ( $H_{1,3}/\text{bar}$ ) para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{MEG}(3)$ , comparados com dados da literatura.

$T$ (K)	$H_{1,3}$ (bar)	
	Este estudo	Literatura
288	456	-
303	551	785 <sup>a</sup>
318	725	-
323	779	831 <sup>a</sup> ; 765 <sup>b</sup>
333	934	-
348	1040	-

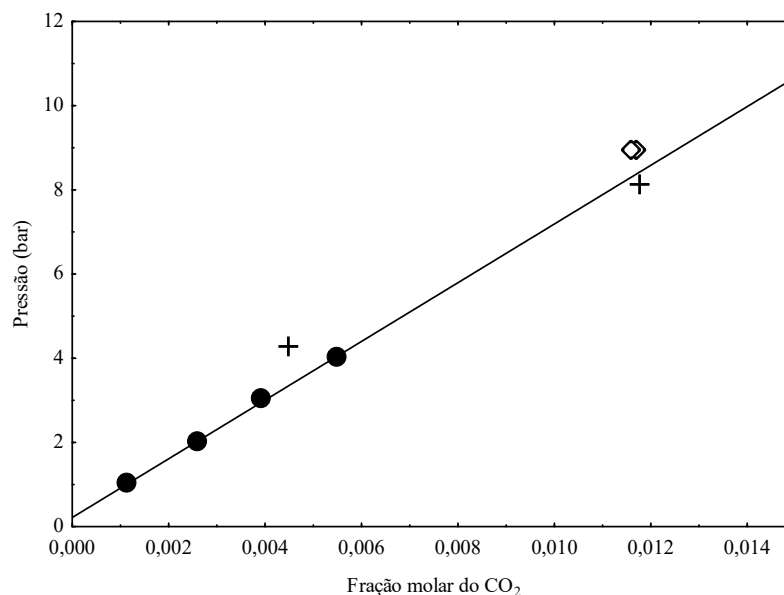
<sup>a</sup>GALVÃO e FRANCESCONI (2010); <sup>b</sup>ZHENG *et al* (1999).

Nas Figuras 4(a) e (b) são apresentados os valores da constante de Henry como uma função da temperatura, onde percebe-se uma linearidade entre os valores medidos, indicando que o aumento da temperatura implica no aumento da constante de Henry. Comparando com os valores da literatura, pode ser observado que a mesma tendência evidenciada nos trabalhos de JOU *et al.* (1990) e ZHENG *et al.* (1999) foi encontrada nos dados deste trabalho, onde a dependência da constante de Henry com a temperatura é muito similar. Por outro lado, a dependência de  $H$  com  $T$  (inclinação das curvas) é ligeiramente diferente no trabalho de GALVÃO e FRANCESCONI (2010). Isto pode ser evidenciado principalmente na Figura 4(a) que fornece a entalpia da solução com a derivada da função. Os valores das propriedades calorimétricas para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{MEG}$  foram  $-\Delta\bar{s} = 91,62 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$  e  $-\Delta\bar{h} = 11776.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Figura 4:** Dependência da constante de Henry com a temperatura (a)  $\ln(H_{1,3}/\text{bar})$  em função de  $T^{-1}$ ; (b)  $T \cdot \ln(H_{1,3}/\text{bar})$  em função de  $T$ . (●) Este estudo; (+) GALVÃO e FRANCESCONI (2010); (◇) ZHENG *et al.* (1999); (△) JOU *et al.* (1990).

A Figura 5 apresenta os resultados da solubilidade do  $\text{CO}_2$  em MEG a 323 K. Nota-se uma boa reprodutibilidade do aparato e metodologia experimentais quando comparados com os dados disponíveis na literatura.



**Figura 5:** Comparação da solubilidade do dióxido de carbono em MEG a 323 K. (●) Este estudo; (+) GALVÃO e FRANCESCONI (2010); (◇) ZHENG *et al.* (1999).

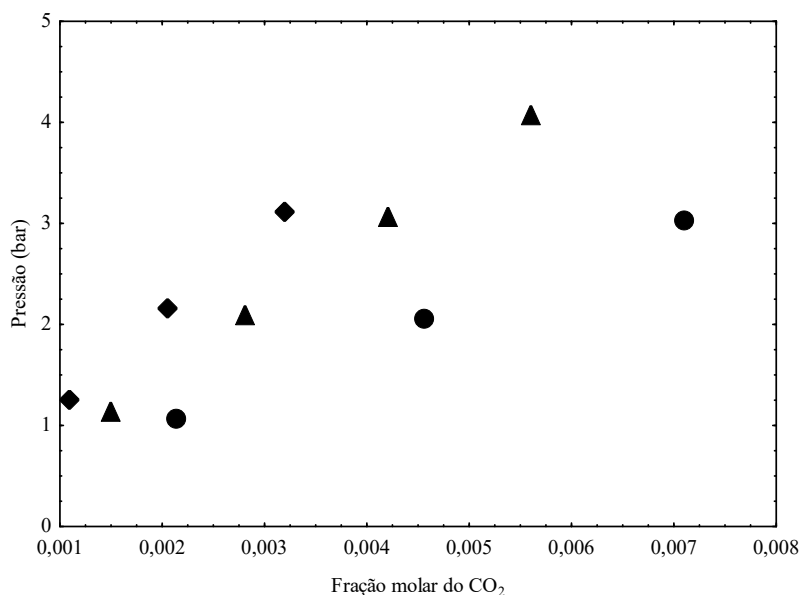
A Tabela 4 e a Figura 6 apresentam os resultados experimentais encontrados para a solubilidade do CO<sub>2</sub> em MEG em diferentes temperaturas (288 a 348 K) e pressões de até 5 bar. De maneira semelhante ao sistema CO<sub>2</sub> + água verifica-se que a temperatura exerceu influência sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> no MEG, levando a uma diminuição da solubilidade (PSARROU *et al.*, 2011).

**Tabela 4:** Resultados experimentais da solubilidade de CO<sub>2</sub>(1) em MEG(3).

$T(K) = 288$		$T(K) = 303$		$T(K) = 318$		$T(K) = 333$		$T(K) = 348$	
$H_{1,3}=456 \text{ bar}$		$H_{1,3}=551 \text{ bar}$		$H_{1,3}=725 \text{ bar}$		$H_{1,3}=934 \text{ bar}$		$H_{1,3} = 1040 \text{ bar}$	
$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$	$P \text{ (bar)}$	$x_1 \times 10^2$
1,060	0,214	1,051	0,186	1,125	0,151	1,151	0,115	1,245	0,110
2,050	0,457	2,006	0,355	2,087	0,282	2,124	0,221	2,152	0,206
3,020	0,711	2,994	0,533	3,064	0,422	3,110	0,332	3,111	0,321
		3,961	0,703	4,060	0,561	4,111	0,449		
		4,910	0,889			5,050	0,546		

De acordo com GALVÃO e FRANCESCONI (2010), o fato da solubilidade do dióxido de carbono diminuir com a temperatura indica que as interações entre as moléculas do soluto e do solvente durante o processo libera energia - efeito exotérmico. Analisando os dados de

solubilidade de gás-líquido para os sistemas  $\text{CO}_2$  + água e  $\text{CO}_2$  + MEG, observa-se que o  $\text{CO}_2$  é mais solúvel em MEG do que em água (PSARROU *et al.*, 2011).



**Figura 6:** Solubilidade do dióxido de carbono em MEG em diferentes temperaturas e pressões de até 5 bar: (●)  $T = 288$  K, (▲)  $T = 318$  K e (◆)  $T = 348$  K.

### 2.3.3 Medidas de solubilidade do $\text{CO}_2$ em misturas de solventes

Na Tabela 5 são apresentados os resultados relativos à solubilidade de  $\text{CO}_2$  na mistura água + MEG em diferentes concentrações molares da mistura solvente, faixa de temperatura entre 288 e 348 K e pressões de até 5 bar. A composição da mistura solvente (10, 50 ou 90%) é sempre apresentada em base molar livre de  $\text{CO}_2$ . Os desvios experimentais para a constante de Henry foram inferiores a 4,6%.

**Tabela 5:** Solubilidade de CO<sub>2</sub>(1) na mistura água(2) + MEG(3). Valores da composição molar da mistura de solventes em base livre de soluto.

$x_3 = 0,1$	$T(K) = 288$		$T(K) = 303$		$T(K) = 318$		$T(K) = 333$		$T(K) = 348$	
	$H_{1,2+3} = 1303 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 1646 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 2199 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 2883 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 3453 \text{ bar}$	
	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$
	1,110	0,090	1,089	0,067	1,148	0,050	1,160	0,032	1,230	0,030
	2,116	0,160	2,114	0,121	2,139	0,090	2,182	0,073	2,188	0,050
	3,134	0,230	3,120	0,178	3,104	0,130	3,159	0,106	3,162	0,090

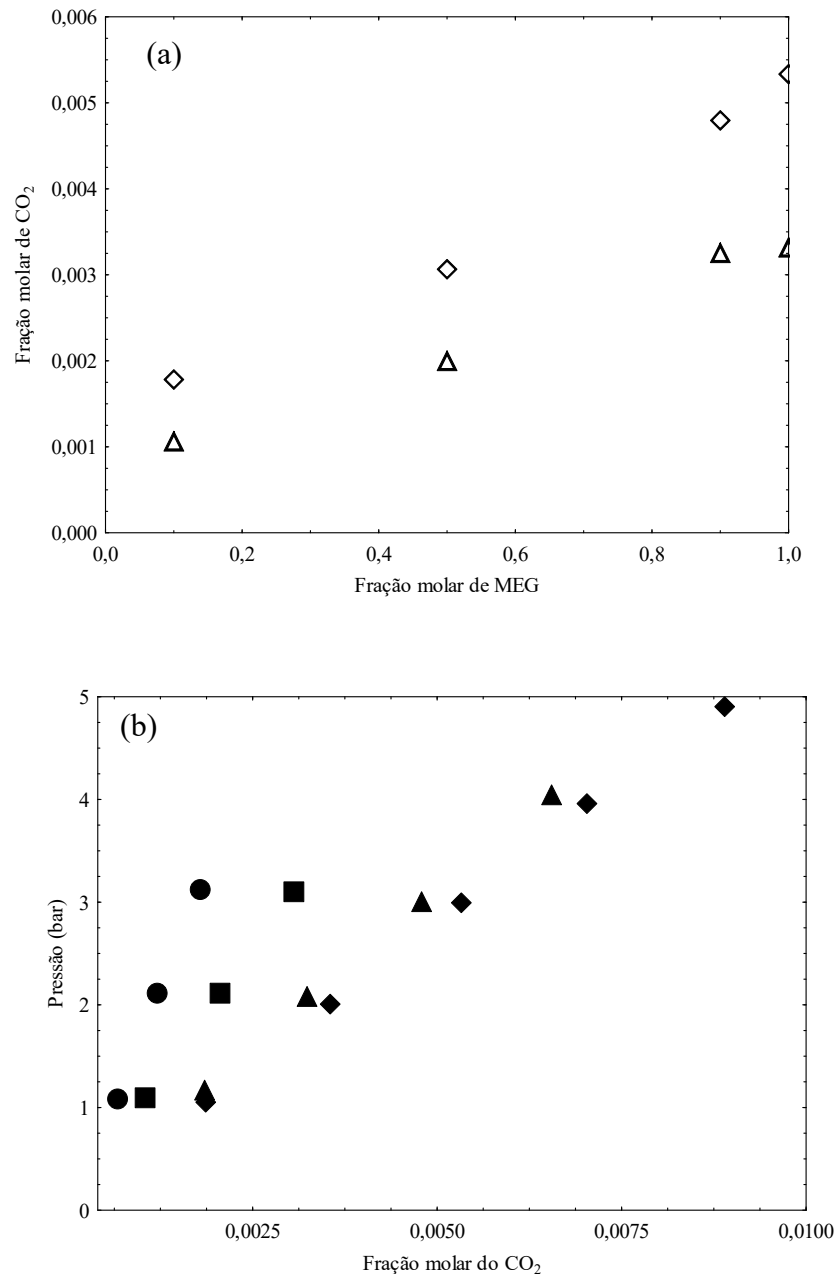
$x_3 = 0,5$	$T(K) = 288$		$T(K) = 303$		$T(K) = 318$		$T(K) = 333$		$T(K) = 348$	
	$H_{1,2+3} = 731 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 1018 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 1268 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 1575 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 2171 \text{ bar}$	
	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$
	1,163	0,151	1,098	0,105	1,265	0,090	1,215	0,060	1,410	0,052
	2,014	0,292	2,118	0,206	2,172	0,170	2,144	0,130	2,187	0,092
	3,003	0,404	3,098	0,306	2,890	0,250	3,150	0,200	3,142	0,147
							4,056	0,270		

$x_3 = 0,9$	$T(K) = 288$		$T(K) = 303$		$T(K) = 318$		$T(K) = 333$		$T(K) = 348$	
	$H_{1,2+3} = 496 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 655 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 782 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 971 \text{ bar}$		$H_{1,2+3} = 1241 \text{ bar}$	
	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$
	1,165	0,215	1,172	0,185	1,198	0,144	1,199	0,110	1,238	0,094
	2,048	0,415	2,082	0,324	2,081	0,271	2,153	0,221	2,154	0,175
	2,975	0,655	3,010	0,479	3,069	0,402	3,072	0,326	3,050	0,262
			4,044	0,655	4,038	0,536	4,033	0,439		

Pode-se observar que o aumento da concentração de MEG induz um incremento nos valores de solubilidade do gás na mistura de solventes (Figura 7(a)). Esta tendência também pode ser visualizada na Figura 7(b) para a temperatura de 303 K, onde existe uma relação linear entre a pressão e a quantidade de CO<sub>2</sub> solubilizada na fase líquida. Uma inspeção detalhada da Tabela 5 revela também que observações semelhantes foram obtidas também para as demais temperaturas investigadas e, como geralmente verificado para sistemas gás-líquido, a temperatura tem um efeito oposto na solubilidade do gás, quando comparada com o efeito da pressão.

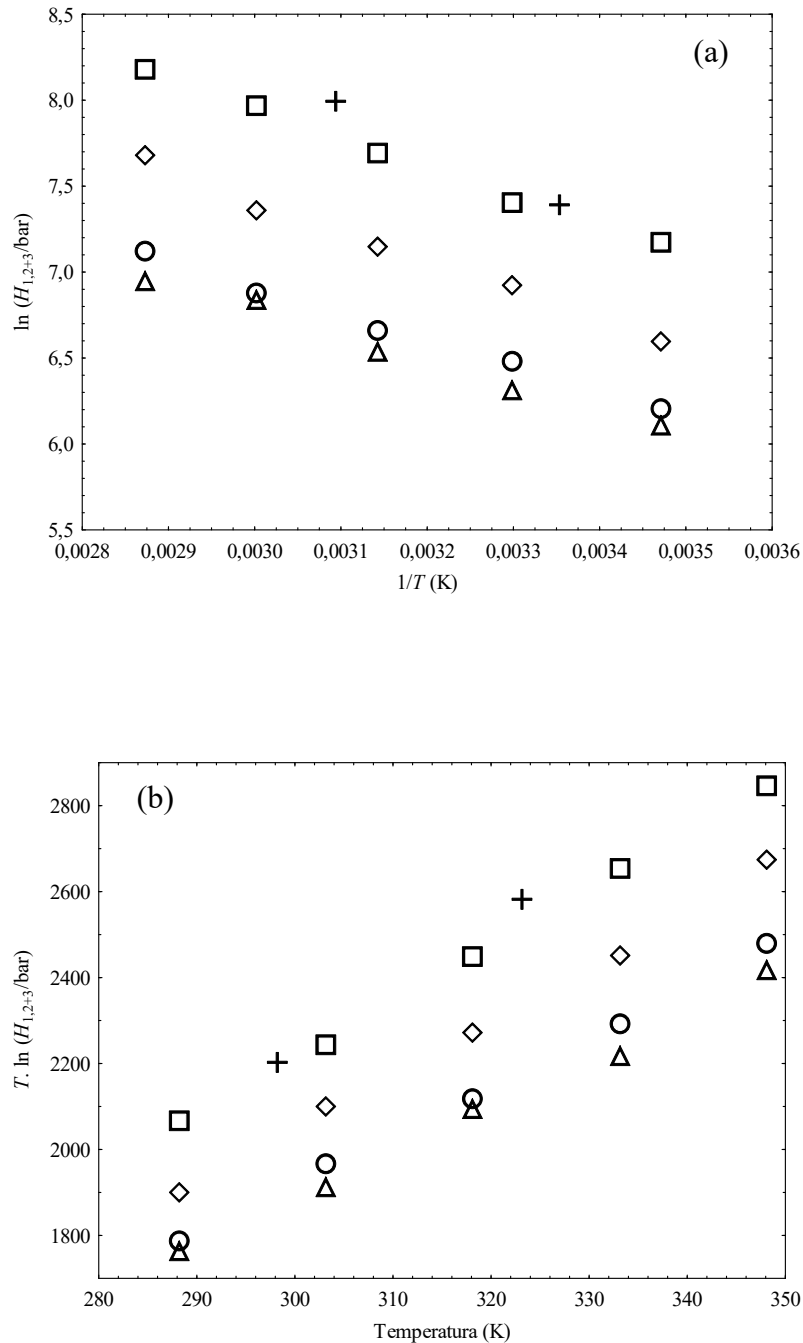




**Figura 7:** (a) Solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura de solventes água + MEG a 3 bar em diferentes temperaturas: (◇)  $T = 303$  K e (△)  $T = 333$  K. (b) Solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura água + MEG a 303 K. Valores da composição da mistura de solventes em base livre de soluto. (●)  $X_{\text{MEG}} = 0,1$ ; (■)  $X_{\text{MEG}} = 0,5$ ; (▲)  $X_{\text{MEG}} = 0,9$ ; (◆)  $X_{\text{MEG}} = 1,0$ .

As Figuras 8(a) e (b) apresentam a dependência da constante de Henry com a temperatura. Como esperado, o valor da constante de Henry aumenta à medida que ocorre o aumento da temperatura. De acordo com PRAUSNITZ *et al.* (1986), para um gás em equilíbrio com um líquido em que o solvente é pouco volátil e a composição do soluto na fase líquida é pequena, o efeito da temperatura na solubilidade pode ser relacionado à variação da entalpia e entropia

parcial molar do soluto (GALVÃO e FRANCESCONI, 2010). Os valores das propriedades calorimétricas para o sistema CO<sub>2</sub> + água + MEG foram obtidos a partir destas figuras.



**Figura 8:** Dependência da constante de Henry com a temperatura em distintas composições da mistura de solvente água + MEG: (+)  $x_{\text{MEG}} = 0,0$ ; ( $\square$ )  $x_{\text{MEG}} = 0,1$ ; ( $\diamond$ )  $x_{\text{MEG}} = 0,5$ ; ( $\circ$ )  $x_{\text{MEG}} = 0,9$ ; ( $\triangle$ )  $x_{\text{MEG}} = 1,0$ . (a)  $(\ln H_{1,2+3}/\text{bar})$  versus  $T^{-1}$ ; (b)  $T \cdot (\ln H_{1,2+3}/\text{bar})$  versus  $T$ .

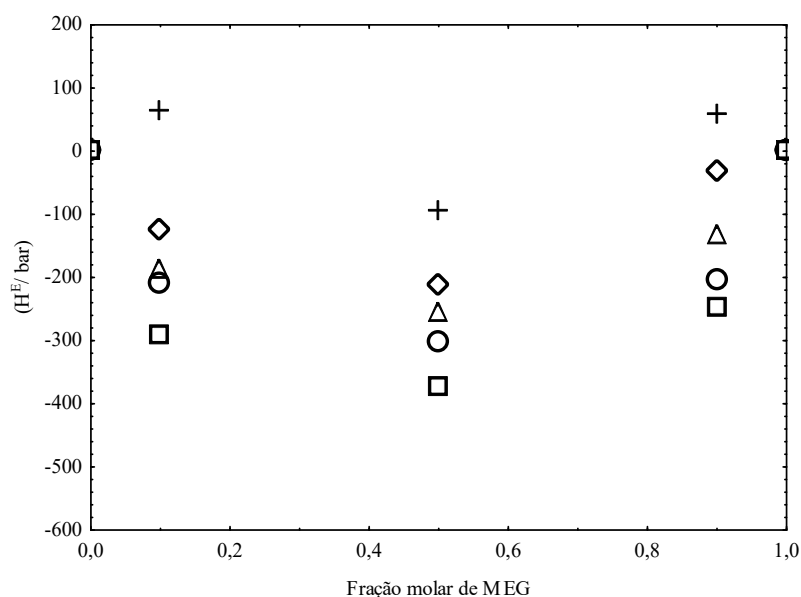
A Tabela 6 apresenta os valores experimentais da entropia e entalpia de solução para o CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG na faixa de temperatura investigada, cujo coeficiente de correlação apresentou valor 0,98. As propriedades de entalpia e entropia de solução foram obtidas a partir da constante de Henry. Os valores negativos indicam uma redução da solubilidade com o aumento da temperatura. Observa-se ainda que os valores de variação de entalpia e de entropia para as soluções assumem valores menos negativos com o aumento da temperatura.

**Tabela 6:** Entropia e entalpia de solução para o CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG.

X <sub>MEG</sub>	$-\Delta\bar{h}$ (J · mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta\bar{s}$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
0,0	19237; 18712 <sup>a</sup> ; 19430 <sup>b</sup>	126,0; 124,1 <sup>a</sup>
0,1	14292	109,2
0,5	14515	105,4
0,9	12375	94,7
1,0	11777	91,6

<sup>a</sup>DALMOLIN *et al.* (2006); <sup>b</sup>CARROL *et al.* (2002)

A Figura 9 apresenta valores da constante de Henry em excesso para o CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG, conforme calculados pela Equação (28). As constantes de Henry do soluto na água pura utilizadas nestes cálculos foram estimadas a partir de uma regressão linear, utilizando os dados de DALMOLIN *et al.* (2006). Pode ser observado que a mistura água + MEG induz a desvios negativos da idealidade (solventes puros) no tocante à constante de Henry, ou seja, a mistura apresenta constantes de Henry menores do que as esperadas pelo somatório das contribuições dos solventes puros. Uma vez que esta constante está relacionada ao inverso da solubilidade, pode-se então inferir que as interações moleculares entre a água e o MEG propiciam um incremento da solubilidade do dióxido de carbono na mistura de solventes em comparação com a contribuição de cada solvente puro.

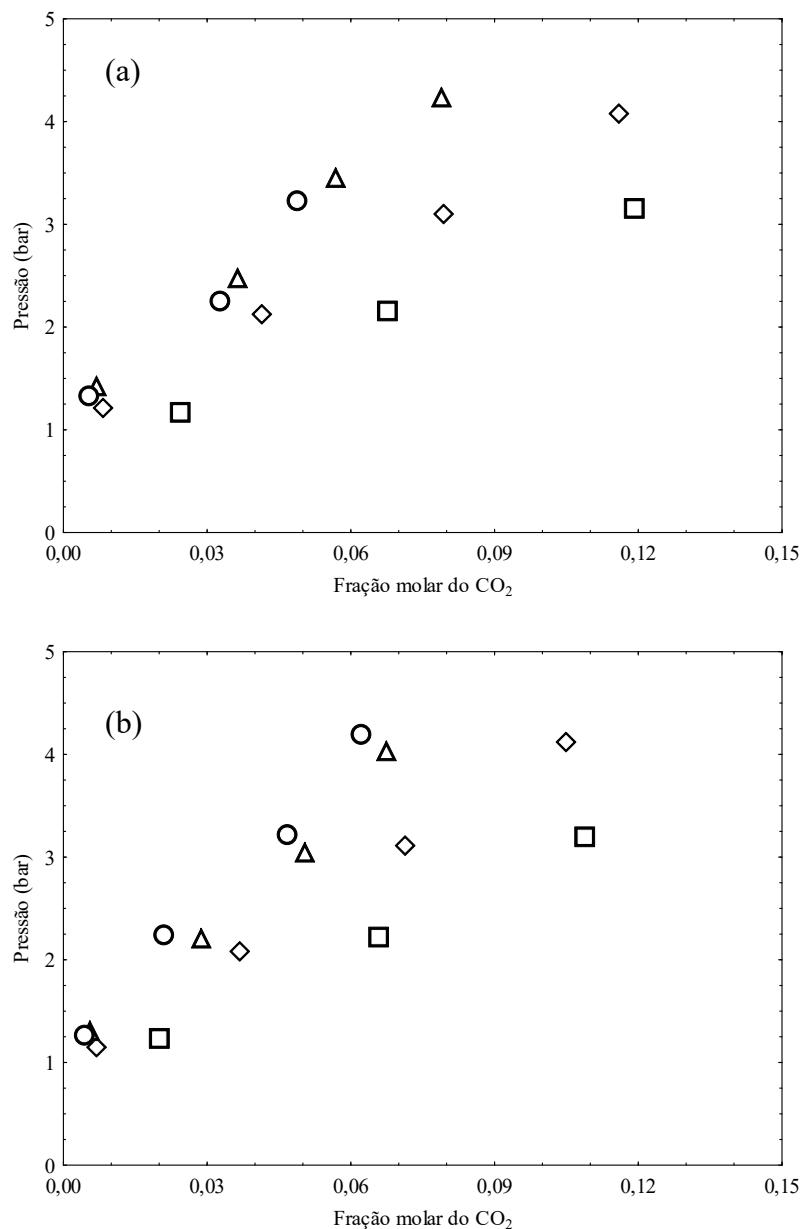


**Figura 9:** Constante de Henry em excesso para o  $\text{CO}_2$  em misturas água + MEG em diferentes temperaturas e composições molares de MEG ( $x_{\text{MEG}}$ ): (+)  $T = 288$  K; (◇)  $T = 303$  K; (△)  $T = 318$  K; (○)  $T = 333$  K; (□)  $T = 348$  K.

#### 2.3.4 Medidas de solubilidade de $\text{CO}_2$ em misturas água + MEG + sais ( $\text{NaCl}$ ou $\text{CaCO}_3$ )

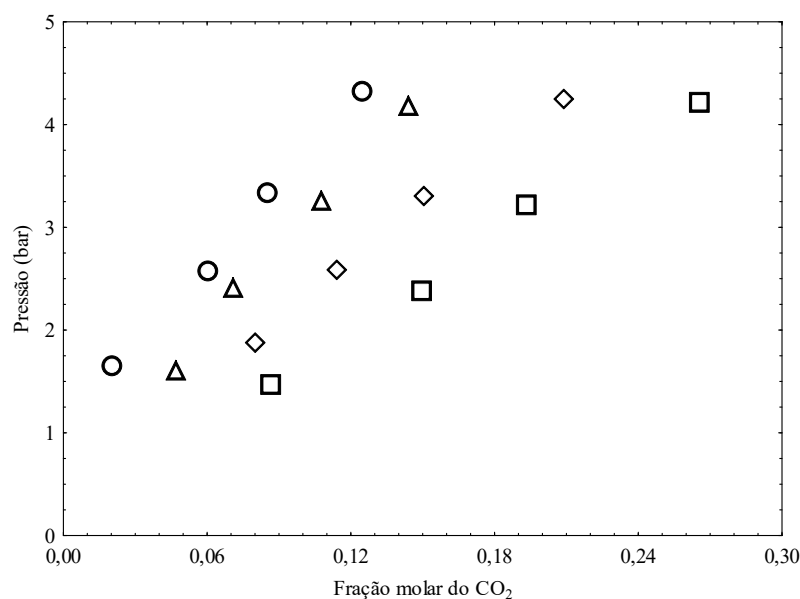
Para a realização dos experimentos de solubilidade de  $\text{CO}_2$  em misturas água + MEG + sais, adotou-se o mesmo procedimento experimental utilizado para as medidas de solubilidade do  $\text{CO}_2$  + água + MEG. A solubilidade do gás na fase líquida foi determinada a partir da pressão de equilíbrio do sistema para uma dada condição de temperatura e composição da mistura de solventes.

As Figuras 10(a) e (b) apresentam dados de solubilidade de  $\text{CO}_2$  em soluções água +  $\text{NaCl}$ , em pressões de até 5 bar e em diferentes temperaturas (298, 308, 323 e 333 K). As concentrações de sal na mistura de solventes são 0,6 e 1,1 m ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  água) e correspondem, respectivamente, as concentrações de 50% e 90% da saturação de  $\text{NaCl}$  em MEG a 298 K (ZHOU *et al.*, 2010), isto é, região abaixo da saturação do sal em MEG, evitando assim a formação de fase sólida. A composição da mistura é sempre apresentada em base molar livre de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 10:** Solubilidade do CO<sub>2</sub> em soluções aquosas de NaCl em diferentes concentrações de sal e temperaturas: (□) 298 K, (◇) 308 K, (△) 323 K e (○) 333 K: (a) m<sub>3</sub> = 0,6 mol·kg<sup>-1</sup> água e (b) m<sub>3</sub> = 1,1 mol·kg<sup>-1</sup> água.

A Figura 11 apresenta dados experimentais de solubilidade de CO<sub>2</sub> em solução aquosa de CaCO<sub>3</sub>, em pressões de até 5 bar e temperaturas de 298 a 333 K. A concentração de 0,012 m na solução corresponde a concentração de saturação de CaCO<sub>3</sub> em água a 293 K.



**Figura 11:** Solubilidade do CO<sub>2</sub> em solução aquosa de CaCO<sub>3</sub> como função da pressão: (□) 298 K, (◇) 308 K, (△) 323 K e (○) 333 K; m<sub>3</sub> = 0,012 mol·kg<sup>-1</sup> água.

A adição de sal (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>) na solução não provocou modificações no comportamento da solubilidade do gás com a temperatura e com a pressão, ou seja, a solubilidade do CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura (BANDO *et al.*, 2003; GALVÃO, 2011; LIU *et al.*, 2011; KOSCHEL *et al.*, 2006; SPRINGER *et al.*, 2012).

No entanto, observa-se tanto para as temperaturas quanto para as pressões estudadas que a solubilidade do CO<sub>2</sub> nas soluções diminui com o aumento da concentração do sal, conforme esperado. Ao adicionar-se um eletrólito a um solvente, a interação entre as moléculas dos dois componentes podem levar a uma contração ou a uma expansão no volume total da solução. A contração do volume provocará um aumento na pressão interna fazendo com que uma molécula gasosa tenha dificuldade de inserção na estrutura e, desta forma, provocando um efeito *salting-out*. (BANDO *et al.*, 2003; GALVÃO, 2011; KOSCHEL *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2011; SPRINGER *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2010).

Observa-se ainda que o CO<sub>2</sub> é mais solúvel em sistemas contendo CaCO<sub>3</sub> quando comparado aos sistemas na presença de NaCl. A dissolução do CO<sub>2</sub> altera o pH da mistura e pode modificar a distribuição das diferentes espécies iônicas, promovendo dessa maneira a solubilização do carbonato de cálcio (COTO *et al.*, 2010).

A Tabela 7 compila os dados de solubilidade de CO<sub>2</sub> para os sistemas água + MEG + NaCl e água + MEG + CaCO<sub>3</sub> em diferentes concentrações molares da mistura de solvente água/MEG (0, 50 ou 100 mol % em base livre de CO<sub>2</sub>), temperaturas de 298 a 333 K, diferentes concentrações de sal e pressões de até 5 bar. Nota-se que o aumento da concentração de MEG induz um incremento nos valores de solubilidade do gás. O MEG diminuiu o efeito da força iônica na mistura de solventes (KAN *et al.*, 2010). O efeito da temperatura também pode ser observado através da constante da lei de Henry. A Figura 12 mostra também que existe uma relação linear entre a pressão e a quantidade de CO<sub>2</sub> solubilizada na fase líquida.

**Tabela 7:** Dados experimentais da solubilidade de CO<sub>2</sub>(1) em misturas água(2) + MEG(3) + NaCl(4) e água(2) + MEG(3) + CaCO<sub>3</sub>(5). Valores da composição molar (x) de MEG na mistura de solventes em base livre de soluto. Desvios experimentais para  $H_{1,m} < 5\%$ .

$m_4 = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$								
	$T(\text{K}) = 298$		$T(\text{K}) = 308$		$T(\text{K}) = 323$		$T(\text{K}) = 333$	
	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$
$x_3 = 0,0$	$H_{1,2+4} = 2875 \text{ bar}$		$H_{1,2+4} = 4096 \text{ bar}$		$H_{1,2+4} = 5864 \text{ bar}$		$H_{1,2+4} = 6251 \text{ bar}$	
	1,172	0,024	1,212	0,008	1,425	0,007	1,336	0,005
	2,152	0,068	2,124	0,041	2,482	0,036	2,256	0,033
	3,152	0,119	3,098	0,079	3,459	0,057	3,226	0,049
	-	-	4,077	0,116	4,244	0,079	-	-
$x_3 = 0,5$	$H_{1,2+3+4} = 2608 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 3278 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 4123 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 5322 \text{ bar}$	
	1,231	0,027	1,143	0,008	1,380	0,007	1,251	0,007
	2,228	0,079	2,137	0,052	2,243	0,045	2,206	0,035
	3,206	0,131	3,094	0,100	3,209	0,074	3,265	0,066
	-	-	4,097	0,145	4,129	0,118	-	-
$x_3 = 1,0$	$H_{1,2+3+4} = 899 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 1108 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 1444 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 1616 \text{ bar}$	
	1,149	0,025	1,135	0,026	1,214	0,015	1,269	0,011
	1,989	0,177	2,142	0,164	2,177	0,136	2,256	0,126
	3,004	0,359	3,060	0,293	3,162	0,246	3,133	0,217
	3,936	0,535	4,090	0,417	-	-	-	-

**Tabela 7 (continuação)**

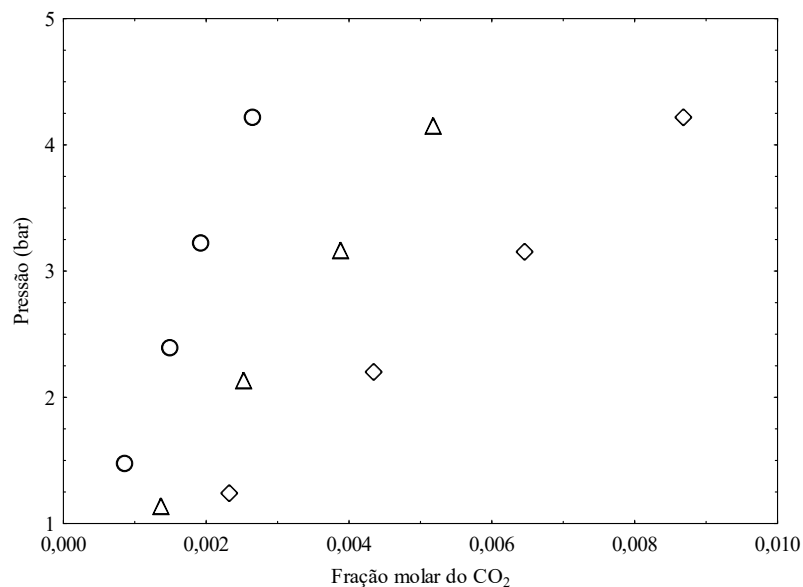
$m_4 = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$

	$T(K) = 298$		$T(K) = 308$		$T(K) = 323$		$T(K) = 333$	
	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$
$x_3 = 0,0$	$H_{1,2+4} = 3122 \text{ bar}$		$H_{1,2+4} = 4560 \text{ bar}$		$H_{1,2+4} = 6292 \text{ bar}$		$H_{1,2+4} = 7569 \text{ bar}$	
	1,230	0,020	1,146	0,007	1,311	0,006	1,272	0,004
	2,227	0,066	2,084	0,037	2,210	0,029	2,245	0,021
	3,196	0,109	3,108	0,071	3,048	0,050	3,225	0,047
	-	-	4,123	0,105	4,033	0,067	4,192	0,062
$x_3 = 0,5$	$H_{1,2+3+4} = 3040 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 3582 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 5152 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 5882 \text{ bar}$	
	1,220	0,024	1,177	0,007	1,459	0,006	1,367	0,005
	2,238	0,067	2,132	0,050	2,376	0,041	2,232	0,032
	3,210	0,114	3,120	0,092	3,280	0,066	3,227	0,059
	-	-	4,116	0,128	-	-	-	-
$x_3 = 1,0$	$H_{1,2+3+4} = 1048 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 1285 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 1461 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+4} = 1819 \text{ bar}$	
	1,161	0,023	1,162	0,024	1,272	0,012	1,192	0,001
	2,143	0,170	2,087	0,142	2,151	0,129	2,099	0,108
	3,069	0,314	3,083	0,245	3,169	0,216	3,160	0,185
	4,065	0,451	4,072	0,364	4,148	0,331	-	-

$m_5 = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCO}_3$

	298 K		308 K		323 K		333 K	
	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$	$P(\text{bar})$	$x_1 \times 10^2$
$x_3 = 0,0$	$H_{1,2+3+5} = 1616 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 2162 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 3035 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 4549 \text{ bar}$	
	1,472	0,086	1,877	0,080	1,615	0,047	1,657	0,020
	2,385	0,150	2,584	0,114	2,412	0,071	2,577	0,060
	3,220	0,193	3,303	0,151	3,262	0,107	3,334	0,085
	4,217	0,266	4,248	0,209	4,182	0,144	4,323	0,125
$x_3 = 0,5$	$H_{1,2+3+5} = 808,3 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 1417 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 2369 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 3544 \text{ bar}$	
	1,130	0,137	1,294	0,087	1,492	0,059	1,370	0,0241
	2,130	0,253	2,205	0,150	2,309	0,092	2,267	0,066
	3,155	0,390	3,239	0,227	3,292	0,137	3,390	0,107
	4,145	0,5190	4,235	0,300	4,264	0,177	4,432	0,148
$x_3 = 1,0$	$H_{1,2+3+5} = 501,5 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 603,1 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 775,3 \text{ bar}$		$H_{1,2+3+5} = 955,2 \text{ bar}$	
	1,234	0,233	1,303	0,207	1,374	0,154	1,423	0,133
	2,197	0,435	2,183	0,360	2,35	0,310	2,192	0,221
	3,151	0,647	3,169	0,532	3,239	0,439	3,195	0,354
	4,214	0,869	4,195	0,724	4,235	0,596	4,264	0,493





**Figura 12:** Solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura água + MEG + CaCO<sub>3</sub> (0,012 m) e 298 K. Valores da composição molar de MEG ( $x_{MEG}$ ) na mistura de solventes água/MEG em base livre de soluto. (○)  $x_{MEG} = 0\%$ ; (△)  $x_{MEG} = 50\%$ ; (◇)  $x_{MEG} = 100\%$ .

A Tabela 8 apresenta os valores experimentais da entropia e entalpia de solução para o CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG + sais na faixa de temperatura investigada. Assim como observado no sistema água + MEG, os valores negativos indicam uma redução da solubilidade com o aumento da temperatura. A presença do sal aumenta a entalpia e entropia do sistema. Observa-se ainda que os valores de variação de entalpia e de entropia para as soluções assumem valores menos negativos com o aumento da temperatura. No entanto, para o sistema CO<sub>2</sub> + água + MEG + CaCO<sub>3</sub> verifica-se que os valores de entalpia e entropia não acompanham a mesma tendência observada para os demais sistemas. Isso ocorre porque existem dois efeitos associados: a dissolução do CO<sub>2</sub> favorece a dissolução do CaCO<sub>3</sub> na mistura, além disso a adição de MEG induz a precipitação do sal.

**Tabela 8:** Entalpia ( $\Delta\bar{h}$ ) e entropia ( $-\Delta\bar{s}$ ) de solução para o CO<sub>2</sub> em misturas água + MEG + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>) em temperaturas de 298 a 333 K.

$x_{MEG}$	$\Delta\bar{h} / J \cdot mol^{-1}$	$-\Delta\bar{s} / J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	Coefficiente de correlação
-----------	------------------------------------	---	----------------------------

CO <sub>2</sub> + água + MEG (m = 0,0 mol·kg <sup>-1</sup> água)			0,99
0,0	19237	126,0	
0,5	14515	105,4	
1,0	11777	91,6	
CO <sub>2</sub> + água + MEG + NaCl (m = 0,6 mol·kg <sup>-1</sup> NaCl)			0,92
0,0	18648	128,9	
0,5	16146	119,7	
1,0	14832	99,8	
CO <sub>2</sub> + água + MEG + NaCl (m = 1,1 mol·kg <sup>-1</sup> NaCl)			0,99
0,0	20460,8	135,5	
0,5	16253,9	121,4	
1,0	12088,6	98,1	
CO <sub>2</sub> + água + MEG + CaCO <sub>3</sub> (m = 0,012 mol·kg <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )			0,99
0,0	23437,2	140,5	
0,5	33912,8	169,6	
1,0	14990,1	102,3	

## 2.4 Conclusões Parciais

Neste estudo foi investigada a solubilidade do CO<sub>2</sub> em misturas binárias, ternárias e quaternárias de água + MEG + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>) em pressões de até 5 bar, diferentes temperaturas (288 a 348 K), diferentes concentrações de sal e razões água/MEG (0, 10, 50, 90 ou 100%). A partir dos resultados obtidos pode-se concluir:

- I. A temperatura exerceu influência sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> tanto na água quanto no MEG; onde o aumento da temperatura levou a uma diminuição da solubilidade;
- II. A adição de MEG na mistura líquida aumenta sensivelmente a quantidade de dióxido de carbono dissolvido na solução.
- III. A constante de Henry em excesso negativa permite concluir que as interações entre água e MEG, favorecem a solubilidade do dióxido de carbono na mistura;
- IV. A pressão e a temperatura têm efeitos positivo e negativo, respectivamente, sobre a solubilidade do dióxido de carbono em misturas água + MEG + sais. A solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento da concentração de sal na mistura (efeito *salting-out*),

porém o aumento da concentração de MEG induz um incremento nos valores de solubilidade do gás.

- V. Os valores negativos de entalpia e entropia do sistema indicam uma redução da solubilidade com o aumento da temperatura.

### 3. PRECIPITAÇÃO DE SAIS EM MISTURAS ÁGUA + MEG

Em reservatórios de petróleo, a água de formação (rica em cátions divalentes tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) está em equilíbrio com o ambiente (petróleo, gás e rochas) e espécies carbônicas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) a alta pressão e temperatura. No entanto, durante a produção, variações de propriedades termodinâmicas (temperatura e pressão) tendem a elevar o pH modificando as condições de equilíbrio, levando à precipitação e deposição de sal inorgânico (ATKINSON *et al.*, 1991; GARCIA *et al.*, 2005; MARTOS *et al.*, 2010).

A formação de depósitos de sais inorgânicos, conhecidos como incrustações (*scales*) é considerado um sério problema na indústria do petróleo. Em particular, o conhecimento da concentração de  $\text{CaCO}_3$  na mistura água/MEG a partir da qual ocorre a sua precipitação, bem como a cinética de crescimento dos cristais de sais formados é de fundamental importância no sentido de garantir especificações e evitar problemas de incrustação e pontos de corrosão nas linhas e equipamentos do sistema de recuperação de MEG.

Este capítulo tem como proposta realizar um estudo sobre medidas de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em soluções aquosas contendo MEG em diferentes concentrações de sal e mistura água/MEG, em temperatura de 298 K e pressão ambiente empregando a técnica de monitoramento em tempo real FBRM (medida de reflectância por feixe de luz focalizado), bem como as técnicas de análise de imagens microscopia ótica e vídeo microscopia de partículas. A realização deste estudo compreende a apresentação dos conceitos gerais, bem como uma revisão dos trabalhos disponíveis na literatura acerca da precipitação de sais envolvendo sistemas formados por água, glicóis e sais. Tais estudos auxiliam no entendimento da cinética de crescimento de cristais durante a precipitação de carbonato de cálcio a partir de soluções supersaturadas com e sem o uso de aditivos.

São apresentados ainda no presente capítulo o procedimento, os resultados experimentais e as principais conclusões da presente tese referentes ao estudo de cinética de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG. Estes dados experimentais também são essenciais para o

projeto de equipamentos, otimização e estudos de viabilidade de processos de recuperação de MEG.

### 3.1 Fundamentação teórica

#### 3.1.1 Cristalização de sais

A cristalização compreende duas etapas principais: a nucleação (dando origem a um grande número de cristais pequenos) e o subsequente crescimento dos cristais (governado por processos cinéticos) que juntos com fenômenos secundários (por exemplo, aglomeração predominante em sistemas que exibem níveis elevados de supersaturação) vão gerar a distribuição granulométrica dos cristais, caracterizada por um tamanho médio e sua dispersão (JONES, 2002; DERENZO, 2003; SILVA, 2010; CALDAS *et al.*, 2014).

O estudo da cristalização pode ser entendido sob dois aspectos. Do ponto de vista termodinâmico avalia-se as energias envolvidas no processo de solidificação enquanto na abordagem cinética, analisa-se a velocidade com que os processos de nucleação e crescimento de cristais ocorrem (CIMM, 2015). A condição termodinâmica de equilíbrio sólido-líquido para um sistema binário pode ser expressa como uma igualdade de potenciais químicos dos componentes em ambas as fases (NÝVLT *et al.*, 2001):

$$\mu_1^L = \mu_1^S \quad (33)$$

em que  $\mu_1$  é o potencial químico do componente 1 (soluto) no líquido e na fase sólida, para o qual vale:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(a_1) = \mu_1^0 + RT \ln(\gamma_1 x_1) \quad (34)$$

Pode-se adotar o componente anidro puro na temperatura e pressão da mistura, como estado padrão,  $a_1$  é a sua atividade,  $\gamma_1$  seu coeficiente de atividade e  $x_1$  sua fração molar na solução. Assim:

$$\mu_1^{L,0} + RT \ln(\gamma_1^L x_1^L) = \mu_1^{S,0} + RT \ln(\gamma_1^S x_1^S) \quad (35)$$

A diferença entre os potenciais químicos de referência se relaciona à variação da energia de Gibbs associada com a transição da fase sólida para a fase líquida através da equação:

$$\mu_1^{L,0} - \mu_1^{S,0} = RT \ln\left(\frac{\gamma_1^L x_1^L}{\gamma_1^S x_1^S}\right) \quad (36)$$

Dessa relação obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1^L}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^L}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln x_1^L}{\partial T}\right)_P \quad (37)$$

dessa forma:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^L}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{RT^2(1+k)} \quad (38)$$

em que:

$$k = \left( \frac{\partial \ln \gamma_1^L}{\partial \ln x_1^L} \right)_p \quad (39)$$

Sob a condição de que  $\Delta H_{\text{sol}}$  é uma função linear da temperatura dentro de um intervalo suficientemente grande. Na equação acima,  $k$  é independente da temperatura para soluções concentradas de eletrólitos. Do ponto de vista termodinâmico, as forças intermoleculares entre soluto e solvente, bem como o ponto de fusão e entalpia de fusão do soluto constituem propriedades relevantes para o estudo de solubilidade do sólido num líquido.

A supersaturação pode ser gerada de diversas maneiras, tais como resfriamento (direto ou indireto), evaporação do solvente (vácuo ou pressão atmosférica), mudança do meio (adição de outro solvente) ou reação química (neutralização, saturação, precipitação e reação eletroquímica). Por algum desses métodos pode-se atingir uma situação na qual a concentração da solução (o potencial químico do componente dissolvido) é maior do que a correspondente ao equilíbrio. Esse excesso na concentração ou potencial químico, o qual representa a força motriz da cristalização, é chamado supersaturação (NÝVLT *et al.*, 2001; JONES, 2002; SILVA, 2010). Usualmente, a supersaturação pode ser expressa em termos da concentração da solução e de acordo com a Equação (36) temos (Jones, 2002; SILVA, 2010):

$$\mu_1^{L,0} - \mu_1^{S,0} = \Delta\mu = \ln \left( \frac{C}{C_{eq}} \right) \cong \frac{C}{C_{eq}} - 1 = \frac{\Delta C}{C_{eq}} \quad (40)$$

ou na Equação (41) através da supersaturação relativa ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C_{\text{eq}}} \quad (41)$$

ou ainda por meio da razão de supersaturação (S):

$$S = \frac{C}{C_{\text{eq}}} = \sigma + 1 \quad (42)$$

onde  $C$  é a concentração da solução e  $C_{\text{eq}}$  representa a saturação de equilíbrio a uma dada temperatura.

Para sistemas na presença de eletrólitos, normalmente existem íons livres em solução e neste caso a solubilidade de cada íon deve ser considerada. A supersaturação relativa pode ser escrita por:

$$\sigma = \sqrt[r]{\frac{[A]^p[B]^q}{k_{\text{sp}}} - 1} \quad (43)$$

onde  $r = p + q$ ,  $[A]^p[B]^q$  representa o produto iônico,  $k_{\text{sp}}$  é o produto de solubilidade dos íons A e B numa determinada temperatura. Para altas concentrações, a atividade química deve ser considerada (MULLIN, 2001; JONES, 2002).

### 3.1.2 Nucleação de sais



A formação de núcleos cristalinos, a taxa de nucleação, é um processo que define o tamanho dos cristais do produto e, portanto suas propriedades físicas e pureza (NÝVLT *et al.*, 2001). A nucleação dá-se por diversos mecanismos de acordo com o modo como se origina, podendo ser nucleação primária e secundária. A nucleação primária pode ser classificada em homogênea ou heterogênea e a nucleação secundária pode ser de superfície, de contato ou aparente.

O tempo decorrido desde a supersaturação até a formação dos primeiros cristais detectáveis no sistema é conhecido como o período de indução. Esse período, como função da supersaturação da solução, pode ser usado para ajudar a determinar os mecanismos envolvidos na cinética de cristalização (JONES, 2002). Assim, o tempo de indução pode ser expresso por (WALTON, 1967):

$$t_{\text{ind}} = t_n + t_g \quad (44)$$

onde  $t_n$  é o tempo necessário para a formação de um núcleo estável e  $t_g$  representa o tempo quando o núcleo cresce até um tamanho detectável.

O tempo de indução experimental é o tempo que decorre entre a supersaturação e a mudança detectável de uma propriedade física que pode ser medida no sistema: o aumento da turbidez, a variação da condutividade em solução, as alterações na atividade dos íons, etc. (FLATEN *et al.*, 2010). Este tempo de espera é bastante influenciado pelo nível de supersaturação da solução, estado de agitação, presença de impurezas, viscosidade (SILVA, 2010).

### Nucleação primária

A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência de cristais. Se a solução é pura (isenta de sólidos), a nucleação ocorre pelo mecanismo de nucleação homogênea, enquanto que na presença de substâncias sólidas ao meio,

a nucleação ocorre de forma heterogênea. Se a nucleação se dá em uma suspensão cristalina, ela é denominada nucleação secundária (NÝVLT *et al.*, 2001; FRAWLEY *et al.*, 2012).

### Nucleação secundária

Diversos mecanismos de nucleação secundária (formação de um novo cristal a partir de um cristal pré-existente) são conhecidos e, provavelmente, atuam simultaneamente. Esses mecanismos podem ser subdivididos em três classes (NÝVLT *et al.*, 2001):

- 1- Nucleação secundária aparente (núcleos são introduzidos na solução);
- 2- Nucleação por contato (causada por atrito);
- 3- Nucleação na camada intermediária (interface cristal-solução).

*1 - Nucleação secundária aparente:* A nucleação inicial ocorre ao submergir um cristal seco na solução supersaturada. Na superfície desse cristal há microcristais, aderidos por forças eletrostáticas ou capilares, geradas pelo atrito dos cristais; após a submersão do cristal na solução, eles começam a se soltar da superfície aderida, servindo de núcleos de crescimento.

*2 - Nucleação por contato:* baseia-se no fato de que a superfície do cristal não é completamente lisa e contém inúmeras imperfeições de diversos tamanhos que vão do núcleo crítico aos visíveis a olho nu. O impacto de um outro corpo sólido nessa superfície atua em uma área superficial muito menor do que no caso de uma face lisa; tais forças podem quebrar essas imperfeições e os microcristais poderão agir como núcleos cristalinos.

*3 - Nucleação na camada intermediária:* os mecanismos de nucleação na camada intermediária da superfície do cristal, isto é, os núcleos são gerados na camada líquida aderida à superfície do cristal.

### 3.1.3 Cinética de crescimento de cristais

Existem várias teorias relacionadas ao crescimento do cristal e, de acordo com NÝVLT *et al.* (2001), podem ser classificadas em duas categorias:

- I. Teorias que envolvem a forma final dos cristais (Teoria das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff e Teoria atomística de Kossel e Stranski) não contêm em seus fundamentos o fator tempo. A forma final do cristal é aquela que terá mínima energia superficial. De acordo com essa teoria, caso uma face apresente um crescimento rápido, ela tenderá a desaparecer gradualmente até forma final.
  
- II. Teorias que envolvem a cinética de crescimento cristalino tentam expressar o efeito de parâmetros como a concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais.

Segundo NYVLT *et al.* (2001) os métodos de medida da velocidade de crescimento dos cristais podem ser divididos em dois grupos: os métodos diretos e os indiretos.

- I. *Métodos diretos*: a esse grupo pertencem os métodos experimentais com base na observação e nas medidas diretas realizadas em microscópio ótico. Geralmente, utiliza-se um único cristal. Os métodos mais utilizados são:
  - (a) medida do tamanho do cristal, sob microscópio ótico, no início e final do experimento;
  - (b) medida utilizando microscópio de percurso (catetômetro), que permite o monitoramento direto da medida do tamanho do cristal;
  - (c) medida direta com o uso do micrômetro;
  - (d) pesagem de um cristal único com medida do aumento da massa. O cristal pode ser pesado antes, durante ou depois do experimento.
  - (e) método do leito fluidizado, no qual o aumento da massa de uma certa quantidade de cristais, obtido pelo escoamento de uma solução supersaturada, é medido no início e no final do experimento.
  
- II. *Métodos indiretos*: utilizam a medida de outros dados experimentais. Estes podem ser, por exemplo, a distribuição de tamanhos dos cristais obtidos:

(a) em cristalizadores agitados em batelada ou contínuo, seguindo o aumento da massa dos cristais em suspensão.

### 3.1.4 Técnicas empregadas no estudo de precipitação de $\text{CaCO}_3$ em misturas de solventes

Diferentes técnicas tem sido empregadas para monitorar a evolução do processo de precipitação do  $\text{CaCO}_3$  em sistemas aquosos: difração de raio X (XRD – do inglês: *X-ray diffraction*), eletrodo íon seletivo (ISE– do inglês:– *ion-selective electrode*), difração de raio laser (LD – do inglês: *Laser diffraction*), microscopia eletrônica de varredura (SEM – do inglês: *scanning electron microscopy*), medida de reflectância por feixe de luz focalizado (FBRM – do inglês: *focused beam reflectance measurement*), espectroscopia de atenuação ultrassônica (UAS – do inglês: *ultrasonic attenuation spectroscopy*), calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês: *differential scanning calorimetry*), análise de imagens (IA – do inglês: *image analysis*). VERDOES *et al.* (1992), OLSSON (1995), GEBAUER *et al.* (2009), UDREA *et al.* (2012) empregaram ISE para monitorar a atividade do íon  $\text{Ca}^{2+}$  em soluções aquosas supersaturadas e assim determinar o tempo de indução e a nucleação dos cristais de  $\text{CaCO}_3$ . LI *et al.* (2005) realizaram um estudo comparativo entre as técnicas mais utilizadas no estudo de precipitação: LD, UAS, FBRM e IA para a determinação da distribuição do tamanho de partículas de diferentes sólidos com partículas esféricas e não esféricas. ZHANG *et al.* (2001) e LIPUS e DOBERSEK (2007) determinaram a morfologia do  $\text{CaCO}_3$  e tamanho das partículas dos sólidos empregando XRD e SEM.

Para avaliar a cinética de crescimento dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG foram empregados neste estudo dois métodos descritos a seguir.

### 3.1.5 Análise de imagens

#### Microscopia ótica - MO

O microscópio ótico é um instrumento que permite observar objetos de pequenas dimensões ou invisíveis a olho nu. Fornece uma imagem aumentada e geralmente invertida devido à associação de lentes (BELLINI, 2011). Este foi utilizado com o propósito de verificar

a cinética de crescimento, bem como o tamanho dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG. O equipamento possui um sistema de aquisição de imagens através de uma câmera de vídeo chamado de vídeo microscopia. Esse sistema é acoplado a um computador que permite a visualização e o tratamento de imagens com o auxílio de softwares específicos (SJÖBLOM *et al.*, 2003; BORGES, 2011).

O microscópio ótico é composto por uma parte mecânica que fornece o suporte e o movimento da amostra e outra parte ótica formada por dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular que ampliam as imagens. A objetiva fornece uma imagem real e ampliada do objeto que é observado enquanto que a ocular fornece uma imagem virtual e ampliada da imagem real que se formou pela objetiva (SANTOS, 2015).

O microscópio ótico possui como vantagens a sua disponibilidade, custo relativamente baixo se comparados a outros equipamentos e proporciona uma medida não destrutiva da amostra. É possível obter informações tais como o estado da amostra, geometria e dispersão, além da cinética de crescimento das partículas estudadas. As desvantagens estão na sua resolução e precisão limitadas pelos sistemas óticos tradicionais. Além disso, a técnica é bem empregada em sistemas cujas partículas possuem dimensões acima de um micrômetro e a amostra deve ser representativa de todo o sistema (SANTOS, 2015).

#### Vídeo microscopia de partículas - PVM

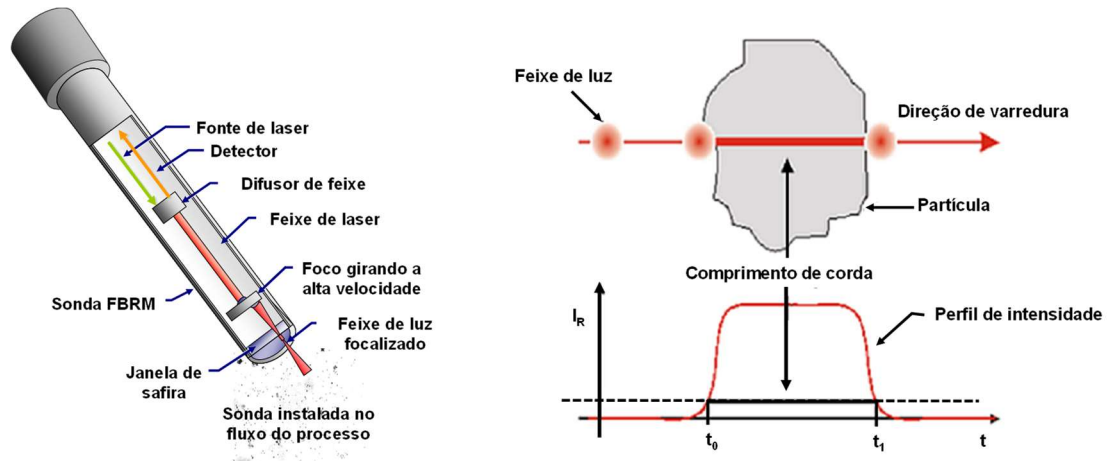
A visualização e medida do tamanho das partículas em linha consistem num método de obtenção de imagens de vídeo utilizando a sonda PVM. O PVM utiliza uma câmera com CCD (*charge-coupled device*) de alta resolução e fonte de iluminação interna. Consiste de 6 *lasers* que iluminam uma pequena área na extremidade da sonda (janela de safira com 19 mm). A sonda fornece imagens digitais da área iluminada com um campo de visualização de 1075 x 825  $\mu\text{m}$  em frações de segundos. Uma das vantagens do PVM é não necessitar de calibração e a facilidade na interpretação de dados, além de capturar milhares de imagens com qualidade microscópica por experimento em processo e em tempo real - eliminando a amostragem *offline*. O PVM fornece rapidamente o conhecimento essencial do tamanho de cristais, partículas e gotículas (METTLER-TOLEDO LASENTEC, 2001). Entretanto, apresenta como desvantagem o limite mínimo de detecção. A imagem só mostra clara resolução de partícula

para tamanhos acima de 20  $\mu\text{m}$ . O que consiste numa limitação quando se pretende investigar fenômenos tais como nucleação e crescimento de cristais.

### 3.1.6 Medida de reflectância de um feixe focalizado – FBRM

O FBRM é um equipamento que permite análise em tempo real do tamanho de partículas no processo. É constituído de um feixe de laser de infravermelho próximo (780 nm) com foco na suspensão, o qual é projetado na janela da sonda (safira) de 19 mm e com uma velocidade fixa de 2 m s<sup>-1</sup>. Quando o laser atinge um cristal, a luz é refletida para a sonda, o software analisa o sinal e o tempo de reflexão é contabilizado fornecendo uma distribuição de comprimento de corda, na forma de contagem *versus* comprimento de corda (METTLER–TOLEDO LASENTEC, 2001). Este cálculo é realizado pela multiplicação do tempo em que houve registro de reflexão pela velocidade de rotação do laser.

O aparelho totaliza as medições feitas num determinado intervalo de tempo, gerando uma medida *inline* proporcional à distribuição de tamanho de partícula, bem como uma frequência de cordas, ou seja, contagem do número total de cordas medidas naquele intervalo de tempo referente a concentração de sólidos em suspensão (Figura 13). A distribuição dada pelo FBRM através do CLD (*chord length distribution*) ou distribuição do comprimento de corda pode ser estatisticamente relacionada com o CSD (*crystal size distribution*). De acordo com PONS *et al.* (2006) e KOUGOULOS *et al.* (2005) uma das principais vantagens do FBRM é a de combinar informações como tamanho e concentração de partículas em tempo real quando comparada a outras técnicas. A maior desvantagem deste método é que, em uma determinada medição, não se pode saber com certeza qual corda da partícula foi considerada e em qual orientação. Além disso, apresenta também como desvantagem o limite mínimo de detecção de tamanho de partículas (1 $\mu\text{m}$ ) quando se tem interesse em estudar a nucleação, bem como a cinética de precipitação.



**Figura 13:** Monitoramento de comprimento de corda de uma partícula através de uma sonda de processo FBRM. Fonte: Mettler Toledo.

O FBRM é uma técnica que permite monitorar a evolução da distribuição do tamanho de partículas, através de dados de distribuição do tamanho de cordas num determinado intervalo de tempo (ABRAHÃO, 2007; ABBAS *et al.*, 2002).

Esta técnica tem sido utilizada no estudo de cristalização (TADAYYON e ROHANI, 2000; FUJIWARA *et al.*, 2002; AL NASSER *et al.*, 2008; 2011; 2013). A mudança na distribuição do comprimento de corda (CSD) para diferentes classes de tamanho de partículas (finas, intermediárias e grossas) pode ser monitorada em função do tempo, permitindo o isolamento da faixa de tamanhos de partículas em que ocorra mudança (AL NASSER *et al.*, 2008).

### 3.1.7 Precipitação de carbonato de cálcio em misturas de solventes

O carbonato de cálcio é formado por processos de cristalização em diversos ecossistemas terrestres e aquáticos (LIPPMANN, 1973; FALINI *et al.*, 2009). A morfologia do carbonato de cálcio, bem como a cinética é determinada pela natureza do substrato (DALAS *et al.*, 2000; OLIVEIRA, 2005).

De acordo com SPANOS e KOUTSOUKOS (1998) e AGUIAR *et al.* (1999) polímeros diferentes de um mesmo composto químico podem apresentar diferentes solubilidades. O carbonato de cálcio possui diferentes polímeros classificados em cristalinos anidros (vaterita, calcita e aragonita) e metaestáveis (carbonato de cálcio amorfo, mono-hidratado e hexa-

hidratado). A vaterita tem uma estrutura hexagonal que normalmente resulta em esferas, a aragonita tem uma estrutura ortorrômbica, muitas vezes encontrada na forma de agulha, enquanto a calcita tem uma estrutura trigonal, com a forma de cubos (FLATEN *et al.*, 2009). A presença de vaterita, calcita e aragonita é possível, dependendo da concentração de íon de cálcio, pH, temperatura e pressão do sistema (ADDADI *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2005; TANG *et al.*, 2009).

MANOLI e DALAS (2000) apresentaram estudos acerca da cinética de precipitação espontânea da vaterita na presença de etanol, isopropanol e dietilenoglicol empregando um método de composição constante em pH = 8,5. As velocidades iniciais de precipitação da vaterita foram proporcionais à supersaturação da solução. Os autores concluíram que os álcoois afetaram a cinética de crescimento, estabilizando a vaterita e impedindo assim sua transformação em calcita.

ABDEL-AAL *et al.* (2002) descreveram o mecanismo de precipitação de CaCO<sub>3</sub> em solução aquosa supersaturada como um processo de três estágios: (i) formação de uma fase amorfa, (ii) formação de fase metastável (aragonita) a elevada temperatura e a formação de vaterita a baixa temperatura por meio da recristalização da calcita e (iii) transformação de polimorfos metaestáveis em fase estável calcita.

De acordo com WEN *et al.* (2003), a vaterita é a primeira espécie formada em soluções aquosas sob condições de precipitação espontânea, porém, é instável. Essa fase instável é rapidamente convertida em calcita e pode ser estabilizada no meio de cristalização na presença de aditivos (compostos organofosforados e compostos de boro). Quanto maior a concentração dos aditivos, maior será o tempo de estabilidade da vaterita. Além disso, um aumento na concentração dos aditivos leva a uma redução do tamanho das partículas.

AL NASSER *et al.* (2008) investigaram o efeito da concentração de íons cálcio (0,01 a 0,05 mol L<sup>-1</sup>) na precipitação do CaCO<sub>3</sub> em soluções aquosas empregando a técnica FBRM. Os ensaios de precipitação de CaCO<sub>3</sub> foram conduzidos a partir de soluções de íons carbonato – NaHCO<sub>3</sub> e íons cálcio – CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. As soluções foram mantidas sob agitação durante 1 hora em temperatura controlada de 298 K. Conforme esperado, os resultados indicaram que o aumento da concentração da solução aumentou o número total de cordas e reduziu o tempo de indução à precipitação.



FLATEN *et al.* (2009) avaliaram a influência da concentração de MEG e da temperatura na morfologia do precipitado de  $\text{CaCO}_3$  em soluções aquosas supersaturadas. Os autores observaram que altas concentrações de MEG favorecem a formação de vaterita e altas temperaturas promovem a formação de aragonita. Além disso, observou-se também que a adição do MEG reduziu o tamanho das partículas o que sugere que a velocidade de nucleação é afetada pelo co-solvente. Esse efeito foi mais pronunciado para concentrações a partir de 90% de MEG.

FLATEN *et al.* (2010) reportaram dados experimentais do tempo de indução para a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG em diferentes concentrações mássicas (0 a 90%) e temperaturas (298 a 353 K) utilizando medidas de condutividade. Os resultados mostraram que altas concentrações de MEG em baixas temperaturas retarda o crescimento do cristal. Para baixas concentrações de MEG, o tempo de indução diminuiu com o aumento da temperatura, como esperado a partir da teoria clássica de nucleação. Por outro lado, o aumento da adição de MEG prolongou o tempo de indução, embora o MEG aumente a razão de supersaturação da solução.

MARTOS *et al.* (2010) estudaram a precipitação do  $\text{CaCO}_3$  utilizando dois métodos experimentais. O método 1 consistiu na obtenção do  $\text{CaCO}_3$  através da mistura de íons carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) com íons cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) a 25 °C e o método 2 foi conduzido por dissolução de  $\text{CaCO}_3$  controlando o pH da solução através da adição de NaOH. Os sólidos precipitados foram analisados por meio de diferentes técnicas: LD, FBRM, MEV e XRD. Foram avaliados também os efeitos da temperatura, cinética e íons  $\text{Mg}^{2+}$  presentes na morfologia do  $\text{CaCO}_3$ . A cinética deste processo foi estudada comparando os sólidos obtidos por ambos os métodos. A influência de íons  $\text{Mg}^{2+}$  na morfologia do carbonato de cálcio foi avaliada em condições estáticas com e sem magnésio na solução. Os resultados mostraram que o  $\text{CaCO}_3$  precipita sob a forma de calcita, aragonita e vaterita. Os cristais obtidos são formados principalmente por aragonita. A vaterita é predominante em maiores temperaturas. Altas concentrações de íons magnésio levaram à formação de aragonita. As morfologias obtidas pelos métodos 1 e 2 foram, respectivamente, romboédricas e esféricas.

AL NASSER *et al.* (2011) avaliaram a precipitação do carbonato de cálcio na presença do inibidor ácido dietilenotriaminopenta – metileno fosfônico (DETPMP) em diferentes concentrações (5, 10, 25 e 50 ppm), temperaturas (298 a 353 K) e concentrações de íons cálcio (0,01 a 0,05  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) utilizando a técnica FBRM. O procedimento experimental consistiu em

preparar uma solução a partir da reação de íons de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e íons de carbonato ( $\text{NaHCO}_3$ ). As soluções foram mantidas sob agitação durante 1 hora em temperatura controlada. Amostras foram posteriormente caracterizadas por SEM. Os autores observaram que o período de indução foi reduzido em temperaturas mais elevadas. A precipitação do carbonato de cálcio diminuiu na presença do inibidor. O efeito do inibidor foi reduzido em condições de elevadas concentrações e temperaturas.

### *3.2 Materiais e métodos*

A precipitação do  $\text{CaCO}_3$  tem sido amplamente estudada em sistemas aquosos conforme apresentada na revisão da literatura na seção 3.1.7. Porém, não há estudos relacionados à cinética de precipitação do  $\text{CaCO}_3$  em misturas contendo glicóis empregando a técnica FBRM, bem como a técnica de microscopia ótica. Nesta, serão apresentados os resultados de monitoramento *inline* e *offline* da precipitação de  $\text{CaCO}_3$  realizados em misturas água + MEG em distintas concentrações de íons cálcio e íons carbonato, temperatura de 298 K e pressão ambiente utilizando as técnicas FBRM, microscopia ótica e PVM.

#### *3.2.1 Materiais*

Para a realização de todas as medidas experimentais foram empregados como reagentes água ultra pura (Milli-Q), cloreto de cálcio di-hidratado (99%, Synth), bicarbonato de sódio (99,7%, Synth) e MEG (99,5%, Merck), este último utilizado como recebido sem nenhum tratamento adicional.

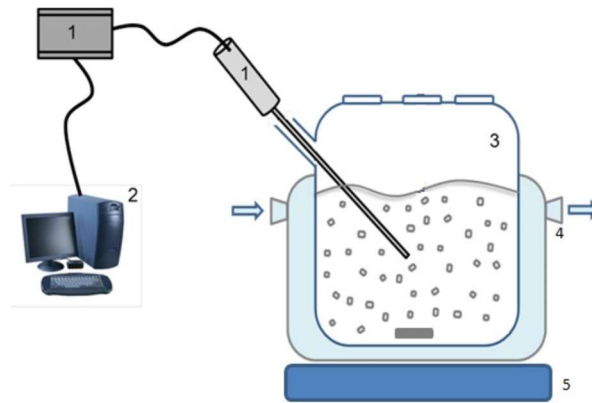
#### *3.2.2 Aparato e procedimento experimental*

*Técnica FBRM - monitoramento inline:* Os ensaios de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG foram conduzidos num reator de vidro encamisado (600 mL) acoplado a um banho

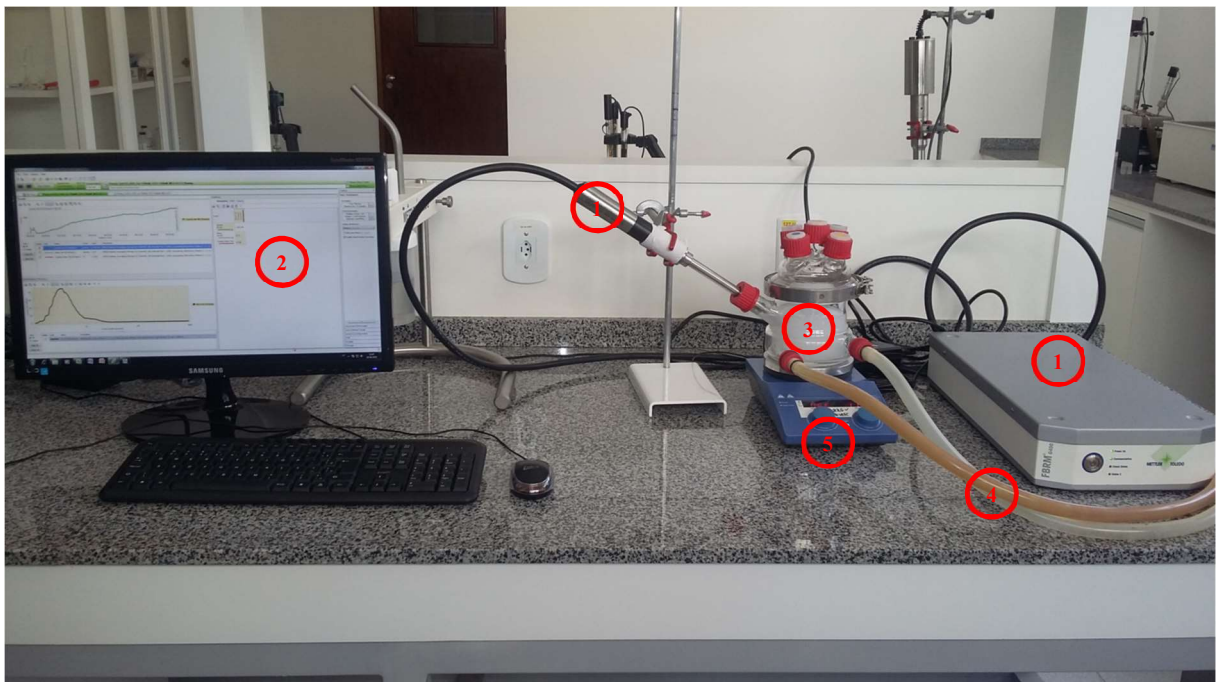
ultratermostático com circulação (Quimis, modelo Q214M4) previamente controlado na temperatura do experimento, conforme mostrado no esquema da Figura 14. Para promover a agitação da solução e assim manter os cristais suspensos na solução foi utilizado um agitador magnético (IKA, modelo RCT basic) a uma rotação constante de 1100 rpm (AL NASSER *et al.*, 2011). A ação mecânica transfere energia mecânica à solução influenciando no período de indução de formação dos cristais, bem como na supersaturação (NÝVLT *et al.*, 2001). A sonda FBRM (Mettler Toledo, modelo G400) foi inserida no reator a uma inclinação de 45° com relação a base para evitar a formação de incrustação em sua extremidade, assegurado pelo erro máximo permissível do equipamento (fouling index < 10%). A sonda é então conectada a um computador que registra informações sobre os cristais precipitados.

O procedimento experimental consistiu no preparo, inicialmente, das soluções necessárias para a precipitação de CaCO<sub>3</sub>. As fontes de íon cálcio e íon carbonato foram obtidas a partir de soluções aquosas de cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) e soluções aquosas de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) em distintas concentrações de cálcio e carbonato (10, 20, 30, 40, 50 e 100 mMol L<sup>-1</sup>), baseadas no trabalho de AL NASSER *et al.* (2008), misturas de volumes iguais e diferentes razões água/MEG (0, 10 ou 50% mol). Todas as amostras foram preparadas gravimetricamente utilizando uma balança analítica (Shimadzu, modelo AUX220) com uma precisão de 10<sup>-4</sup>g.

As soluções foram filtradas através de um sistema de filtração (Vidrolabor) utilizando filtro de nylon de 0,45µm (Allcrom) para evitar que quaisquer impurezas possam atuar como núcleos e consequentemente interferir no processo de cristalização não semeada. A solução de NaHCO<sub>3</sub> foi vertida no reator e mantida sob agitação e temperatura controladas. Em seguida a solução de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O mantida na mesma temperatura do experimento foi adicionada (numa única etapa) e as análises com o FBRM foram iniciadas com taxa de aquisição de dados a cada 2 segundos. O tempo de monitoramento foi de 60 minutos para todas as condições investigadas. Para uma melhor visualização, todos os resultados de cinética de precipitação são apresentados com valores de número de cordas obtidos em intervalos de tempo de 1 minuto.



**Figura 14:** (a) Diagrama esquemático da unidade experimental de precipitação de sais em misturas água + MEG empregando o FBRM: 1- Sonda e módulo do FBRM; 2- Computador; 3- Reator; 4- Banho de água; 5- Agitador magnético e chapa de agitação.



**Figura 14:** (b) Aparato experimental para determinação da precipitação do carbonato de cálcio em misturas água + MEG: 1- Sonda e módulo do FBRM; 2- Computador; 3- Reator; 4- Banho de água; 5- Agitador magnético e chapa de agitação.

Microscopia ótica - amostragem offline: Esta etapa compreende a análise de uma pequena quantidade de amostra das soluções de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaHCO}_3$  que é colocada sobre uma lâmina posicionada no caminho da luz do microscópio ótico (Carl Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT) acoplado a uma câmera (modelo Axioacam ICc 3 1× 1108-963) e que é devidamente registrada por um computador que permite visualização. As imagens foram geradas utilizando

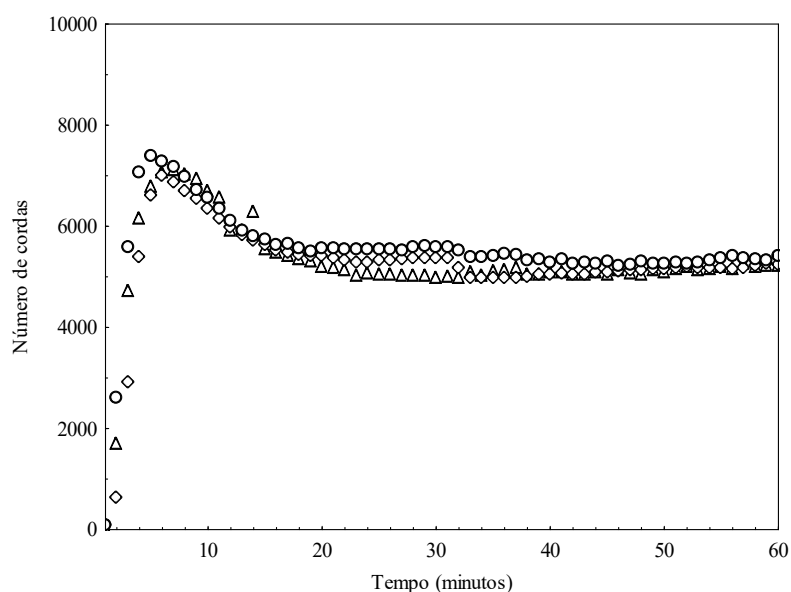
as lentes ocular 10× e objetivas de 10× (modelo EC Epiplan 44 20 30 - 9902) e 20× (modelo EC Epiplan 44 20 40 - 9901) de ampliação o que corresponde a uma ampliação total de 100× e 200×. As imagens foram obtidas a temperatura e pressão ambiente em intervalos regulares de 10 segundos.

Vídeo microscopia de partículas - amostragem inline: A aquisição de dados foi realizada inserindo uma sonda PVM (Mettler Toledo, modelo V819) no reator concomitantemente com a sonda FBRM. O PVM fornece em tempo real imagens de vídeo do tamanho de partículas no processo.

### 3.3 Resultados experimentais e discussão - Precipitação de $\text{CaCO}_3$ em misturas água + MEG

#### 3.3.1 Ensaios Preliminares

Testes preliminares foram realizados com objetivo de verificar o funcionamento da sonda bem como a reprodutibilidade dos resultados obtidos através do aparato e procedimento experimentais. A Figura 15 mostra a reprodutibilidade dos dados na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em água, na concentração das soluções reagentes de  $40 \text{ mMol L}^{-1}$  empregando a técnica FBRM. A sonda FBRM, imersa na solução e posicionada com angulação de  $45^\circ$ , fez aquisições de contagens em tempo real, em intervalos de 2 segundos, durante 60 minutos.

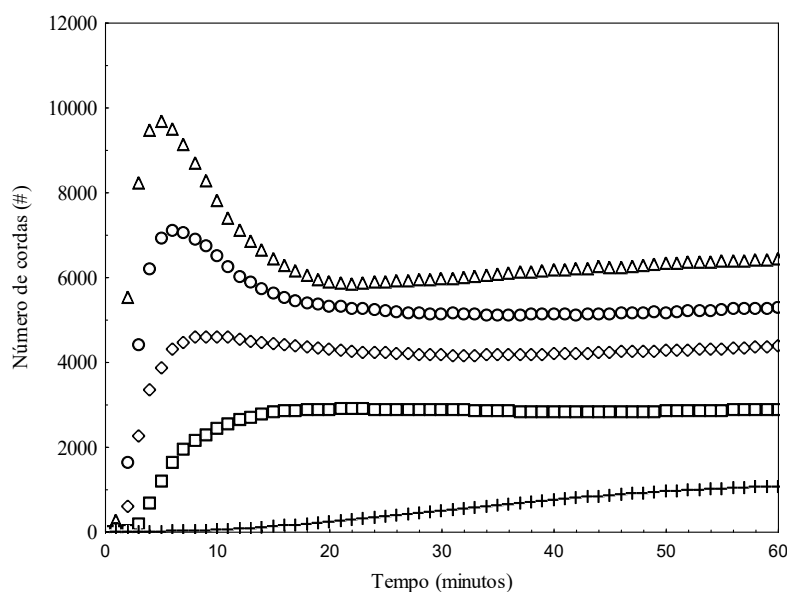


**Figura 15:** Reprodutibilidade na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em solução aquosa na temperatura de 298 K e concentração de íon cálcio a  $40 \text{ mMol L}^{-1}$  empregando a técnica FBRM: ( $\Delta$ )  $40 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  (1); ( $\diamond$ )  $40 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  (2); ( $\circ$ )  $40 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  (3).

A partir das curvas apresentadas na Figura 15, pode ser observada uma boa concordância entre os resultados obtidos indicando que o aparato e procedimento experimental adotados para o monitoramento da precipitação de carbonato de cálcio são fornecem resultados reprodutíveis permitindo monitorar a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , bem como a evolução do número dos cristais de  $\text{CaCO}_3$ .

### 3.3.2 Monitoramento da precipitação de $\text{CaCO}_3$ em soluções aquosas

O efeito da concentração de íons cálcio sobre o número total de cordas interceptadas pelo feixe laser da sonda FBRM pode ser observado na Figura 16. Os experimentos de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  foram realizados a 298 K, sob agitação constante de 1100 rpm e distintas concentrações de íons cálcio (10 a  $50 \text{ mMol L}^{-1}$ ).



**Figura 16:** Efeito da concentração de íons cálcio na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em solução aquosa, temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM: ( $+$ )  $10 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\square$ )  $20 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\diamond$ )  $30 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\circ$ )  $40 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  e ( $\triangle$ )  $50 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

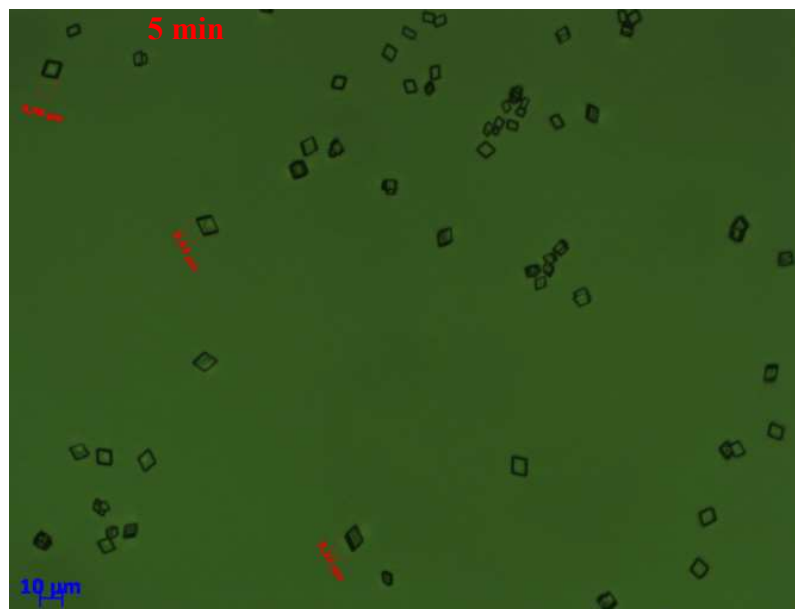
Conforme esperado, à medida que aumenta a concentração de íons cálcio na solução, a taxa de formação de partículas também aumenta também aumenta (AL NASSER *et al.*, 2008). Percebe-se ainda que nos primeiros minutos existe um crescimento expressivo seguido da redução do número de cordas. Isso se deve ao efeito de aglomeração que ocorre em função da quantidade de partículas presentes na solução. As partículas finas, que predominam inicialmente, permitem a formação de agregados maiores. Esta tendência é melhor observada para altas concentrações de íons cálcio (40 e 50 mMol L<sup>-1</sup>). Uma vez que a literatura não reporta este comportamento na precipitação de carbonato de cálcio empregando a técnica FBRM para monitoramento (AL NASSER *et al.*, 2008; 2013) buscou-se verificar visualmente este efeito através da microscopia ótica.

A Figura 17 mostra uma sequência de micrografias que apresentam o efeito da concentração inicial de íons cálcio na evolução do tamanho de partícula de carbonato de cálcio em água em diferentes concentrações de íons cálcio: (a) 10 mMol L<sup>-1</sup> e (b) 50 mMol L<sup>-1</sup> através da técnica de microscopia ótica. As imagens obtidas por microscopia ótica foram geradas a partir de um mesmo ponto focal com lentes ocular 10× e objetiva de 20×. Observando a sequência dessas imagens percebe-se que existe a formação de aglomerados em algumas regiões (regiões destacadas), principalmente nas soluções mais concentradas, comprovando o efeito observado na Figura 16. Além disso é possível observar o aumento da quantidade de partículas presentes no meio e o polimorfo formado tem aspecto similar a calcita (FLATEN *et al.*, 2009). É possível também acompanhar a evolução do tamanho precipitado em diferentes estágios de precipitação.





**Figura 17:** (a) Efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água na concentração de íons cálcio de  $10 \text{ mMol L}^{-1}$  na temperatura de 298 K. Imagens obtidas com microscopia ótica.





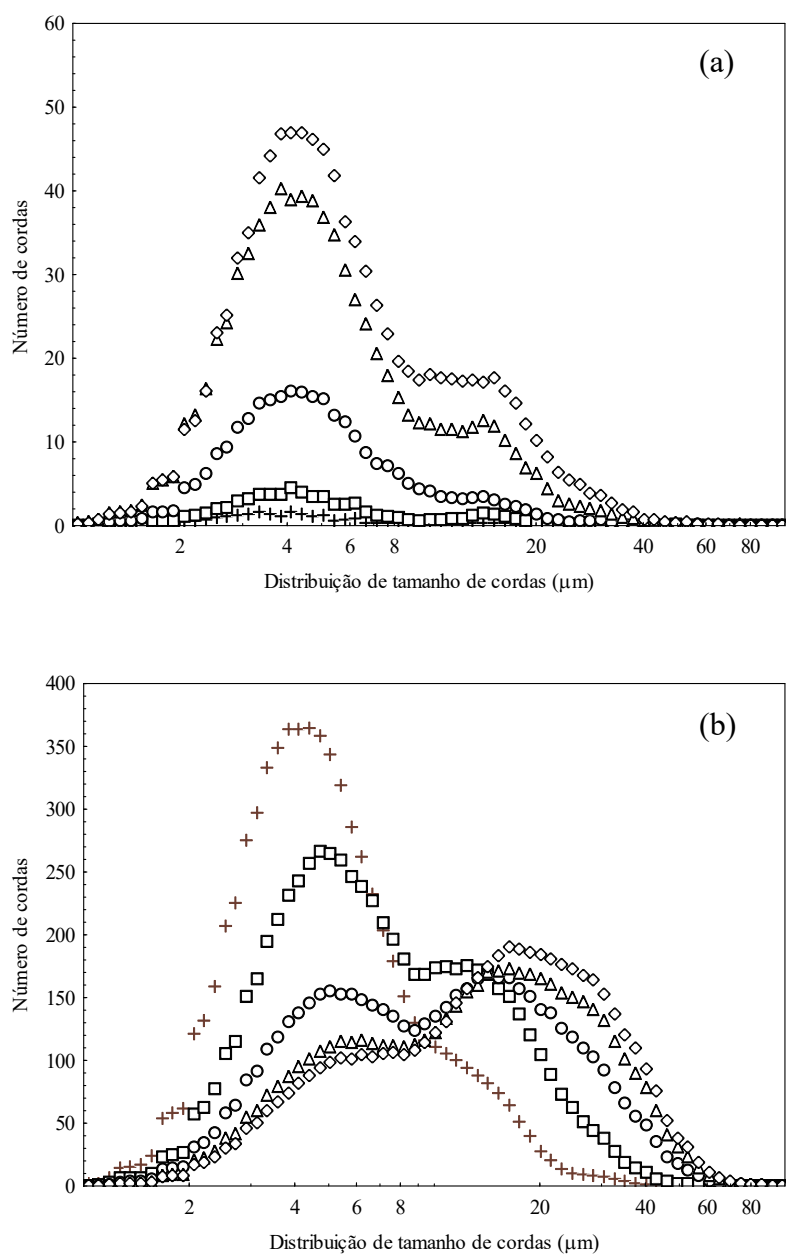


**Figura 17:** (b) Efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água na concentração de íons cálcio de  $50 \text{ mMol L}^{-1}$  na temperatura de 298 K. Imagens obtidas com microscopia ótica.

A Figura 18 apresenta o efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água para a solução mais diluída ( $10 \text{ mMol L}^{-1}$ ) e mais concentrada investigadas ( $50 \text{ mMol L}^{-1}$ ) através dos momentos de distribuição de tamanho de corda na temperatura de 298 K. Os valores de tempo selecionados foram de 5, 10, 20, 40 e 60 minutos para ambas as concentrações. À medida que ocorre a variação do tempo percebe-se que a distribuição de tamanho de cordas passa de uma distribuição unimodal com tamanho médio de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  para uma distribuição de tamanho bimodal com a nova classe formada apresentando tamanho médio de corda de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$  para a solução mais diluída (Figura 18(a)) enquanto que para a solução mais concentrada, o tamanho médio da segunda classe formada é de aproximadamente  $20 \mu\text{m}$ .

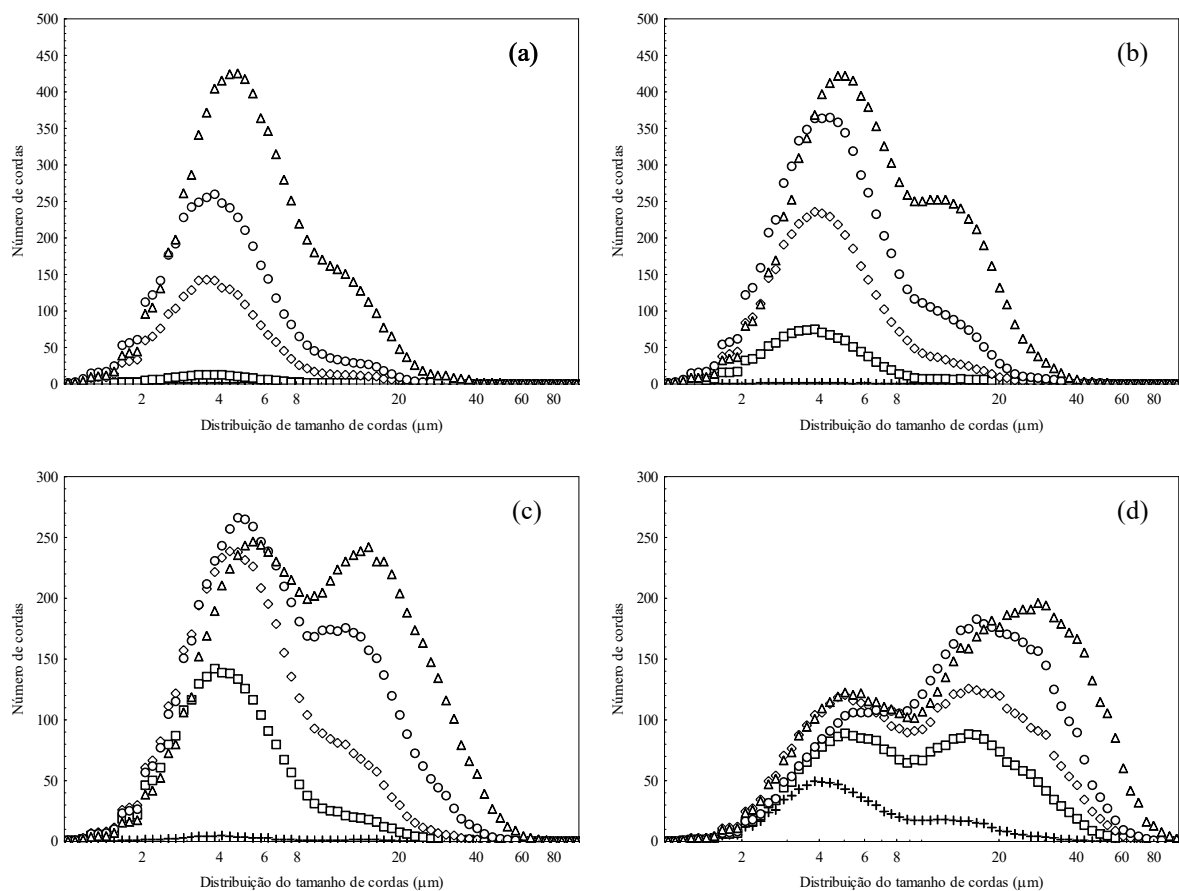
Uma análise do número de cordas para diferentes classes de tamanho mostra que, no início da precipitação, isto é, durante a formação e o crescimento das partículas o tamanho das cordas  $<10 \mu\text{m}$  predomina sobre o número total de cordas para ambas as soluções. A população deste tamanho de corda diminui ao passo que há um aumento da população de  $10\text{--}60 \mu\text{m}$ . O tempo de precipitação leva a um aumento do tamanho médio das cordas para ambas as concentrações de íons cálcio. Este fenômeno apresenta duas contribuições, uma delas devido ao crescimento das partículas formadas e a outra devido à aglomeração dos cristais precipitados.

O efeito de aglomeração se torna mais pronunciado à medida que a concentração inicial de íons cálcio aumenta.



**Figura 18:** Efeito do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água e concentração de íon cálcio: (+) 5 minutos; (□) 10 minutos; (○) 20 minutos; (△) 40 minutos; (◇) 60 minutos. Em (a) 10 mMol L<sup>-1</sup> e (b) 50 mMol L<sup>-1</sup>.

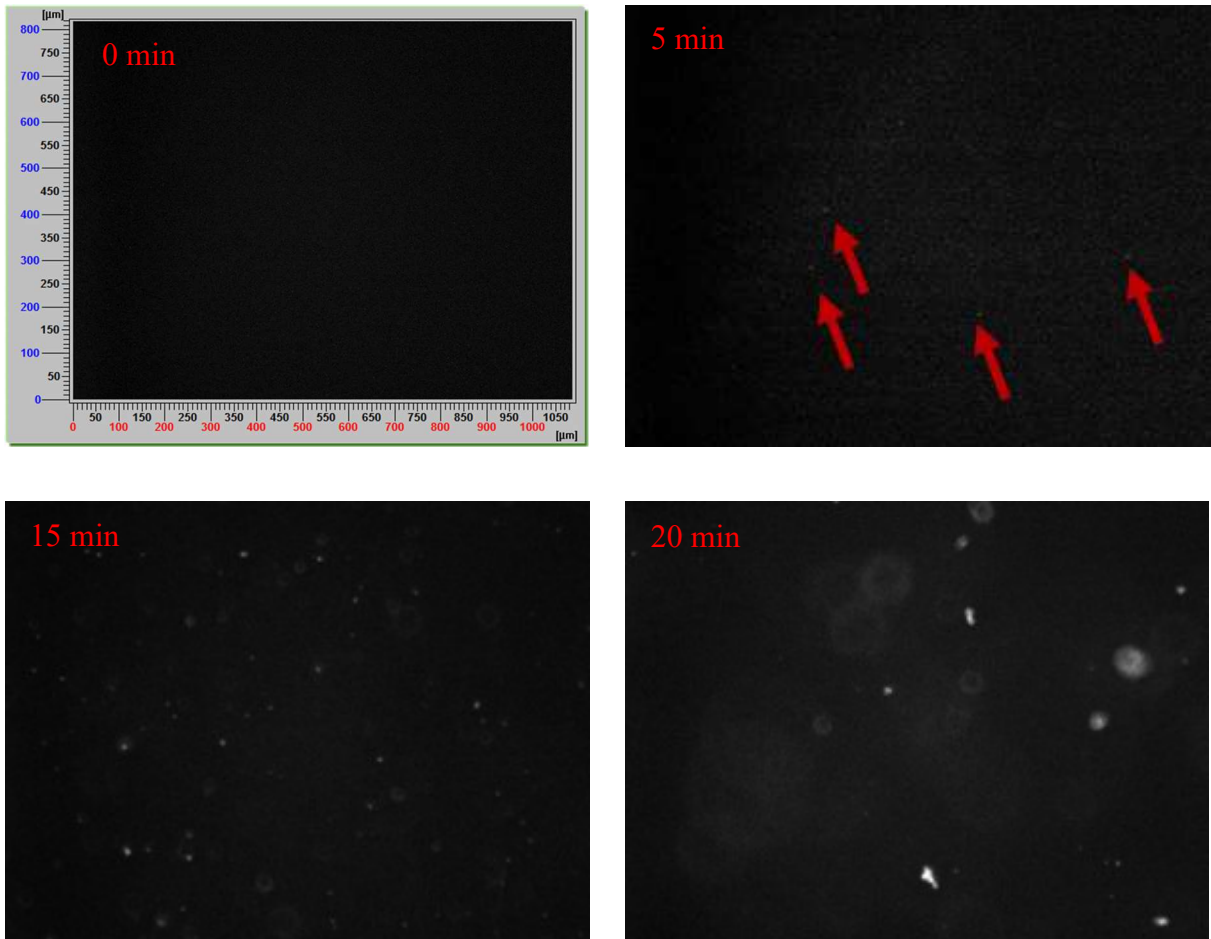
O efeito da concentração de íons cálcio sobre a distribuição do tamanho de cordas em tempos específicos pode ser visualizado na Figura 19. Nesta figura são apresentadas as distribuições de tamanho de corda nos tempos de 3, 5, 10 e 50 minutos.



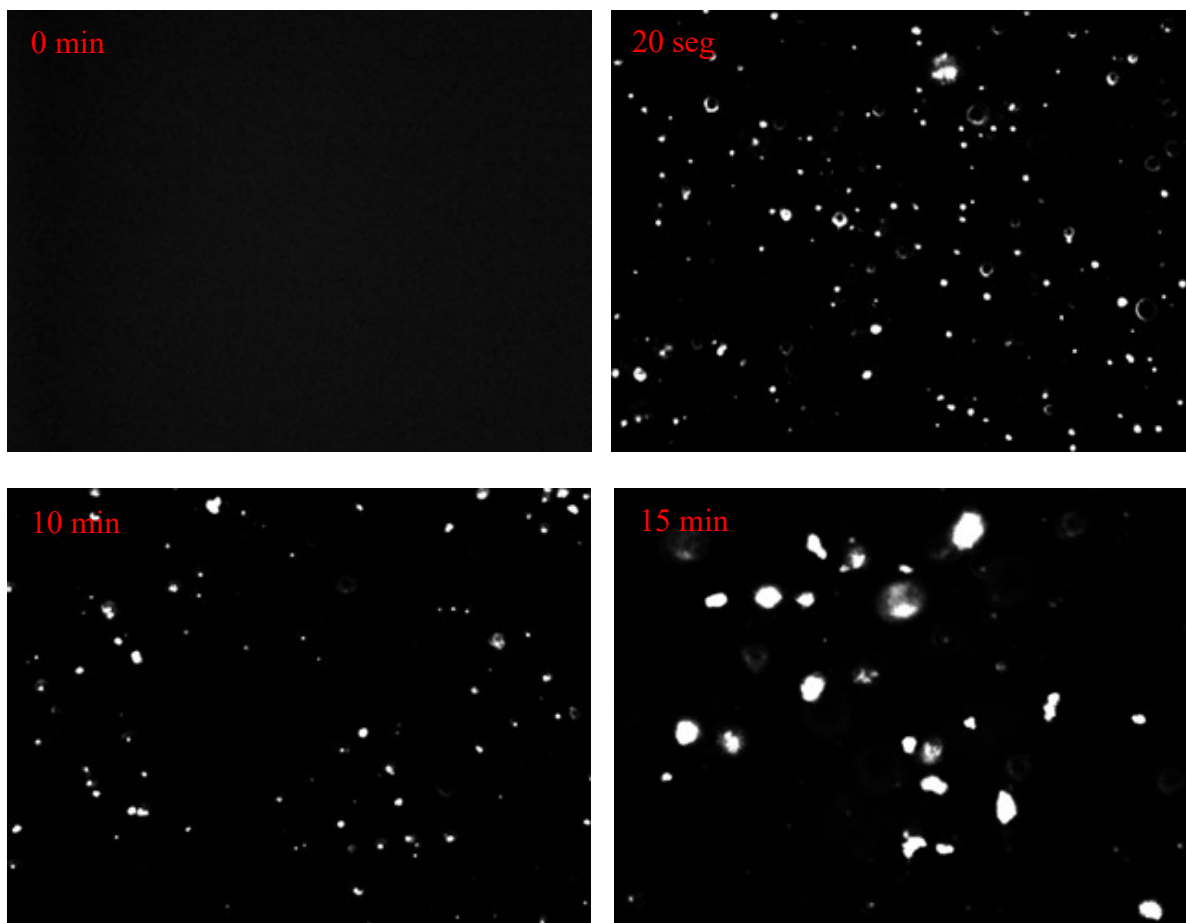
**Figura 19:** Efeito da concentração inicial de íons cálcio sobre a distribuição de tamanho de cordas durante a precipitação de carbonato de cálcio em água na temperatura de 298K: (+) 10 mMol·L<sup>-1</sup>; (□) 20 mMol·L<sup>-1</sup>; (◇) 30 mMol·L<sup>-1</sup>; (○) 40 mMol·L<sup>-1</sup> e (△) 50 mMol·L<sup>-1</sup>. Em (a) 3 minutos; (b) 5 minutos; (c) 10 minutos e (d) 50 minutos.

Conforme pode ser visualizado nas Figuras 19(a) a 19(d), a taxa de formação de partículas é mais lenta para as soluções menos concentradas. É possível observar também o deslocamento dos pontos de máximo das distribuições de tamanho, o que indica o crescimento de partículas. Além disso, nas soluções mais concentradas observa-se um efeito muito pronunciado da aglomeração já em tempos iniciais de precipitação, através do aparecimento de uma nova classe de partículas com tamanho médio entre 15 e 20 μm e uma diminuição pronunciada na classe de partículas com tamanho médio de aproximadamente 4μm. Claramente nestes casos, as partículas com tamanhos menores aderem umas nas outras formando aglomerados. É possível também acompanhar a evolução do tamanho precipitado em diferentes estágios de precipitação.

As imagens *inline* obtidas a partir do PVM, registradas simultaneamente com a sonda de FBRM, também confirmam a influência da supersaturação na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  (Figura 20).



(a)

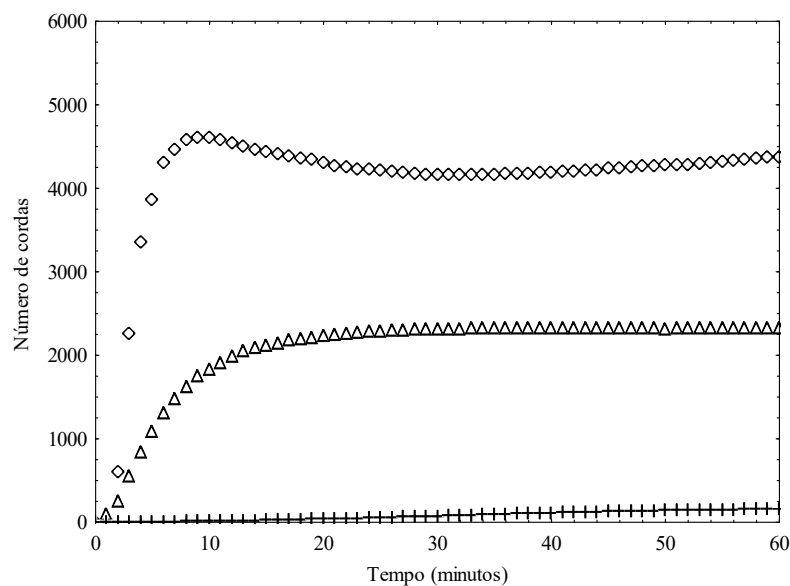


(b)

**Figura 20:** Efeito da supersaturação e do tempo de precipitação de carbonato de cálcio em água em diferentes concentrações de íons cálcio: (a)  $10 \text{ mMol L}^{-1}$  e (b)  $100 \text{ mMol L}^{-1}$ . Imagens obtidas com PVM.

### 3.3.3 Monitoramento da precipitação de $\text{CaCO}_3$ em misturas água + MEG

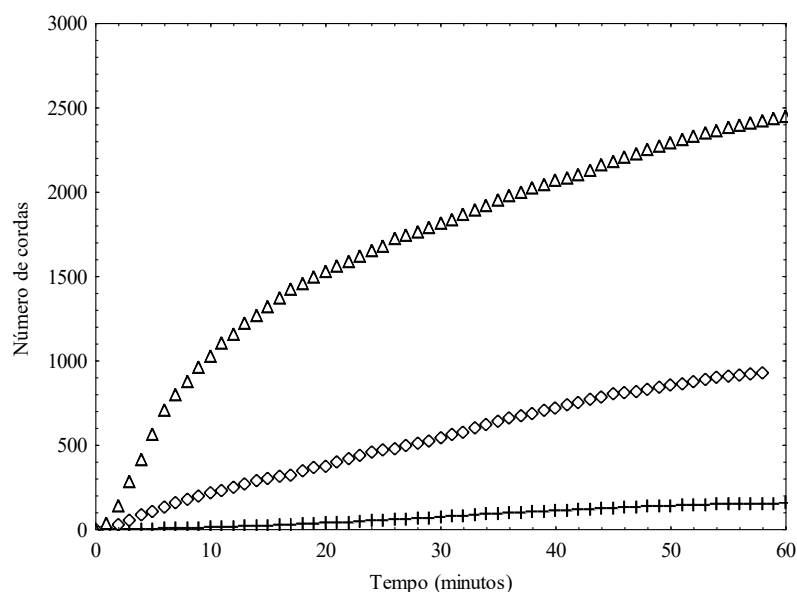
A Figura 21 mostra os resultados experimentais relativos à precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG em temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM, apresentando a influência da concentração de MEG (0, 10 ou 50% mol) sobre o número total de partículas para uma dada concentração de íons cálcio ( $30 \text{ mMol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).



**Figura 21:** Efeito da concentração de MEG em fração molar ( $x_{MEG}$ ) sobre a precipitação de  $CaCO_3$  em soluções água/MEG na temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM: ( $\diamond$ )  $x_{MEG} = 0,0$ ; ( $\triangle$ )  $x_{MEG} = 0,1$  e ( $\oplus$ )  $x_{MEG} = 0,5$ .

É possível observar que a adição de MEG reduziu a quantidade de cordas, ou seja, reduziu o número de partículas precipitadas. Sugere-se que ocorreu a formação de partículas de tamanhos menores (FLATEN *et al.*, 2009) e que possivelmente não foram monitoradas pelo equipamento. Sugere-se ainda que a velocidade de nucleação é afetada pelo co-solvente (FLATEN *et al.*, 2009).

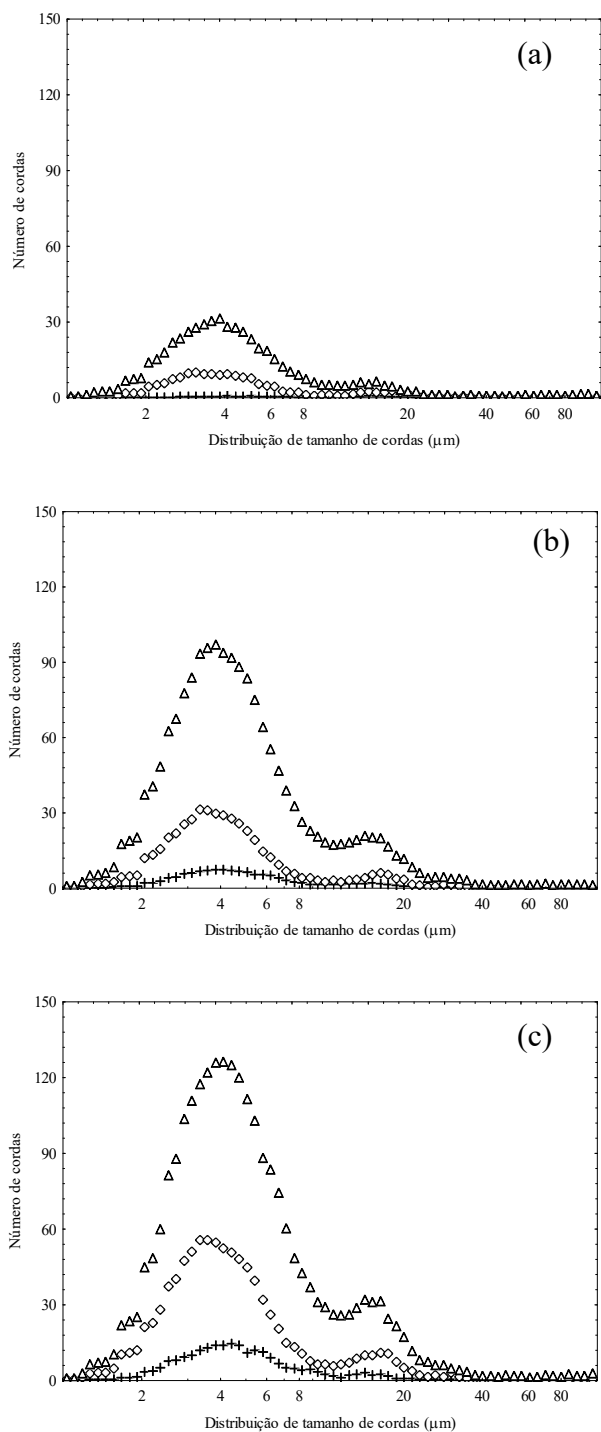
O efeito da concentração de íons cálcio (30 a 100  $mMol L^{-1}$ ) sobre a cinética de precipitação de carbonato de cálcio para uma composição molar de 50% da mistura água + MEG pode ser observado na Figura 22.



**Figura 22:** Efeito da concentração de íons cálcio sobre a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em soluções água/MEG na temperatura de 298 K empregando a técnica FBRM: (+)  $30 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (◇)  $50 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  e (△)  $100 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Conforme pode ser observado na Figura 22 acima, à medida que aumenta a concentração inicial de íons cálcio na solução, a quantidade de cordas também aumenta. Este aumento no número de cordas ao longo de todo o tempo de monitoramento (60 minutos) indica que a cinética de formação de cristais de carbonato de cálcio é mais lenta em misturas contendo água e MEG quando comparada com a precipitação deste sal em água pura. Além disso, não é possível identificar o efeito de aglomeração dos cristais precipitados, como observado na Figura 16 para as maiores concentrações de íons cálcio. Este fato pode ser atribuído à maior viscosidade da solução água + MEG quando comparada à água pura, o que dificulta a mobilidade das partículas de  $\text{CaCO}_3$  formadas diminuindo assim o efeito de aglomeração.

O efeito da concentração de íons cálcio na distribuição de tamanho de cordas em diferentes tempos de precipitação pode ser observado nas Figuras 23(a), (b) e (c). A distribuição de tamanho de cordas foi medida em diferentes tempos (5, 30 e 60 minutos) para uma dada concentração da mistura água + MEG (50% mol) e diferentes concentrações de íons de cálcio (30, 50 e  $100 \text{ mMol L}^{-1}$ ).

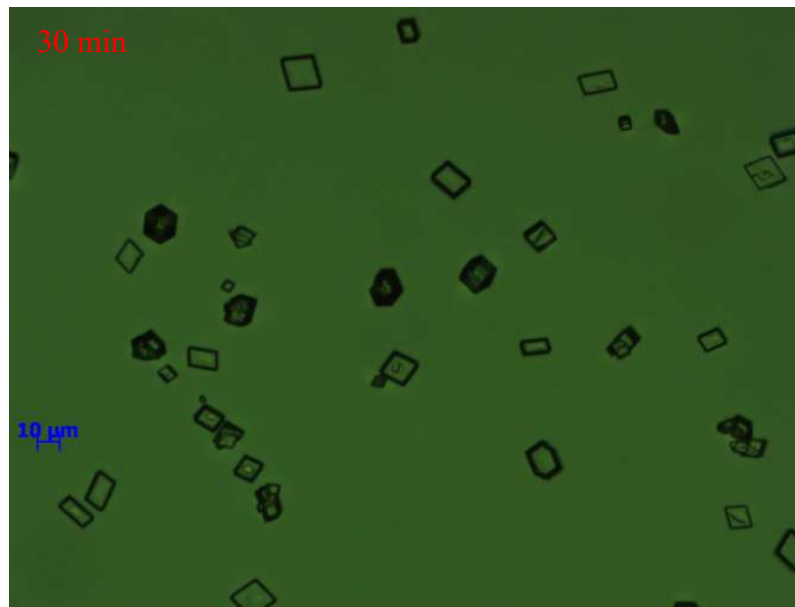
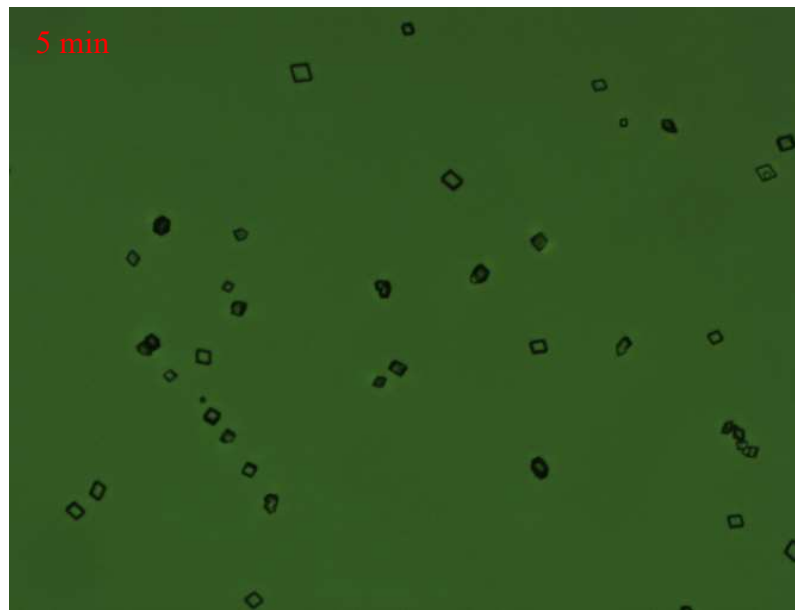


**Figura 23:** Efeito da supersaturação de cálcio (+ 30, ◇ 50, △ 100 mMol L<sup>-1</sup>) na mistura água/MEG (50% mol) na distribuição de tamanho de cordas em diferentes tempos de precipitação: (a) 5 minutos; (b) 30 minutos e (c) 60 minutos.

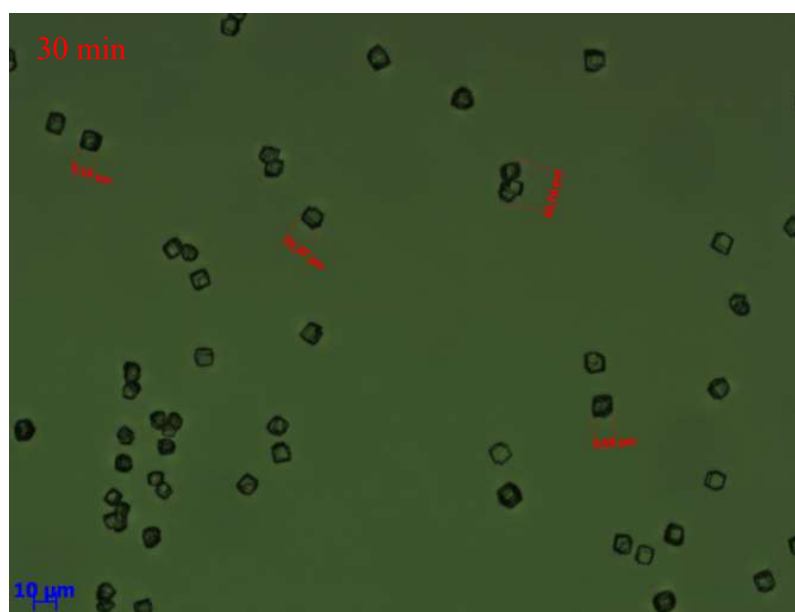
O aumento da concentração inicial de íons cálcio apresenta efeito expressivo sobre o CLD, ou seja, observa-se uma modificação na forma da distribuição para as concentrações maiores, isto é, uma 2<sup>a</sup> classe de distribuição de tamanho de cordas torna-se mais pronunciada após 30 minutos. Essa nova classe sugere que as partículas finas, que predominam inicialmente,



permitem a formação de agregados maiores, porém, de maneira muito menos pronunciada quando comparado com o efeito de agregação na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em água pura. Além disso, é possível observar que praticamente não há efeito de crescimento de partículas ao longo do tempo. O efeito do MEG e da supersaturação também é apresentado por micrografia na Figura 24. Percebe-se também a formação de partículas de tamanhos menores quando comparadas àquelas soluções sem a presença de MEG.



(a)



(b)

**Figura 24:** Fotomicrografias de cristais de CaCO<sub>3</sub> (10 mMol·L<sup>-1</sup>) para diferentes tempos, na ausência (a) e na presença (b) de MEG.

### 3.4 Conclusões Parciais

O efeito da supersaturação e da concentração de MEG na precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em distintas frações molares da mistura líquida água/MEG: 0, 10 ou 50% mol, concentrações de íons cálcio: 10 a 100  $\text{mMol}\cdot\text{L}^{-1}$  e temperatura ambiente empregando a técnica de medida de reflectância por feixe de luz focalizado foram investigadas através da técnica FBRM. A partir dos resultados obtidos pode-se inferir que:

- ✓ O monitoramento *inline* realizado em pequenos intervalos de amostragem (2 segundos) demonstrou que esta técnica é sensível para medir a dinâmica do processo;
- ✓ O número de contagens de corda aumenta com o aumento da concentração da solução indicando um maior número de partículas, o qual é um resultado da precipitação de cristais de  $\text{CaCO}_3$ . A distribuição do tamanho dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  varia em função do tempo. Foi possível notar uma mudança tanto na quantidade quanto no tamanho dos cristais;
- ✓ A adição de MEG promoveu uma redução no número e tamanho dos cristais o que sugere que a velocidade de nucleação é afetada pelo co-solvente.

### 4. CONCLUSÕES

Os estudos apresentados nesta tese de doutorado foram divididos em duas etapas: a primeira etapa consistiu na investigação da solubilidade e propriedades termodinâmicas do gás CO<sub>2</sub> em misturas binárias, ternárias e quaternárias de água + MEG + sais (NaCl ou CaCO<sub>3</sub>) em distintas temperaturas (288 a 348 K), pressões de 1 a 5 bar, razões água + MEG (0, 10, 50, 90 ou 100% mol), diferentes concentrações de sal (soluções saturadas e insaturadas) na mistura de solventes.

Os resultados obtidos indicaram que pressão e temperatura têm efeitos positivo e negativo, respectivamente, sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase líquida. Os resultados do formalismo termodinâmico estão de acordo com aqueles observados experimentalmente.

A adição de MEG na mistura líquida aumenta a quantidade de dióxido de carbono dissolvido na solução. A constante de Henry em excesso negativa permite concluir que as interações entre água e MEG, favorecem a solubilidade do dióxido de carbono na mistura. Por outro lado, as variações da entalpia e da entropia parcial molar do soluto na solução assumem valores negativos e crescentes com o aumento da temperatura indicando uma redução da solubilidade com o aumento da temperatura.

Por fim, a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminuiu com o aumento da concentração de sal na mistura (efeito *salting-out*), porém o aumento da concentração de MEG induziu um incremento nos valores de solubilidade do gás.

A segunda etapa deste trabalho consistiu em investigar através do monitoramento *inline*, bem como através de análise de imagens (PVM e MO) a cinética de precipitação de CaCO<sub>3</sub> em diferentes razões de misturas água + MEG (0, 10 ou 50% mol), concentrações de íons cálcio: 10 a 100 mMol·L<sup>-1</sup> em temperatura e pressão ambientes. O efeito da supersaturação e da concentração de MEG foram avaliados empregando a técnica de medida de reflectância por feixe de luz focalizado de partículas em suspensão através da técnica FBRM.

Através dos resultados obtidos foi possível observar que o monitoramento *inline* realizado em pequenos intervalos de amostragem (2 segundos) demonstrou que esta técnica é eficaz para medir a dinâmica do processo, embora apresente limitações para detectar tamanhos de partículas inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .

O efeito da supersaturação das soluções também foi observado. O número de contagens de corda aumenta com o aumento da concentração da solução indicando um maior número de partículas, o qual é um resultado da precipitação de cristais de  $\text{CaCO}_3$ . A distribuição do tamanho dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  varia em função do tempo. É possível notar uma mudança tanto na quantidade quanto no tamanho dos cristais.

A adição de MEG indicou uma redução no tamanho dos cristais o que sugere que a velocidade de nucleação é afetada pelo co-solvente. Para altas concentrações de MEG, a cinética de crescimento do cristal é reduzida. O uso do microscópio ótico e do PVM mostraram-se ferramentas importantes no estudo da cinética de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  em misturas água + MEG.

#### 4.1 .Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- Adaptar o aparato experimental de solubilidade de gases em líquidos para monitorar o comportamento do pH do sistema;
- Investigar o efeito da temperatura sobre a cinética de precipitação de sais em soluções aquosas contendo MEG através do monitoramento *inline* de crescimento de partículas;
- Investigar o efeito do MEG no tempo de indução e nucleação de precipitação de sais através do monitoramento *inline* de crescimento de partículas.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, A.; NOBBS, D.; ROMAGNOLI, J. Investigation of on-line optical particle characterization in reaction and cooling crystallization systems. Current state of the art. *Measurement Science and Technology*, 13, p. 349–356, 2002.
- ADDADI, L.; RAZ, S.; WEINER, S. Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization, *Advanced Materials*, 15, p. 959–970, 2003.
- AGUIAR, M. R. M. P.; GEMAL, A. L.; GIL, R. A. S. S. Caracterização de polimorfismo em fármacos por ressonância magnética nuclear no estado sólido, *Química Nova*, 22(4), São Paulo, 1999.
- AFZAL, W.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Experimental study and phase equilibrium modeling of systems containing acid gas and glycol. *Fluid Phase Equilibria*, 318, p. 40–50, 2012.
- AL NASSER, W. N.; SHAIKH, A.; MORRIS, C.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique. *Chemical Engineering Science*, 63, p. 1381–1389, 2008.
- AL NASSER, W. N.; AL-SALHI, F.H.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. Inline monitoring the effect of chemical inhibitor on the calcium carbonate precipitation and agglomeration. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, p. 500–511, 2011.
- AL NASSER, W. N.; PITT, K.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. Monitoring of aggregation and scaling of calcium carbonate in the presence of ultrasound irradiation using focused beam reflectance measurement. *Powder Technology*, 238, p. 151–160, 2013.

- AL NASSER, W. N.; AL SALHI, F. H. Kinetics determination of calcium carbonate precipitation behavior by inline techniques. *Powder Technology*, 270, p. 548–560, 2015.
- ATKINSON, G.; OKLAHOMA, U.; RAJU, K.; ARAMCO, S.; HOWELL, R. D. The chemistry of scale prediction. The thermodynamics of scale prediction. SPE 21021, p. 209–215, 1991.
- BANDO, S.; TAKEMURA, F.; NISHIO, M.; HIHARA, E.; AKAI, M. Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, p. 576–579, 2003.
- BELLINI, M. F. Biologia celular. [online] Disponível na internet via WWW.URL:<https://marilandabellini.files.wordpress.com/2011/08/microscopia.pdf>. Arquivo capturado em 12 de janeiro de 2015.
- BORGES, G. R. Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão. Dissertação de Mestrado. UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2011.
- CALDAS, F. H. F.; QUINTINO, D. B.; MALAGONI, R. A. Otimização operacional do processo de cristalização da sacarose em leito vibrado. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC, Brasil, 2014.
- CAMPOS, C. E. P. S. Estudo do equilíbrio de fases do sistema ternário gás + hexadecano + água de produção: dados experimentais e modelagem termodinâmica. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- CAMPOS, C. E. P. S.; VILLARDI, H. G. D.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Solubility of carbon dioxide in water and hexadecane: experimental measurement and thermodynamic modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, p. 2881–2886, 2009.

- CARROL, J. J.; SLUPSKY, J. D.; MATHER, A. E. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemistry Reference Data*, 20(6), p. 1201–1209, 1991.
- CARROL, J. J. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. 1<sup>a</sup> ed., Gulf Professional Publishing, Massachusetts – United States of America, 2002.
- CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; CHARETON, A.; TOHIDI, B.; RICHON, D. Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide-water system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(7), p. 1794–1802, 2004.
- CHAPOY, A.; MAZLOUM, S.; BURGASS, R.; HAGHIGHI, H.; TOHIDI, B. Clathrate hydrate equilibria in mixed monoethylene glycol and electrolyte aqueous solutions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 48, p. 7–12, 2012.
- CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M. Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46, p. 185–194, 2005.
- CHIAVONE-FILHO, O.; PROUST, P.; RASMUSSEN, P., Vapor-liquid equilibria of glycol ether + water systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 38, p. 128–131, 1993.
- CHIAVONE-FILHO, O.; RASMUSSEN, P., Solubilities of salts in mixed solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 38, p. 367-369, 1993.
- COTO, B.; MARTOS, C.; PEÑA, J. L.; RODRÍGUEZ, R.; PASTOR, G. Effects in the solubility of CaCO<sub>3</sub>: Experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, 324, p. 1–7, 2012.
- DALAS, E.; KLEPETSANIS, P. G.; KOUTSOUKOS, P. G. Calcium carbonate deposition on cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 224(1), p. 56–62, 2000.



- DALMOLIN, I.; SKOVROINSKI, E.; BIASI, A.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. *Fluid Phase Equilibria*, 245, p.193–200, 2006.
- D'ANGELO, J. V. H. Estudo experimental da solubilidade de hidrogênio em álcoois, de 298,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em sistemas com e sem eletrólitos e modelagem da fase líquida. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1998.
- DERENZO, S. Cristalização de ácido adípico em diferentes solventes. Tese de Doutorado, UFSCAR, São Carlos, SP, Brasil, 2003.
- ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, K.; DHOLABHAI, D.; BISHNOI, P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science*, 42(11), p. 2659–2666, 1987.
- FALINI G., FERMANI S., TOSI G., DINELLI E., Calcium carbonate morphology and structure in the presence of seawater ions and humic acids. *Crystal Growth & Design*, 9, p. 52065–2072, 2005.
- FLATEN, E. M.; SEIERSTEN, M.; ANDREASSEN, J. P. Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water. *Journal of Crystal Growth*, 311, p. 3533–3538, 2009.
- FLATEN, E. M.; SEIERSTEN, M.; ANDREASSEN, J. P. Induction time studies of calcium carbonate in ethylene glycol and water. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, p. 1659–1668, 2010.
- FOLAS, G. K.; GABRIELSEN, J.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H.; KONTOGEORGIS, G. M. Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to cross-associating systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, p. 3823–3833, 2005.

- FOSBOL, P.L.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. Solubility measurements in the mixed solvent electrolyte system  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$ -monoethylene glycol-water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, p. 2218–2228, 2009.
- FOSBOL, P. L.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. Modeling of the mixed solvent electrolyte system  $\text{CO}_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$ -monoethylene glycol-water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, p. 4565–4578, 2009a.
- FRAWLEY, P. J.; MITCHELL, N. A.; O’CIARDHA, C. T.; HUTTON, K. W. The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions. *Chemical Engineering Science*, 75, p. 183–197, 2012.
- FUJIWARA, M.; CHOW, P. S.; MA, D. L.; BRAATZ, R. D. Paracetamol crystallization using laser backscattering and ATR-FTIR spectroscopy: metastability, agglomeration and control. *Crystal Growth and Design*, 2, p. 363–370, 2002.
- GALVÃO, A. C. Estudo experimental da solubilidade do metano e do dióxido de carbono em glicóis a diferentes temperaturas e pressões e modelagem da solubilidade aplicando o potencial químico. Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2011.
- GALVÃO, A. C.; FRANCESCONI, A. Z. Solubility of methane and carbon dioxide in ethylene glycol at pressures up to 14 MPa and temperatures ranging from (303 to 423) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, p. 684–688, 2010.
- GARCIA, A. V.; THOMSEN, K.; STENBY, E.H., Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model. Part I. Sulfate-scaling minerals. *Geothermics*, v. 34, p.61-97, 2005.
- GEYER, H.; ULBIG, P.; GORNERT, M. Measurement of densities and excess molar volumes for (1,2-ethanediol, or 1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K and for (2,3-butanediol + water) at the temperatures (308.15, 313.15, and 318.15)K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 32, p. 1585–1596, 2000.

- GEBAUER, D.; CÖLFEN, H.; VERCH, A.; ANTONIETTI, M. The multiple roles of additives in  $\text{CaCO}_3$  crystallization: a quantitative case study. *Advanced Materials*, 21, p. 435–439, 2009.
- GIBBS, R. E.; VAN NESS, H. C. Solubility of Gases in Liquids in Relation to the Partial Molar Volumes of the Solute. Carbon Dioxide-Water. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 10, p. 312–315, 1971.
- GUO, B.; LIN, T.; SONG, S.; CHACKO, J.; GHALAMBOR, A. Offshore Pipelines, 1<sup>a</sup> ed., Oxford – England, 2005.
- 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*, 276, p. 24–30, 2009.
- HEIDARYAN, E.; SALARABADI, A.; MOGHADASI, J.; DOORBASH, A. A new high performance gas hydrate inhibitor. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, p. 323–326, 2010.
- HOUGHTON, G.; MCLEAN, A. M.; RITCHIE, P. D. Compressibility, fugacity and water-solubility of carbon dioxide in the region 0-36 atm and 0-100 °C. *Chemical Engineering Science*, 6, p. 132–137, 1957.
- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org>, 2012.
- JONES, A. G. Crystallization process systems. 1<sup>a</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Oxford – England, 2002.
- JOU, F.-Y.; DESHMUKH, R. D.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E. Vapor-liquid equilibria of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  and ethylene glycol at elevated pressures. *Chemical Engineering Communications*, 87, p. 223–231, 1990.

- 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*, 49, p. 5884–5890, 2010.
- KAYE, B. H.; ALLIET, D.; SWITER, L.; TURBITT-DAOUT, C. The effect of shape on intermethod correlation of techniques for characterizing the size distribution of powder. Part1: correlating the size distribution as measured by sieving, image analysis and diffractometer methods. *Particle & Particle Systems Characterization*, 14 (5), p. 219–224, 1997.
- KELLAND, M. A.; SVARTAAS, T. M.; OVSTHUS, J.; TOMITA, T, CHOSA, J-i. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate antiagglomerants. *Chemical Engineering Science*, 61 (12), p. 4048–4059, 2006.
- KIEPE, J.; HORSTMANN, S.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O mixtures containing NaCl or KCl at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 10 MPa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, p. 4393–4398, 2002.
- KIM, Y. S.; RYU, S. K.; YANG, S. O.; LEE, C. S. Liquid water-hydrate equilibrium measurements and unified predictions of hydrate-containing phase equilibria for methane, ethane, propane, and their mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, p. 2409–2414, 2003.
- KOSCHEL, D.; COXAM, J. Y.; RODIER, L.; MAJER, V. Enthalpy and solubility data of CO<sub>2</sub> in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilibria*, 247, p. 107–120, 2006.
- KOUGOULOS, E.; JONES, A. G.; JENNINGS, K. H.; WOOD-KACZMAR, M. W. Use of focused beam reflectance measurement (FBRM) and process video imaging (PVI) in a modified mixed suspension mixed product removal (MSMPR) cooling crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, 273, p. 529–534, 2005.

- LEE, H. H.; AHN, S. H.; NAM, B. U.; KIM, B. S.; LEE, G. W.; MOON, D.; SHIN, H. J.; HAN, K. W.; YOON, J. H. Thermodynamic stability, spectroscopic identification and gas storage capacity of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> mixture gas hydrates: implications for landfill gas hydrates. *Environmental Science & Technology*, 46 (7), p. 4184-4190, 2012.
- LI, J.; TOPPHOFF, M.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Prediction of gas solubilities in aqueous electrolyte systems using the predictive Soave-Redlich-Kwong model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, p. 3703-3710, 2001.
- LI, M.; WILKINSON, D.; PATCHIGOLLA, K. Comparison of particle size distributions measured using different techniques. *Particulate Science and Technology*, 23, p. 265-284, 2005.
- LIPPMANN, F., Sedimentary carbonate minerals, rocks and inorganic materials – monograph series of theoretical and experimental studies, New York. *Prince*, 1973.
- LIPUS, L.; DOBERSEK, D. Influence of magnetic field on the aragonite precipitation. *Chemical Engineering Science*, 62, p. 2089-2095, 2007.
- LIU, Y.; HOU, M.; YANG, G.; HAN, B. Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and their mixed salts at different temperatures and pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, 56, p. 125-129, 2011.
- MCCAIN Jr, W. D. The properties of petroleum fluids. 2<sup>a</sup> ed., PennWell Publishing Company, Tulsa – Oklahoma, 1993.
- MANOLI, F.; DALAS, E. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol. *Journal of Crystal Growth*, 218, p. 359-364, 2000.
- MARTOS, C.; COTO, B.; PEÑA, J. L.; RODRÍGUEZ, R.; MERINO-GARCIA, D.; PASTOR, G. Effect of precipitation procedure and detection technique on particle size distribution of CaCO<sub>3</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 312, p. 2756-2763, 2010.

- MASOUDI, R.; TOHIDI, B.; DANESH, A.; TODD, A. C.; 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*, 219, p. 157–163, 2004.
- MASOUDI, R.; TOHIDI, B.; DANESH, A.; TODD, A. C.; ANDERSON, R.; BURGASS, R. W.; YANG, J. Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 60, p. 4213–4224, 2005.
- MELO, C. G. M. Avaliação da Influência do NaCl em Pastas de Cimento Portland para Cimentação de Poços de Petróleo em Zonas Evaporíticas. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, 2009.
- MENDONÇA, R. A. G. Cristalização do clorato de sódio. Dissertação de Mestrado, FCT/UNL, Lisboa, Portugal, 2008.
- METTLER–TOLEDO LASENTEC PRODUCT GROUP. Lasentec G400 Hardware Manual. Mettler–Toledo AutoChem, Inc., Redmond, WA, 2001.
- MOHAMMADI, A. H.; CHAPOY, A.; RICHON, D.; TOHIDI, B. Experimental measurement and thermodynamic modeling of water content in methane and ethane systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(22), p. 7148–7162, 2004.
- MULLIN, J. W. Crystallization, 4<sup>a</sup> ed., Butterworth-Heinemann Ltda, Great Britain – England, 2001.
- NITTA, T.; AKIMOTO, T.; MATSUI, A.; KATAYAMA, T. An apparatus for precise measurement of gas solubility and vapor pressure of mixed solvents. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, p. 352–356, 1983.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. Cristalização, 1<sup>a</sup> ed., EdufSCar, São Paulo – Brasil, 2001.

- OHGAKI, K.; NISHII, H.; KATAYAMA, T. A Method for gas-solubility measurement, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, p. 72–73, 1983.
- OLIVEIRA, F. V. Processamento de carbonato de cálcio para aplicação nas indústrias de papel e de plástico. Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2005.
- OXITENO – Indústria Química, Boletim Técnico, 2006.
- PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID, R. C. New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems, In: CHAO, K. C.; ROBINSON, R. L. Equations of state: theories and applications. ACS Symposium Series, *American Chemical Society*, Washington DC, p. 571, 1986.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), p. 59–64, 1976.
- PRAUSNITZ, J. M.; SHAIR, F. H. Thermodynamic correlation of gas solubilities. *AIChE Journal*, 7, p. 682–687, 1961.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES de AZEVEDO, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2<sup>a</sup> ed., Prentice-Hall Inc., Englewood – Colorado, 1986.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids, 5<sup>a</sup> ed., The McGraw-Hill Companies, New York – United States of America, 2001.
- PONS, M. N.; VIVIER, H. Crystal characterization by quantitative image analysis. *Powder Technology*, 87 (284), p. 88–95, 1990.
- PONS, M. N.; MILFERSTEDT, K.; MORGENROTH, E. Modeling of chord length distributions. *Chemical Engineering Science*, 61, p. 3962–3973, 2006.

- POSTIGO, M. A.; KATZ, M. Solubility and thermodynamics of carbon dioxide in aqueous ethanol solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 16(12), p. 1015–1024, 1987.
- PSARROU, M. N.; JOSANG, L. O.; SANDENGEN, K.; OSTVOLD, T. Carbon dioxide solubility and monoethylene glycol (MEG) degradation at MEG reclaiming/regeneration conditions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, p. 4720–4724, 2011.
- REIS, M.I.P.; GONÇALVES, A.D.; SILVA, F.C.; JORDÃO, A.K.; ALVES, R.J.; ANDRADE, S.F.; RESENDE, J.A.L.C.; ROCHA, A.A.; FERREIRA, V.F., Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo, *Revista Virtual Quimica Nova.*, 3 (1), p. 2–13, 2011.
- RUSS, J. C. Computer-Assisted Microscopy: The measurement and analysis of images. 1<sup>a</sup> ed., Plenum Press, New York – New York, 1990.
- SANDENGEN, K.; KAASA, B. Estimation of monoethylene glycol (MEG) content in water + MEG+ NaCl+NaHCO<sub>3</sub> solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, p. 443–447, 2006.
- SANTOS, R. E. Microscópio ótico [online] Disponível na internet via WWW.URL: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf> Arquivo capturado em 12 de janeiro de 2015.
- SILVA, A. T. C. R. Estudo da cristalização de frutose em diferentes meios. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2010.
- SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SAEHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 (102), p. 399–473, 2003.
- SLOAN, E. D.; KOH, C. A. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC Press, Colorado, 2008.



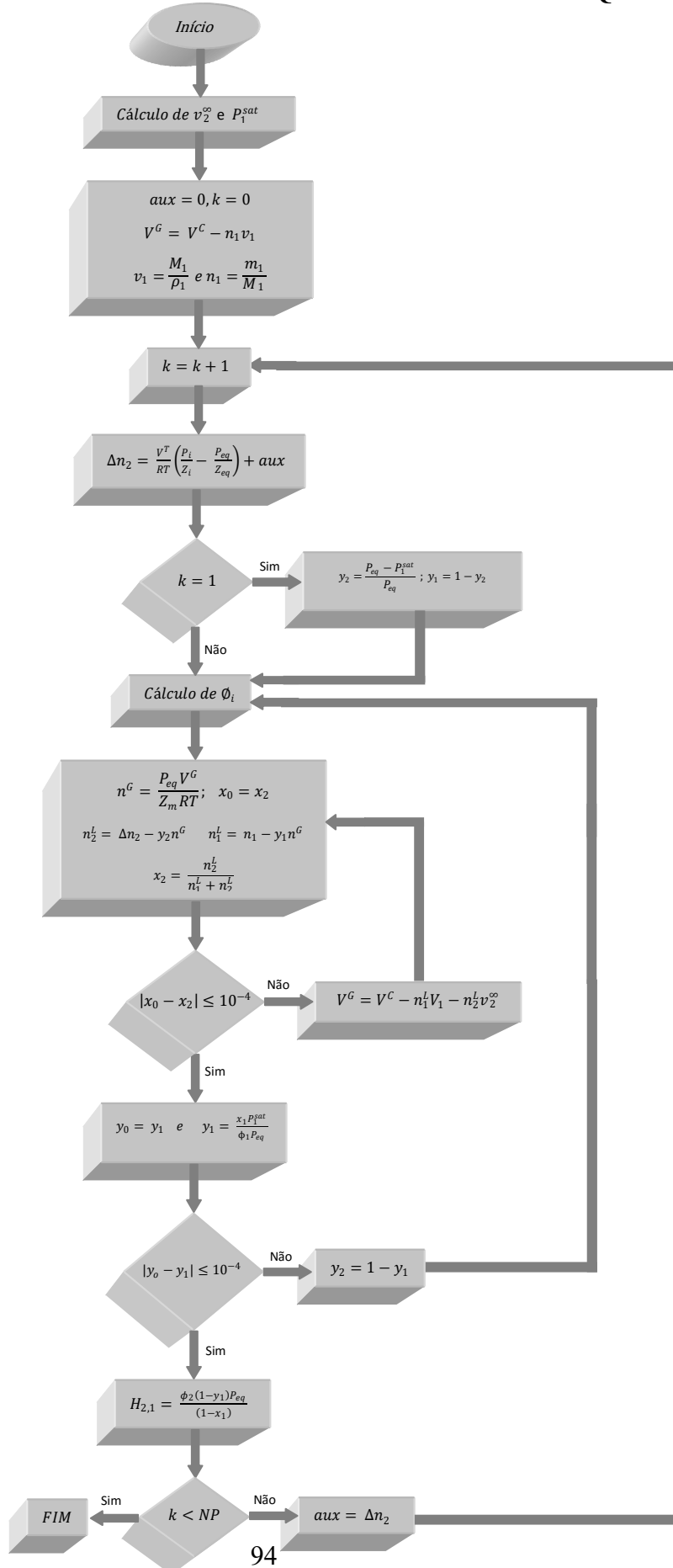
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª ed., LTC, Rio de Janeiro – Brasil, 2007.
- SOAVE, G. S. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27, p. 1197–1203, 1972.
- SPANOS, N.; KOUTSOUKOS, P. G. The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase. *Journal of Crystal Growth*, 191, p. 783–790, 1998.
- SPRINGER, R. D.; WANG, Z.; ANDERKO, A.; WANG, P.; FELMY, A. R. A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H<sub>2</sub>O-rich to the CO<sub>2</sub>-rich regions. *Chemical Geology*, 322-323, p. 151–171, 2012.
- SUN, T.; TEJA, A. S. Density, viscosity, and thermal conductivity of aqueous ethylene, diethylene, and triethylene glycol mixtures between 290 K and 450 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, p. 198–202, 2003.
- TADAYYON, A.; ROHANI, S. Control of fines suspension density in the fines loop of a continuous KCl crystallizer using transmittance measurement and FBRM probe. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, p. 663–673, 2000.
- TANG, H.; YU, J.; ZHAO, X. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate. *Materials Research Bulletin*, 44, p. 831–835 2009.
- TREYBAL, R.E. Mass-transfer Operations. 3ª ed., McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1988.
- UDREA, I.; CAPAT, C.; OLARU, E. A.; ISOPESCU, R.; MIHAI, M.; MATEESCU, C. D.; BRADU, C. Vaterite synthesis via gas–liquid route under controlled pH conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, p. 8185 – 8193, 2012.

- VERDOES, D.; KASHCHIEV, D.; VAN ROSMALEN, G. M. Determination of nucleation and growth rates from induction times in seeded and unseeded precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 118, p. 401–413, 1992.
- WALTON, A. G. The formation and properties of precipitates. 1<sup>a</sup> ed., Wiley Interscience, New York – New York, 1967.
- WANG, L. K.; CHEN, G. J.; HAN, G. H.; GUO, X. Q.; GUO, T. M. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. *Fluid Phase Equilibria*, 207, p.143–154, 2003.
- WEN, Y.; XIANG, L.; JIN, Y. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route. *Materials Letters*, 57 (16-17), p. 2565–2571, 2003.
- YAN, W.; TOPPHOFF, M.; ROSE, C.; GMEHLING, J. Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept. *Fluid Phase Equilibria*, 162, p. 97–113, 1999.
- YAN, Y.; CHEN, C. C. Thermodynamic modeling of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solutions of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Supercritical Fluids*, 55, p. 623–634, 2010.
- ZAWISZA, A.; MALESINSKA, B. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 26, p. 388–391, 1981.
- ZHANG, Y.; SHAW, H.; FARQUHAR, R.; DAWA, R. The kinetics of carbonate scaling-application for the prediction of downhole carbonate scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 29, p. 85–95, 2001.
- ZHENG, D. Q.; MA, W. D.; WEI, R.; GUO, T. M. Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 155, p. 277–286, 1999.

ZHOU, Y.; LI, S.; ZHAI, Q.; JIANG, Y.; HU, M. Compositions, densities, and refractive indices for the ternary systems ethylene glycol+NaCl+H<sub>2</sub>O, Ethylene Glycol+KCl+H<sub>2</sub>O, ethylene glycol+RbCl+H<sub>2</sub>O, and ethylene glycol+CsCl+H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*,55, p. 1289–1294, 2010.

# APÊNDICE 1

## FLUXOGRAMA DE CÁLCULO DA SOLUBILIDADE GÁS-LÍQUIDO



### Legenda:

H = constante de Henry [bar]

M = massa molecular [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

m = massa [g]

n = número de mols [mol]

P = pressão [bar]

R = constante dos gases [ $\text{bar}\cdot\text{cm}^3\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ]

T = temperatura [T]

V = volume [ $\text{cm}^3$ ]

v = volume molar [ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

x = fração molar da fase líquida [ -- ]

y = fração molar da fase vapor [ -- ]

Z = fator de compressibilidade [ -- ]

$\phi_i$  = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor [ -- ]

### Subscritos:

0 = estado inicial

1 = solvente

2 = soluto

eq = equilíbrio

i = inicial

m = mistura

### Sobrescritos:

C = célula

G = fase gasosa

L = fase líquida

sat = saturação

T = total

$\infty$  = diluição infinita

## APÊNDICE 2

### ESPECIFICAÇÃO E CALIBRAÇÃO DA UNIDADE DE EQUILÍBRIO GÁS-LÍQUIDO

#### A-1 CARACTERÍSTICAS DOS EQUIPAMENTOS

i) Bomba de vácuo Edwards, modelo RV3

ii) Banho termostático Julabo, modelo MC

Precisão = 0,1 K

iii) Transdutor de pressão absoluto, Ter-Press, modelo TP/ST18

Faixa de medição = 0 a 6 Kgf·cm<sup>-2</sup>

Precisão = 0,25% (0,015 bar)

iv) Termopar

Tipo = J

Precisão = 0,1 K

Faixa de medição = -50 a 170 K

v) Indicadores de temperatura e pressão, modelo NOVUS

#### A-2 CALIBRAÇÃO DA UNIDADE DE EQUILÍBRIO

i) Célula de equilíbrio: calibrada gravimetricamente

Volume total com válvula de esfera = 28,99 ± 0,06 cm<sup>3</sup>

Ensaio	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	V
1	154,70	183,59	28,89	28,97
2	154,70	183,72	29,02	29,10
3	154,70	183,55	28,88	28,93
4	154,70	183,60	28,91	28,99
5	154,69	183,56	28,88	28,95
6	154,69	183,59	28,90	28,98
<b>Média</b>	<b>154,69</b>	<b>183,60</b>	<b>28,91</b>	<b>28,99</b>
<b>Desvio</b>	<b>0,01</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>

Legenda:

M<sub>1</sub> = massa da célula vazia [g]

M<sub>2</sub> = massa da célula com água [g]

M<sub>3</sub> = massa do solvente (água) [g]

$\rho_{\text{água}} = 0,99741 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

V = volume [cm<sup>3</sup>];  $V = \frac{m}{\rho}$

ii) Tanque Pulmão: calibrado gravimetricamente

Volume total com válvula de esfera =  $57,62 \pm 0,61 \text{ cm}^3$

Ensaio	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	V
1	553,20	609,80	56,60	56,75
2	553,20	610,50	57,30	57,45
3	553,20	610,90	57,70	57,85
4	553,20	611,70	58,50	58,65
5	553,20	609,90	56,70	56,85
6	553,20	610,30	57,10	57,25
7	553,20	611,10	57,90	58,05
8	553,20	611,10	57,90	58,05
9	553,20	610,30	57,10	57,25
10	553,20	611,10	57,90	58,05
<b>Média</b>	<b>553,20</b>	<b>610,67</b>	<b>57,47</b>	<b>57,62</b>
<b>Desvio</b>	<b>0,00</b>	<b>0,61</b>	<b>0,64</b>	<b>0,61</b>

Legenda:

M<sub>1</sub> = massa do tanque pulmão vazio [g]

M<sub>2</sub> = massa do tanque pulmão com água [g]

M<sub>3</sub> = massa do solvente (água) [g]

$\rho_{\text{água}} = 0,99741 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

V = volume [cm<sup>3</sup>];  $V = \frac{m}{\rho}$

ii) Linha: calibrada através da técnica de expansão de gases

Volume =  $7,720 \pm 0,08 \text{ cm}^3$

Ensaio	P <sub>i</sub>	P <sub>f</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>f</sub>	Z <sub>i</sub>	Z <sub>f</sub>	V
1	4,54	4,03	298,20	298,30	0,98	0,98	7,65
2	4,03	3,57	298,30	298,40	0,98	0,98	7,70
3	3,57	3,17	298,40	298,40	0,98	0,98	7,73
4	3,17	2,81	298,40	298,50	0,98	0,99	7,68
5	2,81	2,48	298,30	298,50	0,99	0,99	7,88
6	6,06	5,38	298,40	298,62	0,97	0,97	7,72
7	5,38	4,78	298,60	298,60	0,97	0,98	7,61
8	4,78	4,24	298,60	298,70	0,98	0,98	7,73
9	4,24	3,75	298,70	298,70	0,98	0,98	7,78
10	3,75	3,32	298,70	298,60	0,98	0,98	7,80
11	3,32	2,94	298,70	298,60	0,98	0,99	7,64
<b>Média</b>	<b>4,15</b>	<b>3,68</b>	<b>298,48</b>	<b>298,54</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>7,72</b>
<b>Desvio</b>	<b>0,98</b>	<b>0,88</b>	<b>0,18</b>	<b>0,13</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,08</b>

Legenda:

P<sub>i</sub> e P<sub>f</sub> = pressão inicial e final do sistema [bar]

T<sub>i</sub> e T<sub>f</sub> = temperatura inicial e final do sistema [K]

Z<sub>i</sub> e Z<sub>f</sub> = fator de compressibilidade inicial e final

$$Z_i = 1 + (B^{(0)} + \omega B^{(1)}) \frac{P_i}{P_c} \cdot \frac{T_c}{T_i} \quad \text{e} \quad Z_f = 1 + (B^{(0)} + \omega B^{(1)}) \frac{P_f}{P_c} \cdot \frac{T_c}{T_f}$$