# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

# CAMILA MACHADO DE SENNA FIGUEIREDO CARVALHO

CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE SIDERITA (FeCO<sub>3</sub>) E DISSOLUÇÃO DE HALITA (NaCl) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E MEG.

RIO DE JANEIRO 2016

# CAMILA MACHADO DE SENNA FIGUEIREDO CARVALHO

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE SIDERITA (FeCO<sub>3</sub>) E DISSOLUÇÃO DE HALITA (NaCl) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E MEG.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (DSc).

Orientadores
Amaro Gomes Barreto Jr
Frederico Wanderley Tavares

RIO DE JANEIRO 2016

# Camila Machado de Senna Figueiredo Carvalho

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE SIDERITA (FECO<sub>3</sub>) E DISSOLUÇÃO DE HALITA (NaCl) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E MEG.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (DSc).

Aprovada em
Frederico L. torany
Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc - Orientador
Vanan fees Bert f.
Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc Orientador
Mouse.
Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.
Hibioalgas Jandy
Prof <sup>a</sup> . Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.
Jorganija
Prof. Jorge Eduardo da Silva Ourique, D.Sc.
for Gjarbe
Prof. João Francisco Cajaíba da Silva, D. Sc.
Juliano Leoneiro.
Prof <sup>a</sup> . Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.

# CIP - Catalogação na Publicação

Machado de Senna Figueiredo Carvalho, Camila
M331c Cinética de Crescimento de Siderita (FeCO)3 e
Dissolução de Halita em Soluções de Água e MEG /
Camila Machado de Senna Figueiredo Carvalho. -Rio de Janeiro, 2016.

146 f.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares. Coorientador: Amaro Barreto Junior. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

1. monoetilenoglicol. 2. crescimento. 3. dissolução. 4. siderita. 5. halita. I. Wanderley Tavares, Frederico, orient. II. Barreto Junior, Amaro, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

# **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores Frederico Tavares e Amaro Barreto pelos ensinamentos passados durante esse período, em especial ao Amaro pela paciência em repetir diversas vezes o mesmo assunto e por estar sempre disposto a me ajudar.

Ao Prof. Cajaíba que abriu as portas do NQTR para realização dos experimentos de dissolução. A todos os amigos que fiz neste laboratório, em especial a Andreia Motta, Luiza e Daniel Dias que me guiaram durante os ensaios experimentais.

Ao Prof. e amigo Osvaldo Chiavoni que sempre me incentivou durante a realização desse projeto e que muito me ajudou nessa trajetória.

Aos amigos que fiz durante o surpreendente período em que passei no Instituto de Pesquisa IFE na Noruega, em especial à Marion Seirstein, Ellen Flaten, Ralf Beck e por último à Sigrun Sinstad, que apesar de não me auxiliar no trabalho técnico, foi uma pessoa muito importante enquanto na Escadinávia.

A meus pais e minhas irmãs, por serem quem são e terem sempre uma palavra de entusiasmo e confiança, determinantes para a conclusão desse trabalho.

Aos meus tios e tias que sempre me incentivaram.

Ao meu marido David José que esteve sempre ao meu lado nessa caminhada, me incentivando e me aturando nos momentos mais difíceis.

Agradeço, por fim, à Petróleo Brasileiro S.A. pela liberação concedida, aos meus amigos Jailton (grande incentivador), Giselle, João Rafael e Fabiana que estiveram muito próximos nessa caminhada, à todos os amigos da gerência TPP do Cenpes que de uma forma ou de outra me disseram uma palavra amiga durante essa caminhada, ao meu ex gerente Roberto Carlos que tanto me motivou a iniciar esse projeto e ao meu atual gerente Fernando Braga que me ajudou nas etapas finais.

# **NOMENCLATURA**

Cs = concentração de sólidos;

# **ABREVIAÇÕES**

```
CLD = chord length distribution (distribuição de tamanho de cordas);
DRX = difração de raio-X;
DV = desvio padrão;
EC = escala de cinza;
EOS = equation of State (Equação de Estado);
LED = light emitting diode;
PR = Peng-Robinson;
MEG = monoetililenoglicol;
MEV = microscópio eletrônico de varredura;
PSD = particle size distribution (distribuição de tamanho de partículas);
RGB = red, green and blue;
VLSE = equilíbrio vapor-líquido-sólido;
LISTA DE SÍMBOLOS
a_{M}z_{+}= atividade do cátion;
a_X z = atividade do ânion;
a_{MX} = atividade do sal na fase sólida pura;
a_{\pm} = atividade média dos íons;
A_{\phi}- constante de Debye-Huckel;
A = constante função da temperatura;
A<sub>p</sub> = área média das partículas;
B = constante função da temperatura;
b = parâmetro do modelo de Pitzer;
c = concentração no seio da solução;
c* = concentração de equilíbrio/concentração na superfície do cristal;
c<sub>i</sub> = concentração na solução, após o filme;
C<sub>f</sub> = concentração de íons no fluido;
```

```
D = constante dielétrica:
D_{ef} = difusividade;
d_0 = densidade do solvente;
d = distância entre os centros de massa das partículas carregadas;
E = coeficiente angular da reta;
E' = coeficiente angular da reta;
e = carga do elétron;
f = fugacidade;
F = coeficiente linear da reta;
F' = coeficiente linear da reta;
f(I) = forças de interação de longo alcance;
G = Energia de Gibbs;
g = ordem da taxa de crescimento de cristais;
g<sup>E</sup> = Energia de Gibbs em Excesso;
H = Entalpia;
h = taxa de nucleação;
i = contador:
I = força iônica;
I<sub>t</sub> = intensidade do feixe de luz transmitido;
I_0 = intensidade do feixe de luz incidente;
IS = índice de saturação;
J = taxa de nucleação;
K = constante da reação;
K_B = constante de Boltzmann;
K_{eq} = constante de equilíbrio;
\overline{K} = constante empírica;
k_d = constante da taxa de crescimento devido a difusão;
k<sub>f</sub> = coeficiente de transferência de massa;
k_g = constante da taxa de crescimento global;
k<sub>r</sub> = constante da taxa de crescimento devido a reação na superfície;
k' = constante de reação;
```

 $K_{ps} = produto de solubilidade;$ 

L = parâmetro de transferência de massa;

M = cátions; m<sub>p</sub> = massa de uma partícula;  $m_t = massa total de partículas;$  $m_{p,f}$  = massa de sólido adicionada ao reator durante a adição I; m<sub>s</sub> = massa de sólido em suspensão; m = concentração em molalidade; m<sub>+</sub>= molalidade do cátion; m. = molalidade do ânion;  $m_{\pm}$  = molalidade média; n = número de moles; $N_A = N$ úmero de Avogadro; N<sub>d</sub> = número de partículas adicionadas; N = fluxo de massa/íons;  $N_p$  = número total de partículas em solução; N<sub>add</sub> = número de adições de sal; N<sub>pontos</sub> = número total de pontos experimentais adquiridos pelo Masterview;  $N_{exp}$  = número de experimentos; P = pressão;PM = peso molecular; q = carga da partícula carregada; R = constante universal dos gases; $R_G$  = taxa de crescimento de cristais; R<sub>D</sub> = taxa de dissolução de cristais; R<sub>s</sub> = taxa de reação na superfície; r = ordem da reação;

SR = razão de supersaturação;

r = raio da partícula;

s = entropia molar;

S = supersaturação

 $L_0$  = comprimento da partícula;

l = comprimento característico da partícula;

 $Q_f$  = razão entre a massa adicionada e o intervalo de tempo da adição;

 $RGB^{calc}(\boldsymbol{\theta})_{i,j}$  = valor de RGB calculado em cada instante definido pelo contador i, em cada

experimento j;

 $RGB_{i,j}^{exp}$  = valor de RGB experimental obtido em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j;

T = temperatura;

 $T_r$  = temperatura reduzida;

t = tempo;

 $t_{ad}^{calc}_{i,j}$  - intervalo de tempo de adição de sal em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j;

 $t_{ad}^{exp}_{i,j}$  - intervalo de tempo de adição de sal em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j;

t<sub>ind</sub> - tempo de indução;

t<sub>p</sub> = vetor de tamanho N e seus elementos representam os instantes de adição;

x = fração mássica;

V = volume;

 $V_t$  = volume total da solução;

 $X = \hat{a}nion;$ 

 $w_s = massa (kg)$ 

 $z_+$  = valência do cátion;

 $z_{-}$  = valência do ânion;

 $\bar{z} = \text{direção};$ 

Y = concentração de partículas dissolvidas no fluído;

## **LETRAS GREGAS**

 $\alpha$  = parâmetro do modelo de Pitzer;

 $\beta$  = fator de forma de superfície;

 $\Delta c$  = diferença de concentração;

 $\Delta G$  = variação da energia de Gibbs;

 $\Delta Gs$  = variação de energia livre de superfície;

 $\Delta Gv = variação da energia livre de volume;$ 

 $\Delta \mu$  = variação do potencial químico;

 $\Delta \mu_{MX}$  = variação do potencial químico do sal;

```
\Delta {\mu_{\mathrm{MX}}}^{\mathrm{o}} = variação do potencial químico do sal no estado de referência;
\Delta t_f = vetor de tamanho N e seus elementos representam a duração de cada adição;
\Delta V(t) = variação de volume;
\Delta[Fe^{2+}] = variação na concentração de ferro;
\varepsilon_0 = permissividade do vácuo;
\eta = viscosidade dinâmica da solução;
\theta = vetor de parâmetros formado por \xi, \omega e \psi
\lambda_{ij}(I) = força de interação de curto alcance entre duas partículas de soluto no solvente;
\mu = potencial químico;
γ - tensão interfacial;
\gamma_{\pm} = coeficiente de atividade médio;
\gamma_+ = coeficiente de atividade do cátion;
\gamma_{-} = coeficiente de atividade do ânion;
\gamma_{NaCl}^{N\pm} = coeficiente de atividade do sal na presença de MEG;
\rho = densidade;
\varphi_i = coeficiente de fugacidade;
\vartheta = fator de forma de volume;
v = volume molecular;
v_+ e v = coeficiente estequiométrico do cátion e do ânion;
\Lambda_{ijk} = força de interação entre três partículas;
\beta^{(0)}, \beta^{(1)} e C^{\phi} = parâmetros do moldelo de Pitzer
\sigma = supersaturação relativa;
\delta = espessura do filme;
\xi = parâmetros a ser estimado;
\omega = parâmetros a ser estimado;
\psi = parâmetros a ser estimado;
Sobrescritos/subscritos
i = componente;
L = líquido;
```

S = s'olido;

## Global

```
ind = indução;
f = fundamental;
e = simplificada;
c = solução saturada;
c* = solução supersaturada;
G = growth (crescimento);
D = dissolução;
M^{z-} = ânion;
M^{z+} = cation;
MX = sal;
p = partículas;
seio sol. = seio da solução;
t = total;
0 = inicial;
W = em água;
(1) = solução supersaturada;
```

(2) = solução saturada;

# **SUMÁRIO**

1.	Introduc	ção	1
	1.1.	Motivação	1
	1.2.	Objetivo	3
	1.3.	Organização do texto	4
2.	Revisão	Bibliográfica	6
	2.1.	Formação de sais e sua relação com a produção de óleo e gás	6
	2.2.	Precipitação em correntes contendo monoetilienoglicol	8
	2.3.	Influência de MEG no equilíbrio termodinâmico sólido/líquido	10
	2.3.1.	Equilíbrio termodinâmico sólido/líquido sem reação química	10
	2.3.2.	Equilíbrio termodinâmico na formação/dissolução de sais na presença de M	EG
			11
	2.3.3.	Energia de Gibbs em excesso e equações de estado	14
	2.3.4.	Modelos para o coeficiente de atividade de soluções de eletrólitos	14
	2.4.	Solubilidade de sais inorgânicos	17
	2.5.	Influência do MEG na solubilidade do CO <sub>2</sub>	20
	2.6.	Sistemas experimentais para avaliação de cinética de precipitação/dissoluçã sais	ão de 21
	2.6.1.	Técnicas utilizadas para acompanhamento dos experimentos	22
	2.6.2.	Métodos utilizados para a realização dos experimentos de precipitação	ão e
	dissoluç	ção	23
	2.6.3.	Aparato experimental utilizado nos experimentos	24
	2.7.	Estudos dos modelos cinéticos	26
	2.7.1.	Cinética de nucleação e crescimento	26
	2.7.2.	Força motriz para crescimento e dissolução	28
	2.7.3.	Modelos cinéticos de crescimento e de dissolução	30

	2.7.4.	Cinética de precipitação	36
	2.7.5.	Crescimento e dissolução de cristais: processos recíprocos?	37
3.	Fundan	nentação Teórica	40
	3.1.	Introdução	40
	3.2.	Cinética de dissolução e crescimento	40
	3.3.	Modelo de Pitzer para cálculo do coeficiente de atividade de soluçõe	s de
		eletrólitos	48
	3.3.1.	Presença de MEG	50
4.	Crescin	nento de Partículas de FeCO <sub>3</sub>	51
	4.1.	Introdução	51
	4.2.	Materiais e Métodos	52
	4.2.1.	Obtenção de partículas de FeCO3	52
	4.2.2.	Crescimento de partículas de FeCO <sub>3</sub>	55
	4.2.3.	Análises químicas	58
	4.2.4.	Determinação da taxa de crescimento dos cristais de FeCO <sub>3.</sub>	59
	4.2.5.	Metodologia para estimação de parâmetros	60
	4.3.	Resultados e Discussão	61
	4.3.1.	Produção de partículas de siderita	61
	4.3.2.	Seleção de condições para evitar agregação de siderita	63
	4.3.3.	Crescimento de siderita	66
	4.4.	Conclusões sobre o crescimento de partículas de FeCO <sub>3</sub>	86
5.	Dissolu	ıção de NaCl em Solução Aquosa Contendo MEG e Água	87
	5.1.	Introdução	87
	5.2.	Objetivos	87
	5.3.	Materiais e Métodos	87
	5.3.1.	Etapa Experimental	87
	5.3.2.	Modelagem matemática	92

5	5.4.	Resultados	97
	5.4.1.	Caracterização das partículas de NaCl	98
	5.4.2.	Coeficiente de atividade médio	98
	5.4.3.	Densidade da solução aquosa contendo MEG	.100
	5.4.4.	Estimação dos parâmetros do modelo cinético de dissolução	.103
	5.4.5.	Dissolução de NaCl em solução de água e MEG e sua comparação co	m o
	modelo	proposto.	. 106
4	5.5.	Conclusões sobre o processo de dissolução de NaCl e o modelo proposto	.118
6.	Conclus	sões gerais e sugestões	.119
6	5.1.	Conclusões Gerais	.119
6	5.2.	Sugestões	.119
7.	Referên	cias Bibliográficas	.121
An	exo A		

Anexo B

Anexo C

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade de Tratamento de MEG.
Figura 2. Aparato experimental utilizado nos experimentos de crescimento de cristais
(Adaptado de FLATEN <i>et al.</i> , 2009)25
Figura 3. Aparato experimental utilizado para determinação da cinética de precipitação de
FeCO <sub>3</sub> (Adaptado de JOHNSON, 1991)26
Figura 4. Crescimento de cristais
Figura 5. Modelo do Duplo Filme para a transferência de massa de i durante o processo de
cristalização (Adaptado de FLATEN, 2010)33
Figura 6. Crescimento e dissolução de cristais de KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , a 32°C (reproduzido de
MULLIN, 2001). Tamanho médio dos cristais: ▲ = 1,75 μm, □ = 1,02 μm, ● =
0,73 µm, $\diamondsuit$ = 0,51 µm, $\triangle$ = 1,69 µm, $\blacksquare$ = 1,4 µm, $\bigcirc$ = 0,99 µm, $\spadesuit$ = 0,75 µm, $\nabla$
$= 0.53 \ \mu \text{m}$
Figura 7. Variação do fluxo de íons em função do produtório das atividades no seio da
solução ( $Kz=\delta$ ). Diferentes valores de a = k'/( $a_pk_dRT$ ) foram testados48
Figura 8. Aparato experimental utilizado nos experimentos de crescimento de cristais de
FeCO <sub>3</sub> . Esquemático (a) e foto (b)
Figura 9. Solução de partículas de FeCO <sub>3</sub> obtidas a partir de experimentos realizados (a) na
ausência de ar e (b) na presença de ar
Figura 10. (a) Cristais de Siderita formados a partir da reação de $0,006$ molal de $FeCl_2.4H_2O$ e
0,2 molal de NaHCO <sub>3</sub> , a 50°C, 350 rpm e durante 24h, na ausência de ar. O
comprimento total da escala de 5.0 µm. (b) Cristais de Siderita formados a partir da
reação de 0,006 molal de FeCl $_2$ .4 $H_2O$ e 0,2 molal de NaHCO $_3$ , a 70 $^{\circ}$ C, 350 rpm e
durante 24h, na presença de ar. O comprimento total da escala de 10.0 μm62
Figura 11. Difratograma do FeCO <sub>3.</sub> A linha preta representa a análise da amostra de siderita e
as linhas vermelhas são os dados provenientes da biblioteca que caracterizam
siderita (programa EVA)63
Figura 12. Partículas de FeCO <sub>3</sub> formadas sob diferentes condições, na tentativa de reduzir o
nível de aglomeração. As melhores condições estão representadas em (a). (a)
$T=50^{\circ}C$ , $S_{i}=105$ , 350 rpm; (b) $T=50^{\circ}C$ , $S_{i}=105$ , 500 rpm; (c) $T=80^{\circ}C$ , $S_{i}=105$ ,
350 rpm; (d) $T=20^{\circ}C$ , $S_i$ =105, 350 rpm. O comprimento total da escala de 30.0
$\mu$ m. (e) T=50°C, SR <sub>i</sub> = 88, 350 rpm; O comprimento total da escala de 200 $\mu$ m65

Figura 13. Cristais de Siderita ao final de experimentos de crescimento realizados em
diferentes condições onde ocorreu nucleação. (a) $T=50^{\circ}C$ , 0% m/m MEG, $S_i=48$ ,
$Ni=8,7 \times 10^9$ ; (b) e (c) T=50°C, 40% m/m MEG $S_i=51$ , $Ni=1,3 \times 10^{10}$ ; (d) T=50°C,
40% m/m MEG, $S_i$ = 32, $Ni$ =1,2 x $10^{10}$ . O comprimento total da escala é diferente
em cada caso, sendo ela 30,0 $\mu$ m (a) 30,0 $\mu$ m (b) 10 $\mu$ m (c) e 10 $\mu$ m (d)67
Figura 14. Cristais de Siderita ao final de experimentos de crescimento realizados em
diferentes condições, sem a ocorrência de nucleação: (a) 70°C, 0% m/m MEG
Si=30, N=9,1x10 <sup>9</sup> (b) 70°C, 40% m/m MEG, Si=39, N=9,1x10 <sup>9</sup> . O comprimento
total da escala é diferente em cada caso, sendo ela 5,0 µm (a) 20,0 µm (b) 68
Figura 15. Variação da concentração de ferro em função do tempo durante os experimentos de
crescimento de cristais de Siderita, a 50°C e na ausência de MEG69
Figura 16. Medida do consumo de ferro durante os experimentos de crescimento de cristais de
siderita, em 0 e 40% m/m MEG a (a) 50°C e (b) 70°C
Figura 17. Supersaturação como função do tempo em uma solução contendo $0\%$ m/m MEG e
40% m/m MEG, a (a) 50°C e (b) 70°C
Figura 18. Logaritmo da taxa de crescimento de siderita em função de $\log$ (S-1) em $0\%$ e $40\%$
m/m MEG, a (a) 50 e (b) 70°C74
Figura 19. Taxa de crescimento da Siderita em função de (S-1)², em soluções contendo 0%
m/m MEG e 40% m/m MEG, a (a) 50°C e (b) 70°C
Figura 20. Variação da concentração de íons de ferro em solução com tempo, durante vários
experimentos de crescimento de siderita, realizados a 50°C (a) e 70°C (b)
Comparação com o modelo gerado
Figura 21. Comparação entre os dados experimentais e o modelo gerado para a variação da
concentração de íons de Ferro com o tempo, a diferentes temperaturas, 50°C (a) e
70°C (b)85
Figura 22: Aparato experimental utilizado nos experimentos de dissolução (Adaptado de
SILVA et al., 2013). Parte esquemática (a) e fotografia do aparato na ausência da
câmera (b)
Figura 23. Imagens do Masterview: (a) Agitador e sensor em uma solução de MEG, na
ausência de sais (b) Agitador e sensor em uma solução de MEG após a primeira
adição de NaCl (c) Gráfico típico de RGB gerado durante os experimentos,
mostrando diversas adições de sal91

Figura 24. Variação da viscosidade da solução água/MEG/sal em função da concentração de
sal, para concentração de MEG de 50% em massa e temperaturas de 25°C, 45°C e
90°C calculada pelo Institute for Energy Technology, IFE (2009)96
Figura 25. Variação da viscosidade da solução MEG/água/sal em função da concentração de
sal, para solução contendo 50% e 75% em massa de MEG e temperatura de 45°C.
97
Figura 26. Caracterização das partículas de NaCl utilizadas nos experimentos de dissolução
em água/MEG. O comprimento total da escala é de 200μm98
Figura 27. Validação do modelo de Pitzer para obtenção de $\gamma_{\pm}$ comparativamente aos dados
experimentais, para diferentes temperaturas. Os parâmetros e os dados
experimentais foram obtidos PITZER, 197799
Figura 28. Validação do modelo $\gamma NaClMEG$ , que mostra o efeito do cosolvente MEG
comparativamente aos dados experimentais de solubilidade de NaCl, à 25°C. Os
símbolos são dados experimentais (SANDENGEN, 2006)
Figura 29. Figura comparativa entre os valores experimentais de densidade MEG/água/sal e
os valores gerados pelo modelo
Figura 30. Valores dos erros absolutos calculados a partir dos dados experimentais e dos
dados calculados pelo modelo expresso pela Equação (158)
Figura 31. Variação da densidade calculada pela Equação (156) como função da concentração
de sal para soluções contendo diferentes concentrações de MEG, à 25°C. Os dados
experimentais são de SENNA et al. (2011)
Figura 32. Dados experimentais de RGB versus tempo, após decorridas 4 adições de NaCl.
Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto
Figura 33. Variação da concentração de ions (C <sub>f</sub> ) e da concentração de sólidos em suspensão
$(C_s)$ em uma solução contendo 58% m/m MEG, a 45°C, em função do tempo 108
Figura 34. Variação da viscosidade (a) e da força motriz (b) de uma solução contendo 58%
m/m MEG, a 45°C, em função do tempo. Viscosidade e força motriz obtidas a
partir do modelo proposto
Figura 35. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto a 20°C em uma
solução contendo: (a) 12% m/m MEG e (b) 58% m/m MEG112
Figura 36. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto em uma solução
contendo 58% m/m MEG à (a) 20°C e (b) 45°C

Figura 37. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto à 90°C em uma
solução contendo: (a) 12% m/m MEG e (b) 58% m/m MEG116
Figura 38. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto em uma solução
contendo 97% m/m MEG à (a) 45°C e (b) 90°C117
Figura 39 - Aparato experimental utilizado nos experimentos de dissolução, contendo câmera,
fonte luminosa, termostato, agitador e sistema de aquisição de dados140
Figura 40 - Interface do software Masterview, mostrando as partículas em soluções, no lado
esquerdo, e os picos de RGB como função do tempo, no lado direto140
Figura 41. Comparação de valores de RGB calculados com o modelo proposto (linha
vermelha) e os dados experimentais (linha preta) correspondentes ao experimento
1; (b) experimento 2
Figura 42. Comparação de valores de RGB calculados com o modelo proposto (linha
vermelha) e os dados experimentais (linha preta) correspondentes ao experimento
2; (b) experimento 3

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição típica da água de formação
Tabela 2. Constantes universais do modelo de Pitzer para soluções aquosas (ZEMAITIS et al
1986)5
Tabela 3. Termos empíricos que consideram a presença de MEG no cálculo do coeficiente d
atividade de diferentes sais (Fonte: SANDENGEN, 2006 e KAN et al, 2010) 5
Tabela 4. Parâmetros experimentais utilizados nos experimentos de crescimento
característica das sementes5
Tabela 5. Valores das ordens das taxas de crescimento de siderita, a 50°C e 70°C, com
função da concentração de MEG em solução7
Tabela 6. Valores das constantes da taxa de crescimento (ordem de crescimento $g=2$ ) par
siderita a 50°C e 70°C como função da concentração de MEG em solução7
Tabela 7. Valores das ordens das taxas de crescimento de Siderita (g), a 50°C e 70°C, com
função da concentração de MEG em solução8
Tabela 8. Valores das constantes da taxa de crescimento (ordem de crescimento calculada
Tabela 7) para Siderita, a 50°C e 70°C, como função da concentração de MEG en
solução8
Tabela 9. Valores das constantes da taxa de crescimento (fixando a ordem de crescimento,
= 2) para Siderita a 50°C e 70°C como função da concentração de MEG en
solução8
Tabela 10. Valores de <i>kr</i> estimados a partir de regressão não-linear
Tabela 11. Valores de <i>kd</i> estimados a partir de regressão não-linear
Tabela 12. Quantidade de água e MEG adicionados para preparo das soluções8
Tabela 13. Quantidade total de NaCl adicionada durante as quatro primeiras adições de NaC
nos experimentos de dissolução em solução água/MEG9
Tabela 14. Equações do modelo matemático proposto
Tabela 15. Parâmetros do modelo proposto $(\xi, \omega e \psi)$
Tabela 16. Condições experimentais utilizadas nos experimentos de dissolução de NaCl en
água/MEG14

#### RESUMO

CARVALHO, Camila Machado de Senna Figueiredo Carvalho. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE SIDERITA (FeCO<sub>3</sub>) E DISSOLUÇÃO DE HALITA (NaCl) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E MEG. Rio de Janeiro, 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A deposição de sais, e consequentemente incrustações, em reservatórios e plataformas de petróleo é um problema comum na produção de óleo e gás, trazendo sérios transtornos econômicos e operacionais. O monoetilenoglicol (MEG), utilizado como inibidor de formação de hidratos, pode levar à diminuição da solubilidade dos sais, influenciando no processo de precipitação e, consequentemente, incrustações. Diversos estudos termodinâmicos foram realizados, a fim de se determinar as condições favoráveis à precipitação e dissolução de sais. Porém, a determinação da cinética de precipitação e dissolução é um fator mais complexo e requer intensos trabalhos experimentais e de modelagem matemática.

Neste trabalho, utiliza-se um método experimental baseado em análise de imagens para determinar a taxa de dissolução de sais inorgânicos e propõe-se uma metodologia para análise dos resultados. Como exemplo, foram obtidos dados de dissolução de NaCl em solução MEG/água e foi proposto um modelo para descrever o comportamento dinâmico em diferentes condições de temperatura e concentração de MEG. A força motriz utilizada no modelo baseia-se na diferença entre afinidades químicas (termodinâmica), em que a presença do cossolvente é contabilizada a partir dos coeficientes de atividade dos íons de forma termodinamicamente consistente. O modelo considera os fenômenos de difusão no filme e reação na superfície na descrição dos fenômenos de precipitação e dissolução de sais.

O mesmo modelo foi utilizado para descrever os dados experimentais de crescimento de siderita gerados nesse trabalho, explicitando a influência do MEG nas constantes da taxa de reação na superfície e de difusão. A siderita é um sal comumente encontrado durante a produção de petróleo, e o conhecimento de sua cinética de precipitação é de grande relevância. Os efeitos da temperatura e da concentração de MEG na taxa de crescimento de siderita foram mostrados. As técnicas experimentais desenvolvidas como parte deste trabalho tornaram possível a síntese de partículas de carbonato de ferro e o estudo de seu crescimento na ausência de oxigênio.

Palavras-chaves: monoetilenoglicol; crescimento, dissolução, siderita, cloreto de sódio, modelo cinético

#### **ABSTRACT**

CARVALHO, Camila Machado de Senna Figueiredo Carvalho. SIDERITE (FeCO<sub>3</sub>) KINETIC GROWTH AND HALITE (NaCl) DISSOLUTION IN WATER AND MEG SOLUTIONS. Rio de Janeiro, 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Scale deposition in reservoirs and oil platforms is a common problem in the production of oil and gas, bringing serious economic and operational problems. Monoethylene glycol (MEG) used as hydrate inhibitor may decrease the solubility of salts, affecting the precipitation process and therefore causing fouling. Many thermodynamic studies were conducted in order to determine the optimum conditions to the precipitation and dissolution of salts. However, the kinetics of precipitation and dissolution is more complex and requires extensive experimental data and mathematical modeling.

An experimental methodology for measuring brine dissolution rate in monoehtylene glycol (MEG) solutions at different temperatures using a webcam is shown here. Additionally, a kinetic model has been developed to describe the dynamic behavior in different temperatures and MEG concentrations. The model considers the chemical affinity (thermodynamic) as the driving force in which MEG and salt concentrations are taken into account via activity coefficients of ions. Diffusion and surface reaction during dissolution and precipitation have been considered in the model.

The same model has been used to simulate the crystal growth of iron carbonate. Growth experiments were performed in order to evaluate the growth rate of siderite. We show here the effect of temperature and MEG concentration. The experimental techniques developed permit synthesizing seeds and study the growth in absence of oxygen and ensure that the carbonate was ferrous. The kinetic model has been compared to the experimental data and satisfactory results have been obtained.

*Key words*: monoethyleneglycol (MEG), sodium chloride, siderite, crystal growth dissolution, kinetic model.

# 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Motivação

A deposição de incrustações em reservatórios e plataformas de petróleo é um problema comum na produção de óleo e gás, trazendo sérios problemas econômicos e operacionais.

Segundo MACKAY (2003), a formação de incrustações em poços produtores ocorre principalmente devido à redução de temperatura ou aumento de concentração de sais pouco solúveis (causado, muitas vezes, por evaporação de solvente em processo de redução acentuada de pressão da tubulação ou vaso).

A água de formação (água do reservatório) contém usualmente quantidades significativas de cátions divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  (Tabela 1). Estes podem interagir com ânions, como  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , presentes na água do mar (água de injeção), injetada para recuperação secundária de petróleo, gerando a precipitação de sais insolúveis (incrustações).

A troca catiônica entre os cátions da água de injeção e os cátions intercambiáveis dos materiais argilosos, presentes na rocha reservatório, também pode levar à formação de incrustações. Neste caso, a água torna-se rica em cálcio, resultando na precipitação de carbonato ou, eventualmente, sulfato de cálcio (OLIVEIRA, 1997).

Os tipos de precipitado usualmente formado em processos de produção de petróleo são os carbonatos e sulfatos. Os locais mais susceptíveis à formação de carbonatos (CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>) são os equipamentos de superfície localizados nas plataformas, nos quais ocorrem as maiores quedas de pressão, na elevação do fluido até à superfície, através das colunas de produção (MACKAY, 2003). Estas condições aliadas aos níveis de temperatura e alto tempo de residência nos vasos separadores são as causas para a formação de precipitados.

Durante o processo de produção de petróleo e gás diversos produtos químicos, tais como inibidores de corrosão, inibidores de formação de hidratos, antiaglomerantes e desemulsificantes são adicionados ao sistema, a fim de estimular e favorecer a produção. Contudo, esses produtos, quando em contato com os íons presentes na água de formação, podem levar a diminuição da solubilidade dos sais, influenciando no processo de precipitação.

Tabela 1. Composição típica da água de formação

Componente	Água Formação (mg/l)
Na <sup>+</sup>	50000
$\mathbf{K}^{+}$	3600
$\mathrm{Li}^{^{+}}$	0
Ca <sup>2+</sup>	26500
$\mathrm{Mg}^{2+}$	190
$Ba^{2+}$	720
Sr <sup>2+</sup>	4200
Fe <sup>2+</sup>	1.4
Cl <sup>-</sup>	131000
Salinidade*	216150
Br <sup>-</sup>	1700
$\mathrm{SO}_4{}^-$	40.8
HCO <sub>3</sub>	448
Ac <sup>-</sup>	75

<sup>\*</sup>salinidade em termos de concentração de NaCl

Uma prática da indústria de petróleo, visando evitar a formação de hidratos durante a etapa de escoamento da mistura fluida dos poços até a plataforma, é a injeção de inibidores de formação de hidratos na cabeça dos poços, sejam eles inibidores termodinâmicos ou cinéticos, em quantidades que variam de acordo com as condições de temperatura e pressão do poço (CHAPOY *et al.*, 2012). O Monoetilenoglicol é o inibidor termodinâmico mais utilizado, porém, segundo MASOUDI *et al.* (2004), a presença de MEG em solução altera as atividades dos componentes presentes na fase aquosa, diminuindo a solubilidade da maioria dos sais.

Podem ser citadas inúmeras correntes de processos em que é necessária a determinação, com exatidão, das condições termodinâmicas e cinéticas de precipitação de sais em presença de glicóis, CO<sub>2</sub> e outros aditivos, visando a inibição da formação de depósitos, que podem causar restrições operacionais nos poços e problemas operacionais nas plataformas.

Mais raros, mas não menos importantes, são os estudos sobre a dinâmica de dissolução de sais precipitados. Os processos de dissolução são adotados para desobstrução de equipamentos localizados em plataformas de petróleo, sendo a limpeza ácida um método comumente utilizado. Sabe-se que o emprego de soluções ácidas em altas temperaturas leva ao aumento da eficiência do processo e, além disso, a adição de compostos que reduzam a

tensão superficial entre a solução e o sólido (sal) são empregados (SHANK e MCCARTNEY, 2013).

Diversos estudos termodinâmicos foram realizados, a fim de se determinarem as condições favoráveis à precipitação de sais, tanto em condições submarinas quanto em condições de superfície. Porém, a determinação da cinética de precipitação é um fator complexo e que requer intenso trabalho experimental e de modelagem matemática.

Neste trabalho, os fenômenos fisicoquímicos envolvidos na dissolução e precipitação de sais inorgânicos em meio aquoso em condições que simulam processos de produção de petróleo são avaliados, contemplando tanto o tratamento termodinâmico, para descrever condições de equilíbrio, quanto a cinética de formação destes precipitados. A determinação da taxa de crescimento de siderita, a avaliação do processo de dissolução de NaCl utilizando o método de análise de imagem e a reprodução de ambos os fenômenos, a partir de um modelo cinético são os desafios e o ponto central de originalidade da proposta.

## 1.2. Objetivo

Diante do exposto, o objetivo geral desta tese é determinar experimentalmente a taxa de crescimento e dissolução de siderita (FeCO<sub>3</sub>) e halita (NaCl), respectivamente, em solução água/MEG e desenvolver um modelo matemático que reproduza ambos os fenômenos em condições que simulam processos de produção de petróleo, contemplando tanto o tratamento termodinâmico, para descrever condições de equilíbrio, quanto a cinética de precipitação de sais e a de dissolução destes precipitados.

### Como objetivos específicos, destacam-se:

- ✓ Desenvolvimento de metodologia experimental para formação de partículas de FeCO₃ e posterior determinação da taxa de crescimento dessas partículas em solução água/MEG, ambas em ambiente anóxico. A necessidade de ausência de oxigênio durante a realização dos experimentos torna-os extremamente difíceis de serem executados;
- ✓ Utilização do método de análise de imagem, a partir do emprego de uma webcam, para realização de experimentos de dissolução de NaCl em soluções água/MEG, em diferentes temperaturas;
- ✓ Desenvolvimento de modelo matemático baseado em equações termodinâmicas para descrever o equilíbrio e equações cinéticas, a fim de

- representar os resultados experimentais de dissolução e precipitação de sais inorgânicos em soluções aquosas de MEG;
- √ Validação do uso do modelo de Pitzer juntamente com um termo empírico adicional para cálculo do coeficiente de atividade na presença de um cossolvente;
- ✓ Estimação de parâmetros para implementação no modelo cinético de dissolução e crescimento de cristais, a partir dos dados experimentais gerados neste trabalho.

# 1.3. Organização do texto

A fim de alcançar os objetivos mencionados anteriormente, este texto é dividido em capítulos referentes a cada etapa relevante do desenvolvimento desta tese.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica referente à precipitação de sais na indústria de petróleo. É descrita a influência de monoetilenoglicol, usado como inibidor de hidrato durante a produção de óleo e gás na precipitação de sais. Um sal comumente encontrado, porém pouco abordado na literatura, a siderita, é analisado com maior ênfase. O equilíbrio termodinâmico que ocorre entre as fases sólida e líquida durante o processo de crescimento e dissolução de cristais é descrito. São contempladas as técnicas e os aparatos experimentais existentes para avaliação da precipitação desses sais. Adicionalmente, o capítulo apresenta os modelos cinéticos de precipitação e dissolução de sais.

O capítulo 3 é dedicado aos fundamentos teóricos que servirão como base para o desenvolvimento do modelo de dissolução e precipitação desenvolvido nesta tese. As expressões matemáticas são apresentadas em detalhes. Posteriormente, o modelo utilizado para cálculo do coeficiente de atividade é descrito.

Os resultados dos experimentos de formação de cristais de siderita e seu crescimento em solução aquosa contendo MEG, obtidos ao longo do desenvolvimento desta tese, são apresentados no capítulo 4. Esta etapa do trabalho foi realizada em um período de doutorado sanduiche no Instituo de Pesquisa Norueguês IFE (*Institute for Energy Technology*). Foi desenvolvida nesta etapa uma técnica experimental para obtenção de partículas de siderita na ausência de oxigênio. Posteriormente, a taxa de crescimento desses cristais foi avaliada, a partir do consumo de cátions de ferro presentes em solução. A influência da temperatura e da concentração de glicol foram também avaliadas. Os dados experimentais gerados validaram o modelo de crescimento desenvolvido.

No capítulo 5 estão descritos os resultados da etapa experimental de dissolução de NaCl em solução água/MEG, utilizando método de análise de imagem. Essa etapa experimental foi realizada no Laboratório NQTR (Núcleo de Análises Químicas em Tempo Real), localizado no Polo de Xistoquímica/Instituto de Química da UFRJ. Adicionalmente, o modelo cinético de dissolução proposto para análise dos resultados está descrito neste capítulo. Este modelo utiliza propriedades do fluido, tais como viscosidade e densidade para descrever o fenômeno de dissolução de sal em solução água/MEG. Apresenta-se neste capítulo a formulação do problema de estimação de parâmetros.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais da tese e sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, nos anexos são apresentados os parâmetros das equações empíricas que representam a influência do MEG no cálculo do coeficiente de atividade, além dos artigos publicados durante o período de execução desse trabalho.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# 2.1. Formação de sais e sua relação com a produção de óleo e gás

O processo de exploração e produção de petróleo compreende as etapas de perfuração, elevação e processamento dos fluidos. Inicialmente são perfurados poços exploratórios a fim de garantir a existência de óleo ou gás naquela região. Em seguida, garantida a viabilidade técnico-econômica daquele campo, inicia-se a etapa de perfuração dos poços de desenvolvimento, os quais produzirão óleo e gás a serem processados na plataforma.

A etapa seguinte é a etapa de completação que vai garantir o revestimento interno do poço para a produção.

Com o poço já preparado, o óleo pode vir à superfície espontaneamente, impelido pela pressão interna (de grande quantidade dos gases) ou, então, será necessário instalar equipamentos para bombear os fluidos. Essa etapa consiste na elevação artificial do petróleo, realizada por meio da injeção de gás em um primeiro momento e, mais adiante, de água, ou água e gás intercalados (TRIGGIA *et al.*, 2001).

Ao atingir a superfície, o fluido produzido será direcionado para as unidades estacionárias de produção. Nessas unidades, o fluido será submetido ao processamento primário, onde as fases água, óleo e gás serão separados e, em seguida, pré-processados antes de serem enviadas para unidades em terra.

Durante todas essas etapas, diversos fenômenos podem ocorrer levando à diminuição da produção e, até mesmo, a sua total extinção. Um dos fenômenos relevantes é a formação de hidratos. Os hidratos são compostos cristalinos formados na presença de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e a água, quando essa mistura é submetida a altas pressões e a baixas temperaturas (RIBEIRO e LAGE, 2008).

Segundo HAGHIHGI e colaboradores (2009), a formação de hidratos é uma ameaça para a segurança e viabilidade econômica da operação; além de obstruírem a passagem da produção, os hidratos formados podem se deslocar e romper a tubulação.

Além do problema de formação de hidratos, a deposição de sais ao longo da produção de óleo e gás do reservatório até a plataforma é outro fenômeno relevante e que pode levar à diminuição e, até, parada de produção.

Nos campos produtores, a água de formação, ou seja, a água presente no reservatório e que contém grandes quantidades de cátions e ânions, é produzida juntamente com a corrente

gasosa.

Em função da variação de pressão e temperatura ao longo da tubulação, existem diversos pontos que são sujeitos à deposição de sais. Esse fenômeno pode ocorrer no reservatório devido à possibilidade de evaporação total da água de formação, na interface reservatório-poço e nos equipamentos de superfície que operam em diferentes condições de composição, pressão e temperatura. Os depósitos salinos mais comumente encontrados na indústria de produção de petróleo são aqueles formados por sulfetos e sulfatos de cálcio, bário e estrôncio, carbonatos de cálcio, ferro e estrôncio e, também, cloretos.

Um exemplo típico de incrustação formada é a de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Durante a produção, o petróleo está em contato com a água (rica em  $Ca^{2+}$  e  $HCO_3^-$ ). Uma redução da pressão do fluido, ou aumento de temperatura, tanto durante o processo de elevação do petróleo quanto na planta de processo, causam uma diminuição na solubilidade do dióxido de carbono em solução, levando ao processo de deposição de sal.

As equações das reações que regem esse fenômeno encontram-se a seguir:

$$CO_2(aq) + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{1}$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2^-}$$
 (2)

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \to CaCO_3 \downarrow \tag{3}$$

Assim que a pressão do fluido cai abaixo do ponto de bolha da mistura, o dióxido de carbono é liberado sob a forma de gás, com isto, ocorre um aumento do pH da solução, e a solubilidade do carbonato diminui abruptamente. Esse precipitado pode ser formado na presença de outros íons divalentes, tais como ferro (SMITH *et al.*, 1968).

A concentração de íons não comuns, como cloreto, também pode causar a deposição de sais. No ambiente submarino, a diminuição do volume total da solução em função da expansão e evaporação dos gases, e consequente vaporização de água, diminui o volume da solução total, aumentando a concentração dos íons presentes, incluindo os íons cloreto. Da mesma forma, na plataforma, processos que levem a diminuição da quantidade de água na corrente e, consequentemente, ao aumento da concentração de sais em solução podem estar sujeitos à deposição de sais.

Além dos fenômenos naturais que podem ocorrer durante a produção de petróleo e que

favorecem a precipitação, diversos produtos químicos adicionados ao processo podem contribuir para esse fenômeno. São injetados inibidores de corrosão, inibidores de formação de hidratos, antiaglomerantes, desemulsificantes que podem levar à diminuição da solubilidade dos sais, intensificando o processo de deposição.

# 2.2. Precipitação em correntes contendo monoetilienoglicol

O monoetilenoglicol (MEG) é o inibidor de formação de hidratos mais usado na produção de gás. O mesmo é injetado na cabeça dos poços, com o objetivo de alterar a atividade da água e evitar a formação de hidratos. Porém, conforme FLATEN e ANDREASSEN (2007), a injeção de MEG e de inibidor de corrosão nas linhas de gás ainda não processados afetam consideravelmente a tolerância do sistema à presença da água de formação, devido à presença de sais. A alta alcalinidade, a jusante do ponto de injeção, combinada aos íons cálcio, pode levar à formação de carbonato de cálcio. Diversos estudos de solubilidade de sais na presença de MEG e em várias temperaturas foram realizados (FLATEN et al., 2007, 2009; SANDENGEN, 2006). Os resultados mostram que o aumento da concentração de MEG em solução acarreta o aumento do tempo de indução, reduz o tamanho das partículas, além de aumentar a probabilidade de formação de vaterita (forma instável de CaCO<sub>3</sub>). O aumento da temperatura favorece a formação de aragonita. A transformação de vaterita por dissolução e a reprecipitação como calcita é afetada pela presença de MEG. Logo, é necessário considerar outras formas alotrópicas nos cálculos cinéticos e termodinâmicos para prevenção da incrustação.

A corrente de fluido, contendo MEG, ao alcançar as plataformas é separada em gás, óleo e solução aquosa de MEG em vasos separadores. A corrente contendo MEG é encaminhada para unidades de tratamento de MEG. As unidades de tratamento de MEG são divididas em duas seções, sendo elas: pretratamento e recuperação. Na seção de pretratamento ocorre a precipitação dos sais divalentes presentes no MEG rico (solução de MEG com alta concentração de água). Nessa seção, o pH é elevado para 9,5, de forma a favorecer a precipitação dos sais, os quais são removidos em um filtro e em seguida os hidrocarbonetos são removidos em um vaso evaporador. Na seção de recuperação, a água é evaporada a pressão ambiente e em seguida a corrente de MEG pobre (solução de MEG com baixa concentração de água), é purificada por destilação a vácuo. Os sais formados durante todo o processo são removidos, na maioria das vezes, a partir de centrifugação (YONG e

OBANIJESU, 2015). O MEG pobre é então resfriado e armazenado para posterior reinjeção nos poços produtores.

Uma vez que a unidade de tratamento de MEG (Figura 1) opera em circuito fechado e a água é continuamente removida, o desafio de controlar e manusear a formação de partículas envolve a participação de diferentes disciplinas, tais como: química, corrosão e engenharia. A cinética de formação, crescimento e precipitação de FeCO<sub>3</sub> é um dos principais problemas enfrentados durante a operação dessas unidades. Para reduzir o grau de manutenção é necessário evitar a precipitação e a deposição de material sólido no aquecedor de reciclo. Dessa forma, muito esforço deve ser realizado na tentativa de precipitar e remover o FeCO<sub>3</sub> quando possível, a montante da unidade de regeneração (HALVORSEN *et al.*, 2006).

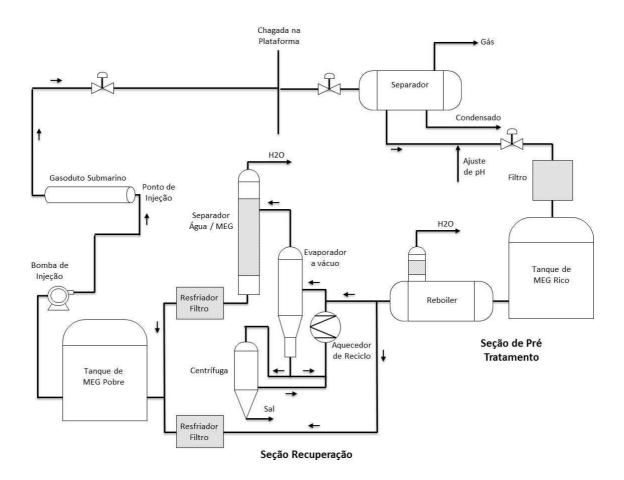


Figura 1. Unidade de Tratamento de MEG.

## 2.3. Influência de MEG no equilíbrio termodinâmico sólido/líquido

## 2.3.1. Equilíbrio termodinâmico sólido/líquido sem reação química

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

$$d(G)^{L} = (V)^{L} dP - (s)^{L} dT + \sum_{i} \mu_{i}^{L} dn_{i}^{L}$$
(4)

$$d(G)^{S} = (V)^{S} dP - (s)^{S} dT + \sum_{i} \mu_{i}^{S} dn_{i}^{S}$$
(5)

onde T, P, s, V e μ representam respectivamente, temperatura, pressão, entropia, número de moles, volume e potencial químico.

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

$$d(G) = (V)dP - (s)dT + \sum_{i} \mu_{i}^{L} dn_{i}^{L} + \sum_{i} \mu_{i}^{S} dn_{i}^{S}$$
(6)

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

$$dn_i = dn_i^L + dn_i^S (7)$$

Como o sistema bifásico é fechado e não tem reação química, então  $dn_i = 0$ , ou seja, as variações de  $dn_i^L$ e  $dn_i^S$  resultam da transferência de massa entre as fases, consequentemente a conservação de massa requer que:

$$dn_i^L = -dn_i^S \tag{8}$$

No equilíbrio d(G) = 0 a uma dada temperatura e pressão. Assim a Equação (6) tornase:

$$\sum_{i} \mu_i^L dn_i^L + \sum_{i} \mu_i^S dn_i^S = 0 \tag{9}$$

Substituindo a Equação (8) na Equação (9):

$$\sum_{i} (\mu_i^L - \mu_i^S) dn_i^L = 0 \tag{10}$$

A grandeza  $dn_i^L$ é independente e arbitrária, assim de uma maneira geral, a única forma de que o lado esquerdo da Equação (10) seja nulo é pela imposição de que cada termo entre parênteses separadamente seja zero. Logo:

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad para \ (i = 1, 2, ..., N)$$
 (11)

sendo N o número de espécies presentes no sistema.

# 2.3.2. Equilíbrio termodinâmico na formação/dissolução de sais na presença de MEG

Em uma solução contendo eletrólitos, um sal se dissocia em cátions (M) e ânions (X), conforme a Equação(12). Esses íons não são independentes uns dos outros, uma vez que a eletroneutralidade global no sistema faz com que as cargas positivas sejam iguais às cargas negativas.

$$M_{\nu+}X_{\nu-} \leftrightarrows \nu^+ M^{Z+} + \nu^- X^{Z-}$$
 (12)

em que M representa o cátion e X o ânion,  $v^+$  e  $v^-$ , o coeficiente estequiométrico do cátion e do ânion e Z a valência do íon.

Dessa forma, define-se a molalidade média  $(m_\pm)$  e o coeficiente de atividade médio  $(\gamma_\pm)$  de uma solução de eletrólitos como:

$$m_{\pm} = \left(m_{+}^{\nu^{+}} m_{-}^{\nu^{-}}\right)^{1/\nu} \tag{13}$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}}\right)^{1/\nu} \tag{14}$$

sendo  $m_+$  e  $m_-$ , respectivamente, a molalidade do cátion e do ânion,  $\gamma_+$  e  $\gamma_-$ , os coeficientes

de atividade do cátion e do ânion e  $v^+$  e  $v^-$ , os coeficientes estequiométricos do cátion e do ânion, em que  $v=v^++v^-$ 

A variação do potencial químico devido a reações de dissolução é dado por (WANG L., NANCOLLAS G.H., 2008).

$$\Delta\mu_{MX} = \Delta\mu_{MX}^{0} + RT ln(\frac{a_{MZ^{+}}^{v+} + a_{XZ^{-}}^{v-}}{a_{MX}})$$
(15)

Notar que o sal,  $M_{v+}X_{v-}$  foi representado para simplificar a notação, por MX.

A escala de atividade a ser utilizada e, consequentemente, a energia livre de reação no estado de referência, depende diretamente dos estados de referência usados para cada componente presente na reação. O estado de referência mais adequado para os íons é o de solução ideal a 1molal na solução de água (sem cossolvente e sem íons extras), a 1 atm e temperatura do sistema. Para o caso de sal presente na fase sólida, o estado de referência é de sólido puro na estrutura alotrópica mais estável a 1 atm e temperatura do sistema. Assim, as atividades podem ser calculadas para o cátion e para o ânion, respectivamente, como:

$$a_{M^{Z+} = \gamma_{M^{Z+}}} m_{M^{Z+}} = \gamma_{+} m_{+} \tag{16}$$

$$a_{X^{z-}} = \gamma_{X^{z-}} m_{X^{z-}} = \gamma_{-} m_{-} \tag{17}$$

em que as concentrações estão em molalidade.

Desta forma, a variação de potencial químico fica:

$$\Delta\mu_{MX} = \Delta\mu_{MX}^{0} + RT ln \left( \frac{(\gamma_{MZ+} m_{MZ+})^{\nu+} (\gamma_{XZ-} m_{XZ-})^{\nu-}}{a_{MX}} \right)$$
(18)

Ou simplificando a notação:

$$\Delta\mu_{MX} = \Delta\mu_{MX}^{0} + RT ln \left( \frac{(\gamma_{+} m_{+})^{v+} (\gamma_{-} m_{-})^{v-}}{a_{MX}} \right)$$
 (19)

Considerando a atividade do sólido puro igual a 1 ( $a_{MX} = 1$ ) e usando os valores médios, definidos anteriormente,

$$\Delta\mu_{MX} = \Delta\mu_{MX}^0 + vRT \ln(\gamma_+ m_+) \tag{20}$$

Nas equações anteriores,  $a_M z_+$  a atividade do cátion,  $a_X z_-$  a atividade do ânion,  $a_{MX}$  a atividade do sal na fase sólida pura,  $m_\pm$  a concentração em termos de molalidade,  $\gamma_\pm$  o coeficiente de atividade médio,  $m_\pm$  a molalidade média, T a temperatura, R a constante dos gases,  $\Delta \mu_{MX}$  a variação do potencial químico devido ao processo de dissociação do sal,  $\Delta \mu_{MX}^{\circ}$  a variação do potencial químico do processo no estado de referência escolhido anteriormente.

No equilíbrio e apenas no equilíbrio:

$$\Delta\mu_{MX} = 0 = \Delta\mu_{MX}^0 + \nu RT \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm})_{eq}$$
(21)

Em termos da variação da energia livre de Gibbs na condição padrão (estado de referência), temos:

$$\Delta \bar{G}^0 = \Delta \mu_{MX}^0 = -RT \ln(K_{eq}) = \Delta \bar{H}^0 - T \Delta \bar{s}^0 = -RT \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm})_{eq}^{\nu}$$
(22)

A Equação (22) mostra que  $K_{eq}$  é apenas função da temperatura.

A função que descreve o comportamento da constante de equilíbrio em relação à temperatura independe da presença de cossolvente e é frequentemente descrita em termos de um polinômio.

$$lnK_{eq} = \frac{\overline{K}_1}{T} + \overline{K}_2 + \overline{K}_3 lnT + \overline{K}_4 T + \frac{\overline{K}_5}{T^2}$$
(23)

sendo  $\overline{K}_i$ , onde i varia entre 1 e 5, constantes empíricas.

Para o caso específico deste trabalho, continuaremos mantendo o estado de referência de mistura ideal a 1 molal mesmo quando adicionado o cossolvente (MEG, por exemplo). Assim, o  $K_{eq}$  não depende da concentração de cossolvente, mas as atividades dos íons na mistura têm que levar em conta a presença de MEG.

Neste trabalho, as atividades dos íons na presença de MEG foram alteradas empiricamente conforme a Equação (24) (SANDENGEN, 2006).

$$K = \left[ m_{\pm} \gamma_{+}^{W} \gamma_{MX}^{MEG} \right]^{\nu} \tag{24}$$

No equilíbrio:

$$K_{eq} = \left[ m_{\pm} \gamma_{\pm}^{w} \gamma_{MX}^{MEG} \right]_{eq}^{v} = exp \left[ -\frac{\Delta \bar{G}^{0}}{RT} \right]$$
 (25)

Sendo  $m_{\pm}$  a concentração média de cátions e ânions (mol/kg de solvente),  $\gamma_{\pm}^{w}$  coeficiente de atividade médio em água, a ser determinado via equação de Pitzer e  $\gamma_{MX}^{MEG}$  o termo, empírico, adicional referente à influência do cosolvente (MEG).

## 2.3.3. Energia de Gibbs em excesso e equações de estado

Equações de estado (EOS) – relações de pressão (P), volume (V) e temperatura (T), são os modelos termodinâmicos mais importantes e úteis para descrever as propriedades de fluidos e misturas de fluidos. Em princípio, as EOS são adequadas para descrever qualquer condição de equilíbrio. Entretanto, isso não é observado na prática, principalmente em sistemas de misturas complexas, como no caso de soluções de eletrólitos, nas quais as interações de curto e longo alcance são relevantes (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Neste caso, pode ser conveniente o uso de modelos de coeficiente de atividade, baseados nos modelos de energia de Gibbs de excesso (G<sup>E</sup>). A maioria desses modelos possui um termo na forma da equação de Debye-Huckel, que considera as interações eletrostáticas em diluição infinita, ou seja, predominantemente interações de longo alcance, associado a um modelo de composição local para descrever as forças de curto alcance (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010).

É comum observar na literatura o uso combinado de modelos de G<sup>E</sup> associados a EOS ordinária para o cálculo do coeficiente de atividade de soluções de eletrólitos, em uma ampla faixa de pressão, temperatura e concentração. Nos últimos anos, modelos de associação (CPA, SAFT) se tornaram bastante populares (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010).

## 2.3.4. Modelos para o coeficiente de atividade de soluções de eletrólitos

As soluções contendo eletrólitos, diferentemente das demais soluções nas quais as forças de curto alcance são dominantes, dependem tanto de interações de longo alcance (atração e repulsão eletrostática) quanto de interações de curto alcance entre íons e entre íons

e moléculas de solvente (interação de van der Waals). A força entre partículas carregadas, por exemplo, pode ser descrita pela força de Coulomb (Equação(26)), em que  $q_i$  e  $q_j$  representam as cargas das partículas carregadas,  $\varepsilon_0$  representa a permissividade do vácuo, D a constante dielétrica do meio e r a distância entre os centros de massa das partículas carregadas.

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 D r^2} \tag{26}$$

No caso de soluções infinitamente diluídas, como os íons encontram-se completamente dispersos na solução e longe o bastante uns dos outros de tal modo que não haja influência mútua entre eles, o coeficiente de atividade do eletrólito é igual a um. Porém, em soluções concentradas, as forças intermoleculares tornam-se importantes. Nessas soluções, uma atmosfera de cargas positivas é criada ao redor do ânion e uma atmosfera de cargas negativas é criada ao redor do cátion, diminuindo, assim, a atração entre eles. Usando esse conceito de dupla camada elétrica, a teoria de Debye-Huckel foi desenvolvida, mostrando inerentemente que quanto maior a força iônica da solução, maior o efeito de blindagem eletrostática dos íons (PRAUSNITZ, 1999).

A força iônica (I) de uma solução é definida por:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \tag{27}$$

sendo  $m_i$  a molalidade e  $z_i$  a valência do íon "i" presente na solução. Notar que o somatório é sobre todos os íons presentes na solução, inclusive aqueles que não participam da reação de interesse.

Para uma solução diluída, a teoria de Debye-Huckel determina o valor do coeficiente de atividade média do eletrólito, conforme:

$$ln\gamma_{\pm} = -A_{\gamma}|z_{+}z_{-}|I^{1/2} \tag{28}$$

sendo a constante  $A_{\gamma}$  dada por

$$A_{\gamma} = \left(\frac{e}{\sqrt{DK_B T}}\right)^3 \sqrt{\frac{2\pi d_0 N_A}{1000}} \tag{29}$$

sendo D a constante dielétrica do meio,  $d_0$  a densidade do solvente,  $N_A$  o número de Avogadro, e é a carga do elétron,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e R é a constante dos gases.

Devido às forças de interação de longo alcance, as soluções de eletrólitos são consideradas não ideais, mesmo em baixas concentrações, já que as forças de atração e repulsão entre os íons são significativas mesmo a longas distâncias.

Para soluções concentradas (força iônica acima de 0,01 molkg<sup>-1</sup>), a teoria limite de Debye-Huckel (Equação (28)) não se aplica e, dessa forma, diversas correlações semiempíricas foram desenvolvidas, acrescentando-se termos de correção. Um grande número de modelos foi proposto baseado em diferentes considerações, sendo elas: Teoria da Pertubação, Equação de Estado e Teoria Química.

A partir da teoria da perturbação, alguns autores (JIN e DONOHUE, 1991) desenvolveram uma equação de estado para soluções aquosas contendo eletrólitos fortes e fracos, incluindo sistemas mistos. O modelo considera interações de curto e longo alcance.

O modelo *mean spherical approximation* (MSA) foi desenvolvido utilizando-se o modelo primitivo para eletrólitos, porém considera também o tamanho das partículas carregadas. Esse modelo é capaz de calcular o coeficiente de atividade de íons até concentrações moderadas (BLUM, 1980).

Diversos modelos semiempíricos também foram desenvolvidos a fim de representar as soluções de eletrólitos. Esses modelos corrigem a Teoria de Debye-Huckel, adicionando termos relativos às interações íon-íon e para dissociação incompleta de eletrólitos em soluções concentradas.

O modelo desenvolvido por Cruz e Renon (PRAUSNITZ, 1999) baseia-se no conceito de composição local e admite que não haja cátions posicionados ao redor de cátions em uma solução de eletrólitos. Assim como ânions também não estão posicionados ao redor de ânions. Porém, no caso de soluções diluídas, todos os íons estão rodeados por moléculas de solventes, enquanto em soluções concentradas, os íons estão parcialmente rodeados por moléculas de solvente e íons de carga contrária. Os autores utilizam a teoria de Debye-Huckel em conjunto com o modelo NRTL e demonstraram que o modelo representa satisfatoriamente o coeficiente osmótico de eletrólitos, utilizando apenas quatro parâmetros.

Da mesma forma, Chen (PRAUSNITZ, 1999) utiliza a Teoria de Debye-Huckel e o modelo NRTL para desenvolver seu modelo, assumindo que íons de mesma carga se repelem

e que a distribuição de cátions e ânions ao redor de uma molécula de solvente é tal que o somatório de suas cargas é nula. Logo, Chen adiciona um termo de contribuição referente às forças intermoleculares de curto alcance à expressão da energia de Gibbs em excesso. O modelo é capaz de representar o coeficiente de atividade de solução contendo apenas um eletrólito até molalidade igual a 6. Para sistemas contendo multieletrólitos, o modelo requer o cálculo de parâmetros binários solvente-sal através de correlações.

O modelo de Pitzer para determinação do coeficiente de atividade de soluções contendo eletrólitos é bastante utilizado desde 1973. Parâmetros de interação entre os íons são descritos frequentemente na literatura, compondo um banco de dados extensivo. O mesmo pode ser aplicado para soluções com alta concentração de eletrólitos, uma vez que considera não somente as forças de longo alcance entre íons, mas, também, suas forças de curto alcance. Pitzer utilizou uma expansão de virial (escrita como uma expansão de pressão osmótica, referência de McMillan-Mayer) para representar satisfatoriamente as propriedades de soluções contendo eletrólitos. A expressão para a energia de Gibbs em excesso de uma solução contendo  $w_s$  kilogramas de solvente, com molalidades  $m_i$ ,  $m_j$ .... de espécies de soluto i, j, ..., é representada pela Equação (30). A partir da resolução da mesma é possível calcular o coeficiente de atividade utilizando-se a Equação (98) (PRAUSNTIZ, 1999).

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots$$
(30)

sendo f(I) as forças de campo médio devido às interações de longo alcance,  $\lambda_{ij}(I)$  representa as forças de interação de curto alcance entre duas partículas de soluto no solvente e  $\Lambda_{ijk}$  representa a interação entre três partículas.

O modelo de Pitzer foi utilizado para determinação do coeficiente de atividade de eletrólitos em soluções água/MEG, para altas concentrações de eletrólitos, e mostrou resultados bastante satisfatórios (KAASA, 1998; SANDENGEN, 2006).

#### 2.4. Solubilidade de sais inorgânicos

Em função da relevância da precipitação de sais no processo de produção de petróleo e gás, diversos estudos, os quais estão descritos a seguir, tem sido realizados no sentido de determinar experimentalmente a solubilidade e, consequentemente, a taxa de crescimento e dissolução de sais em água e na presença de outros solventes, assim como desenvolver novos

modelos termodinâmicos de predição de equilíbrio.

DJAMALI e colaboradores (2012) estudaram o efeito da presença de MEG/etanol/metanol na solubilidade de Barita (BaCO<sub>3</sub>) e Halita (NaCl), separadamente e em conjunto, em alta pressão (66 bar) e alta temperatura (200°C). O modelo desenvolvido pelos autores é capaz de avaliar o efeito da pressão e temperatura na solubilidade desses sais, a partir de valores de energia livre de Gibbs de hidratação à 25°C e de duas constantes para cada eletrólito. Uma modificação do modelo de Pitzer foi realizada para o cálculo do coeficiente de atividade, a fim de incluir o efeito da mistura de eletrólitos na solubilidade. O modelo se mostrou satisfatório quando comparado aos dados experimentais, apesar da dificuldade em se prever valores de constante dielétrica e densidade em altas temperaturas e pressões (que são informações necessárias para um bom desempenho do modelo de Ptizer).

BALDWIN *et al.* (1969), determinaram a solubilidade de NaCl em solução de MEG a 50°C e calcularam os coeficientes de atividade do NaCl no ponto de saturação. Os autores compararam os resultados com trabalho anterior, mostrando que a solubilidade é em torno de 2% maior para soluções contendo 15% de água e 2% menor para o MEG puro; KRAUS *et al.* (1964), determinaram valores de solubilidade de NaCl, KCl e Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em soluções aquosas de MEG, a 25°C. Os autores concluíram que a solubilidade do NaCl e KCl em solução aquosa de MEG diminui à medida que a concentração de água diminui; FOSBOL *et al.* (2009) realizaram diversos experimentos, a fim de determinar a solubilidade e a densidade do sistema composto por NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO-MEG-H<sub>2</sub>O, em temperaturas na faixa entre 2 e 60°C, para toda a faixa de concentração de MEG. Diferentes métodos analíticos foram utilizados, sendo identificada a tendência de formação de mistura metaestável, ocorrendo precipitação de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hidratado.

WATTERUD *et al.* (2009) concluíram que o MEG diminui a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> e aumenta o tempo de indução até a precipitação. Diversos experimentos foram realizados, a fim de determinar a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> em função da concentração de MEG e da alcalinidade. Os resultados mostraram que os valores de solubilidade obtidos são pouco diferentes em relação aos da literatura. O tempo de indução, tempo necessário para a ocorrência de precipitação, foi determinado, sendo que a 60°C é da ordem de dias para índices de saturação baixos (na faixa entre 20-40).

KAN *et al.* (2002, 2003) desenvolveram um modelo para simular o efeito da presença de metanol ou glicol no equilíbrio de formação de halita e carbonatos. O coeficiente de atividade global foi determinado como sendo

$$\gamma_{global} = \gamma^w \gamma^N \tag{31}$$

onde  $\gamma^w$  é o coeficiente de atividade devido à presença de íons em água e  $\gamma^N$  é a correção do coeficiente de atividade devido ao solvente.

O modelo utiliza a teoria de Pitzer para representar o efeito dos íons em água e a equação de Born para representar o efeito do etanol. O modelo foi incorporado no software ScaleSoftPitzer, utilizado para prevenção de formação de incrustação em campos de petróleo. Os resultados do modelo foram contrastados com dados experimentais da literatura, monstrando-se bastante satisfatórios.

SANDENGEN (2006) determinou, a partir de ensaios experimentais de solubilidade de NaCl, KCl, CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> e BaSO<sub>4</sub> em soluções de glicol, parâmetros que contemplam a influência do MEG no cálculo do coeficiente de atividade dos íons e complementou os estudos realizados por KAASA (1998).

MASSOUDI *et al.* (2004) modelaram o comportamento de fases de sistema aquoso salino contendo MEG. Os autores incluíram informações de ponto de fusão, ponto de ebulição e dados de solubilidade de sais para modelar soluções aquosas de NaCl–MEG e KCl–MEG. Os resultados obtidos mostraram que a solubilidade do NaCl (e do KCl) foi reduzida com o aumento da concentração de MEG, embora houvesse um aumento na solubilidade do NaCl em temperaturas mais altas. Esses dados foram empregados na estimação de parâmetros binários de interação entre sais e MEG. Segundo os autores, o modelo termodinâmico proposto é capaz de predizer o complexo equilíbrio vapor-líquido-sólido (VLSE) para soluções de eletrólitos aquosos e/ou inibidores de corrosão em amplas faixas de pressões, temperaturas e de concentrações de inibidores de corrosão.

FOSBOL *et al.* (2009) utilizaram o modelo UNIQUAC estendido para correlacionar diversos parâmetros experimentais de equilíbrio sólido-líquido e líquido-vapor para o sistema CO<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MEG-H<sub>2</sub>O. O modelo foi comparado com os dados experimentais obtidos em soluções diluídas de MEG e mostrou-se consistente.

O modelo UNIQUAC e o modelo UNIQUAC em conjunto com o modelo de Pitzer\_Debye-Huckel foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de solubilidade do sistema água/metanol/NaCl a temperaturas na faixa entre 298,15 e 348,15K (PINHO e MACEDO, 1996). O produto de solubilidade dos sais foi calculado a partir de propriedades termodinâmicas. Ambos os modelos representaram os dados de solubilidade

adequadamente, ressaltando que tanto a temperatura quanto os efeitos eletrostáticos são fundamentais para esses cálculos de equilíbrio.

EVANS e CHEN (1986) utilizaram o modelo NRTL, a fim de representar o equilíbrio de fases de eletrólitos em misturas de solventes. Utilizando apenas parâmetros binários, o modelo foi capaz de correlacionar os dados experimentais satisfatoriamente para uma vasta faixa de concentração e temperatura.

WANG *et al.* (2013) desenvolveram um modelo termodinâmico para cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas contendo MEG/água/sais inorgânicos/gases. O calculo das propriedades no estado de referência foi realizado através da equação de Helgeson–Kirkham–Flowers, as interações eletrostáticas de longo alcance foram representadas pelo modelo de Pitzer–Debye–Huckel, as interações entre íons foram representadas a partir de equações contendo coeficiente tipo virial e as interações de curto alcance foram correlacionadas pelo modelo UNIQUAC. O modelo termodinâmico foi capaz de representar os dados experimentais para uma ampla faixa de temperatura e composição.

Observa-se, a partir da literatura, que o modelo de Pitzer é amplamente utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade de eletrólitos. Um número grande de parâmetros do modelo de Pitzer está disponível para diferentes sais.

#### 2.5. Influência do MEG na solubilidade do CO<sub>2</sub>

Os estudos de precipitação de sais em sistemas representativos da indústria de petróleo são de grande relevância e têm sido abordados na literatura especializada (FLATEN, 2007; FLATEN, 2009). A maioria dos estudos foi realizada a pressão ambiente e em condições controladas de temperatura, pH e força iônica. Porém, alguns sistemas, contendo carbonatos, por exemplo, requerem o aumento da pressão para que se avalie o efeito cinético da presença de CO<sub>2</sub> em solução. O aumento da pressão do sistema influencia diretamente na pressão parcial de CO<sub>2</sub> e, consequentemente, na solubilidade do CO<sub>2</sub> no meio.

A presença de CO<sub>2</sub> no sistema pode dificultar o desenvolvimento de um modelo para representar o sistema NaCl-H<sub>2</sub>O-MEG, devido a seu comportamento não ideal na presença do solvente e, consequentemente, da dificuldade em se determinar seu coeficiente de partição. Dessa forma, foram realizados experimentos em condições de temperatura entre 3 e 70°C, concentração de NaCl entre 0 e 6,0 molar e concentração de MEG entre 0 e 99% m/m. A modelagem proposta é composta por modelo de atividade para descrever o efeito do MEG no sistema; a teoria de Pitzer para calcular o efeito do sal; e equação semi empírica para

correlacionar o efeito do MEG em diferentes temperaturas e diferentes forças iônicas. Quando comparado aos dados experimentais, o modelo desenvolvido mostrou-se capaz de predizer a solubilidade do CO<sub>2</sub>, na presença de MEG e sal, de forma satisfatória (KAN *et al.*, 2010).

AFZAL *et al.* (2012) estudaram a solubilidade de gases ácidos (sulfeto de carbonila (COS), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e CO<sub>2</sub> em glicóis, monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG), na faixa de temperatura de 276 a 333 K e pressões de até 1,734 MPa. Os dados experimentais 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 os parâmetros de interação binária foram reportados.

ZHENG *et al.* (1999) apresentaram um estudo experimental de medidas da solubilidade do metano, dióxido de carbono e nitrogênio em etilenoglicol em temperaturas de 323,15 a 398,15 K e em pressões de até 40MPa empregando células de equilíbrio. Os autores observaram que a solubilidade do dióxido de carbono no etilenoglicol é maior quando comparada a do metano e do nitrogênio. A solubilidade do dióxido de carbono diminuiu com o aumento da temperatura, no entanto, as solubilidades do metano e do nitrogênio aumentaram com o aumento da temperatura. A equação de estado SRK, com regra de mistura de van der Waals, foi utilizada para calcular o equilíbrio líquido – vapor para esses sistemas polares assimétricos. Os resultados se mostraram apenas razoáveis uma vez que a regra de mistura utilizada não representa adequadamente misturas contendo compostos polares e assimétricos.

A solubilidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em misturas MEG/água foi avaliada em pressões até 0,5 MPa, temperaturas na faixa entre 288 e 348K, e em concentrações molares de MEG em água de 0,0; 0,1; 0,5; 0,9 e 1,0 (SERPA *et al.*, 2013). Os autores observaram que a temperatura possui efeito negativo sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura líquida, enquanto a pressão mostrou um efeito linear positivo sobre a solubilidade do gás. Os resultados indicaram que a concentração de MEG tem um papel importante na solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura.

# 2.6. Sistemas experimentais para avaliação de cinética de precipitação/dissolução de sais

A avaliação experimental da cinética de precipitação e dissolução de sais pode ser realizada a partir de medidas realizadas na solução, ou a partir de medidas do sólido. As medidas realizadas na solução, tanto no caso de dissolução quanto no caso de crescimento,

visam determinar diminuição ou acréscimo da concentração do íon de interesse, em cada um dos processos, respectivamente, ao longo do experimento. Já as medidas realizadas no sólido medem o aumento ou diminuição do tamanho médio das partículas ao longo do tempo.

# 2.6.1. Técnicas utilizadas para acompanhamento dos experimentos

Atualmente, em função da necessidade de se fazer o acompanhamento *in line* dos processos de precipitação na indústria do petróleo, para que não ocorra influência de agentes externos ao sistema, algumas técnicas vêm sendo aplicadas majoritariamente em detrimento de outras menos precisas.

A medida de turbidez de uma solução é uma técnica simples que pode ser utilizada para se obter uma estimativa do tamanho médio de partícula em uma suspensão, porém não é capaz de revelar uma distribuição de tamanho de partículas. As análises de turbidez tendem a deslocar resultados da média para partículas maiores, já que as mesmas tendem a espalhar a luz com maior intensidade (BERNARDHT, 1994). A Equação (32) representa a lei da turbidimetria.

$$I_t = I_0 b Y^2 \tag{32}$$

sendo  $I_0$  a intensidade da luz incidente,  $I_t$  a intensidade da luz transmitida, b um parâmetro a ser estimado e Y a concentração de partículas dissolvidas no fluido.

A técnica baseada no espalhamento de luz (*light scattering*) é a mais utilizada para acompanhamento de experimentos de precipitação e dissolução de sais em solução, em função de sua simplicidade e precisão. Outras técnicas utilizadas incluem difração de luz, métodos de análise de imagem, além de métodos baseados em atenuação ultrassônica (WORLITSCHEK, 2003).

O método de análise de imagem foi utilizado por SILVA *et al.* (2013) para determinação de curvas de solubilidade de ácido adípico em água e de ibuprofeno em acetato de etila. Os resultados foram comparados com dados semelhantes obtidos pelo uso de ATR-FTIR e foram considerados estatisticamente equivalentes. Esse método, comparativamente aos demais, apresenta a vantagem de requerer baixo custo de investimento para aquisição e operação do equipamento.

A técnica de avaliação de distribuição de tamanhos de partículas (DTP), por equipamentos baseados em reflexão de luz consiste na medida da luz refletida quando um

feixe de luz incide em uma suspensão. Parte da luz é absorvida pelas partículas e a outra parte é transmitida dessas partículas. A intensidade da luz refletida depende basicamente do tamanho e da forma da partícula e do índice de refração entre as fases (SCHRAMN, 2005).

Uma técnica baseada na medida da dispersão da luz refletida provocada pela sua interação com partículas presentes em suspensão, através da medida do retroespalhamento sofrido por um feixe de laser focalizado (*Focused Beam Reflectance Measurements* – FBRM), vem sendo utilizada com bastante frequência, já que é capaz de realizar medidas on-line e insitu, mesmo em sistemas com altas concentrações de sólidos. Esse equipamento é capaz de realizar medidas do tamanho de partículas na faixa de 0,25 μm a 1000 μm (PEREIRA, 2009; AL NASSER e ALSALHI, 2013, 2015; AL NASSER *et al.*, 2013).

Os resultados obtidos através dessa técnica, a qual determina o tamanho de corda da partícula (medida fundamental relacionada ao tamanho da partícula), não são idênticos àqueles obtidos pelas técnicas de medida de tamanho de partícula por espalhamento de luz. LI e WILKINSON (2005) desenvolveram um modelo matemático para transformar valores de CLD-PSD e PSD-CLD para partículas não esféricas. Soluções analíticas foram utilizadas para calcular a conversão de PSD-CLD para partículas esféricas e elipsoidais. O método proposto foi testado extensivamente através de simulações e mais tarde experimentalmente comprovado.

Uma técnica simples, mas que permite a avaliação da concentração de íons na fase fluída é a espectrofotometria. Essa técnica tem a desvantagem da necessidade de amostragem, porém é capaz de avaliar o aumento ou diminuição da concentração de íons em solução e, consequentemente, a precipitação e dissolução. Para distinção entre nucleação e crescimento durante o experimento, faz-se necessário uma análise microscópica do cristal.

#### 2.6.2. Métodos utilizados para a realização dos experimentos de precipitação e dissolução

Os experimentos para determinação de taxas de crescimento de sais são realizados a partir de duas técnicas distintas: experimentos realizados com partículas previamente adicionadas e experimentos realizados a partir de nucleação espontânea.

Os experimentos realizados com partículas previamente adicionadas são divididos em duas etapas, sendo elas: a formação dos núcleos e o crescimento dessas partículas. Inicialmente as partículas são formadas a partir da adição de sais que contém os íons de interesse em recipiente separado, lavadas e armazenadas para posterior utilização. Para realização dos experimentos de crescimento, as partículas são transferidas para outro

recipiente e em seguida a supersaturação do meio é aumentada, dando início ao experimento. Daí em diante, o consumo de íons é acompanhado, resultando no crescimento das partículas. Esse procedimento pode ser utilizado também durante os processos de dissolução, sendo neste caso a supersaturação diminuída e a concentração de íons em solução aumentada ao longo do experimento.

Nos experimentos de crescimento realizados a partir de precipitação espontânea, os sais contendo os íons de interesse são adicionados ao recipiente e, a partir da formação das partículas, inicia-se imediatamente a etapa de crescimento dos cristais, a qual é acompanhada de maneira semelhante ao experimento anterior.

Vale ressaltar que os experimentos do capítulo 4 dessa tese foram realizados a partir do método de adição prévia de partículas, uma vez que o controle das condições experimentais é mais fácil e a necessidade de ausência de oxigênio durante a realização do experimento de crescimento de siderita dificulta sua realização. Já no capítulo 5, nenhuma das duas técnicas foi utilizada, mas sim o método de análise de imagem, citado no Item 2.6.1.

#### 2.6.3. Aparato experimental utilizado nos experimentos

O aparato experimental utilizado comumente para realização dos experimentos de crescimento de partículas está apresentado na Figura 2. Esse aparato é composto por um vaso reacional, contendo agitador, eletrodo de condutividade e condensador para evitar a evaporação do solvente, imersos em um banho de água para controle de temperatura. Uma corrente de CO<sub>2</sub> é injetada no sistema, a fim de manter estável o pH antes da adição das soluções, a qual se dá diretamente ao vaso, sem qualquer precaução quanto a presença de oxigênio (FLATEN, 2009).

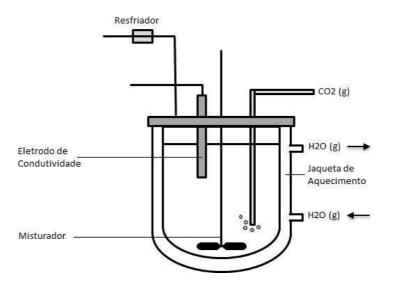


Figura 2. Aparato experimental utilizado nos experimentos de crescimento de cristais (Adaptado de FLATEN *et al.*, 2009).

Contudo, alguns sais (p. ex. FeCO<sub>3</sub>), que sofrem oxidação na presença de oxigênio, requerem a utilização de aparato experimental que permita operação anóxica.

JOHNSON (1991) utilizou aparato experimental semelhante ao descrito na Figura 3 para estudo da cinética de precipitação de FeCO<sub>3</sub>. O aparato é composto de um reator enjaquetado de 1L, dois tubos do tipo Schlenk e um vaso de resíduo lateral. Todos os frascos estão conectados por válvulas de duas vias, as quais possibilitam a aplicação de pressões positivas ou vácuo ao sistema. Para preparo das partículas de siderita, sulfato de amônio ferroso foi adicionado ao vaso lateral e bicarbonato de sódio foi adicionado ao reator, ambos sólidos. Em seguida, água deionizada foi adicionada aos dois tubos. Uma corrente de CO<sub>2</sub> era injetada no vaso superior, conectado ao inferior, para remoção de oxigênio. Água, na ausência de oxigênio, era então adicionada aos frascos contendo sais, os quais eram agitados até total dissolução. A solução contendo Fe<sup>+2</sup> no tubo lateral era então aspirada para dentro do reator, resultando na formação de partículas de siderita. A solução de partículas era então lavada com água deionizada, até remoção total dos demais íons. A água usada para lavagem era dispensada no vaso de resíduo lateral.

Aparato experimental semelhante foi utilizado por WATTERUD *et al.* (2009) para determinação do tempo de indução e da taxa de crescimento da siderita.

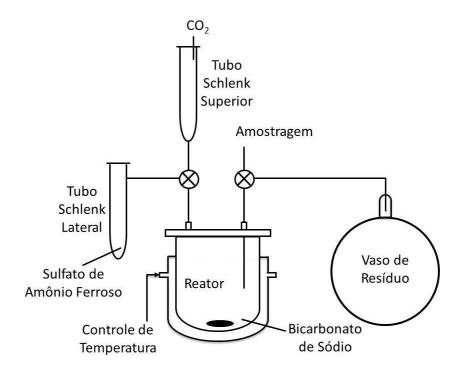


Figura 3. Aparato experimental utilizado para determinação da cinética de precipitação de FeCO<sub>3</sub> (Adaptado de JOHNSON, 1991).

#### 2.7. Estudos dos modelos cinéticos

#### 2.7.1. Cinética de nucleação e crescimento

A precipitação ou cristalização de partículas é composta por dois fenômenos consecutivos, depois de atingida a supersaturação: a nucleação e o crescimento desses cristais (RODRÍGUEZ-HORNEDO *et al.*, 2007)

A nucleação é a formação de corpos cristalinos a partir de uma solução supersaturada através de agregados do soluto. 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 (MULLIN, 2001).

A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência prévia de cristais. Se a solução é absolutamente pura, a nucleação ocorre pelo mecanismo de nucleação homogênea, enquanto que na presença de substâncias sólidas estranhas ao meio (pó, coloides e paredes do cristalizador), a nucleação ocorre de forma heterogênea. Se a nucleação se dá em uma suspensão cristalina, ela é denominada nucleação secundária (NÝVLT *et al.*, 2001).

De acordo com a Teoria Clássica da Nucleação (KASHCHIEV, 2000), a variação de energia livre de Gibbs de transferir moléculas dissolvidas na solução para a fase sólida, definida como uma partícula de raio r, durante o processo de nucleação homogênea, pode ser dada por:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \tag{33}$$

sendo  $\gamma$  a tensão interfacial entre a superfície do cristal e da solução supersaturada.

A variação total de energia corresponde ao somatório da variação de energia livre de superfície ( $\Delta G_S$ ), energia livre necessária para gerar uma superfície de área  $4\pi r^2$  em um meio contínuo que tem tensão interfacial  $\gamma$ , e a variação da energia livre por unidade de volume ( $\Delta G_V$ ) para transferir moléculas dissolvidas no seio da solução para o seio da partícula. Notar que a energia livre de interface é positiva e que a energia livre de volume é negativa (já que a solução esta supersaturada).

A taxa de nucleação (h) pode ser descrita por (NÝVLT et al., 2001).

$$h = k' \exp(-\frac{\Delta G}{K_B T}) \tag{34}$$

Sendo  $\Delta G$  a variação da energia livre de Gibbs para formar uma nova partícula de tamanho r; T a temperatura;  $K_B$  a constante de Boltzmann e k' a constante da reação.

Um fator relevante durante o processo de nucleação é a identificação do tempo de indução (t<sub>ind</sub>), o qual é caracterizado pelo tempo decorrido entre o alcance da supersaturação e a aparição do primeiro cristal. O tempo de indução corresponde ao somatório do tempo necessário para o sistema atingir o estado estacionário, seguido do tempo para a ocorrência de um núcleo estável e o tempo para o núcleo crescer até um tamanho que possa ser detectado (FLATEN, 2010).

Conforme os núcleos vão sendo formados, estes agregam moléculas de soluto, intensificando o fluxo de massa da fase líquida para a fase sólida, caracterizando o crescimento dos cristais.

#### 2.7.2. Força motriz para crescimento e dissolução

A força motriz para precipitação, crescimento e dissolução é, em geral, descrita em termos de supersaturação. A supersaturação de uma solução é definida como a razão entre a concentração no seio da solução e a concentração no equilíbrio. Diversas outras maneiras de definir esta força motriz estão descritas na literatura. Porém, deve-se especificar claramente a unidade de concentração utilizada e a temperatura, a fim de evitar inconsistências nos cálculos. As formas mais usuais de definição de supersaturação estão descritas a seguir (Equações (35)-(37)), sendo  $\Delta c$  a força motriz de concentração, S a supersaturação e  $\sigma$  a supersaturação relativa (MULLIN, 2001).

$$\Delta c = c - c^* \tag{35}$$

$$S = {^{C}/_{C^*}} \tag{36}$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \tag{37}$$

Em que c é a concentração na solução, c\* a concentração de equilíbrio, definida a uma dada temperatura.

Outra maneira de se representar a força motriz para cristalização é em termos da diferença de potencial químico de uma substância na solução supersaturada (1) e na solução saturada ou em equilíbrio (2) (MULLIN e SOHNEL, 1977).

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \frac{\mu_1}{RT} - \frac{\mu_2}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) \tag{38}$$

Sendo a supersaturação (S), em termos de atividade (a)

$$\ln S = \ln \left( \frac{a}{a^*} \right) \tag{39}$$

A Equação (38) pode ser escrita em termos da supersaturação relativa  $\sigma$ , sendo:

$$\sigma = S - 1 = \frac{a}{a^*} - 1 \tag{40}$$

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln(\sigma + 1) \tag{41}$$

Em soluções de eletrólitos, a força motriz é expressa em termos da atividade iônica média do soluto  $(a_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm})$ .

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}^*} \frac{c_{\pm}}{c_{\pm}^*}\right) \tag{42}$$

Segundo MOHAN e MYERSON (2002) a expressão da força motriz baseada em concentração pode ser utilizada somente em alguns casos, tais como:

1. 
$$\gamma_{\pm} \approx \gamma_{\pm}^*$$
, logo  $ln\left(\frac{a_{\pm}}{a_{+}^*}\right) = ln\left(\frac{c_{\pm}}{c_{+}^*}\right)$ ,

- 2.  $\sigma \ll 1$ , logo  $\ln(\sigma + 1) \approx \sigma$ ,
- 3. Sais não dissociados, em baixa concentração.

Porém, estas condições só serão atendidas em algumas situações específicas. A condição 1 será satisfeita para soluções ideias ou nos casos de soluções supersaturadas que apresentem concentrações semelhantes às soluções saturadas. A condição 2 será sempre violada e a condição 3 se aplicará somente para sais não dissociados, não sendo esse o caso de eletrólitos.

MULLIN e SOHNEL (1977) compararam a utilização da força motriz baseada em concentração com a força motriz baseada em potencial químico, para a cristalização de diversos sais. Os autores observaram que a diferença entre as duas forças é relevante, exceto para sais pouco solúveis em solução de baixa força iônica.

Utilizando a força motriz baseada na diferença de potencial químico, KIM e MYERSON (1996) expressaram as taxas de nucleação e crescimento de alguns sais, incluindo NaCl. Os resultados desse trabalho foram comparados com outros nos quais suas taxas eram calculadas a partir da diferença de concentrações. Foi observado que as taxas calculadas a partir da diferença entre os potenciais químicos apresentam acurácia para uma ampla faixa de valores de supersaturação relativa ( $\sigma \le 0.5$ ). Por outro lado, aquelas calculadas a partir da diferença de concentrações representam os dados experimentais somente para valores baixos de supersaturação relativa ( $\sigma \le 0.01$ ).

#### 2.7.3. Modelos cinéticos de crescimento e de dissolução

#### 2.7.3.1 Modelos de equilíbrio instantâneo na superfície

Diversos mecanismos citados na literatura tentam elucidar o fenômeno de crescimento e dissolução de cristais (MULLIN, 2001), os quais estão descritos a seguir.

Segundo a teoria da difusão, matéria é depositada continuamente na superfície do cristal em uma taxa proporcional à diferença de concentração entre o ponto de deposição e o seio da solução. Porém, Volmer (1939) relatou que o crescimento dos cristais se dava a partir da adsorção de camadas sobrepostas, umas sobre as outras, na superfície do cristal e não mais de maneira aleatória.

A teoria da energia superficial atesta que a energia livre total de um cristal em equilíbrio com a solução, a pressão e temperatura constantes, é mínima para um determinado volume. Adicionalmente, em 1901, Wulf (MULLIN, 2001) acrescentou que o crescimento de cada face do cristal ocorre com taxas proporcionais à energia livre de cada face e que, além disso, quanto maior o movimento perpendicular do fluído em relação à determinada face do cristal, maior a velocidade de crescimento dessa face. Na prática, a forma dos cristais durante o processo de crescimento é modificada, sendo que as faces menores que apresentam crescimento mais rápido, logo são alteradas dando lugar a uma nova forma do cristal (MULLIN, 2001).

As teorias de energia superficial continuam relevantes, porém são falhas no sentido de explicar a influência da difusão do fluído na taxa de crescimento dos cristais.

#### 2.7.3.2 Modelos de difusão e reação na superfície

A teoria de Gibbs-Vomer relata que, quando unidades do cristal em crescimento atingem sua superfície, esses não são imediatamente integrados à estrutura cristalina do cristal, mas sim migram através da face do cristal, o que seria caracterizado por um processo de difusão na superfície. Para tal, haveria uma camada, de espessura entre 1 e 10 nm, próxima à superfície do cristal, onde essas unidades se difundiriam. Essa camada de adsorção encontrar-se-ia em equilíbrio com o seio da solução. Adicionalmente, átomos, íons ou moléculas se agregariam à estrutura cristalina em posições onde as forças atrativas fossem maiores e esse processo se estenderia até o completo preenchimento dessa camada, iniciando, em seguida, a construção de uma nova camada na superfície do cristal (KASHCHIEV, 2000).

O modelo de crescimento de cristais desenvolvido por Kossel relata que a superfície de um cristal é constituída por camadas de mesma altura que se movem. Em cada uma dessas camadas é possível encontrar espaços vazios para a inserção de novas unidades de crescimento, assim como unidades de crescimento isoladas. Cada camada possui vértices, que se movem, e onde são mais provavelmente incorporadas as novas unidades que virão a preencher completamente essa camada. Quanto maior o número de vértices, maior a taxa de crescimento do cristal. Esse modelo, dependente de nucleação na superfície, não representa adequadamente o crescimento de cristais em valores de supersaturação baixas e moderadas (MULLIN, 2001).

Frank, em 1949 (BURTON *et al.*, 1951), postulou que o crescimento de cristais pode ocorrer mesmo que a superfície do cristal, composta pela sobreposição de camadas, não possua imperfeições. Segundo o autor, os cristais possuem camadas ordenadas, que levam a formação de degraus e em seguida ao crescimento em espiral dos cristais. Uma vez que a superfície do cristal apresenta sempre alguma imperfeição, o crescimento se dá sem a necessidade de nucleação na superfície (YOREO e VEKILOV, 2003).

A Teoria BCF (BURTON *et al.*, 1951) foi desenvolvida para descrever o crescimento de cristais, a partir do vapor. Esse processo de crescimento ocorre em cristais contendo degraus, além de um número infinito de vértices (Figura 4) e se dá a partir de três etapas consecutivas: troca de moléculas entre a camada externa do cristal e o vapor; difusão das moléculas adsorvidas em direção aos degraus e seguinte troca com eles; difusão das moléculas adsorvidas na extremidade dos cristais, na direção dos vértices dos degraus e seguinte troca com eles.

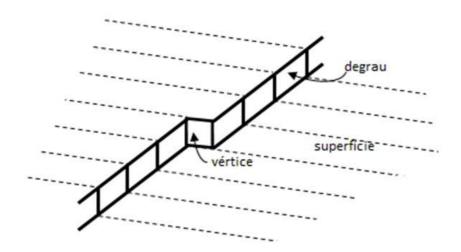


Figura 4. Crescimento de cristais.

Os autores afirmam que a concentração de vértices em um degrau do cristal permanece inalterada mesmo quando em contato com uma solução supersaturada. Na maioria dos casos de crescimento de cristais, a partir do vapor, a taxa de avanço do degrau deve ser praticamente independente de sua orientação. Se o núcleo é maior do que o núcleo crítico ele crescerá, sendo que seu formato será determinado essencialmente pela diferença de velocidades em cada orientação. Se a velocidade é a mesma para todas as orientações, a partícula se tornará circular (BURTON *et al.*, 1951).

A partir de tratamento estatístico os autores determinaram o número de vértices do cristal e para formulação do postulado consideraram a difusão na superfície como etapa essencial no processo de crescimento. Dessa forma, a taxa de crescimento  $(R_{\rm g})$  é dada por

$$R_g = A\sigma^2 \tanh(B/\sigma) \tag{43}$$

Onde  $\sigma=S-1$ , sendo a supersaturação relativa, S, definida por  $S=c/c^*$  a A e B são constantes dependentes da temperatura.

A Equação (43) indica que o aumento da supersaturação caracteriza um mecanismo de crescimento parabólico e que sua redução resulta em um crescimento linear.

A Teoria BCF foi inicialmente desenvolvida para o crescimento de cristais, a partir do vapor. Quando utilizada para descrever o crescimento a partir de soluções líquidas, as propriedades dos fluídos são totalmente distintas, limitando assim sua aplicação. Como

exemplo, observa-se que as viscosidades de líquidos são maiores do que de as de vapor e as difusividades de vapor são maiores do que as de líquidos.

A teoria da Difusão, descrita em 1897, afirma que durante o crescimento de cristais, dois processos podem ocorrer: difusão de íons ou moléculas do seio da solução para a superfície do cristal e reação (incorporação) na superfície. De acordo com a Figura 5, a concentração no seio da solução é dada por c, a concentração na superfície do cristal é c\* e c<sub>i</sub> é a concentração na solução logo após a superfície do cristal, em  $\bar{z} = \delta$ . A força motriz para cristalização (em termos de concentração) é dividida da seguinte forma: (c-c<sub>i</sub>) é a força motriz para difusão e (c<sub>i</sub>-c\*) é a força motriz para os processos que ocorrem na superfície do cristal. Se os valores de c\* e c<sub>i</sub> são semelhantes e muito menores do que c, os processos reacionais na superfície não apresentam resistência e o processo difusivo é o limitante. Analogamente, se c e c<sub>i</sub> são semelhantes e menores que c\*, a taxa de crescimento passa a ser controlada pelo mecanismo de reação na superfície (NIELSEN e CHRISTOFFERSEN, 1982).

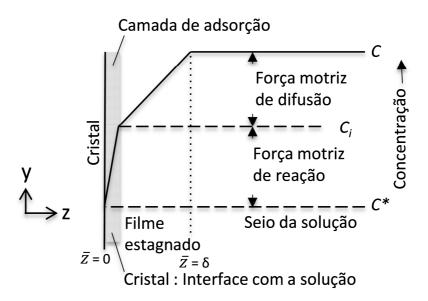


Figura 5. Modelo do Duplo Filme para a transferência de massa de i durante o processo de cristalização (Adaptado de FLATEN, 2010).

No caso de eletrólitos, os processos reacionais na superfície podem ocorrer através de adsorção, migração na superfície, desidratação de íons e integração nos sítios de crescimento. Qualquer um desses processos, individualmente ou em conjunto, pode ser o limitante na determinação da taxa de crescimento desses sais. Eletrólitos muito solúveis apresentam, em

sua maioria, uma taxa de crescimento linear em relação à supersaturação. Taxas de crescimento lineares e controladas pela reação na superfície podem ser explicadas assumindose que a adsorção dos íons na superfície é lenta e que os processos de migração e integração são mais rápidos. Porém, maiores evidências devem ser obtidas, a fim de confirmar tal mecanismo (NIELSEN, 1987).

#### 2.7.3.3 Modelos de resistências em série

Segundo MULLIN (2001), a taxa de crescimento (R<sub>G</sub>) pode de ser descrita de acordo com as Equações (44)-(46). A Equação (44) representa a taxa de crescimento devido somente ao efeito difusional. A Equação (45) descreve a taxa de crescimento devido somente ao efeito de incorporação da molécula na superfície do cristal, neste caso pressupõe-se que a taxa de incorporação é descrita por uma cinética de ordem *r* em relação à supersaturação.

$$R_G = k_d(S - 1) \tag{44}$$

$$R_G = k_r (S - 1)^r \tag{45}$$

$$R_G = k_g (S - 1)^g \tag{46}$$

A Equação (46) descreve a taxa de crescimento global, a partir da adoção de uma taxa efetiva de ordem g, na qual o crescimento do cristal pode ser entendido como um fenômeno que depende tanto de efeitos difusionais, quanto devido à incorporação à superfície. A importância relativa destes efeitos pode ser qualitativamente avaliada a partir da interpretação dos valores de g, obtidos de acordo com a solução de um problema de estimação de parâmetros. Assim, valores de g próximos a 1 indicam taxa de crescimento dominada pelo efeito difusivo, enquanto que valores de g maiores que 1 indicam taxa de crescimento dominada pelo efeito de incorporação à superfície. No entanto, valores estimados de  $k_g$  não são úteis para fundamentar a importância relativa entre os efeitos difusivo e de incorporação na superfície. Este fato é explicado devido a alta correlação entre os parâmetros  $k_g$  e g.

Um artifício para diminuir a correlação entre os parâmetros é a fixação arbitrária do expoente g. A partir disto, obtém-se o valor de  $k_g$  resolvendo-se o problema de estimação de

parâmetros. Esse caminho corresponde a uma abordagem puramente empírica para a representação da relação entre  $R_G$  e S, levando ao reconhecimento de como  $k_g$  pode depender das propriedades físicas do sistema considerado, como viscosidade, temperatura e teor de sal. No entanto, esta abordagem não fornece subsídios para interpretação do modelo cinético, uma vez que os efeitos difusionais estão incorporados na constante  $k_g$ .

Um caminho alternativo para separar estes efeitos é obtido a partir da soma das Equações (44) e (45) resultando na Equação (47), que agrega os efeitos difusional e de reação de incorporação no parâmetro  $k_g$ . Assim, para uma taxa de incorporação de ordem 1 (r = 1),  $k_g$  apresenta uma relação explícita em relação a  $k_r$  e  $k_d$ , sendo representado por um esquema de resistências em paralelo (KARPINSK, 1980). No entanto, para r = 2, não há uma relação explícita entre  $k_g$ ,  $k_r$  e  $k_d$ , visto que:

$$\frac{R_G}{k_d} + \left(\frac{R_G}{k_r}\right)^{\frac{1}{r}} = (S - 1) \tag{47}$$

Para r = 1, tem-se:

$$\frac{R_G}{k_g} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d} (S - 1) \tag{48}$$

Que é idêntica a Equação (46) para g=1 e  $k_{\rm g}$  dado por,

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \tag{49}$$

Para r = 2, tem-se:

$$\frac{R_G}{k_d} + \left(\frac{R_G}{k_r}\right)^{\frac{1}{2}} = (S - 1) \tag{50}$$

Fazendo  $X=R_G^{\frac{1}{2}}$  para  $R_G>0$ , a Equação (50) pode ser reescrita como uma equação do segundo grau

$$\frac{X^2}{k_d} + \frac{X}{(k_r)^{\frac{1}{2}}} = (S - 1) \tag{51}$$

A solução das Equações (50) e (51) é descrita em termos de  $R_G$  por

$$R_G = X^2 = \left(-\frac{\frac{1}{(k_r)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{\frac{1}{k_r} + 4\frac{1}{k_d}(S-1)}}{2\frac{1}{k_d}}\right)^2$$
(52)

Observa-se, a partir da Equação (52), que ainda não é possível separar os efeitos de difusão e reação, uma vez que não foi possível isolar completamente nenhum dos dois termos.

#### 2.7.4. Cinética de precipitação

É comum na literatura a realização de ensaios experimentais para determinação da taxa de precipitação de sais inorgânicos, sem a distinção entre a taxa de nucleação e a taxa de crescimento.

O processo de cristalização de siderita em solução aquosa foi estudado (WAJON *et al.*,1984) e os resultados montraram que a taxa de precipitação é proporcional ao quadrado da supersaturação em uma faixa de temperatura entre 15 e 40°C. Os autores adotaram empiricamente que a ordem da taxa de crescimento é 2.

GREENBERG e TOMSON (1992) estudaram a cinética de precipitação de FeCO<sub>3</sub> em água, entre 27 e  $80^{\circ}$ C. Os experimentos foram realizados em reator em batelada contendo sementes, em condições anóxicas. Os autores afirmaram que a taxa de precipitação é dominada pelo mecanismo de reação na superfície. Os autores concluíram, através de estimação de parâmetros, que a ordem da taxa de crescimento é  $2,0\pm0,1$  e que a taxa de precipitação de FeCO<sub>3</sub> é aproximadamente 100 vezes mais lenta que a de outro sal 2:2, pouco solúvel.

A cinética de precipitação de FeCO<sub>3</sub> foi avaliada em solução, porém a indução da precipitação se dava a partir do aumento de temperatura (JOHNSON, 1991). Concluiu-se que a precipitação era controlada pela reação na superfície, em temperaturas até 110°C. As

constantes da taxa foram determinadas, sendo aproximadamente 3,6 x  $10^{-12}$  m/s a 50 °C e 3,5 x  $10^{-11}$  m/s a 75 °C.

Não foi encontrado na literatura qualquer trabalho referente à precipitação de FeCO<sub>3</sub> em MEG. Por outro lado, o mecanismo de crescimento de CaCO<sub>3</sub> em MEG é bastante conhecido (FLATEN *et al.*, 2007, 2009; FLATEN, 2010; BECK *et al.*, 2013). A presença de MEG afeta tanto a formação de polimorfos quanto a morfologia dos cristais e a taxa de transformação de carbonato de cálcio (FLATEN *et al.*, 2007). Uma vez que siderita e calcita tem estruturas semelhantes, a comparação entre os dois cristais se torna relevante. Há uma concordância entre a maioria dos estudos de que o crescimento de calcita se dá através de um mecanismo controlado por reação na superfície, quando em água, caracterizado por uma taxa de crescimento parabólica. Em soluções água/MEG foi observado que o valor de *g* é alterado para 1, porém isso foi devido a limitação de reagentes (FLATEN *et al.*, 2009). A 70°C, a taxa de crescimento da calcita em 65% m/m MEG pode ser considerada como sendo 1/5 da taxa de crescimento em uma mesma solução aquosa. O mesmo efeito foi observado a 40°C (BECK *et al.*, 2013).

### 2.7.5. Crescimento e dissolução de cristais: processos recíprocos?

Se os processos de cristalização e dissolução fossem apenas controlados pela difusão do seio da solução para a superfície do cristal, seriam processos recíprocos, ou seja, as taxas de cristalização e dissolução seriam semelhantes para uma mesma força motriz. Além disso, todas as faces do cristal se dissolveriam ou cresceriam com a mesma taxa, o que, na prática, não é comumente observado (MULLIN, 2001).

O processo de dissolução dos cristais, normalmente, ocorre muito mais rapidamente do que seu crescimento (Figura 6). Adicionalmente, observa-se que a partir de diferentes microscopias, as faces de um cristal crescem e se dissolvem com diferentes taxas (MULLIN, 2001).

ZHANG e NANCOLLAS (1992) afirmaram que o processo de dissolução é governado tanto pelo processo de difusão na solução quanto pelo processo de reação na superfície, sem distinguir qual seria a etapa lenta. Durante a dissolução, a transferência de íons do cristal para o seio da solução se daria por dois mecanismos simultâneos: o íon presente no vértice do cristal se moveria diretamente para a solução e se difundiria no seio da solução; o íon adsorvido na superfície do cristal se moveria por essa superfície até um ponto mais distante do vértice e em seguida entraria na solução e se difundiria.

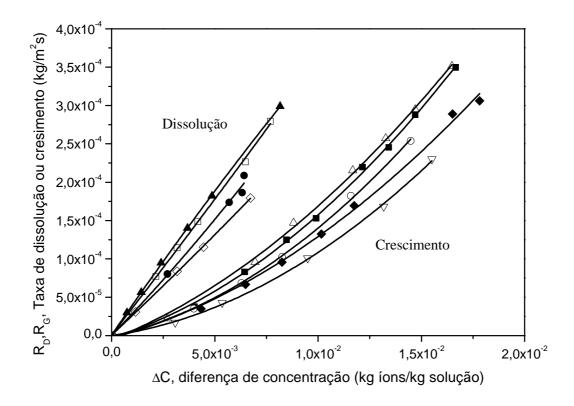


Figura 6. Crescimento e dissolução de cristais de KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a 32°C (reproduzido de MULLIN, 2001). Tamanho médio dos cristais:  $\blacktriangle = 1,75~\mu m,~\Box = 1,02~\mu m,~ \blacksquare = 0,73~\mu m,~ \diamondsuit = 0,51~\mu m,~ \triangle = 1,69~\mu m,$   $\blacksquare = 1,4~\mu m,~ \bigcirc = 0,99~\mu m,~ \spadesuit = 0,75~\mu m,~ \nabla = 0,53~\mu m.$ 

O processo de dissolução de cristais é, geralmente, iniciado e acompanhado pela formação e subsequente desenvolvimento de depressões (*pits*) na superfície dos cristais. As taxas de dissolução são também determinadas pela quantidade de depressões existentes e por sua velocidade de propagação. À medida que o processo de dissolução ocorre, as depressões de dimensões maiores (entre 0,2 e 0,4 µm) perdem os seus vértices e tornam-se isotrópicas, sendo possível sua diminuição de tamanho em qualquer direção (WANG e NANCOLLAS, 2008).

As taxas de crescimento e dissolução não podem ser definidas apenas pelo produto das atividades iônicas, mas dependem, também, da frequência relativa de integração/desintegração, no caso de crescimento e dissolução, respectivamente, dos íons ao vértice do cristal (WANG e NANCOLLAS, 2008). Logo, os estudos de simulação molecular, capazes de avaliar o fenômeno da dissolução e crescimento em níveis moleculares, são de extrema relevância para análise dos processos que ocorrem nos cristais.

O emprego de simulação molecular para invetigação do processo de dissolução tem ocorrido sistematicamente (HOLMBERG et al., 2014; LIU et al., 2011). O sistema contendo NaCl em água foi estudado e os autores demonstraram que o processo de dissolução ocorre simultaneamente com vários íons, sendo iniciado nos vértices do cristal. As simulações indicaram uma diferença nas taxas de dissolução de sódio e cloro. Enquanto os cátions (sódio) se tornam parcialmente solvatados imediatamente, os ânions (cloro) atingem um estágio de total solvatação, o que acarreta em uma maior taxa de dissolução para os ânions. Vale ressaltar que a simulação molecular utiliza faixa temporal da ordem de picosegundos, enquanto a maioria das tecnicas experimentais é realizada em intevalos de tempo bastante superiores a esse.

No caso de nucleação e crescimento de NaCl, foi observado, a partir de modelos atomísticos, que a nucleação origina-se em regiões onde a concentração de sal é superior à concentração do seio da solução. Durante os estágios iniciais de nucleação, os núcleos são formados por íons ordenados aleatoriamente, retendo grande número de moléculas de água. À medida em que a água difunde através das camadas de sólido, solvata os íons da estrutura, liberando-os para a solução. A solvatação desses íons se dá em velocidades diferentes. (CHAKRABORTY e PATEY, 2013).

# 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

# 3.1. Introdução

Os processos de dissolução e crescimento de cristais envolvem duas etapas principais (difusão e reação na superfície), que serão descritas a seguir, a partir da variação do potencial químico do sal e dos íons. Vale ressaltar que ambos serão considerados como processos semelhantes que ocorrem de maneira inversa. Em outras palavras, os detalhes estruturais da superfície dos cristais não são consideradas na modelagem apresentada neste capítulo.

# 3.2. Cinética de dissolução e crescimento

Considerando um recipiente que contem partículas em solução, o processo de transferência de massa da superfície do cristal para o seio da solução, no caso de dissolução, e o processo inverso, no caso de precipitação, é representado pela Figura 5.

A Equação geral que rege o processo de transferência de massa é dada por (WELTY et al., 2008),

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = 0 \tag{53}$$

Sendo  $C_i$  a concentração,  $N_i$  o fluxo de massa e t o tempo.

Considerando que existe um filme estagnado próximo à superfície do cristal, que se encontra em estado estacionário e que dessa forma não ocorre variação de concentração ao longo do tempo e que, além disso, o processo de transferência de massa ocorre em apenas uma direção ( $\bar{z}$ ) (WELTY *et al.*, 2008), a Equação (54) pode ser reescrita .

$$\frac{\partial N_i}{\partial \bar{z}} = 0 \tag{54}$$

O fluxo de íons pode ser representado a partir da utilização do fluxo difusivo, expresso pela Equação (55), desconsiderando o fluxo convectivo.

$$N_i = -L_i \nabla \mu_i \tag{55}$$

Sendo  $L_i$  os parâmetros fenomenológicos de transferência de massa (coeficientes de Onsager). Considerando a reação de formação de íons, definida no Capítulo 1,

$$M_{\nu+}X_{\nu-} \leftrightarrows \nu^+ M^{Z+} + \nu^- X^{Z-}$$
 (56)

A expressão para o fluxo de íons (N) no filme é dado por:

$$N = -L \frac{d(\mu_{M}z_{+} + \mu_{X}z_{-})}{d\bar{z}} = -L \frac{d(\nu^{+}\mu_{M}z_{+} + \nu^{-}\mu_{X}z_{-})}{d\bar{z}}$$
(57)

sendo  $\bar{z}$  a direção do fluxo.

Notar que a eletroneutralidade impõe que, macroscopicamente e numa escala de tempo compatível com cristalizadores, os íons têm difusões correlacionadas.

Logo, conforme a Equação (54):

$$\frac{d}{d\bar{z}} \left[ \frac{d(\nu^+ \mu_{M^{Z+}} + \nu^- \mu_{X^{Z-}})}{d\bar{z}} \right] = \frac{d^2}{d\bar{z}^2} \left( \sum \nu_i \mu_i \right) = 0$$
(58)

Sendo  $\nu_i$  os coeficientes estequiométricos ( $\nu^+$ ,  $\nu^-$ ) e  $\mu_i$  os potenciais químicos dos íons em solução ( $\mu_{MZ^+}$ ,  $\mu_{MZ^-}$ ), uma vez que a derivada segunda da soma dos potenciais químicos dos íons é zero, tem-se que a derivada primeira é constante (E):

$$\frac{d(\sum \nu_i \mu_i)}{d\bar{z}} = E \tag{59}$$

Logo, conclui-se que a soma do potencial químico dos íons pode ser escrito na forma da Equação (60).

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right) = E\bar{z} + F \tag{60}$$

Sendo E o coeficiente angular da reta, F seu coeficiente linear. A partir da Equação (54) observa-se que o valor do fluxo de íons (N) é o mesmo para todo  $\bar{z}$ .

Considerando os fenômenos de reação na superfície:

$$\frac{R_s}{a_p} = N|_{\bar{z}=0} \tag{61}$$

Sendo  $R_s$  a taxa de reação na superfície,  $N|_{\bar{z}=0}$  o fluxo de íons na superfície e  $a_p$  a área da partícula.

Retornando às Equações (57) e (59), obtém-se o valor de E (Equação (62)).

$$E = -\frac{R_s}{a_p L} \tag{62}$$

Aplicando as condições de contorno adequadas para resolver a Equação (60), em  $\bar{z} = 0$ , tem-se:

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=0} = F \tag{63}$$

Em  $\bar{z} = \delta$ , obtém-se:

$$\sum \nu_i \mu_i = -\frac{R_s \delta}{a_p L} + \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \Big|_{\bar{z}=0} \tag{64}$$

Logo, a soma dos potenciais químicos dos íons em qualquer  $\bar{z}$  é dada por:

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right) = -\frac{R_s}{a_p L} \bar{z} + \left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=0} \tag{65}$$

A taxa de reação na superfície ( $R_s$ ), baseada na Teoria do Estado de Transição, é definida por (SCHOTT *et al.*, 2009).

$$R_S = k_r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{RT}\right) \right] \tag{66}$$

Em que  $k_r$  é a constante de reação e  $\Delta\mu$  é dado por  $\left(\mu_{M_{v+}X_{v-}} - \nu^+\mu_{MZ^+} + \nu^-\mu_{MZ^-}\big|_{\bar{z}=0}\right)$ , conforme a condição de equilíbrio da reação, Equação (12).

Substituindo a Equação (15) na Equação (66), tem-se:

$$R_{S} = k_{r} \left[ 1 - \exp\left( \frac{v^{+} \mu_{M}^{0} z_{+} + v^{+} RT lna_{M} z_{+} + v^{-} \mu_{X}^{0} z_{-} + v^{-} RT lna_{X} z_{-} - \mu_{M_{v} + X_{v-}}^{0} - RT lna_{M_{v} + X_{v-}}}{RT} \right) \right]$$
(67)

Rearrumando a Equação (67) e utilizando a Equação (21), de acordo com os estados de referência escolhidos para os íons e para o sal e lembrando que  $(a_{M_{\nu+}X_{\nu-}}=1)$ , obtém-se:

$$R_S = k_r \left[ 1 - \exp\left(\frac{RT \ln K|_{\bar{z}=0} - RT \ln K_{eq}}{RT}\right) \right]$$
 (68)

$$R_S = k_r \left[ 1 - \exp\left(ln \frac{K|_{\bar{z}=0}}{K_{eq}}\right) \right] \tag{69}$$

$$R_S = k_r \left[ 1 - \frac{K|_{\bar{z}=0}}{K_{eq}} \right] \tag{70}$$

Retornando agora à Equação (61), e sabendo-se que o sinal negativo é devido ao consumo de íons:

$$\frac{-k_r}{a_p} \left[ 1 - \frac{K|_{\bar{z}=0}}{K_{eq}} \right] = -L \frac{d(\sum \nu_i \mu_i)|_{\bar{z}=0}}{d\bar{z}}$$

$$(71)$$

Logo,

$$\frac{d(\sum \nu_i \mu_i)|_{\bar{z}=0}}{d\bar{z}} = \frac{k_r}{La_p} \left[ 1 - \frac{K|_{\bar{z}=0}}{K_{eq}} \right]$$
(72)

Rearrumando, tem-se:

$$\frac{d(\sum v_i \mu_i)|_{\bar{z}=0}}{d\bar{z}} = \frac{k_r}{La_n K_{eq}} (K|_{\bar{z}=0} - K_{eq})$$
(73)

Observa-se, a partir da Equação (73), que a derivada da soma dos potenciais químicos dos íons em relação à  $\bar{z} = 0$  é igual a uma constante, logo a soma pode ser escrita.

$$(\nu^{+}\mu_{M^{Z^{+}}} + \nu^{-}\mu_{M^{Z^{-}}}) = \sum \left(\sum \nu_{i}\mu_{i}\right)\Big|_{\bar{z}=0} = E'\bar{z} + F'$$
(74)

Uma vez que o coeficiente angular da reta que representa a soma dos potenciais químicos dos íons é igual à derivada dessa soma em  $\bar{z} = 0$ , tem-se a partir da Equação (73):

$$E' = \frac{k_r}{LK_{eq}a_p} (K|_{\bar{z}=0} - K_{eq})$$
 (75)

Em  $\bar{z} = \delta$ :

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z} = \delta} = \left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z} = seio \ da \ solução}$$
 (76)

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=\delta} = \frac{k_r \delta}{L K_{eq} a_p} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right) + F' \tag{77}$$

$$F' = \left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=\delta} - \frac{k_r \delta}{L K_{eq} a_p} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right) \tag{78}$$

E então a expressão da soma dos potencias químicos dos íons é dada por

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right) = \frac{k_r}{LK_{eq}a_p} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right) \bar{z} + \left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=\delta} - \frac{k_r \delta}{LK_{eq}a_p} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right) \tag{79}$$

Reorganizando a Equação (79), obtém-se:

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right) = \frac{k_r}{LK_{eq} a_p} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right) (\bar{z} - \delta) + \left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=\delta}$$
(80)

Utilizando a Equação (80) em  $\bar{z} = 0$ ,

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=0} = \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=\delta} - \frac{k_r \delta}{L K_{eq} a_p} \left( K|_{\bar{z}=0} - K_{eq} \right) \tag{81}$$

Sendo  $k_d = \frac{L}{\delta}$ , o coeficiente de transferência de massa no filme.

Dessa forma:

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=0} = \left(\sum \nu_i \mu_i\right)\Big|_{\bar{z}=\delta} - \frac{k_r}{k_d K_{eq} a_p} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right) \tag{82}$$

Considerando a Equação (21) e os estados de referência escolhidos, a Equação (82) pode ser reescrita em termos dos produtos de atividades,

$$\ln(K|_{\bar{z}=0}) = \ln(K|_{\bar{z}=\delta}) - \frac{k_r}{a_p k_d K_{eq}} \frac{1}{RT} (K|_{\bar{z}=0} - K_{eq})$$
(83)

A Equação (83) pode ser reescrita como

$$K|_{\bar{z}=0} = \exp\left[\ln(K|_{\bar{z}=\delta}) - \frac{k_r}{a_p k_d K_{eq}} \frac{1}{RT} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right)\right]$$
(84)

$$K|_{\bar{z}=0} = K|_{\bar{z}=\delta} \exp\left[\frac{-k_r}{a_p k_d K_{eq}} \frac{1}{RT} \left(K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}\right)\right]$$
(85)

sendo:

$$a = \left(\frac{k_r}{a_n k_d} \frac{1}{RT}\right) \tag{86}$$

Derivando a Equação (80) em relação a  $\bar{z}$  e substituindo na Equação (57), tem-se o fluxo de íons para um processo de cristalização ou dissolução, em que ambos os fenômenos de difusão e reação na superfície são considerados.

$$N = -\frac{k_r'}{a_p K_{eq}} (K|_{\bar{z}=0} - K_{eq})$$
 (87)

Para a determinação do valor do fluxo, a Equação (87) deve ser resolvida juntamente com a Equação (85). Algumas simplificações podem ser adotadas, com o objetivo de separar os fenômenos de difusão e reação na superfície.

Se  $k_d \to \infty$ , a resistência à difusão é muito pequena e o processo é dominado pela reação. Neste caso, o valor de  $a \to 0$  (Equação (86) e  $K|_{\bar{z}=0}=K|_{\bar{z}=\delta}$ . Dessa forma, o fluxo é dado pela Equação (88).

$$N = -\frac{k_r}{a_p} \left( \frac{K|_{\bar{z}=\delta} - K_{eq}}{K_{eq}} \right) \tag{88}$$

Se  $k_r \to \infty$ , a reação na superfície é instantânea e a etapa limitante é a difusão. Neste caso, retornando à Equação (60), tem-se, em  $\bar{z}=0$ , que:

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=0} = F \tag{89}$$

E em  $\bar{z} = \delta$ , que:

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z} = \delta} = \left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z} = seio \ da \ solução}$$

$$(90)$$

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=\delta} = E\delta + \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=0} \tag{91}$$

$$E = \frac{(\sum \nu_i \mu_i)|_{\bar{z}=\delta} - (\sum \nu_i \mu_i)|_{\bar{z}=0}}{\delta}$$
(92)

A expressão da soma dos potencias químicos dos íons é dada por:

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right) = \frac{(\sum \nu_i \mu_i)|_{\bar{z}=\delta} - (\sum \nu_i \mu_i)|_{\bar{z}=0}}{\delta} \bar{z} + \left(\sum \nu_i \mu_i\right)|_{\bar{z}=0}$$

$$(93)$$

Substituindo na equação do fluxo (Equação (57)), obtém-se:

$$N = -\frac{L}{\delta} \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \Big|_{\bar{z}=\delta} - \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \Big|_{\bar{z}=0}$$
(94)

Admitindo-se que em  $\bar{z}=0$ , a superfície do cristal encontra-se em equilíbrio e, dessa forma (Equação(95)) (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$\left. \left( \sum \nu_i \mu_i \right) \right|_{\bar{z}=0} = \left. \left( \nu^+_{+} \mu_{M} z_+ + \nu^-_{\mu_X z_-} \right) \right|_{\bar{z}=0} = \left. \mu_{M_{\nu^+} X_{\nu^-}} \right.$$
(95)

Obtém-se:

$$N = -\frac{L}{\delta} (\nu_{+} \mu_{M} z_{+} + \nu_{-} \mu_{X} z_{-}) \Big|_{\bar{z} = \delta} - \mu_{M_{\nu_{+}} X_{\nu_{-}}}$$
(96)

Substituindo a Equação (15) na Equação (66) e utilizando a Equação (21) de acordo com os estados de referência escolhidos obtém-se a expressão para o fluxo de íons quando o processo de crescimento ou dissolução é dominado pela difusão:

$$N = -\frac{L}{\delta} \left( ln \frac{K|_{\bar{z}=\delta}}{K_{eq}} \right) \tag{97}$$

A Figura 7 mostra a variação do comportamento do fluxo de íons (N) como função dos valores dos produtos das atividades no seio da solução  $(K|_{\bar{z}=\delta})$ . Quando  $a=1 \times 10^{-6}$  (Equação (86)), o valor de  $k_d$  é muito grande e o processo é dominado pela reação na superfície (Equação (88)). Por outro lado, para a=10, o valor de  $k_d$  é muito pequeno e o efeito de difusão passa a ser limitante (Equação (97)). No intervalo entre esses dois valores, o processo de dissolução ou cristalização é função tanto do fenômeno de difusão quanto do fenômeno de reação na superfície, sem distinção de qual seria o processo dominante (Equação (87)).

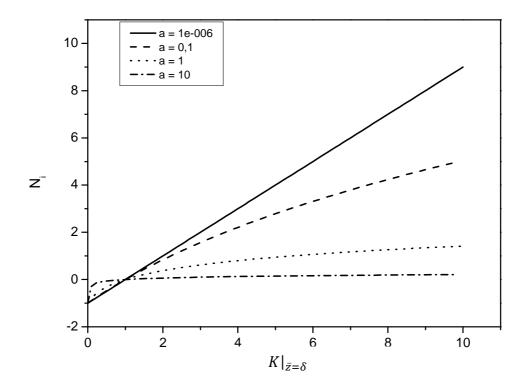


Figura 7. Variação do fluxo de íons em função do produtório das atividades no seio da solução  $(K|_{\bar{z}=\delta})$ . Diferentes valores de  $a=k'/(a_pk_dRT)$  foram testados.

# 3.3. Modelo de Pitzer para cálculo do coeficiente de atividade de soluções de eletrólitos

O modelo de Pitzer foi utilizado para cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução, para tal as equações do modelo estão descritas a seguir.

O coeficiente de atividade médio de dois íons que constituem o sal pode ser obtido por

$$ln\gamma_{\pm} = |z_{+}z_{-}|f^{\gamma} + m\left(\frac{2\nu_{+}\nu_{-}}{\nu}\right)B^{\gamma} + m^{2}\left[\frac{2(\nu_{+}\nu_{-})^{3/2}}{\nu}\right]C^{\gamma}$$
(98)

As variáveis que constam na Equação (98) e ainda não foram descritas no item 2.3.2, serão descritas a seguir:

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln \left( 1 + bI^{1/2} \right) \right]$$
(99)

sendo I a força iônica, definida pela Equação (27), b um parâmetro universal igual à 1,2 kg $^{1/2}$  mol $^{-1/2}$  e  $A_{\phi}$  a constante de Debye-Huckel dada por:

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{\sqrt{DK_B T}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi d_o N_A}{1000}}$$
 (100)

sendo e a carga do elétron,  $K_B$  a constante de Boltzmann, T a temperatura, d<sub>o</sub> a densidade da solução,  $N_A$  o Número de Avogadro e D a constante dielétrica do solvente, dada pela Equação (101) para água pura.

$$D = 305,7exp\left[-exp(-12,741 + 0,01875T) - \frac{T}{219}\right]$$
 (101)

Os parâmetros  $B^{\gamma}$  e  $C^{\gamma}$  da Equação (98) podem ser obtidos por

$$B^{\gamma} = 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) exp\left( -\alpha I^{1/2} \right) \right]$$
 (102)

$$C^{\gamma} = \frac{3}{2}C^{\phi} \tag{103}$$

em que  $\alpha$  é um parâmetro universal igual 2,0 kg<sup>1/2</sup> mol<sup>-1/2</sup> e  $\beta$ <sup>(0)</sup>,  $\beta$ <sup>(1)</sup>,  $C^{\phi}$  variam com a temperatura conforme as seguintes equações (ZEMAITIS *et al.*, 1986).

$$\beta_0 = q_1 + q_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + q_3 ln \left(\frac{T}{T_r}\right) + q_4 (T - T_r) + q_5 (T^2 - T_r^2)$$
(104)

$$\beta_1 = q_6 + q_9(T - T_r) + q_{10}(T^2 - T_r^2) \tag{105}$$

$$C^{\phi} = q_{11} + q_{12} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + q_{13} ln \left( \frac{T}{T_r} \right) + q_{14} (T - T_r)$$
(106)

em que  $T_r$  é a temperatura reduzida e as constantes  $q_1$ – $q_{14}$  estão na listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Constantes universais do modelo de Pitzer para soluções aquosas (ZEMAITIS et al., 1986).

$q_1 = 0.0765$	$q_2 = -777,03$	$q_3 = -4,4706$
$q_4 = 0,008946$	$q_5 = -3.3158 \times 10^{-6}$	$q_6 = 0.2664$
$q_9 = 6,1608 \times 10^{-5}$		$q_{11} = 0,00127$
$q_{12} = 33,317$	$q_{13} = 0.09421$	$q_{14} = -4,655 \times 10^{-5}$

# 3.3.1. Presença de MEG

A presença de MEG no cálculo do coeficiente de atividade foi descrita a partir de um termo empírico, conforme a equação (24). Este termo foi, também, bastante utilizado no trabalho desenvolvido por SANDENGEN (2006), aplicado ao mesmo sistema MEG/água/sal, apresentando resultados satisfatórios.

O modelo foi desenvolvido para diversos sais conforme a Tabela 3 (SANDENGEN, 2006 e KAN et al, 2010).

Tabela 3. Termos empíricos que consideram a presença de MEG no cálculo do coeficiente de atividade de diferentes sais (Fonte: SANDENGEN, 2006 e KAN *et al* , 2010).

$ln\gamma_{NaCl}^{MEG} = 2,110x_{MEG}$	(107)
$ln\gamma_{KCl}^{MEG} = 1,589x_{MEG} + (-0,114 + 0,00158T)x_{MEG}^{2}$	
$ln\gamma_{sulfato}^{MEG} = (s_1 + s_4 I^{1/3}) x_{MEG} + (s_2 + s_5 I^{1/3}) x_{MEG}^2 + s_3 x_{MEG}^3$	(109)
$ln\gamma_{M^{2=}}^{MEG} = c_1 x_{MEG} + c_2 x_{MEG}^2 + c_3 x_{MEG}^3 + c_4 x_{MEG}^4$	
$\log \gamma_{CO_2}^{MEG} = \left(-2,954 + \frac{691,6}{T} - \frac{0,3821}{1 + I^{0,5}}\right) x_{MEG} - \frac{151,9}{T} x_{MEG}^2 - 0,670 x_{MEG}^4$	(111)

Sendo  $x_{MEG}$  a fração mássica de MEG em solução e os valores dos parâmetros das Equações (109) a (111) estão listados no Anexo A.

# 4. CRESCIMENTO DE PARTÍCULAS DE FeCO3

Este capítulo abordará todas as etapas envolvidas na determinação da taxa de crescimento de partículas de FeCO<sub>3</sub> em experimentos realizados em batelada, em meio contendo sementes. Inicialmente, a técnica experimental desenvolvida tornou possível a síntese de partículas de FeCO<sub>3</sub> e em seguida foram determinadas as taxas de crescimento de siderita em 0 e 40% m/m MEG e em temperaturas de 50 e 70°C, ambas as etapas na ausência de oxigênio. O modelo cinético de crescimento foi desenvolvido e posteriormente validado a partir dos dados experimentais. Os resultados obtidos foram publicados em revista internacional, conforme artigo original no Anexo B.

## 4.1. Introdução

Durante o transporte de gás natural do poço produtor até a plataforma, alguns cuidados devem ser tomados visando evitar a formação de hidratos, corrosão e incrustação nas linhas de produção. A fim de evitar a formação de hidratos, a injeção de monoetilenoglicol é realizada a montante das linhas de produção. Entretanto esta substância reduz a solubilidade dos íons e pode levar à deposição de sais, tais como o FeCO<sub>3</sub>. Neste aspecto, é importante estudar os mecanismos que envolvem a formação de partículas de FeCO<sub>3</sub>, a cinética de crescimento destas partículas e, por consequência, a velocidade de precipitação deste na presença de MEG visando investigar as condições operacionais adequadas para evitar problemas na indústria de óleo e gás durante a produção de gás. Os objetivos deste capítulo correspondem a:

- ✓ Desenvolver uma técnica adequada para obtenção de partículas de FeCO₃, na ausência de oxigênio;
- ✓ Relacionar a influência da temperatura e da concentração de MEG e a taxa de crescimento de partículas de FeCO₃, na ausência de oxigênio;
- ✓ Desenvolver um modelo cinético para representação dos dados experimentais;
- ✓ Comparação entre o modelo cinético gerado e aqueles representados na literatura em função da ordem da taxa arbitrária.

## 4.2. Materiais e Métodos

## 4.2.1. Obtenção de partículas de FeCO3

As partículas de FeCO<sub>3</sub> foram preparadas a partir da reação entre Fe<sup>+2</sup> e carbonato. Para tal, foi utilizado 0,006 molal de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e 0,2 molal de NaHCO<sub>3</sub>. Excesso de bicarbonato de sódio foi utilizado com a finalidade de aumentar a velocidade de formação das partículas de FeCO<sub>3</sub>.

Nesta etapa, foi utilizada água destilada e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sem purificação prévia e com pureza acima de 99%. FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> e MEG foram obtidos das empresas Sigma/Aldrich, Merck e VETEC, respectivamente.

A Figura 8 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental utilizado para obtenção e crescimento das partículas de FeCO<sub>3</sub>. A figura também mostra uma foto do aparato experimental.

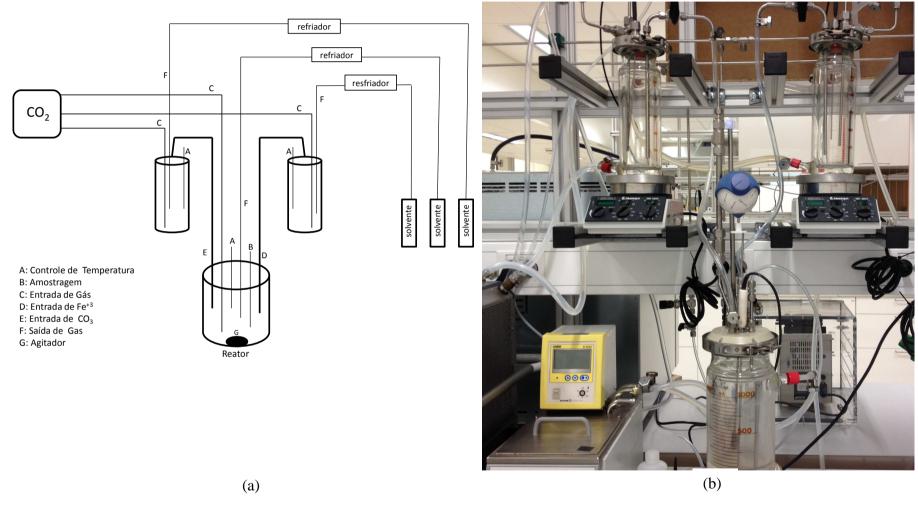


Figura 8. Aparato experimental utilizado nos experimentos de crescimento de cristais de FeCO<sub>3</sub>. Esquemático (a) e foto (b).

O aparato experimental utilizado consiste de três células de vidro enjaquetadas (Figura 8), aquecidas por um banho termostático, no qual a temperatura é mantida constante em +/-2°C. Vasos superiores, de 500 mL e o reator inferior, de 1 L com tampas seladas para evitar a entrada de oxigênio e, consequentemente, oxidação do ferro. As tampas eram dotadas de sistemas para controle de temperatura, injeção constante de CO<sub>2</sub> e retirada de solução. O CO<sub>2</sub> utilizado era saturado com água ou MEG puro, à temperatura ambiente, para minimizar a evaporação do solvente durante a realização dos experimentos. Esse procedimento ocorria a partir da passagem da corrente de CO<sub>2</sub> por uma pisseta acoplada ao sistema, contendo as soluções de água ou MEG. A solução vaporizada era condensada em um resfriador instalado na bifurcação da linha de injeção de CO<sub>2</sub> e retornava ao sistema. Todos os vasos eram mantidos em agitação constante durante os ensaios. A conexão entre os vasos superiores e o reator inferior era realizada através de tubulação de plástico, com válvulas de abertura manual em suas extremidades superiores.

As soluções de bicarbonato de sódio e de cloreto de ferro, que foram utilizadas tanto durante a formação das partículas quanto nos experimentos de crescimento, eram preparadas nos vasos superiores. Dessa forma, inicialmente as válvulas manuais de conexão com o reator inferior eram fechadas. Água destilada e MEG eram adicionados em cada vaso e, em seguida, iniciava-se a injeção de CO<sub>2</sub>, a fim de expulsar o oxigênio presente no sistema, mantendo a injeção de CO<sub>2</sub> por 8 h antes do início dos experimentos.

As massas de cloreto de ferro e de bicarbonato de ferro eram então adicionadas em cada vaso, à temperatura ambiente. Previamente a essas adições, a pressão de CO<sub>2</sub> em cada vaso era aumentada para evitar a entrada de ar no sistema, durante a abertura do orifício. As soluções eram homogeneizadas a partir da utilização do agitador magnético. Em seguida, a solução era aquecida até a temperatura de realização do experimento. O sistema era mantido sob agitação constante para formação das partículas de FeCO<sub>3</sub> por um período de até 24 h. Após este tempo a concentração de ferro em solução era quantificada, a fim de verificar se a concentração deste estivesse abaixo de 1 mg/kg.

Durante todo o processo de formação das partículas de FeCO<sub>3</sub>, inspeção visual da solução era realizada para verificar se a solução apresentava coloração verde clara e não marrom, o que caracterizava a entrada de ar e, consequentemente oxidação do ferro (Figura 9). Ao final do processo, uma amostra era coletada, filtrada a vácuo utilizando filtro Millipore (0,2µm), lavada com isopropanol e seca sob corrente de nitrogênio antes da caracterização física e química das partículas de FeCO<sub>3</sub> obtidas.





Figura 9. Solução de partículas de FeCO<sub>3</sub> obtidas a partir de experimentos realizados (a) na ausência de ar e (b) na presença de ar.

A suspensão de partículas era armazenada em cilindro previamente preenchido por nitrogênio, a partir da aplicação de vácuo ao sistema, e alíquotas eram retiradas para serem utilizadas nos experimentos de crescimento das partículas.

## 4.2.2. Crescimento de partículas de FeCO<sub>3</sub>

A partir da formação e caracterização das partículas iniciava-se a etapa seguinte de crescimento das partículas de FeCO<sub>3</sub>, os quais foram realizados a 50 e 70°C e em soluções aquosas contendo 0 e 40 % m/m de MEG.

Dessa forma, o cilindro contendo as partículas era agitado vigorosamente antes de ser pressurizado com nitrogênio. A suspensão (350 mL) contendo as partículas era adicionada ao reator na ausência de ar. Todas as válvulas e linhas eram purgadas com nitrogênio antes da transferência de líquido. Em seguida, aumentava-se a pressão de CO<sub>2</sub> em cada um dos vasos superiores e as soluções de bicarbonato e de ferro eram adicionadas ao reator, contendo a solução de partículas.

A taxa de crescimento dos cristais era determinada, em pH e pressão parcial de CO<sub>2</sub> constantes, a partir do consumo de ferro em solução em função do tempo. Para tal, a

suspensão de carbonato de ferro era amostrada periodicamente através de um filtro a vácuo (0,2 μm) selado com nitrogênio. A solução filtrada era imediatamente retirada do frasco de amostra com uma seringa, a qual estava acoplado um filtro de 0,1 μm.

A alcalinidade da solução era medida no início de cada experimento de crescimento de cristais por titulação com 0,1M HCl.

Todos os ensaios foram realizados na ausência de oxigênio e a influência da temperatura e da concentração de MEG foram as variáveis investigadas nesta etapa, conforme mostra a Tabela 4 (foram realizadas três réplicas de cada experimento). Nesta tabela observam-se as condições experimentais utilizadas em cada experimento de crescimento, sendo S a supersaturação inicial, [Fe] a concentração de Fe<sup>+2</sup> e [HCO<sub>3</sub>] a concentração de bicarbonato, ambas medidas analiticamente no início de cada experimento de crescimento. As características das sementes foram calculadas a partir da medida experimental do comprimento médio do cristal de siderita e de seu volume, inicialmente. Em seguida, utilizando a concentração de ferro para formação das sementes, juntamente com o volume total de solução, determinou-se a massa de partículas. A partir do valor da densidade (3,96), determinou-se o volume total de partículas e em seguida dividindo o volume total de partículas pelo volume de uma partícula, o número de partículas em solução foi calculado.

Tabela 4. Parâmetros experimentais utilizados nos experimentos de crescimento e característica das sementes.

Ехр	Área Superficial (m²)	Numero de Partículas por L de solução (N)	Volume Inicial de Partículas (m <sup>3</sup> /L)	Temperatura (°C)	[MEG] (%wt)	S	[Fe] (mmol/kg solvent)	[HCO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (mmol/kg solvent)
1	1,0 x 10 <sup>8</sup>	1,1 x 10 <sup>10</sup>	3,6 x 10 <sup>-8</sup>	50	0	28,3	1,5	45
2	1,0 x 10 <sup>8</sup>	9,1 x 10 <sup>9</sup>	3,1 x 10 <sup>-8</sup>	70	0	29,6	0,8	35
3	1,0 x 10 <sup>8</sup>	1,3 x 10 <sup>10</sup>	4,4 x 10 <sup>-8</sup>	50	40	51,1	1,5	50
4	1,0 x 10 <sup>8</sup>	9,1 x 10 <sup>9</sup>	3,1 x 10 <sup>-8</sup>	70	40	39,2	0,5	35

As concentrações iniciais de ferro e de bicarbonato no reator foram determinadas, a fim de garantir um valor de supersaturação (Tabela 4) tal que o crescimento das partículas pudesse ser medido adequadamente, porém sem que ocorresse nucleação durante os experimentos.

A supersaturação da solução foi calculada a partir da Equação (112).

$$S = \sqrt{\frac{m_{Fe^2} + \gamma_{Fe^2} + m_{CO_3^2} - \gamma_{CO_3^2} - \gamma_{FeCO_3}^{MEG}}{K_{eq}}}$$
(112)

Em que  $m_{Fe^{2+}}$  e  $m_{CO_3^{2-}}$  são as concentrações, em molalidade, dos íons  $Fe^{+2}$  e  $CO_3^{2-}$ ,  $\gamma_{Fe^{2+}}$  e  $\gamma_{CO_3^{2-}}$  são os coeficientes de atividade dos íons  $Fe^{+2}$  e  $CO_3^{2-}$ , calculados a partir do modelo de Pitzer (Item 3.3),  $\gamma_{FeCO_3}^{MEG}$  é o termo empírico referente à influência do MEG e  $K_{eq}$ , a constante de equilíbrio, é representado pela Equação (23). Os parâmetros da expressão de  $K_{eq}$  para a reação específica encontram-se no Apêndice A.

Os valores de supersaturação foram obtidos a partir do software Multiscale 8.0-MEG Add-In (KAASA, 1998, KAASA *et al.*, 2004).

Os sólidos filtrados eram lavados, no papel de filtro, com isopropanol e em seguida secos a temperatura ambiente antes de serem analisados no MEV.

## 4.2.3. Análises químicas

A caracterização física e química das partículas de FeCO<sub>3</sub> foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio modelo Hitachi S-4800. Amostras analisadas por MEV eram retiradas durante e após o término dos experimentos, filtradas e secas com corrente de nitrogênio. Uma fina camada de partículas era distribuída em uma fita de carbono e coberta com Au, a fim de evitar a presença de cargas superficiais. Para identificação da estrutura cristalina, as amostras secas eram analisadas por Difração de Raio-X (DRX), em um equipamento Siemens D5005, com varredura de 20 a 60° para 20, com velocidade de varredura de 0,05°/seg. A análise qualitativa das fases foi realizada pela comparação da intensidade relativa dos principais picos do difratograma com cartas padrões existentes no software EVA para identificação cristalográfica.

A concentração final da solução de ferro foi obtida por método espectrofotométrico (Thermo Scientific) utilizando 1,10-fenantrolina-monohidratado. Para tal, 1 mL de amostra era coletada e adicionada a 10 mL do agente complexante. A solução final era agitada,

resultando em uma solução alaranjada de um complexo de fenantrolina. A concentração do complexo era medida através de potenciometria em comprimento de onda de 508 nm.

A concentração final de carbonato foi medida por titulação utilizando Titrando 836-Metrohm. Para tal, 10 mL da amostra filtrada, retirada do reator eram pesadas, diluídas em água e titulada com 0,1M HCl.

## 4.2.4. Determinação da taxa de crescimento dos cristais de FeCO<sub>3</sub>.

A taxa de crescimento dos cristais de FeCO<sub>3</sub> foi determinada a partir do decréscimo da concentração de ferro em solução. Sendo  $\overline{V}_p$  o volume médio de uma partícula,  $v(t) = \frac{d\overline{V}_p}{dt}$ . O aumento de volume, v(t). dt, foi calculado a partir da variação na concentração de ferro  $(\Delta[\text{Fe}^{2+}])$ , conforme a seguinte equação

$$v(t).t = \frac{-\Delta [Fe^{+2}]_t P M_{FeCO_3} V_t}{N_{p,tot} \rho_{FeCO_3}}$$
(113)

em que  $PM_{FeCO3}$  é o peso molecular do  $FeCO_3$ ,  $V_t$  é o volume total da solução,  $N_{p,tot}$  é o número de partículas de  $FeCO_3$  em solução e  $\rho_{FeCO_3}$  é a densidade do  $FeCO_3$ .

O volume médio de uma partícula,  $(\overline{V}_p)_t$ , após um determinado tempo, foi calculado em função do volume de partículas  $((V_{p,tot})_{t=0})$  e do número de partículas  $(N_{p,tot})_t$ , conforme as equações

$$(\bar{V}_p)_{t=0} = \frac{(V_{p,tot})_{t=0}}{(N_{p,tot})_{t=0}}$$
(114)

$$\bar{V}_p(t) = \frac{(V_{p,tot})_{t=0}}{(N_{p,tot})_{t=0}} + v(t).t$$
(115)

$$v(t).t = \frac{(\Delta V_{p,tot})_t}{(N_{p,tot})_{t=0}}$$
(116)

$$\bar{V}_p(t) = \frac{(V_{p,tot})_{t=0}}{(N_{p,tot})_{t=0}} + \frac{(\Delta V_{p,tot})_t}{(N_{p,tot})_{t=0}}$$
(117)

sendo  $(V_{p,tot})_{t=0}$  o volume inicial de partículas e v(t). t o acréscimo de volume até o instante t.

O comprimento característico do cubo, conforme observado nas análises de SEM, foi obtido a partir da Equação (118).

$$l = \sqrt[3]{\frac{(\overline{V}_p)_t}{8}} \tag{118}$$

A taxa de crescimento total foi definida como uma variação no comprimento característico, *l*, com o tempo. O comprimento característico utilizado para cálculo da taxa de crescimento corresponde à metade da aresta do cubo.

$$R_G = \frac{dl}{dt} \tag{119}$$

Sendo R<sub>G</sub> definido pela Eq. (120), considerando o modelo arbitrário citado no Item 2.7.3.3.

$$R_G = k_r (S - 1)^2 (120)$$

## 4.2.5. Metodologia para estimação de parâmetros

Os parâmetros dos modelos lineares e não lineares foram estimados utilizando a equação de variação da concentração de íons Fe<sup>+2</sup> com o tempo,

$$-V_t \frac{dC}{dt} = N_p \frac{dm_p}{dt} \tag{121}$$

sendo C a concentração de íons Fe<sup>+2</sup>.

A Equação (121) pode ser escrita como:

$$N_p \frac{dm_p}{dt} = N_p \rho \frac{dV_p}{dt} \tag{122}$$

Como o volume da partícula é igual a 81<sup>3</sup> (comprimento característico corresponde à metade da aresta do cubo), sua derivada é dada por:

$$\frac{dV_p}{dt} = 24l^2 = a_p \frac{dl}{dt} \tag{123}$$

Logo, substituindo a Equação (123) na Equação (122), obtém-se:

$$N_p \frac{dm_p}{dt} = N_p \rho a_p \frac{dl}{dt} \tag{124}$$

Em seguida, substituindo a Equação (124) na Equação (121), tem-se:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{N_p \rho a_p}{V_t} \frac{dl}{dt} \tag{125}$$

#### 4.3. Resultados e Discussão

## 4.3.1. Produção de partículas de siderita

Partículas de FeCO<sub>3</sub>, do tipo romboédricas, obtidas a partir da reação de 0,006 molal de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e 0,2 molal de NaHCO<sub>3</sub>, a 50°C, 350 rpm e durante 24 h são apresentadas na Figura 10a. Observa-se que não houve oxidação das partículas, uma vez que a rugosidade dos cristais é muito menor do que aquela apresentada na Figura 10b e, também, devido à coloração esverdeada da solução que foi mantida durante o ensaio. Experimentos iniciais realizados sem injeção de CO<sub>2</sub>, sem filtração a vácuo e utilizando cilindro de armazenamento de partículas sem tratamento prévio com nitrogênio, resultaram na oxidação imediata das mesmas (Figura 10b).

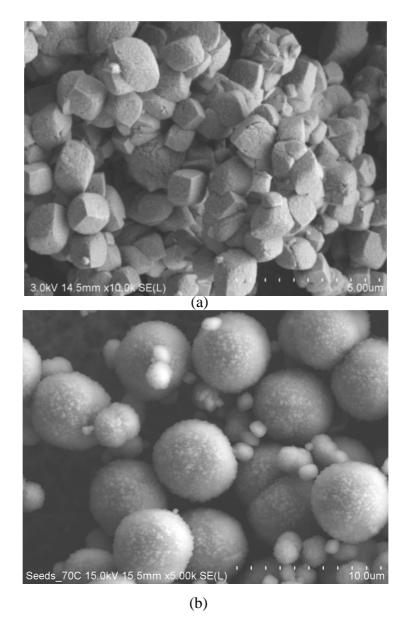


Figura 10. (a) Cristais de Siderita formados a partir da reação de 0,006 molal de FeCl $_2$ .4H $_2$ O e 0,2 molal de NaHCO $_3$ , a 50°C, 350 rpm e durante 24h, na ausência de ar. O comprimento total da escala de 5.0  $\mu$ m. (b) Cristais de Siderita formados a partir da reação de 0,006 molal de FeCl $_2$ .4H $_2$ O e 0,2 molal de NaHCO $_3$ , a 70°C, 350 rpm e durante 24h, na presença de ar. O comprimento total da escala de 10.0  $\mu$ m.

A Figura 11 mostra o difratograma obtido a partir das análises de DRX da amostra de siderita. Comparando-se o difratograma obtido com os dados de referência da siderita que constam no software EVA, conclui-se que a amostra é composta essencialmente de siderita.

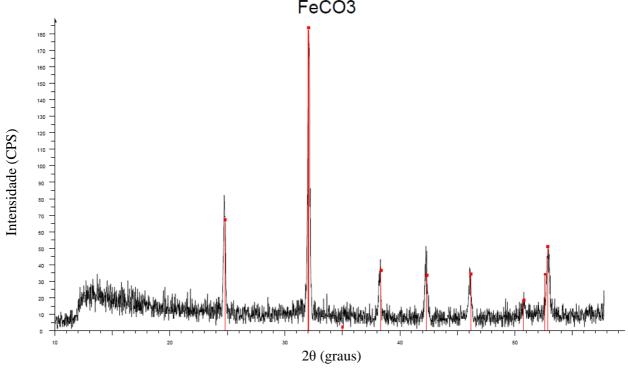


Figura 11. Difratograma do FeCO<sub>3.</sub> A linha preta representa a análise da amostra de siderita e as linhas vermelhas são os dados provenientes da biblioteca que caracterizam siderita (programa EVA).

A partir de análise de MEV, observou-se que o comprimento médio dos cristais cúbicos de  $FeCO_3$  era da ordem de 1,5 +/- 0,5  $\mu$ m, o que coincide com dados da literatura (GREENBERG e TOMSOM, 1992).

## 4.3.2. Seleção de condições para evitar agregação de siderita

Com o objetivo de diminuir a aglomeração das partículas formadas, diversas alternativas foram adotadas separadamente, tais como: aumento da velocidade de agitação durante os experimentos de formação das partículas; diminuição da supersaturação inicial da solução e diminuição da temperatura. Nenhuma dessas opções resultou em partículas totalmente separadas, quando analisadas no MEV. A Figura 12a representa o experimento realizado em condições tais que as partículas formadas encontravam-se menos aglomeradas. Isto foi obtido com temperatura igual a 50°C, supersaturação inicial de 105 e nível de agitação de 350 rpm. O aumento da velocidade de agitação, conforme apresentado na Figura 12b levou à formação de partículas mais aglomeradas quando comparadas aquelas apresentadas na Figura 12a. Em ambos os casos o tamanho da partícula coincide com o valor encontrado na literatura (GREENBERG e TOMSOM, 1992). O aumento da temperatura resultou em partículas de forma não definida, tais como flocos (Figura 12c). O experimento realizado a

temperatura mais baixa (20°C), levou a formação de partículas de tamanho maior, alcançando o comprimento médio de 3,0 µm (Figura 12d), diferentemente do valor de 1,5 µm encontrado nas Figura 12a e Figura 10a. A diminuição da supersaturação resultou em um experimento de formação de partículas com duração bastante superior a 24 h e não reduziu a aglomeração (Figura 12e).

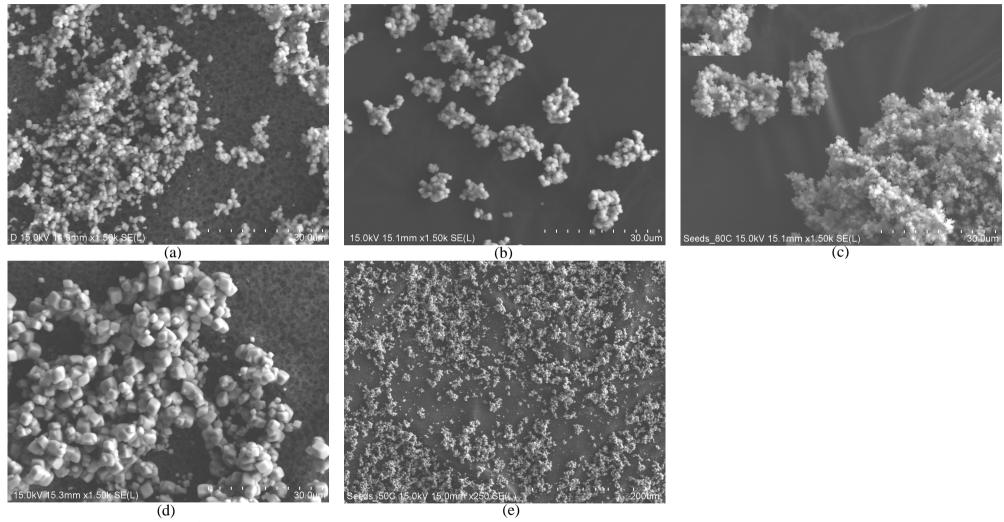


Figura 12. Partículas de FeCO $_3$  formadas sob diferentes condições, na tentativa de reduzir o nível de aglomeração. As melhores condições estão representadas em (a). (a) T=50°C, S $_i$  =105, 350 rpm; (b) T=50°C, S $_i$  =105, 500 rpm; (c) T=80°C, S $_i$  =105, 350 rpm; (d) T=20°C, S $_i$  =105, 350 rpm. O comprimento total da escala de 30.0  $\mu$ m. (e) T=50°C, SR $_i$  = 88, 350 rpm; O comprimento total da escala de 200  $\mu$ m.

#### 4.3.3. Crescimento de siderita

As condições experimentais para realização dos experimentos de crescimento de partículas foram determinadas, a fim de evitar qualquer evidência adicional de nucleação. Testes preliminares foram realizados variando a supersaturação inicial da solução. A Figura 13a mostra o resultado de um experimento de crescimento de partículas realizado em água com supersaturação inicial de 48 e número de partículas por litro em torno de 8,7 x 10<sup>9</sup>. Nesta condição, observa-se a formação de vários novos núcleos e não apenas o crescimento de cristais. A Figura 13b e a Figura 13c mostram experimentos realizados em condições semelhantes de temperatura e supersaturação inicial aos da Figura 13a, porém em solução contendo 40% m/m de MEG e com número de partículas um pouco maior. Observa-se que a ocorrência de nucleação é menor do que na Figura 13a, mas ainda pode ser observada em grande quantidade. A presença de MEG influencia o tempo de indução para formação de partículas. Quanto maior a concentração de MEG em solução, maior o tempo de indução (FLATEN et al., 2010). A Figura 13d mostra um experimento de crescimento realizado em 40% m/m MEG, porém com uma supersaturação inicial de 32. Observa-se, ainda, a ocorrência de nucleação, porém em níveis muito menores do que nos experimentos anteriores. As melhores condições para realização dos experimentos de crescimento foram em água: a 50°C, com supersaturação inicial de 32 e número de partículas em torno de 1,0 x 10<sup>10</sup> e a 70°C com supersaturação inicial de 30 e número de partículas por litro em torno de 9,1x109 Já em solução contendo 40% m/m as melhores condições foram: a 50°C, com supersaturação inicial de 25 e número de partículas em torno de 1,0 x 10<sup>10</sup> e a 70°C, com supersaturação inicial de 39 e número de partículas por litro em torno de 9,1x10<sup>9</sup> (Figura 14).

A concentração de ferro em função do tempo de reação, a 50°C e 0% m/m MEG, é apresentada na Figura 15. As três curvas representam três experimentos realizados na mesma condição experimental, a fim de avaliar a reprodutibilidade do procedimento de investigação do crescimento de partículas de FeCO<sub>3</sub>. Observa-se que as curvas apresentam a mesma tendência e o que o consumo de íons ferro aumenta com o aumento do tempo de reação. Não houve consumo total de íons ferro durante os experimentos, já que os mesmos foram encerrados em 400 min. A análise da figura permite concluir que o ensaio apresenta reprodutibilidade, porém as curvas são um pouco diferentes. Essas diferenças podem estar associadas à alteração do número de partículas, concentração inicial de ferro e incertezas nas análises.

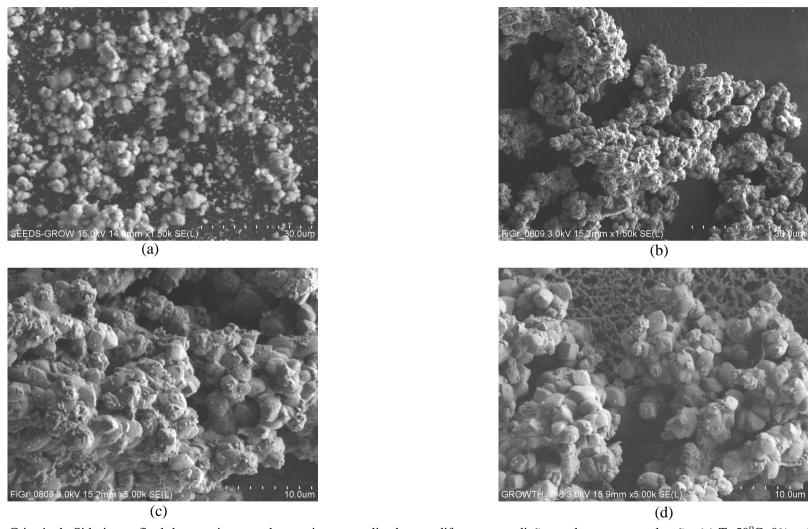


Figura 13. Cristais de Siderita ao final de experimentos de crescimento realizados em diferentes condições onde ocorreu nucleação. (a)  $T=50^{\circ}C$ , 0% m/m MEG,  $S_i=48$ ,  $Ni=8,7 \times 10^{9}$ ; (b) e (c)  $T=50^{\circ}C$ , 40% m/m MEG  $S_i=51$ ,  $Ni=1,3 \times 10^{10}$ ; (d)  $T=50^{\circ}C$ , 40% m/m MEG,  $S_i=32$ ,  $Ni=1,2 \times 10^{10}$ . O comprimento total da escala é diferente em cada caso, sendo ela 30,0  $\mu$ m (a) 30,0  $\mu$ m (b) 10  $\mu$ m (c) e 10  $\mu$ m (d).

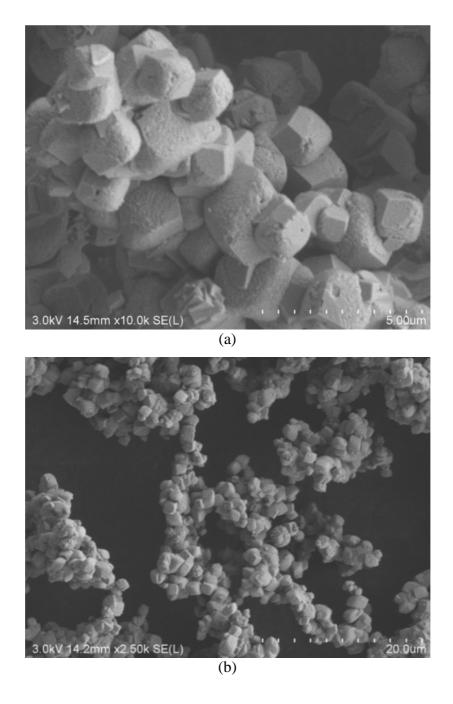


Figura 14. Cristais de Siderita ao final de experimentos de crescimento realizados em diferentes condições, sem a ocorrência de nucleação: (a)  $70^{\circ}$ C, 0% m/m MEG, Si=30, N=9,1x10 $^{9}$  (b)  $70^{\circ}$ C, 40% m/m MEG, Si=39, N=9,1x10 $^{9}$ . O comprimento total da escala é diferente em cada caso, sendo ela 5,0  $\mu$ m (a)  $20,0~\mu$ m (b).

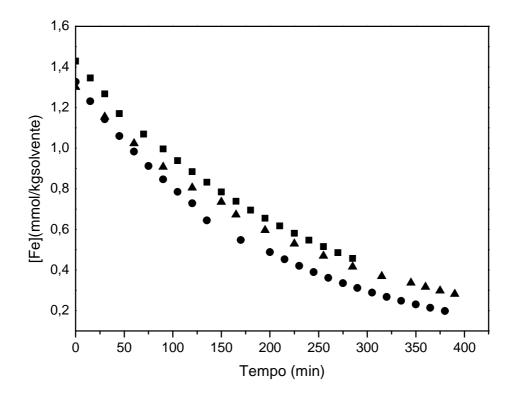


Figura 15. Variação da concentração de ferro em função do tempo durante os experimentos de crescimento de cristais de Siderita, a 50°C e na ausência de MEG.

A Figura 16 representa o consumo de ferro como função do tempo durante os experimentos de crescimento de partículas, realizados sob diferentes temperaturas e diferentes concentrações de MEG. A variação da concentração de ferro como função do tempo observada na Figura 16a demonstra que o consumo de ferro é maior na solução contendo 40% m/m de MEG quando comparado à solução na ausência de MEG. Apesar de a supersaturação inicial ser maior na solução contendo 40% m/m MEG (Tabela 4), a diferença em número de partículas (Tabela 4) é apenas 10% e não pode ser a justificativa para a diferença. Na Figura 16b é possível observar que o comportamento a 70°C é semelhante ao observado a 50°C. Esse efeito da presença de MEG é contrário aquele observado por FLATEN (2010) para o crescimento de calcita em solução aquosa de MEG. Os experimentos, iniciados em um mesmo valor de supersaturação, mostraram que o consumo de íons cálcio é maior na ausência de MEG.

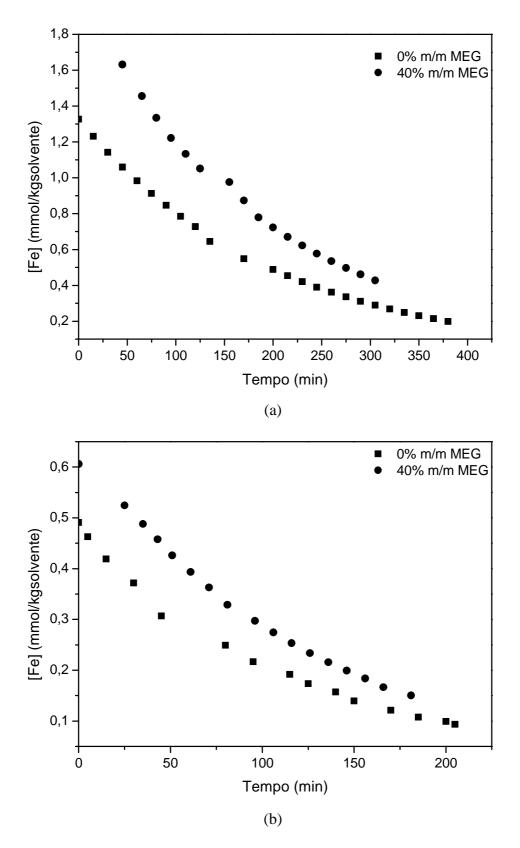


Figura 16. Medida do consumo de ferro durante os experimentos de crescimento de cristais de siderita, em 0 e 40% m/m MEG a (a) 50°C e (b) 70°C.

A supersaturação da solução foi calculada para cada ponto do experimento e está apresentada na Figura 17. A Figura 17a mostra a variação da supersaturação ao longo do tempo para dois experimentos de crescimento de cristais de FeCO<sub>3</sub>, conduzidos com diferentes concentrações de MEG, a 50°C. Observa-se o decréscimo da supersaturação com o tempo, para ambos os experimentos. A maior supersaturação inicial da solução contendo 40% m/m deve-se à presença do MEG, já que o aumento da concentração inicial de ferro não foi significante (Tabela 4). Para um valor de supersaturação igual a 20, o experimento realizado na ausência de MEG levou 40 minutos para atingir esse valor de supersaturação, enquanto aquele realizado com 40% m/m MEG atingiu o mesmo valor de supersaturação em 140 minutos. O decréscimo de supersaturação deve-se ao consumo de ferro ao longo do experimento. Os resultados demonstram que o decréscimo na concentração de ferro é mais lento quando em 40% m/m MEG e consequentemente a taxa de crescimento diminui com o aumento da concentração de MEG em solução. A Figura 17b mostra um experimento semelhante realizado a 70°C. Observa-se que o efeito do aumento da concentração de MEG é o mesmo do que a 50°C. A supersaturação diminui mais rapidamente na ausência de MEG do que na presença de 40% m/m MEG.

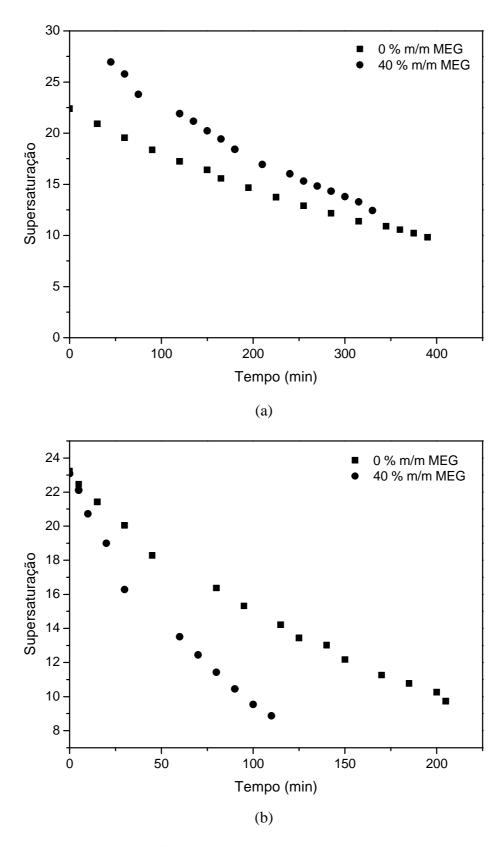


Figura 17. Supersaturação como função do tempo em uma solução contendo 0% m/m MEG e 40% m/m MEG, a (a) 50°C e (b) 70°C.

O efeito da presença de MEG parece contrário quando analisado em termos de consumo de ferro e de supersaturação. Porém, sabe-se que a presença de MEG exerce tanto um efeito termodinâmico quanto um efeito cinético. O efeito termodinâmico é observado no cálculo do coeficiente de atividade, a partir da inclusão do termo empírico (Tabela 3). O efeito cinético é representado pela constante  $k_g$  (Equação (46)), a qual varia com a concentração de MEG em solução. Dessa forma, a presença de MEG deve ser computada através desses dois fatores, influenciando, cada um, positivamente ou negativamente o resultado global.

## 4.3.3.1 Estimação de $k_g$ e g via linearização

Os valores da constante da taxa de crescimento ( $k_g$ ) e da ordem da reação (g) foram estimados a partir dos dados experimentais, utilizando-se um procedimento de linearização frequentemente observado na literatura (FLATEN, 2010; BECK *at al.*, 2013). Neste procedimento (Equações (112) a (119)),  $R_G$  é calculado para cada instante durante um experimento de crescimento a partir do uso das Equações (113) até (119). De posse desta variável em cada instante, g é calculado a partir de um ajuste linear realizado entre  $log(R_G)$  e log(S-1). Em seguida, dado que g seja conhecido,  $k_g$  é obtido a partir de um novo ajuste linear entre  $R_G$  e  $(S-1)^2$ .

As Figura 18a e 18b representam log de R<sub>G</sub> versus log (S-1) a 50°C e 70°C, respectivamente. A ordem da taxa de crescimento (*g*) de partículas de FeCO<sub>3</sub> foi determinada a partir do coeficiente angular da reta gerada (Tabela 5). Observa-se, a partir da Figura 18a, que os pontos experimentais apresentam comportamento próximo ao linear, mas com correlação de R<sup>2</sup> inferior a 0,98. A 70°C, (Figura 18b) observa-se que os pontos experimentais encontram-se mais dispersos, sendo a correlação da reta ainda menor do que aquela encontrada na Figura 18a.

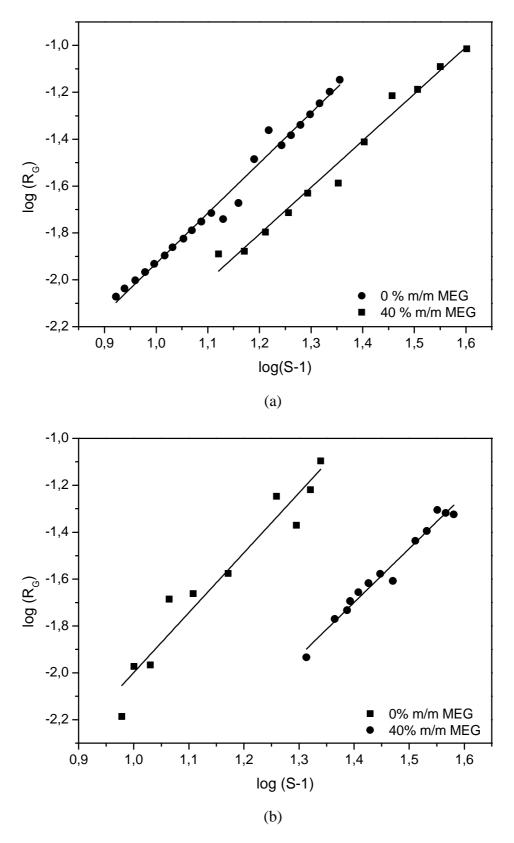


Figura 18. Logaritmo da taxa de crescimento de siderita em função de log (S-1) em 0% e 40% m/m MEG, a (a) 50 e (b) 70°C.

A partir dos valores de g apresentados na Tabela 5, observa-se que a presença de MEG não tem efeito significativo na ordem da taxa de crescimento a  $50^{\circ}$ C, mas esse efeito pode ser qualitativamente observado a  $70^{\circ}$ C.

Tabela 5. Valores das ordens das taxas de crescimento de siderita, a 50°C e 70°C, como função da concentração de MEG em solução.

MEG	g		
(% m/m)	50°C	70°C	
0	2,2	2,7	
40	2,2	2,1	

Utilizando a metodologia adotada na literatura de que o valor ( $g\sim2$ ) indica um crescimento parabólico, onde a integração de íons aos vértices das partículas existentes é o mecanismo determinante (NIELSEN, 1987: FLATEN, 2010), os valores de  $k_g$  foram calculados fixando o valor da ordem da reação (g=2).

A Figura 19a e a Figura 19b mostram a variação de  $R_G$  versus  $(S-1)^2$  para diferentes concentrações de MEG, a  $50^{\circ}$ C e a  $70^{\circ}$ C, respectivamente. Os valores das constantes da taxa de crescimento  $(k_r)$  foram determinados a partir do coeficiente angular das retas geradas (Tabela 6). Assim como o que ocorreu na determinação da ordem da reação, observa-se que em ambas as figuras os pontos encontram-se dispersos. Porém, uma nova correlação entre os pontos foi encontrada e, consequentemente, diferentes valores de  $k_g$  foram encontrados.

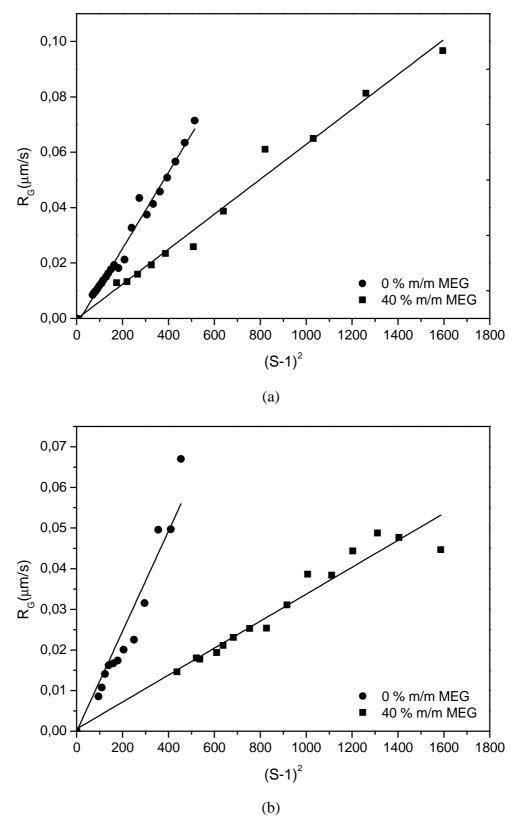


Figura 19. Taxa de crescimento da Siderita em função de (S-1)², em soluções contendo 0% m/m MEG e 40% m/m MEG, a (a) 50°C e (b) 70°C.

Os valores apresentados na Tabela 6 demonstram que a 50°C a constante da taxa de crescimento diminui com o aumento da concentração de MEG em solução. As incertezas das medidas mostradas na Tabela 6 são resultado de pelo menos três experimentos realizados para cada temperatura e para cada concentração de MEG. A  $70^{\circ}$ C, o mesmo efeito foi observado, apesar dos intervalos de confiança serem sobrepostos. Comportamento semelhante foi observado para a calcita a  $70^{\circ}$ C, onde a constante da taxa de crescimento diminui de 0,52 nm/s em água pura para 0,31 nm/s em 30% m/m MEG (g=2) e reduz ainda mais para 0,11nm/s em 65% m/m MEG (BECK *et al.*, 2013).

Tabela 6. Valores das constantes da taxa de crescimento (ordem de crescimento g = 2) para siderita a 50°C e 70°C como função da concentração de MEG em solução.

MEG	k <sub>r</sub> (10 <sup>11</sup> )(m/s)		
(%m/m)	50°C	70°C	
0	11 ± 3	13 ± 4	
40	6 ± 1	7 ± 5	

Os valores das constantes da taxa de crescimento medidas encontram-se dentro da mesma faixa que aquelas determinadas por JOHNSON (1991), autor este que determinou o valor da constante da taxa de precipitação para siderita em água pura como sendo aproximadamente: 3,6 x 10<sup>-12</sup> m/s a 50°C e 3,5 x 10<sup>-11</sup> m/s a 75°C.

GREENBERG e TOMSON (1992) calcularam a taxa inicial de precipitação de FeCO<sub>3</sub> e encontraram o valor de 1,88 x 10<sup>-14</sup>, a 27°C. Contudo, a taxa de crescimento calculada utilizando-se a constante da taxa de crescimento obtida neste trabalho, na mesma temperatura foi de 2,25 x 10<sup>-13</sup> m/s. Nota-se, porém, que os autores não reportaram o tamanho das partículas ao início dos experimentos de crescimento e que, além disso, a supersaturação inicial da solução é muito baixa, com valores até 1,5.

A ordem da taxa de crescimento de siderita e calcita são ambas próximas de 2, indicando, assim, um mecanismo de reação na superfície (NIELSEN, 1987). Além disso, a presença de MEG em solução diminui a constante da taxa de crescimento desses cristais isomórficos. Este efeito também foi observado na taxa de crescimento de cloreto de potássio na presença de etanol (LOPES e FARELO, 2006). Estudos adicionais devem ser realizados, a

fim de elucidar o mecanismo de crescimento desses cristais, sendo o efeito da presença de MEG na tensão superficial sólido-líquido um relevante fator a ser considerado.

## 4.3.3.2 Estimação de $k_g$ e g via regressão não-linear

Os experimentos de crescimento de siderita foram realizados a partir da medida do consumo de ferro em solução com o tempo, conforme descrito no Item 4.3.3. Dessa forma, o decréscimo total de massa de Fe<sup>+2</sup> como função do tempo pode ser descrito a partir das equações contidas no Item 4.2.5.

Aproximando a derivada da concentração pela variação da concentração com o tempo e substituindo as Equações (46) e (120) na Equação (125):

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{N_p \rho a_p}{V_t} k_g (S - 1)^g \tag{126}$$

Logo, integrando a equação, a concentração de  $\mathrm{Fe}^{+2}$  ao longo do experimento é dada por

$$C_{i+1} = C_i - \frac{N_p \rho a_p}{V_t} k_g (S - 1)^g \Delta t \tag{127}$$

Os valores de  $k_g$  e g da Equação (127) foram estimados a partir de regressão nãolinear dos dados experimentais gerados, utilizando o método GRG (gradação reduzida generalizada), através do comando *solver* do excell. A função objetivo foi descrita por

$$FO(k_g, g) = \sum_{i=1}^{n} \left( C_{exp} - C_{calc} \right)^2 = \sum_{i=1}^{n} \left( C_{exp,i} - \frac{N_p \rho a_p}{V_t} k_g (S_i - 1)^g \Delta t_i \right)^2$$
(128)

Na Equação 126, k<sub>g</sub> e g são parâmetros a serem estimados.

A Figura 20 mostra a variação da concentração de Fe<sup>+2</sup> ao longo do tempo para diferentes experimentos realizados a 50°C e 70°C, juntamente com a correlação gerada a partir dos dados experimentais. Observa-se que o modelo representa os dados experimentais satisfatoriamente em todos os casos.

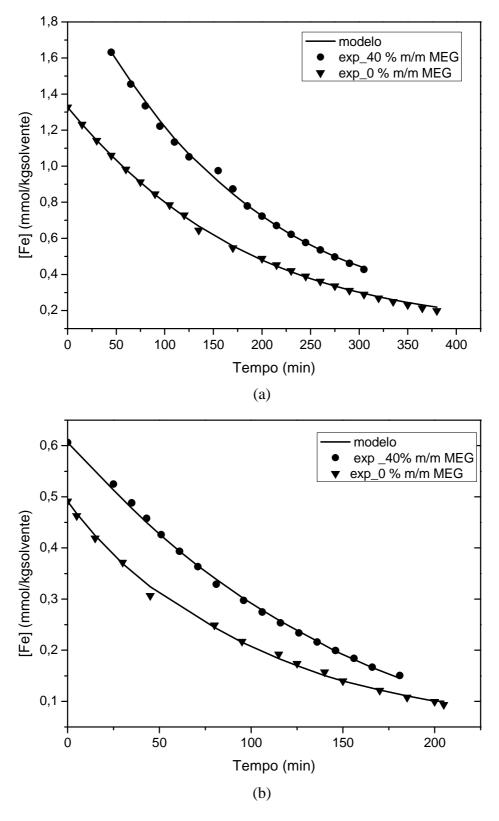


Figura 20. Variação da concentração de íons de ferro em solução com tempo, durante vários experimentos de crescimento de siderita, realizados a 50°C (a) e 70°C (b). Comparação com o modelo gerado.

Os valores de *g* estimados encontram-se na Tabela 7. Observa-se que não há relação entre a variação da temperatura e da concentração de MEG e os valores de *g*.

Tabela 7. Valores das ordens das taxas de crescimento de Siderita (*g*), a 50°C e 70°C, como função da concentração de MEG em solução.

MEG	Temperatura (oC)		
%m/m	50	70	
0	2,3±0,1	2,5±0,1	
40	2,4±0,4	2,0±0,4	

Os valores de  $k_g$  estimados utilizando os valores de g calculados (Tabela 7) encontram-se na Tabela 8. Os desvios padrões foram calculados por

$$DV = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (k_{g,i} - \bar{k}_g)^2}$$
 (129)

sendo i o contador, n o número total de experimentos,  $k_{g,i}$  o valor de  $k_g$  em cada experimento e  $\bar{k}_g$  a média dos valores de  $k_g$ .

Observa-se que não há relação direta entre a variação da concentração de MEG e a variação da temperatura com o valor da constante da taxa de crescimento  $(k_g)$ . Isto pode estar associado à alta correlação entre  $k_g$  e g, o que mascara os efeitos de cada um dos parâmetros.

Tabela 8. Valores das constantes da taxa de crescimento (ordem de crescimento calculadas, Tabela 7) para Siderita, a 50°C e 70°C, como função da concentração de MEG em solução.

k <sub>g</sub> (x10 <sup>12</sup> ) (m/s)				
[MEG] % m/m	Temperatura (°C)			
	50	70		
0	16 ± 1	1±3		
40	3±3	12 ± 5		

Assim como realizado no procedimento da literatura, o valor de g = 2 foi fixado, uma vez que se trata de um crescimento com reação dominante (taxa de reação parabólica). A Tabela 9 mostra os valores das novas constantes ( $k_g$ ) geradas.

Tabela 9. Valores das constantes da taxa de crescimento (fixando a ordem de crescimento, g = 2) para Siderita a 50°C e 70°C como função da concentração de MEG em solução.

k <sub>g</sub> (x10 <sup>12</sup> ) (m/s)				
[MEG] % m/m	Temperatura (°C)			
	50	70		
0	21 ± 7	7±6		
40	16±3	13 ± 3		

Observa-se que em ambas as concentrações de MEG, a constante da taxa de crescimento diminui com o aumento da temperatura. O efeito da concentração de MEG não pode ser claramente observado, uma vez que efeitos contrários foram observados em cada temperatura, situação esta que não é razoável.

Os valores de  $k_g$  obtidos a partir do procedimento normalmente adotado na literatura (linearização, Tabela 6) foram comparados com os valores de  $k_g$  obtidos a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho (Tabela 9), ambos para g = 2.

Os valores de  $k_g$  obtidos a partir do procedimento adotado na literatura são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos a partir do uso do mesmo modelo, porém sem a linearização, quando na presença de 40% m/m de MEG. Na ausência de MEG, os valores de  $k_g$  obtidos a partir da linearização são maiores do que aqueles estimados utilizando o método não linear proposto aqui. O aumento da concentração de MEG em solução tem o mesmo efeito em ambos os procedimentos de estimação de parâmetros, sendo quanto maior a concentração de MEG, menor a constante da taxa de reação para  $50^{\circ}$ C. No entanto, a  $70^{\circ}$ C, o efeito observado foi contrário. O efeito da temperatura é contrário. No caso da linearização (procedimento da literatura), o aumento da temperatura leva ao aumento do valor de  $k_g$ . No caso da metodologia proposta aqui, o aumento da temperatura leva a diminuição do valor da constante da taxa de reação.

A partir dos valores de  $k_g$  e g gerados nos Itens 4.3.3.1e 4.3.3.2 conclui-se que ambos dependem do teor de MEG em solução, sendo que não esta claro como o MEG influencia nestes dois parâmetros.

## 4.3.3.3 Estimação de $k_r$ e $k_d$ .

A descrição dos experimentos de crescimento de siderita foi realizada utilizando a equação do fluxo de massa em uma situação física representativa de crescimento/dissolução desenvolvida no Item 3.2.

O decréscimo total de massa de partículas de siderita como função do tempo pode ser descrito a partir da equação

$$\frac{dm_p}{dt} = Na_p \tag{130}$$

em que N é o fluxo de íons ferro, dado pelas Equações (85) e (87).

A variação de concentração de íons de ferro em solução é dada pela Equação (121).

Substituindo a Equação (130) na Equação (121), tem-se:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{N_p}{V_t} N a_p \tag{131}$$

Aproximando a derivada da concentração com tempo pela variação da concentração com o tempo, obtém-se:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{N_p}{V_t} a_p k_r \left( K|_{\bar{z}=0} - K_{eq} \right) \tag{132}$$

Em seguida, o decréscimo na concentração de íons de Ferro é dado por:

$$C_{i+1} = C_i - \frac{N_p}{V_t} a_p k_r (K|_{\bar{z}=0} - K_{eq}) \Delta t$$
 (133)

Sendo o valor de  $K|_{\bar{z}=0}$  dado pela Equação (85).

A Equação (133) descreve a variação da concentração de ferro ao longo do tempo, para os experimentos de crescimento de siderita, utilizando a metodologia desenvolvida neste trabalho. Os valores de  $k_r$  (Tabela 10) e  $K|_{\bar{z}=0}$  foram estimados, a partir dos dados experimentais gerados, utilizando o método Evolucionário, através do comando *solver* do software excell, conforme a função objetivo

$$FO = \sum_{i=1}^{n} \left( C_i^{exp} - C(K|_{\bar{z}=0,i}, S_i, \mathbf{k}_r) \right)^2 + \sum_{i=1}^{n} \left( K|_{\bar{z}=0,i} - S_i^2 exp \left( -\frac{k_r}{k_d} K|_{\bar{z}=0,i} \right) \right)^2$$
(134)

Onde  $C(K|_{\bar{z}=0,i}, S_i, k_r)$  é obtido pela Equação (131).

Tabela 10. Valores de  $k_r$  estimados a partir de regressão não-linear.

k <sub>r</sub> x (10 <sup>6</sup> )(m/s)			
[MEG]	Temperatura (°C)		
% m/m	50	70	
0	15±1	12±1	
40	14±1	9±2	
60	22		

Observa-se a partir da Tabela 10 que os valores de  $k_r$  são pouco dependentes da concentração de MEG em solução, ou seja, a taxa de reação na superfície não é afetada pela concentração de MEG em solução. O valor de  $k_r$  obtido a partir do experimento contendo 60 % m/m MEG a 50°C, foi o único que não se enquadrou nessa condição.

Os valores de  $k_d$  (Tabela 11) foram calculados a partir da correlação empírica (JOHNSON, 1991),

$$k_d = \frac{D}{r} \tag{135}$$

sendo D a difusividade dos íons em solução, dada pela equação (133) (WELTY  $at\ al.$ , 2008) e r o raio da partícula.

$$D = k \frac{T}{\eta} \tag{136}$$

sendo k uma constante, T a temperatura e  $\eta$  a viscosidade.

Tabela 11. Valores de  $k_d$  estimados a partir de regressão não-linear.

k <sub>d</sub> (10 <sup>4</sup> )(m/s)			
[MEG]	Temperatura (°C)		
% m/m	50	70	
0	53	13±2	
40	39±7	37±16	
60	1		

A 50°C, o aumento da concentração de MEG em solução para 40% m/m levou à diminuição do valor de  $k_d$ , logo maior a resistência à difusão. O acréscimo adicional na concentração de MEG para 60% m/m MEG fez com que o valor de  $k_d$  fosse reduzido ainda mais. Quanto menor o valor de  $k_d$ , maior o valor da viscosidade e consequentemente maior a resistência à difusão. O mesmo efeito não pode ser observado a  $70^{\circ}$ C.

Observa-se que o aumento da temperatura, na ausência de MEG, leva a redução dos valores de  $k_d$ , uma vez que ocorre a redução da viscosidade, reduzindo a resistência à difusão. O mesmo efeito foi observado na presença de 40% m/m MEG, apesar do grande valor do erro experimental a  $70^{\circ}$ C.

Os dados de consumo de ferro com o tempo, gerados nos experimentos de crescimento de siderita, foram comparados com a Equação (127), a 50°C e 70°C, para diferentes concentrações de MEG (Figura 21). Observa-se que o modelo gerado representa adequadamente os dados experimentais.

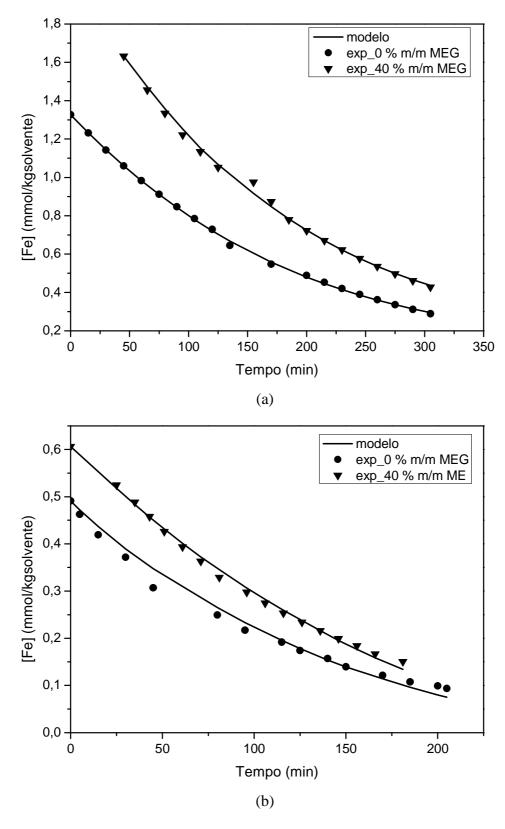


Figura 21. Comparação entre os dados experimentais e o modelo gerado para a variação da concentração de íons de Ferro com o tempo, a diferentes temperaturas, 50°C (a) e 70°C (b).

## 4.4. Conclusões sobre o crescimento de partículas de FeCO<sub>3</sub>

Utilizando a metodologia de linearização (R<sub>G</sub> *versus* (S-1)<sup>2</sup>) amplamente abordada na literatura, a taxa de crescimento de siderita foi determinada a 50 e 70 °C em 0 e 40% m/m MEG. A ordem da taxa de crescimento obtida foi 2, tanto na presença quanto na ausência de MEG, indicando que o crescimento dos cristais é controlado pelo mecanismo de reação na superfície.

Os cristais de siderita crescem lentamente e apresentam grande tendência à aglomeração, o que pode gerar algumas incertezas nas medidas de taxa de crescimento. Os experimentos realizados demonstram que a presença de MEG reduz a taxa de crescimento consideravelmente, sendo a constante da taxa em 40% MEG metade do valor da taxa medida em água. O efeito do aumento da temperatura não foi claramente observado e se encontra dentro das incertezas das medidas.

Os dados experimentais foram utilizados para validar o modelo cinético de crescimento desenvolvido neste trabalho. O modelo, que considera tanto os efeitos de difusão quanto os efeitos de reação na superfície, durante o crescimento das partículas, representou os dados experimentais satisfatoriamente. Observou-se que o parâmetro  $k_r$ , que representa a constante da taxa de reação na superfície, não depende da concentração de MEG em solução. Por outro lado, a constante da taxa de difusão, função da viscosidade, é dependente da concentração de MEG em solução.

## 5. DISSOLUÇÃO DE NaCI EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO MEG E ÁGUA

Este capítulo abordará todas as etapas envolvidas no processo de dissolução de NaCl em soluções de água e MEG e apresentará a metodologia adotada no desenvolvimento do modelo de dissolução. A etapa experimental foi desenvolvida a partir de método analítico que utiliza uma *webcam* para analisar o comportamento dinâmico das partículas. Para análise dos resultados, o modelo cinético proposto considera as propriedades do fluido água/MEG (densidade e viscosidade) e a diferença entre as constantes termodinâmicas é a força motriz para a dissolução.

### 5.1. Introdução

A deposição de incrustações em reservatórios e plataformas de petróleo é um problema comum na produção de óleo e gás, trazendo sérios problemas econômicos e operacionais. Alterações de pressão e temperatura durante o processo de elevação do fluido até a plataforma podem levar a ocorrência de dissolução desses sais. Diversos estudos termodinâmicos foram realizados, a fim de se determinar as condições favoráveis à precipitação de sais, porém, mais raros, e não menos importantes, são os estudos sobre a dinâmica de dissolução de sais precipitados.

## 5.2. Objetivos

Determinar a taxa de dissolução de NaCl usando método experimental com apenas uma câmera fotográfica e desenvolver um modelo baseado na diferença de potencial químico entre o sal sólido e os íons em solução, levando em conta a presença de solvente e cosolvente.

#### 5.3. Materiais e Métodos

## 5.3.1. Etapa Experimental

Nesta etapa, foi utilizada água deionizada em sistema Milli-Q e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sem purificação prévia e com pureza acima de 99%. NaCl e MEG foram obtidos da empresa VETEC.

As soluções foram preparadas individualmente, pesando-se em balança analítica de precisão de 0,1 mg, a quantidade necessária de MEG e de água para obtenção de soluções

contendo 12, 58 e 97% m/m MEG (Tabela 12). As massas de MEG e água eram transferidas para o vaso reacional do Easymax Advanced-102. A solução era, então, homogeneizada utilizando-se agitador tipo hélice da Hastelloy C-22.

Tabela 12. Quantidade de água e MEG adicionados para preparo das soluções.

Concentração de MEG (% m/m)	Massa de MEG (g)	Massa de água (g)
12	10	70
58	50	36
97	90	3

Os experimentos de dissolução foram realizados utilizando o aparato experimental esquematizado na Figura 22. Trata-se de um vaso reacional, fabricado em vidro, com volume total de 100mL, cujo controle de temperatura e agitação foi realizado a partir do uso de banho termostático com controle de temperatura. A temperatura interna do reator foi medida com sensor de temperatura Pt100, com precisão de ± 0,001 °C. Uma câmera digital (Microsoft LifeCam 720p HD Webcam) capaz de capturar imagens digitais com até 24 bits (16,7 milhoes de cores) foi acoplada ao vaso reacional para o monitoramento do processo de dissolução. A parte superior do vaso foi coberta por papel alumínio, a fim de evitar a entrada de luz externa no sistema e uma LED foi usada como fonte de iluminação.

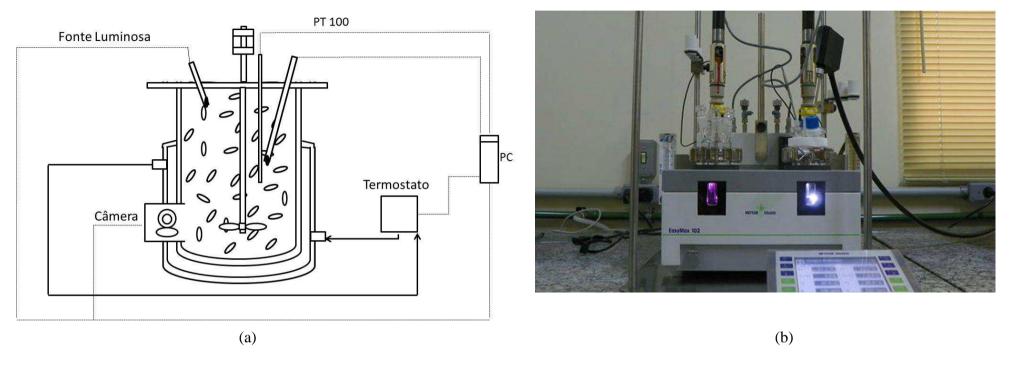


Figura 22: Aparato experimental utilizado nos experimentos de dissolução (Adaptado de SILVA *et al.*, 2013). Parte esquemática (a) e fotografia do aparato na ausência da câmera (b).

Imagens do sistema são adquiridas em tempo real, através de software que monitora variações nas componentes R (*Red*), G (*Green*) e B (*Blue*) pixel a pixel das imagens. O software permite a análise de uma área especifica da imagem capturada pela câmera, sendo suas coordenadas armazenadas, e o valor médio dos valores de RBG calculado. Alterações nos valores dessas componentes são detectadas pelo programa (SENA, 2011).

A variação na escala de cinza (EC) a partir do cálculo da média entre as componentes red (R), green (G), blue (B), pode ser obtida a partir da seguinte equação (SILVA et al., 2013).

$$RGB = 0.298R + 0.587G + 0.114B \tag{137}$$

A Figura 23 mostra duas imagens da câmera do Masterview, além de um gráfico similar aquele gerado durante os experimentos. A Figura 23a foi obtida antes do início do experimento. A imagem mostra uma parte do vaso reacional contendo a solução líquida, o agitador e uma sonda. A Figura 23b foi obtida após o início do experimento, e após a adição de sólidos à solução. A Figura 23c representa um gráfico típico obtido pelo programa e representa a variação no valor de RGB após a adição de sólidos à solução ao longo do tempo. Após cada adição de sal, o valor de RGB aumenta imediatamente, indicando a presença de sólidos em suspensão. Assim que o sólido vai solubilizando, o valor de RGB diminui assintoticamente, retornando à linha base. Depois dos 200 min, os valores de RGB continuam subindo, sem retornar à linha base, caracterizando uma solução supersaturada.

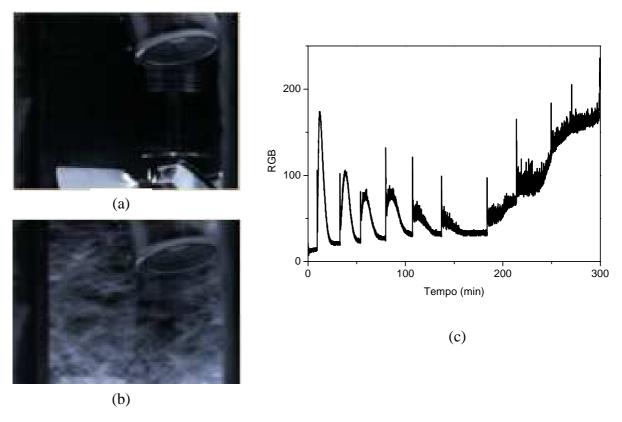


Figura 23. Imagens do Masterview: (a) Agitador e sensor em uma solução de MEG, na ausência de sais (b) Agitador e sensor em uma solução de MEG após a primeira adição de NaCl (c) Gráfico típico de RGB gerado durante os experimentos, mostrando diversas adições de sal.

As massas de NaCl pesadas (Tabela 13) eram adicionadas ao vaso reacional, removendo-se a rolha de uma das aberturas existentes na tampa, utilizando-se de funil de vidro. Após a estabilização da suspensão, que era comprovada através de observação visual e de valores de RGB que retornavam à linha base, nova massa de sal era adicionada. As partículas de NaCl foram caracterizadas em microscópio ótico Axiovert 40 MAT, com aumento de cinco vezes.

Tabela 13. Quantidade total de NaCl adicionada durante as quatro primeiras adições de NaCl nos experimentos de dissolução em solução água/MEG.

	Quantidade de NaCl adicionada (g)				
Adição	12% m/m MEG	58% m/m MEG			
	20°C	20°C	45°C		
1	5	3	3		
2	10	6	6		
3	15	8	9		
4	20	10	12		

## 5.3.2. Modelagem matemática

Considerando o aparato experimental descrito anteriormente (Figura 22), foi desenvolvido um balanço de massa global do sistema, além de um balanço de massa para a fase líquida e um balanço de massa para a fase sólida, com a finalidade de melhor interpretar os dados experimentais obtidos.

Considerando o sistema reacional como sendo um sistema fechado, isotérmico, o balanço de massa geral do sistema é dado, em termos de taxas, por:

$$Tx Acúmulo = Tx Entrada - Tx Saída + Tx Geração - Tx Consumo$$

Utilizando a equação (138) para representar o fluxo de massa em um processo dominado tanto pela reação quanto pela difusão (Anexo C),

$$N|_{z=0} = -\frac{L}{\delta}RT\left(\frac{K - K_{eq}}{K_{eq}}\right) \tag{138}$$

sendo L o parâmetro fenomenológicos de transferência de massa (coeficientes de Onsager).

$$D = \frac{LRT}{K_{eq}} \tag{139}$$

E usando a equação de Stokes-Einsten,

$$D \propto \frac{T}{\eta^{\alpha}} \tag{140}$$

O coeficiente de transferência de massa efetivo pode ser definido por:

$$k_f = \frac{LRT}{\delta} \frac{1}{K_{eq}} = \frac{kT^2}{\eta^{\alpha} K_{eq}} \tag{141}$$

Onde k e  $\alpha$  são parâmetros a serem estimados.

Tem-se então que o fluxo de íons da fase sólida para a solução é dado por:

$$N|_{z=0} = k_f (K_{eq} - K) (142)$$

Uma vez que a taxa de dissolução é dada pelo produto entre o fluxo e a área da partícula e sendo NaCl uma partícula cúbica, sua área é dada por:

$$Area = 6\left(\frac{m_p}{\rho_p}\right)^{2/3} \tag{143}$$

em que  $m_p$  é a massa da partícula e  $\rho_p$  é a densidade da partícula.

A taxa de dissolução de uma partícula cúbica de massa m<sub>p</sub> é:

$$N_d \frac{dm_p}{dt} = N_d \left[ 6 \left( \frac{m_p}{\rho_p} \right)^{2/3} k_f (K_{eq} - K) \right] + Q_f$$
 (144)

tal que  $k_f$  é descrito pela Equação (141),  $N_d$  é o número de partículas adicionadas, definida pela Equação (145), e  $Q_f$  representa a razão entre a massa adicionada e o intervalo de tempo da adição, representada pela Equação (146).

$$N_d = \frac{m_t}{L_0^3 \rho_n} \tag{145}$$

sendo  $L_0$  o comprimento da partícula e  $m_t$  é a massa total de partículas.

$$Q_f(t, t_p, \Delta t_f, \mathbf{n}_{add}) = \begin{cases} \text{De i} = 1 \text{ até } \mathbf{n}_{add}, \\ If \ t_{p,i} < t < t_{p,i} + \Delta t_{f,i}, logo \ Q_f = \frac{m_{p,f}}{\Delta t_{f,i}} \\ Senão, \ Q_f = 0 \end{cases}$$
 (146)

Em que  $n_{add}$  é o numero de adições,  $t_p$  é o vetor de tamanho N e seus elementos representam os instantes de adição,  $\Delta t_f$  é o vetor de tamanho N e seus elementos representam a duração de cada adição. A variável  $m_{p,f}$  é a massa de sólido adicionada ao reator durante a adição I.

O balanço de massa para a fase sólida, uma vez que não há entrada, nem saída e nem geração, é dado pela igualdade entre o acúmulo e o que for consumido. A taxa de consumo, ou seja, a taxa de dissolução das partículas de NaCl adicionadas em meio, solução aquosa de MEG, H<sub>2</sub>O e MEG será descrita conforme a Equação (144) e o balanço de massa para a fase sólida será representado por

$$\frac{dm_s}{dt} = -N_d \left[ m_p^{2/3} k_f (K_{eq} - K) \right]$$
 (147)

Onde  $m_s$  representa a massa de sólido em suspensão,  $k_f$  é dado pela equação (141) o,  $K_{eq}$  representa a constante de equilíbrio,  $K|_{\bar{z}=0}$  representa a constante termodinâmica de reação, dada pela equação (85),  $N_d$  representa a massa adicionada à solução.

A variação do volume mássico do solvente devido ao processo de dissolução é dado por

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{V}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_{salt}} \frac{(1 - x_{salt})}{(V_0 \rho_0 + m_s)} \frac{\partial m_s}{\partial t}$$
(148)

sendo V o volume total da solução líquida  $\rho$ a densidade da solução e  $x_{salt}.$  Dado por

$$x_{salt} = \frac{m_s}{V_0 \rho_0 + m_s} \tag{149}$$

A solução dessas equações requer o uso de algumas equações auxiliares para definição da viscosidade e da densidade, ambas como função de temperatura, concentração de sal dissolvido e teor de MEG.

A equação de viscosidade utilizada foi desenvolvida por IFE (2009), tendo sido desenvolvida especificamente para o sistema em questão e é valida para temperaturas entre 7° e 145° C e para concentrações de NaCl até 20% m/m.

$$log(\eta) = \ln(\eta_{MEG+H2O}) + x_{sal} \left(\frac{1428,535}{T - 95,9613}\right)$$
(150)

Sendo:

$$\ln(\eta_{MEG+H2O}) = x_{MEG} \ln(\eta_{MEG}) + x_{H2O} \ln(\eta_{H2O})$$

$$+ x_{MEG} x_{H2O} (-2,85993234 + 0,00062636T)$$
(151)

$$log(\eta_{MEG}) = -4,5448 + \frac{417,05}{T - 146,53}$$
 (152)

$$log(\eta_{H2O}) = -4,5318 + \frac{220,57}{T - 149,39} \tag{153}$$

Sendo  $\eta_{MEG}$  a viscosidade do MEG em cP,  $\eta_{H2O}$  a viscosidade da água em cP,  $\eta_{MEG+H2O}$  a viscosidade dinâmica da solução aquosa de MEG,  $\eta$  a viscosidade dinâmica da solução aquosa contendo sal e MEG, T a temperatura em Kelvin,  $x_{MEG}$  a fração mássica de MEG,  $x_{sal}$  a fração mássica de sal e  $x_{H2O}$  a fração mássica de água.

Estas expressões de viscosidade (Equação(153-(150) foram testadas para a mistura MEG/água/sais variando o teor de sais em solução, para três níveis de temperaturas (25, 45 e 90°C) e concentração de MEG constante (Figura 24).

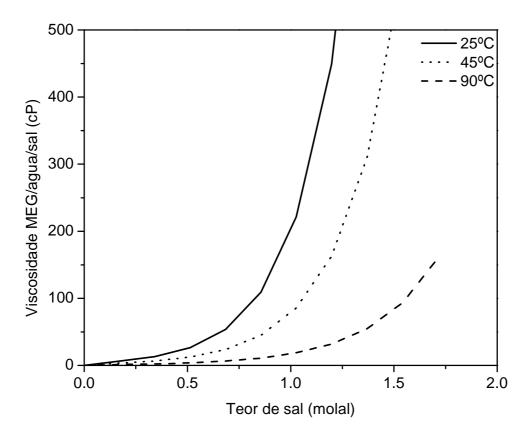


Figura 24. Variação da viscosidade da solução água/MEG/sal em função da concentração de sal, para concentração de MEG de 50% em massa e temperaturas de 25°C, 45°C e 90°C calculada pelo Institute for Energy Technology, IFE (2009).

Observa-se pequena variação no valor da viscosidade da solução até concentrações de 0,4 mol/kg de sal. A partir desse valor, a viscosidade aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de sal, sendo que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade da solução comparativamente à solução em temperatura inferior. Esses valores foram comparados com os dados experimentais, observando-se resultados satisfatórios (IFE, 2009).

Este fenômeno pode ser parcialmente explicado uma vez que a viscosidade de qualquer fluido depende das forças de atração entre moléculas relativamente próximas. Com o aumento da temperatura, a energia cinética média das moléculas se torna maior, e consequentemente, o intervalo de tempo médio no qual as moléculas se aproximam umas das outras se torna menor. Assim, as forças intermoleculares se tornam menos efetivas e a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

Além disso, em uma mistura de MEG com a água, formam-se ligações de hidrogênio. Essas ligações são consideradas ligações fortes e que superam a força de interação da ligação existente entre a água e o grupamento éter do glicol. Essas interações são arbitrariamente alteradas a medida que se adiciona NaCl à solução.

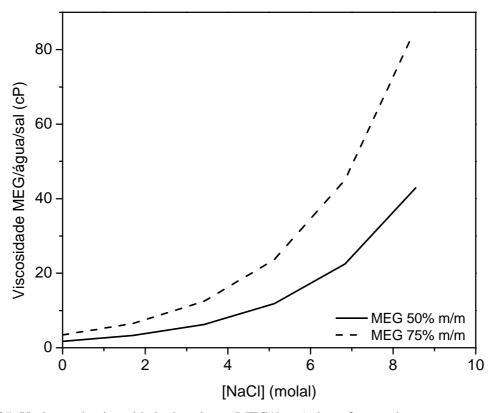


Figura 25. Variação da viscosidade da solução MEG/água/sal em função da concentração de sal, para solução contendo 50% e 75% em massa de MEG e temperatura de 45°C.

A massa de sólidos em suspensão  $(m_s)$  e o volume da solução (V) foram relacionadas com as medidas temporais de RGB a partir da equação

$$RGB = \psi \frac{m_s}{V} \tag{154}$$

Sendo y um parâmetro óptico a ser estimado a partir dos dados experimentais.

## 5.4. Resultados

Os experimentos de dissolução foram realizados nas temperaturas de 20, 45 e 90°C, a pressão ambiente e em concentrações de MEG de 12, 58 e 97% m/m. Diversos níveis de agitação foram testados e o melhor valor encontrado, a fim de diminuir a formação de bolhas e manter o sólido em suspensão foi de 300 rpm.

#### 5.4.1. Caracterização das partículas de NaCl

As partículas de NaCl utilizadas nos experimentos de dissolução apresentam formato cúbico com tamanho médio de 250 µm (Figura 26), o que encontra-se de acordo com a literatura (BIERNACKA *et al.*, 2016). A técnica de microscopia ótica foi usada para quantificar a distribuição de tamanho de partículas, porém não foi possível obter resultados satisfatórios.

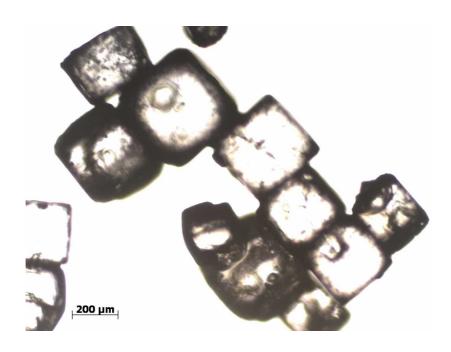


Figura 26. Caracterização das partículas de NaCl utilizadas nos experimentos de dissolução em água/MEG. O comprimento total da escala é de 200μm.

## 5.4.2. Coeficiente de atividade médio

Os valores do coeficiente de atividade médios ( $\gamma_{\pm}$ ), inclusos no modelo de dissolução, foram calculados utilizando-se o modelo de Pitzer, conforme descrito no Item 3.3, sendo que a constante dielétrica foi calculada em água pura, mesmo quando adicionado MEG à solução.

Utilizando o modelo de Pitzer, a Figura 27 monstra o comportamento de  $\gamma_{\pm}$  da solução aquosa de Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> em função da força iônica para diferentes temperaturas, comparando-se os dados experimentais (PITZER, 1977) com os dados calculados pelo modelo. Observa-se, então, que o coeficiente de atividade médio  $\gamma_{\pm}$  decresce com o aumento da força iônica até a concentração de 1 mol/kg e cresce em altas concentrações. Foi observado, também, que quanto maior a temperatura, menores os valores de  $\gamma_{\pm}$  para um mesmo valor de força iônica.

Porém, a influência da temperatura se dá de forma mais acentuada para soluções com força iônica acima de 1 molal, onde as forças de atração e repulsão entre os íons são mais acentuadas.

Dessa forma, assume-se que o modelo de Pitzer representa bem os dados experimentais de coeficiente de atividade médio de solução aquosa de NaCl, uma vez que o erro calculado em relação aos dados experimentais é da ordem de 10<sup>-5</sup>.

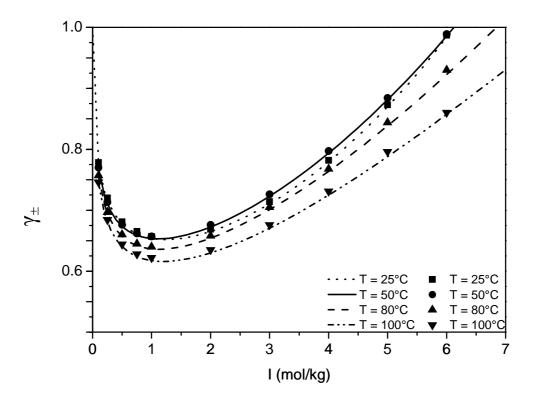


Figura 27. Validação do modelo de Pitzer para obtenção de  $\gamma_{\pm}$  comparativamente aos dados experimentais, para diferentes temperaturas. Os parâmetros e os dados experimentais foram obtidos PITZER, 1977.

A influência do MEG no valor de  $\gamma_{\pm}$  pode ser descrita a partir da Equação (107). Dados experimentais de solubilidade (SANDENGEN, 2006) foram comparados com o modelo desenvolvido neste trabalho, a fim de validá-lo.

A partir da Equação(24), para NaCl,  $\nu=1$  e sendo  $m_{\pm}$ , a concentração molal de NaCl no equilíbrio, chamada de solubilidade de NaCl (Figura 28). O método é iterativo, já que  $\gamma_{\pm}$  e  $\gamma_{NaCl}^{MEG}$  dependem do valor de  $m_{\pm}$ .

$$m_{\pm} = \frac{K_{eq}}{\gamma_{+} \gamma_{NaCl}^{MEG}} \tag{155}$$

Observa-se que o modelo é capaz de representar adequadamente os dados experimentais. O comportamento da solubilidade do NaCl em soluções aquosas de MEG é semelhante ao comportamento de vários outros sais em solução água/MEG. A solubilidade diminui linearmente com a concentração de MEG até atingir 60% m/m de MEG (SANDENGEN, 2006).

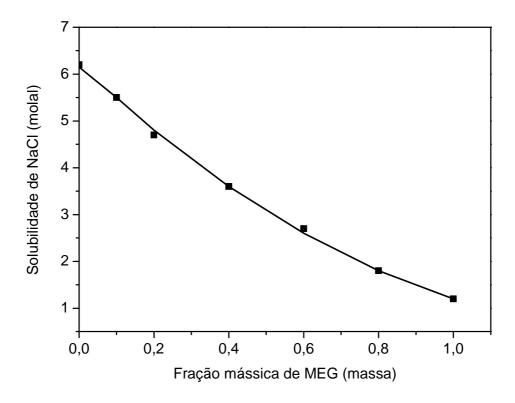


Figura 28. Validação do modelo  $\gamma_{NaCl}^{MEG}$ , que mostra o efeito do cosolvente MEG comparativamente aos dados experimentais de solubilidade de NaCl, à 25°C. Os símbolos são dados experimentais (SANDENGEN, 2006).

## 5.4.3. Densidade da solução aquosa contendo MEG

SENNA *et al.* (2011) realizaram medidas de densidade de soluções água/MEG e água/MEG/sal, como função da concentração de MEG (0 a 100% em massa), concentração de sal (1 a 25% em massa de NaCl) e da temperatura (20°C, 45°C e 90°C). Os autores observaram que o valor da densidade da mistura água/MEG aumenta com o aumento da

fração mássica de MEG em solução e que o valor da densidade da mistura água/MEG/NaCl aumenta com o aumento da fração mássica de MEG, para uma dada concentração de sal. Por outro lado, mantendo-se constante a fração mássica de sal, a densidade das misturas tende a diminuir com o aumento da temperatura.

De posse dos dados experimentais gerados por SENNA *et al.* (2011) foi melhor ajustado, nesta tese, um modelo polinomial de segunda ordem, Equação (156), como função da concentração de MEG, concentração de sal e temperatura (R<sup>2</sup>= 0,9448), a fim de representar a densidade da mistura. Os valores de densidade calculados pelo modelo foram comparados aos dados experimentais conforme apresentado na Figura 29. Observa-se razoável concordância entre ambos, mas com pequenos desvios.

$$\rho = 0.99651 - 0.0297T + 0.124599X_{MEG} + 0.237546X_{NaCl} - 0.04193X_{NaCl}^{2} - 0.11162X_{MEG}X_{NaCl}$$
 (156)

Em que  $X_{MEG}$  é a fração mássica de MEG e  $X_{NaCl}$  é a fração mássica de NaCl.

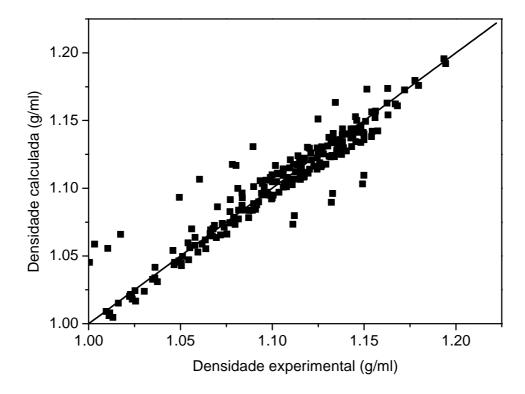


Figura 29. Figura comparativa entre os valores experimentais de densidade MEG/água/sal e os valores gerados pelo modelo.

Na Figura 30, observam-se os desvios entre os valores de densidade medidos e calculado e o correspondente valor do desvio máximo aceitável A partir da comparação entre o modelo (Equação (150)) e os dados experimentais foi determinado o erro médio percentual de 1,25 %. Com base na dispersão dos dados, o desvio máximo aceitável, dado pelo teste t de Student foi determinado e seu valor é igual a 2,33 %. Com base nesta avaliação, é possível concluir que há cerca de 17 pontos acima deste desvio, demonstrando assim que o modelo empírico desenvolvido é capaz de representar 92 % dos pontos experimentais.

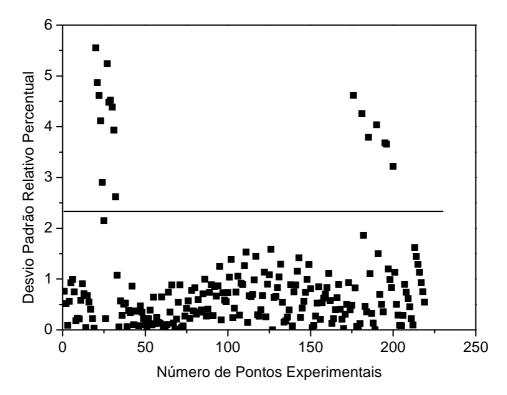


Figura 30. Valores dos erros absolutos calculados a partir dos dados experimentais e dos dados calculados pelo modelo expresso pela Equação (158).

Na Figura 31 observa-se que, para a solução MEG/água/sal, quanto maior a concentração de sal, maior o valor da densidade, o que pode ser satisfatoriamente representado pelo modelo desenvolvido nessa tese (Equação(156)).

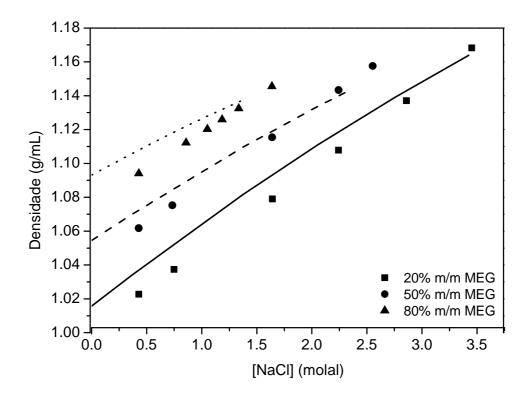


Figura 31. Variação da densidade calculada pela Equação (156) como função da concentração de sal para soluções contendo diferentes concentrações de MEG, à 25°C. Os dados experimentais são de SENNA *et al.* (2011).

## 5.4.4. Estimação dos parâmetros do modelo cinético de dissolução

As equações do modelo cinético de dissolução proposto neste trabalho resumidas na Tabela 14 foram integradas na forma de um sistema de equações diferenciais usando a subrotina *Dassl* implementada em Fortran.

Tabela 14. Equações do modelo matemático proposto.

$$RGB = \psi \frac{x}{V} \tag{154}$$

$$Np\frac{dm_p}{dt} = -Np\left[k_f m_p^{2/3}(K_{eq} - K)\right] + Q_f$$
 (144)

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{V}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_{salt}} \frac{(1 - x_{salt})}{(V_0 \rho_0 + m_s)} \frac{\partial m_s}{\partial t}$$
(148)

$$Q_f(t, t_p, \Delta t_f, \mathbf{n}_{add}) = \begin{cases} &\text{For i} = 1 \text{ to } \mathbf{n}_{add}, \\ &\text{If } t_{p,i} < t < t_{p,i} + \Delta t_{f,i}, then \ Q_f = \frac{m_{p,f}}{\Delta t_{f,i}} \\ &\text{Otherwise, } \ Q_f = 0 \end{cases}$$

$$(146)$$

$$Nd = \frac{m_f}{L_0^{\ 3} \rho_p} \tag{145}$$

$$K_{eq} = -814.18 + 7.4685T - 2.3262x10^{-2}T^{2} + 3.0536x10^{-5}T^{3}$$
 (KAASA 
$$-1.4573x10^{-8}T^{4}$$
 , 1998)

$$K = m_{Na} + m_{Cl} - \gamma_{Na} + \gamma_{Cl} - (\gamma_{NaCl}^{MEG})^2$$

$$\tag{24}$$

$$ln\gamma_{NaCl}^{MEG} = 2,110x_{MEG} \tag{107}$$

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{\sqrt{DKT}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi d_o N_A}{1000}}$$
 (29)

$$D = 305,7exp\left[-exp(-12,741 + 0.01875T) - \frac{T}{219}\right]$$
(101)

$$B^{\gamma} = 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^{2}I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^{2}I}{2} \right) exp\left( -\alpha I^{1/2} \right) \right]$$
 (102)

$$C^{\gamma} = \frac{3}{2}C^{\phi} \tag{103}$$

$$log(\eta_{MEG}) = -4,5448 + \frac{417,05}{T - 146,53} \tag{152}$$

$$log(\eta_{H20}) = -4,5318 + \frac{220,57}{T - 149,39} \tag{153}$$

$$\ln(\eta_{MEG+H2O}) = x_{MEG} \ln(\eta_{MEG}) + x_{H2O} \ln(\eta_{H2O}) + x_{MEG} x_{H2O} (-2,85993234 + 0,00062636T)$$
(151)

$$log(\eta) = \ln(\eta_{MEG+H2O}) + x_{sal} \left(\frac{1428,535}{T - 95,9613}\right)$$
 (150)

$$\rho = 0.99651 - 0.0297T + 0.124599X_{MEG} + 0.237546X_{NaCl} - 0.04193X_{NaCl}^2 - 0.11162X_{MEG}X_{NaCl}$$
 (156)

$$\frac{dm_s}{dt} = N_d \left[ k_f m_p^{2/3} (K_{eq} - K) \right]$$
 (147)

Os parâmetros do modelo proposto ( $\xi$ ,  $\omega$  e  $\psi$ ), foram estimados a partir da minimização da função objetivo descrita pela Equação (157) e estão descritos na Tabela 15.

$$F(\theta) = \sum_{j}^{Nexp \ Npontos} \left( RGB^{calc}(\theta, t_{ad})_{i,j} - RGB^{exp}_{i,j} \right)^{2} + \sum_{j}^{Nexp \ Nadd} \left( t_{ad}^{calc}_{k,j} - t_{ad}^{exp}_{k,j} \right)^{2}$$

$$(157)$$

em que  $RGB_{i,j}^{exp}$  corresponde ao sinal do programa Masterview obtido em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j.  $t_{ad}^{exp}{}_{k,j}$  corresponde ao intervalo de tempo de adição de sal em cada instante, definido pelo contador k, em cada experimento j.

 $RGB^{calc}(\theta)_{i,j}$  corresponde ao valor calculado de RGB, dado pela Equação (154), em cada instante definido pelo contador i, em cada experimento j.  $t_{ad}{}^{calc}{}_{k,j}$  corresponde ao intervalo de tempo de adição de sal calculado em cada instante, definido pelo contador k, em cada experimento. O vetor de parâmetros  $\theta$  formado por k  $\xi$ ,  $\omega$  e  $\psi$ . Npontos é o número total de pontos adquiridos pelo Masterview e Nexp é o número de experimentos. Nadd é o número de adições de sal.

A função F descrita pela Equação (157) foi minimizada usando o algoritmo enxame de partículas com  $c_1$  e  $c_2$  iguais a 1,5,  $w_i$  igual a 0,9 e  $w_f$  igual a 0,5. Foram usadas 150 partículas e 150 iterações.

Tabela 15. Parâmetros do modelo proposto ( $\xi$ ,  $\omega$  e  $\psi$ ).

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
T(°C)	20	20	50	90
[MEG] (%m/m)	12	58	58	58
ψ	2,7x10 <sup>5</sup>	3,7x10 <sup>5</sup>	3,6x10 <sup>5</sup>	9,5x10 <sup>4</sup>
k <sub>r</sub> (m/s)	5,6x10 <sup>-5</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup>	1,9x10 <sup>-5</sup>	8,3x10 <sup>-6</sup>
k <sub>d</sub> * (m/s)	4,1x10 <sup>-4</sup>	2,9x10 <sup>-3</sup>	9,3x10 <sup>-4</sup>	5,4x10 <sup>-4</sup>

<sup>\*</sup> calculado pela correlação

A partir da Tabela 15 observa-se que os valores de  $k_r$  são semelhantes e apresentam a mesma ordem de grandeza mesmo com a variação de concentração de MEG e da temperatura.

# 5.4.5. Dissolução de NaCl em solução de água e MEG e sua comparação com o modelo proposto.

O processo de dissolução de sal (NaCl) foi estudado em diferentes soluções aquosas contendo MEG como cosolvente em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos foram correlacionados com o modelo proposto neste trabalho, descrito pelas equações presentes na Tabela 14.

Notar que os coeficientes efetivos do modelo cinético (proposto neste trabalho) dependem de valores de viscosidade e densidade da solução aquosa de MEG e NaCl. Desta forma, para calcular o processo de diluição, é necessária a integração do conjunto de equações presentes na Tabela 14.

A Figura 32 mostra um gráfico típico de dissolução de NaCl em 58% m/m MEG a 45°C. Os dados experimentais foram comparados com o modelo proposto para quatro adições de NaCl durante todo o processo. Os resultados obtidos através do método de análise de imagem demonstram que a adição de NaCl aumenta o sinal de RGB devido à mudança de cor causada pela presença de sólidos em suspensão. A solubilização do soluto diminui a concentração de sólidos em suspensão e esse processo é responsável pela redução nos valores

de RGB. Analiticamente, a redução da taxa de dissolução pode ser observada pelo aumento da largura da base de cada registro indicado, isto corresponde ao aumento do intervalo de tempo necessário para a solubilização da massa de NaCl adicionada. Além disso, observa-se que o modelo representa os dados experimentais satisfatoriamente.

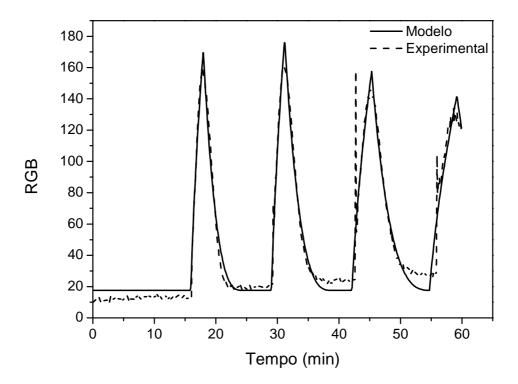


Figura 32. Dados experimentais de RGB versus tempo, após decorridas 4 adições de NaCl. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto.

Ao longo de cada adição, o perfil de RGB calculado pelo modelo reflete como as variações da concentração de íons no fluido ( $C_f$ ), definida como  $m_s/V_0$ , e da área média das partículas ( $A_p$ ) influenciam a taxa de dissolução. A taxa de dissolução (Equação (144)) é definida pelo produto entre o coeficiente de transferência de massa (kf), a área da partícula e a força motriz. O aumento da viscosidade da solução água/MEG/sal, a partir do aumento da concentração de sal em solução foi apresentado no item 5.3.2. Dessa forma, conforme a Equação (141),  $k_f$  diminui com o aumento da viscosidade e consequentemente diminui com o aumento de  $C_f$ . Além disso, a influência do aumento de  $C_f$  na força motriz, definida por ( $K_{eq}$ -K) se dá a partir da Equação (24). O aumento de  $C_f$  leva ao aumento de K e consequentemente

à diminuição em módulo do valor da força motriz. A variação da área da partícula é avaliada pelo modelo, a partir de  $C_s$ , definida por  $m_p/V_0$ , e é proporcional a  ${C_s}^{2/3}$ , uma vez que:

$$A_p = 6 \left(\frac{V_0}{\rho_p}\right)^{2/3} C_s^{2/3} \tag{158}$$

A Figura 33 apresenta perfis temporais de C<sub>s</sub> e C<sub>f</sub> calculados. Os perfis de C<sub>f</sub> indicam, como esperado, que após cada adição esta variável assume um comportamento de primeira ordem típico, alcançando um patamar de magnitude correspondente a massa total de NaCl adicionado por volume, uma vez que em todas as adições a dissolução foi completa. Os perfis de C<sub>s</sub> indicam qualitativamente o mesmo comportamento dinâmico da variável RGB (Figura 32), contudo é possível observar que C<sub>s</sub>, sistematicamente, alcança o valor zero em instantes maiores que RGB (Figura 32), o que é acentuado com o aumento de C<sub>f</sub>. Isto mostra que a variável medida RGB indica a ausência de sólidos em suspensão, mesmo quando eles ainda estão presentes.

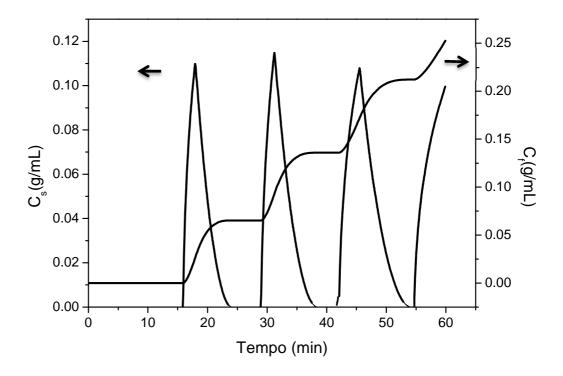


Figura 33. Variação da concentração de ions  $(C_f)$  e da concentração de sólidos em suspensão  $(C_s)$  em uma solução contendo 58% m/m MEG, a  $45^{\circ}$ C, em função do tempo.

A Figura 34 representa a variação da viscosidade, calculada pelo modelo, no sistema durante o mesmo experimento descrito acima. O aumento da concentração de íons influencia a viscosidade da solução (Equação (150)) (Figura 34a) e consequentemente leva ao aumento do valor do coeficiente de transferência de massa (Equação (141)). Além disso, o aumento da concentração de íons leva ao aumento da atividade do sal e consequentemente à diminuição em módulo do valor da força motriz (Figura 34b). Observam-se dessa forma, efeitos contrários em cada uma das componentes da taxa de dissolução.

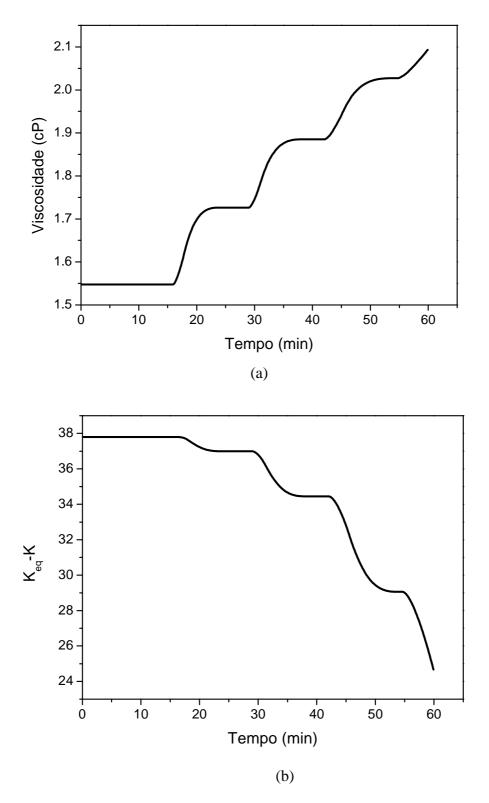
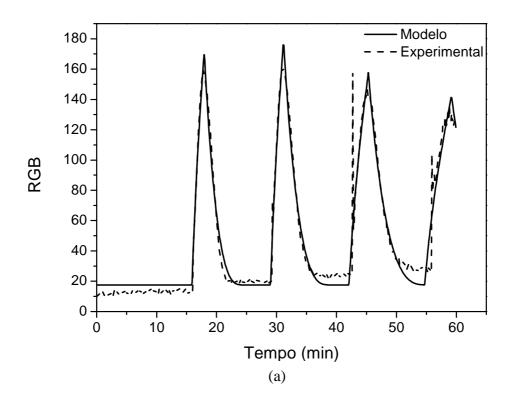


Figura 34. Variação da viscosidade (a) e da força motriz (b) de uma solução contendo 58% m/m MEG, a 45°C, em função do tempo. Viscosidade e força motriz obtidas a partir do modelo proposto.

A Figura 35 monstra dois experimentos de dissolução de NaCl em soluções contendo diferentes concentrações de MEG, a 20°C. Comparando-se as primeiras adições em cada uma das soluções, observa-se que mesmo tendo sido adicionado menor quantidade de NaCl (Tabela 13) à solução contendo 50% em massa de MEG (Figura 35b), menor foi a taxa de dissolução do sal quando comparada à solução contendo 12% em massa de MEG (Figura 35a). O mesmo comportamento foi observado durante as demais adições.



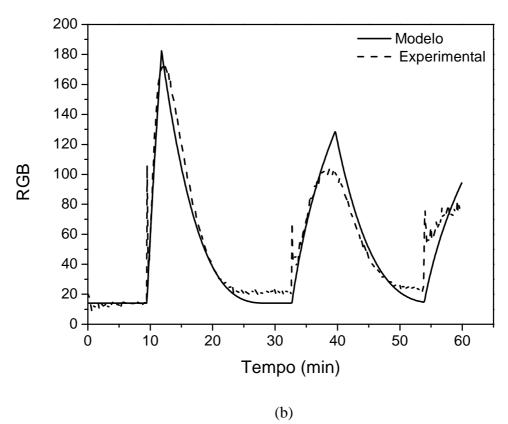


Figura 35. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto a 20°C em uma solução contendo: (a) 12% m/m MEG e (b) 58% m/m MEG.

Esse fenômeno pode ser explicado uma vez que o aumento da concentração de MEG influencia a viscosidade da solução (Equações (151) e (150)) e também o coeficiente de transferência de massa, reduzindo  $k_f$  (Equação (141)). Além disso, o aumento da concentração de MEG leva ao aumento do fator da atividade pela influência de MEG e consequentemente ao aumento de K, reduzindo o valor em módulo da força motriz. Dessa forma, o aumento da concentração de MEG influencia cada um dos fatores que compõem a taxa de dissolução (Equação (144)) de forma contrária, sendo mais significativo o efeito na força motriz, já que leva à redução da taxa de dissolução.

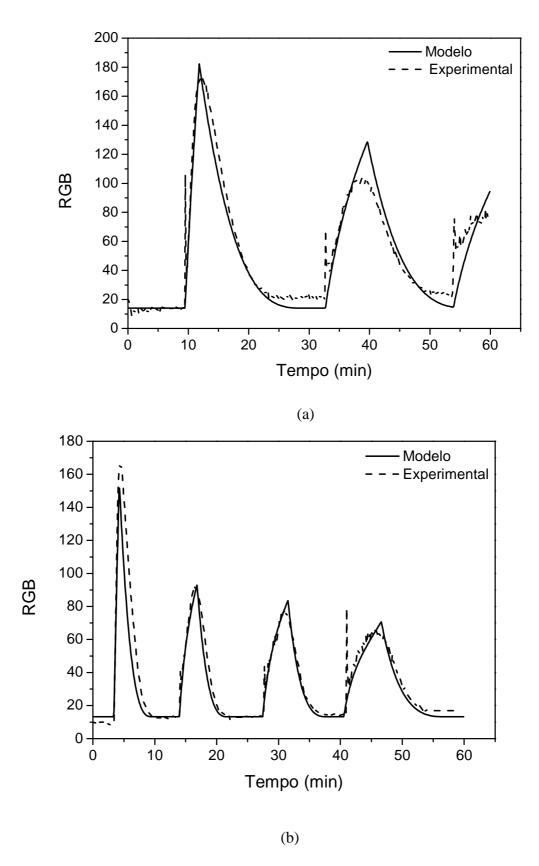


Figura 36. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto em uma solução contendo 58% m/m MEG à (a)  $20^{\circ}$ C e (b)  $45^{\circ}$ C.

A Figura 36 mostra dois experimentos de dissolução de NaCl em solução de MEG e água, em duas temperaturas diferentes. Observa-se que para uma mesma quantidade de NaCl adicionada inicialmente (Tabela 13), menor a taxa de dissolução do sal a 20°C, já que maior a largura do pico (Figura 36a), quando comparado ao experimento realizado a 45°C (Figura 36b). O mesmo comportamento foi observado durante a segunda adição.

Analogamente ao experimento anterior, o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução e que tenderá a aumentar o coeficiente de transferência de massa (Equação (141)), e, consequentemente, aumentar  $k_f$  e a taxa de dissolução das partículas. Além disso, o aumento da temperatura, dentro da faixa de temperatura utilizada, leva ao aumento de K (Equação (24)) e consequentemente à redução da força motriz. Dessa forma, o aumento da temperatura influencia cada um dos fatores que compõem a taxa de dissolução de forma contrária, sendo mais significativo o efeito na força motriz, já que leva à redução da taxa de dissolução.

Observa-se que em ambos os casos o modelo é capaz de acompanhar a variação da taxa de dissolução dessas partículas a partir do aumento da temperatura e também do aumento da concentração de MEG em solução.

A Figura 37 apresenta os resultados obtidos a partir de experimentos de dissolução de NaCl realizados a 90°C, com diferentes concentrações de MEG. Observa-se que o modelo não foi capaz de representar os resultados experimentais de forma satisfatória em temperaturas mais altas. A influência de temperatura no modelo de viscosidade está contemplado até temperaturas de 145°C, dessa forma esse modelo estaria adequado à faixa de temperatura utilizada neste ensaio.

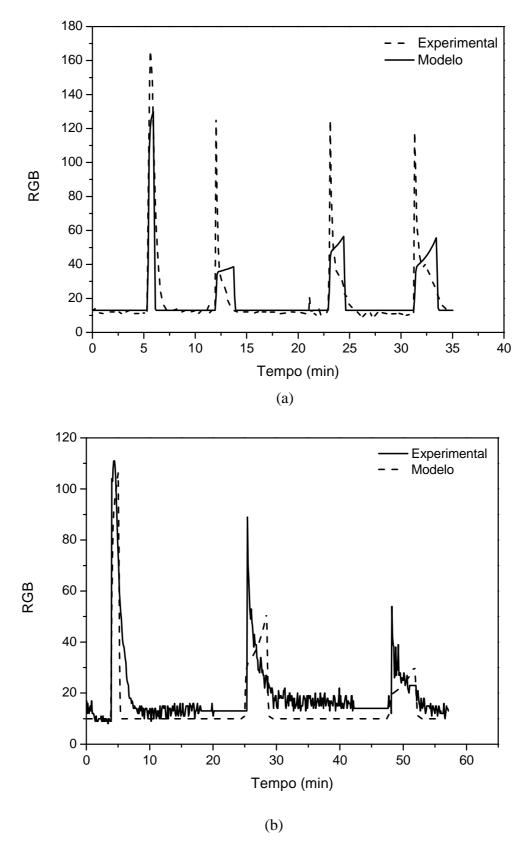


Figura 37. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto à 90°C em uma solução contendo: (a) 12% m/m MEG e (b) 58% m/m MEG.

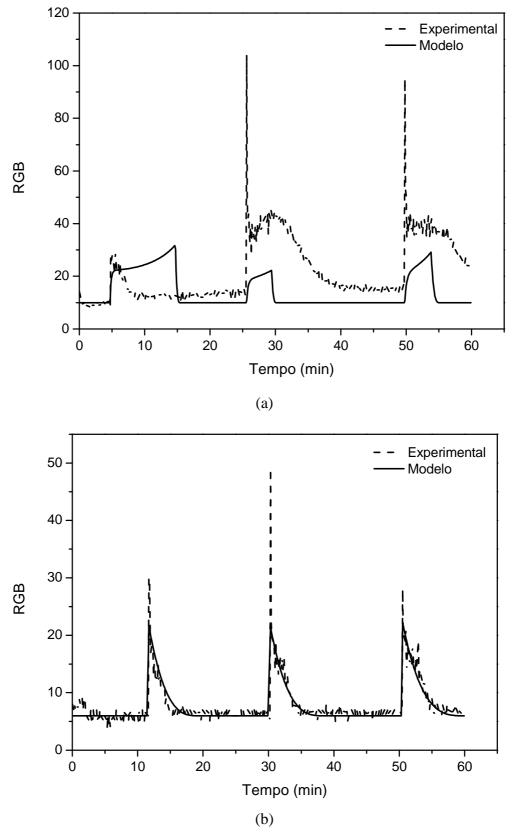


Figura 38. Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto em uma solução contendo 97% m/m MEG à (a)  $45^{\circ}$ C e (b)  $90^{\circ}$ C.

Na Figura 38 estão apresentados os resultados dos experimentos de dissolução realizados em solução contendo 97% m/m MEG, sob diferentes temperaturas. Da mesma forma como para os experimentos realizados a altas temperaturas, o modelo não foi capaz de reproduzir os dados experimentais para soluções contendo concentrações de MEG extremamente altas. A partir da Figura 25 é possível observar que um aumento de 25% em massa na concentração de MEG em solução, para uma concentração de NaCl de 1 molal, o aumento da viscosidade é da mesma magnitude, podendo alcançar até 10 cP para uma solução contendo 97 % m/m de MEG. Na Figura 38a observa-se que não há qualquer concordância entre o modelo e os dados experimentais. Por outro lado, o aumento da temperatura (Figura 38b) favorece a reprodução dos dados experimentais pelo modelo, uma vez que o aumento da temperatura leva a redução da viscosidade (Figura 24).

## 5.5. Conclusões sobre o processo de dissolução de NaCl e o modelo proposto

A técnica de análise de imagem foi utilizada para acompanhar o processo de dissolução de NaCl em soluções aquosas de MEG em diferentes concentrações, sob diferentes temperaturas. As taxas de dissolução medidas foram maiores, quanto menor a concentração de MEG em solução e quanto maior a temperatura. Além disso, um modelo matemático de dissolução foi desenvolvido neste trabalho tendo como força motriz a diferença entre as constantes termodinâmicas. O modelo foi comparado com os dados experimentais e se mostrou satisfatório. Os efeitos da temperatura e da concentração de MEG foram reproduzidos pelo modelo incluindo a influência da viscosidade da solução sobre o coeficiente de transferência de massa.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES

#### 6.1. Conclusões Gerais

Dois modelos cinéticos para predição de crescimento e dissolução de sais foram desenvolvidos, utilizando-se o modelo de Pitzer para descrever o efeito da presença de eletrólitos e um termo adicional para representar a presença do MEG em solução. Os modelos utilizam como força motriz a diferença entre as constantes termodinâmicas no equilíbrio e na solução. O modelo para dissolução se diferencia daquele desenvolvido para crescimento, no que diz respeito à equação do fluxo de partículas. O primeiro considera somente o efeito de difusão na superfície do cristal, enquanto o segundo considera os fenômenos de difusão e reação na superfície. Estes dois modelos foram validados com os dados experimentais de dissolução de NaCl e crescimento de siderita, ambos em solução aquosa de MEG, e se mostraram satisfatórios.

Os dados experimentais de dissolução de sucessivas adições de NaCl em soluções, contendo diferentes concentrações de MEG, foram obtidos a partir de trabalho realizado em laboratório utilizando o método de análise de imagem. A partir dos dados experimentais e da modelagem proposta, foram evidenciados e explicitados as influências da temperatura e da concentração de MEG na taxa de dissolução de NaCl. Quanto maior a concentração de MEG em solução menor a taxa de dissolução do NaCl. A temperatura influencia a taxa de dissolução positivamente, quanto maior a temperatura, maior a taxa de dissolução do NaCl.

A taxa de crescimento de siderita foi determinada em diferentes concentrações de MEG e em diferentes temperaturas, a partir do consumo de íons de ferro em solução. Observou-se que quanto maior a concentração de MEG em solução, menor a taxa de crescimento dos cristais. O efeito da temperatura não pode ser avaliado claramente, uma vez que a variação na taxa de crescimento encontrava-se dentro da margem de erro dos resultados.

## 6.2. Sugestões

Uma vez que o modelo cinético desenvolvido considera as propriedades da solução, tais como densidade e viscosidade, deve-se avaliar e incorporar ao modelo as propriedades do sólido. Dessa forma, estudos microscópicos na superfície do cristal devem ser realizados.

Além disso, deve-se considerar o desenvolvimento de um modelo cinético que considere a penetração de água no cristal e consequentemente a solvatação e seguinte liberação de cada íon para a solução com diferentes velocidades.

O desenvolvimento de um modelo cinético único que represente tanto os efeitos de crescimento quanto os efeitos de dissolução, incluindo os fenômenos de difusão e reação na superfície do cristal é um ponto a ser desenvolvido em trabalhos futuros.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL NASSER W. N.; ALSALHI F. H.; **Kinetics determination of calcium carbonate precipitation behavior by inline techniques.** Powder Technology, Vol. 270, p. 548–560, 2015.

AL NASSER W. N.; PIt 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, Vol. 238, p. 151–160, 2013.

AL NASSER W. N.; ALSALHI F.; Scaling and aggregation kinetics determination of calcium carbonate using inline technique. Chemical Engineering Science, Vol. 86, p. 70–77, 2013.

AFZAL W.; BREIL M. P.; TSIVINTZELIS I.; MOHAMMADI A. H.; KONTOGEORGIS G. M.; RICHON D.; Experimental study and phase equilibrium modeling of systems containing acid gas and glycol. Fluid Phase Equilibria, Vol. 318, p.40-50, 2012.

BALDWIN W.; RARIDON R.; KRAUS K.; Properties of Organic-Water Mixtures. X. Activity Coefficients of Sodium Chloride at Saturation in Water Mixtures of Polyglycols and Polyglycol Ethers at 50°C, The Journal of Physical Chemistry, Vol.73, n.10, p.3417-3420, 1969.

BANO A.; RODGER P.; QUIGLEY D.; New Insight into the Stability of CaCO<sub>3</sub> Surfaces and Nanoparticles via Molecular Simulation. Langmuir, Vol. 30, p. 7513–7521, 2014.

BECK R.; NERGAARD M.; ANDREASSEN J-P.; Crystal Growth of Calcite at Conditions of Gas Processing in Solvent Mixtures of Monoethylene Glycol and Water. Trans. Tianjin Univ., Vol. 19, p. 079-085, 2013.

BIERNACKA M.; MAJGIER R.; MATERNICKI K.; LIANG M.; MANDOWSKI A.; **Peculiarities of optically stimulated luminescence in halite.** Radiation Measurements, In Press, Accepted Manuscript, 2016.

BRANTLEY S. L., KUBICKI J. D., WHITE A. F.; **Kinetics of Water-Rock Interaction**, Springer, New York, 2008.

BURTON W. K.; CABRERA N.; FRANK F. C.; **The Growth of Crystals and Equilibrium Structure of their Surfaces.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 243, p. 300-358, 1951.

CHAKRABORTY D.; PATEY G.; How Crystals Nucleate and Grow in Aqueous NaCl Solution. Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 4, p. 573–578, 2013.

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, Vol. 48, p.7-12, 2012.

CHEN C.; SONG Y.; Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. AIChE Journal, Vol. 50, P. 1928-1941, 2004.

DJAMALI E.; LU H.; KAN A.; TOMSOM M.; Effects of Hydrate Inhibitors on the Solubility of Barite and Halite in Produced Water. SPE International, SPE 155042, 2012.

EVANS B.; CHEN C.; Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems. AICHE Journal Vol. 32, (10), p. 1655-1664,1986.

FLATEN E.; ANDREASSEN J. P.; The effect of Mono Ethylene Glicol on the Precipitation of Calcium Carbonate". 18th International Oil Field Chemistry Symposium, 25-28 March, Norway, 2007.

FLATEN M. E.; SEIERSTEN M.; ANDREASSEN J.; Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water. Journal of Crystal Growth, Vol.. 311, p. 3533-3538, 2009.

FLATEN M. E.; SEIERSTEN M.; ANDREASSEN J.; Induction time studies of calcium carbonate in ethylene glycol and water. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 88, p. 1659-1668, 2010.

FLATEN M. E.; The effect of MEG (mono ethylene glycol) on the precipitation kinetics of calcium carbonate related to natural gas production from subsea wells. Doctor Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, Trondheim, March 2010.

FOSBOL P.; THOMSEN K.; STENBY E.; **Modeling of the Mixed Solvent Electrolyte System CO2-Na2CO3-NaHCO3-Monoethylene Glycol-Water.** Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48, p. 4565–4578, 2009.

GREENBERG J.; TOMSON M.; Precipitation and Dissolution Kinetics and Equilibria of Aqueous Ferrous Carbonate vs temperature. Applied Geochemistry, Vol. 7, p. 185-190, 1992.

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*, Vol. 276, p. 24–30, 2009.

HALVORSEN E.; LOKEN K.; HALVORSEN A.; ECKHOFF T.; TYDAL T.; RAMSTAD K.; Controlling FeCO<sub>3</sub> Precipitation in a Closed Loop MEG System Adopting Theory and Experimental Work into Plant Design. 17th International Oil Field Chemistry Symposium, Geilo, 19-22 March, 2006.

HOLMBERG N, CHEN J., FOSTERBC A., LAASONEN K. **Dissolution of NaCl nanocrystals: an ab initio molecular dynamics study**. Phys.Chem.Chem.Phys., *Vol.* 16, p. 17437-17446, 2014.

IFE, Institute for Energy Technology, Reserved Publication, IFE/KR/F –087/2009.

JOHNSON M. L.; Ferrous carbonate precipitation kinetics: A temperature ramped approach. PhD Thesis, Rice University, 1991.

KAASA B.; Prediction of pH, Mineral Precipitation and Multiphase Equilibria During Oil Recovery. 1998. Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1998.

KAASA B., SANDENGEN K, OSTVOLD T.; Thermodynamic Predictions os Scale Potential, pH and Gas Solubility in Glycol Containing Systems, SPE 95075, 2004.

KAN A.; FU G.; WATSON M.; TOMSOM M.; Effect of hydrate inhibitors on oilfield scale formation and inhibition. SPE 74657, 2002.

KAN A.; FU G.; TOMSOM M.; Effect of Methanol and Ethylene Glycol on Sulfates and Halite Scale Formation. Ind. Eng. Chem. Res., Vol.. 42, p. 2399–2408, 2003.

KAN A.; LU H.; TOMSON M.; Effects of Monoethylene Glycol on Carbon Dioxide Partitioning in Gas/Monoethylene Glycol/Water/Salt Mixed Systems. Ind. Eng. Chem. Res., Vol.. 49, p. 5884–5890, 2010.

KARPINSKI P. H. Cristallization as a Mass Transfer Phenomenon. Chemical Engineering Science, Vol. 35, p. 2321-2324, 1980.

KASHCHIEV D.; Nucleation Theory with Applications. Butterworth-Heinemann, 525p., 2000.

KIM S.; MYERSON A. S.; Metastable Solution Thermodynamic Properties and Crystal Growth Kinetics. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, p. 1078-1084, 1996.

KLEINITZ W.; DIETZSCH G.; KOHLER M.; Halite scale Formation in Gas Producing wells. Trans IChemE, Vol. 81, p. 352-358, 2003.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G., Thermodynamic Models for Industrial Applications – From classical and advanced mixing rules to association theories. Amsterdam. Wiley, 2010.

KRAUS K.; RARIDON R.; BALDWIN W.; Properties of Organic-Water Mixtures. I. Activity Coefficients of Sodium Chloride, Potassium Chloride, and Barium Nitrate in Satured Water Mixtures of Glycol, Glycerol, and their Acetates. Model Solutions for Hyperfiltration Membranes. The Journal of Physical Chemistry, Vol.86, p. 2571-2576, 1964.

LIU L., LAIOB A., MICHAELIDES A; Initial stages of salt crystal dissolution determined with ab initio molecular Dynamics, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13, p. 13162–13166, 2011.

LOPES A.; FARELO F.; Growth Kinetics of Potassium Chloride II-Water Ethanol System. Journal of Crystal Growth, Vol. 290, p. 220-224, 2006.

MACKAY E.; Predicting in situ sulphatescale deposition and the impact on produced **ion concentrations.** Institution of Chemical Engineers, Vol. 81, p. 326-332, 2003.

MASOUDI, R., TOHIDI, B., ANDERSON, R., BURGASS, R. W., YANG, J. Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 219, n.2, p. 157-163, 2004.

MOHAN R.; MYERSON A. S.; **Growth kinetics: a thermodynamic approach.** Chemical Engineering Science, Vol 57, p. 4277-4285, 2002.

MULLIN, J. W. Crystallization.4 ed. Oxford: Butterwoth-Heinemann, 2001.

MULLIN J. W.; SOHNEL O.; Expressions of supersaturation in crystallization studies. Chemical Engineering Science, Vol. 32, p. 683-686, 1977.

NORONHA F. B.; PINTO J. C.; MONTERIO J. L.; *et al.*; 1993, **ESTIMA – Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos.** Relatório Interno PEQ – COPPE, UFRJ.

NIELSEN A. E., CHRISTOFFERSEN J. The mechanisms of Chrystal Growth and Dissolution. In NANCOLLAS G. H., **Biological Mineralization and Demineralization**, p. 37-77, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

NIELSEN A. E. Mechanisms and Rate Laws in Electrolyte Crystal Growth from Aqueous Solution. In DAVIS J., *et al.*; **Geochemical Processes at Mineral Surfaces**, p. 600-614, ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC, 1987.

NYVLT J.; HOSTOMSKY J.; GIULIETTI M.; **Cristalização.** 1. Ed. São Carlos: EdUFSCar, 2001.

OLIVEIRA M. C. K.; Estudo do processo de precipitação de sulfato de bário para a reinjeção de água produzida em poços petrolíferos. Dissertação de mestrado 126 f, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

PEREIRA M. L. O.; Estudo da precipitação do Sulfato de Bário em níveis de concentração compatíveis com a formação de incrustação na produção de petróleo utilizando técnicas analíticas baseadas no espalhamento de luz. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SILVA A.; OLIVEIRA P.; BANDINI T.; JUNIOR A.; SENA R.; SILVA J.; **Low cost system based on image analysis to determine solubility curve.** Sensors and Actuators B, Vol. 177, p. 1071-1074, 2013.

PINHO S.; MACEDO E.; Representation of Salt Solubility in Mixed Solvents: A Comparison of Thermodynamic Models. Fluid Phase Equilibria, Vol. 116, p. 209-216, 1996.

PITZER K. S.; **Thermodynamics.** 3<sup>rd</sup>ed., New York, McGraw-Hill, Inc.1995, 626p.

PITZER K. S.; PEIPER J P.; Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. Journal of Physical Chemistry, Vol. 13, n.1, p. 1-102, 1984.

PRAUSNITZ J. M.; LICHTENTHALER R. N.; AZEVEDO E. G.; **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibra.** 3 ed., New Jersey, Prentice Hall PTR, 1999.

- RIBEIRO C.; LAGE P.; Modeling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions; Chemical Engineering Science, Vol. 63, p. 2007–2034, 2008.
- RODRÍGUEZ-HORNEDO N.; KELLY R. C.; SINCLAIR B. D.; Crystallization: General Principles and Significance on Product Development. In: SWARBRICK J., Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. New York, p. 834-857, 2007.
- SANDENGEN K.; Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG (mono ethylene glycol) Regeneration Plants. 2006, 209f. Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2006.
- SANDENGEN K.; KAASA B.; ØSTVOLD T.; **pH Measurements in Monoethylene Glycol** (**MEG**) + **Water Solutions.** Industrial e Engineering Chemistry Research, v. 46, n.14, p. 4734-4739, 2007.
- SCHOTT J.; POKROVSKY O.; OELKERS E.; **The Link Between mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry.** Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 70, pp. 207-258, 2009.
- SCHRAMN L.; Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH e Co, 2005, 448 p.
- SENA R. C.; Avaliação do Efeito do Uso do Etanol como Inibidor de Hidratos de Gás sobre a Precipitação do Carbonato de Cálcio. 2011, 143f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- SENA R. C.; SOARES M.; PEREIRA M. L.O.; SILVA R. C. D.; ROSARIO F. F.; and SILVA J. F. C.; A Simple Method Based on the Application of a CCD Camera as a Sensor to Detect Low Concentrations of Barium Sulfate In Suspension. Sensors, Vol. 11, p. 864-875, 2011.
- SENNA C., NASCIMENTO J., GRAVA W., ALBUQUERQUE L., CHIAVONE-FILHO O., **Determination of solubility, density, conductivity and pH for aqueous mixtures of monoethyleneglycol and sodium chloride.** Thermodynamics, Athens, Greece, 2011.
- SERPA F.; VIDAL R.; AMARAL FILHO J.; NASCIMENTO J.; CIAMBELLI J.; FIGUEIREDO C.; SALAZAR-BANDA, G.; SANTOS A.; FORTUNY M.; FRANCESCHI E.; DARIVA C. **Solubility of Carbon Dioxide in Ethane-1,2-diol-Water Mixture**, J. Chem. Eng. Data, Vol. 58, p. 3464–3469, 2013

SHANK R.A.; McCARTNEY T.R.; Synergistic and divergent effects of surfactants on the kinetics of acid dissolution of calcium carbonate scale, NACE - International Corrosion Conference, 2013.

SILVA A.; SENA R.; OLIVEIRA P.; BANDINI T.; JUNIOR A.; SENA R.; SILVA J.; Low cost system based on image analysis to determine solubility curve, Sensors and Actuators B, Vol. 177, p. 1071-1074, 2013.

SMITH C. F.; NOLAN T. J.; CRENSHAW P. L.; **Removal and inhibition of calcium sulphate scale in waterflood projects.** Journal of Petroleum Technology, Vol. 20, n. 11, p. 1249-1257, 1968.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª ed., Rio de Janeiro-RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

TRIGGIA A.; CORREIA C.; FILHO C.; XAVIER J.; MACHADO J.; THOMAS J.; SOUZA FILHO J.; PAULA J.; DE ROSSI N.; PITOMBO M.; GOUVEA P.; CARVALHO R.; BARRAGAN R. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**, 2ª ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2001.

WAJON J. E.; HO G. E.; MURPHY P. J.; Water Res., Vol. 19 (7), p. 831-837, 1984.

WANG L.; NANCOLLAS G. H.; Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. Chem. Rev., Vol. 108, p. 4628–4669, 2008.

WANG P.; KOSINSKI J.; ANDERKO A.; SPRINGER R.; MALGORZATA M; LIU J.; **Ethylene Glycol and Its Mixtures with Water and Electrolytes**. Thermodynamic and Transport Properties. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 52, p. 15968–15987, 2013.

WATTERUD G.; SEIERSTEN M.; ANDREASSEN J.-P.; Iron Carbonate in MEG/water mixtures. Solubility, thermodynamic and kinetic measurements. 20<sup>th</sup> International Oilfield Chemistry Symposium, Geilo-Norway, 2009.

WELTY J.; WICKS C.; WILSON R.; RORRER G.; Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2008.

WORLITSCHEK J.; Monitoring, Modeling and Optimization of Batch Cooling Crystallization. 2003, 191f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Federal de Tecnologia, Universidade de Zurich, Zurich, 2003.

ZEMAITIS J. F.; RAFAL D. C. M.; SCRIVNER N.; **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. Theory and Application.** DIPPR, New York, 1986, 852p.

ZHANG J.; NANCOLLAS G.; Interpretation of dissolution kinetics of dicalcium phosphate dehydrate; Journal of Crystal Growth, Vol. 125, p. 251-269, 1992.

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, Vol. 155, p.277-286, 1999.

YONG A.; OBANIJESU E.; Influence of natural gas production chemicals on scale production in MEG regeneration systems; Chemical Engineering Science, Vol. 130, p. 172–182, 2015.

YOREO J. J.; VEKILOV P. G.; **Principles of Crystal Nucleation and Growth**; Reviews in Minerology and Geochemistry, Vol. 54, p. 57-93, 2003.

### **ANEXO A**

Os valores dos parâmetros das Equações empíricas que representam a influência de MEG no cálculo do coeficiente de atividade de vários sais estão apresentados na Tabela A1.1 e A1.2.

Tabela A1. Parâmetros das Equações empíricas que representam a influência de MEG no cálculo do coeficiente de atividades dos sais (KAN *et al.*, 2010).

Sal	<b>S</b> <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	T (°C)
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	7,9421	-8,3573	0,99658	-2,7225	1,8547	22-65
CaSO <sub>4</sub>	7,9753	-7,2016	2,1404	-1,9139	1,7072	22-85
SrSO <sub>4</sub>	7,9753	-7,2016	2,1404	-1,9139	1,7072	
BaSO <sub>4</sub>	6,8799	-10,064	4,341	0	0	25

Tabela A2. Parâmetros das Equações empíricas que representam a influência de MEG no cálculo do coeficiente de atividades dos íons (KAN *et al*, 2010).

Espécie	<b>c</b> <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	T (°C)
Ca <sup>2+</sup>	-1,0841	-1,2619	2,3486	-1,2766	25-80
Fe <sup>2+</sup>	-1,0841	-1,2619	2,3486	-1,2766	50
Ba <sup>2+</sup>	2,3152	-3,2243	5,1994	-2,6785	25-80
Sr <sup>2+</sup>	0,4169	-1,7748	2,5677	-1,1545	25-80
Mg <sup>2+</sup>	3,3238	-7,0198	18,6567	-8,64	25-80

Cryst. Res. Technol., 1-8 (2015) / DOI 10.1002/crat.201400420



## Crystal growth of FeCO<sub>3</sub> in mixed monoethylene glycol and water solvent

Camila M. Senna Figueiredo<sup>1,2</sup>, Amaro G. Barreto Junior<sup>1,\*</sup>, Ellen Marie Flaten<sup>3</sup>, Ralf Beck<sup>4</sup>, and Marion Seiersten<sup>3</sup>

Received 28 October 2014, accepted 24 March 2015 Published online 8 May 2015

The transportation of natural gas in long subsea pipelines is a challenge when it comes to hydrate prevention, corrosion and mineral scaling. When monoethylene glycol (MEG) is injected into carbon steel pipelines to prevent formation of gas hydrates, the solubility of the corrosion products is altered. Understanding the kinetics of FeCO<sub>3</sub> precipitation may make it possible to avoid deposition in the gas liquid separation process and improve solids removal in MEG recovery units. In this work, the growth kinetics of iron carbonate (siderite) has been studied in seeded batch experiments in MEG-water solutions with 0 and 40 wt% MEG at 50 and 70 °C. Precautions were taken to keep anaerobic conditions and avoid oxidation of ferrous ions. The growth rate (G) was measured as function of supersaturation (S) and fitted to the equation:  $G = k_r(S-1)^g$ . The growth order (q) was approximately 2 independent of the MEG concentration at the two temperatures. The growth rate constant (k<sub>r</sub>) was in the range of  $6 \times 10^{-11}$  to  $1 \times 10^{-10}$  m/s. Temperature increase from 50 to 70°C had no measurable effect on the growth rate while in the presence of 40 wt% MEG the growth rate constant decreased.

key to ensure continuous operation of such systems [1, 2]. It is necessary not only to predict when solids may form based on thermodynamics, but also to know how fast crystals nucleate and grow. In carbon steel pipelines rich MEG will pick up corrosion products; i.e. mostly dissolved ferrous ions. The concentration will depend on the corrosion rate, the length of the pipeline and the alkalinity. Dissolved iron concentrations in the range 1-100 mg/kg are common in the rich MEG at the pipeline outlet. The amount of iron containing solids that must be handled in the regeneration system may thus be considerable.

At the conditions in the pipeline and separation process the oxidation state of dissolved iron will be two (ferrous ions). It may precipitate as FeCO<sub>3</sub> (siderite) in sweet systems (low H<sub>2</sub>S content) or FeS when the H<sub>2</sub>S concentration in the gas exceeds ppm level. CaCO<sub>3</sub> and siderite are the most abundant carbonate in MEG systems; yet, while nucleation and growth of calcium carbonate have been extensively studied in aqueous solutions also with MEG as co-solvent [3–12], crystallization data for FeCO<sub>3</sub> are only available in water [13-15].

When a solution is supersaturated with respect to a salt, the driving force of precipitation can be represented by the activity-based supersaturation as defined for  $FeCO_3$  in Eq. (1):

### 1 Introduction

The transportation of natural gas in long subsea pipelines is a challenge when it comes to hydrate prevention, corrosion and mineral scaling. Monoethylene glycol (MEG) is injected to the pipeline to prevent formation of gas hydrates. Closed loops with regeneration and reclamation of MEG are becoming more common even when the production of formation water is considerable. In addition to concentrating rich glycol to lean, MEG recovery also removes ions (salts) originating from formation water production and corrosion. Solids management is

- \* Corresponding author: amaro@eq.ufrj.br, Phone: +55 21 3938-7638, Fax: +55 21 3938-7567
- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Centro de Tecnologia, Escola de Química, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ,
- <sup>2</sup> Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- Materials and Corrosion Technology, Institute for Energy Technology, N-2027 Kjeller, Norway
- 4 Aker Solutions, N-1360 Fornebu, Norway



$$S = \sqrt{\frac{a_{\rm Fe^{2+}} a_{\rm CO_3^{2-}}}{K_{sp}}} \tag{1}$$

 $K_{sp}$  is the thermodynamic solubility product of iron carbonate evaluated at pure water, only temperature dependent. And  $a_{\rm Fe^{2+}}$  and  $a_{\rm CO_3^{2-}}$  are the activities of the ferrous and carbonate ions, respectively. These activities can be obtained using the ion interaction model of Pitzer and a semi-empirical equation for taking into account the co-solvent presence when mixtures are considered [1].

The overall growth rate, G (m/s), is defined as the rate of change of a characteristic dimension of a crystal or particle with time, and it is a function of supersaturation as expressed by Eq. (2).

$$G = k_r (S-1)^g \tag{2}$$

where  $k_r$  (m/s) is the growth rate constant and g is the growth order reflecting the crystal growth mechanism. S and g are dimensionless.

Generally, the growth mechanism includes two phenomena that can take place simultaneously: diffusion and superficial reaction [16]. A linear rate law (g=1) indicates that the rate controlling step is either diffusion from the bulk solution or the ion adsorption process into the crystal's surface layer. A parabolic growth law (g=2) is usually found when the growth rate is limited by integration of growth units into sites at the crystal surface [16]. Nielsen and Christoffersen [17] showed how integration of building blocks into kinks as the controlling mechanism can explain this rather than the adsorption at the steps of a spiral. Surface nucleation as rate controlling step gives more complex growth functions.

The growth rate of sparingly soluble salts in water is often found to be surface integration controlled, with *g* values around 2 [5]. For example, the two CaCO<sub>3</sub> polymorphs vaterite and calcite grow by a surface reaction controlled mechanism characterized by a parabolic rate law [7, 8].

Wajon et al. studied crystallization of FeCO $_3$  and present results showing that the mass rate of precipitation is proportional to the square of the relative supersaturation at 15 from 40 °C [15]. The authors did not distinguish between nucleation and growth, but if it is assumed that the precipitation mass rate is mainly governed by growth, it is an indication that the growth order is 2.

Greenberg and Tomson [13] studied the kinetics of FeCO<sub>3</sub> precipitation in water under anoxic condition from 27 to 80 °C. They used seeded batch experiments and claim that the precipitation rate is surface reaction

rate limited. They found that the growth order is  $2.0\pm0.1$  and that FeCO<sub>3</sub> precipitation rate is approximately 100 times slower than any other common 2:2 sparingly soluble salt.

Johnson [14] studied FeCO $_3$  precipitation kinetics in water using a temperature ramping approach where precipitation was induced by linearly increasing the temperature. Precipitation was found to be surface reaction controlled at temperatures below 110 °C. Precipitation rate constants were evaluated to be approximately  $3.6 \times 10^{-12}$  m/s at 50 °C and  $3.5 \times 10^{-11}$  m/s at 75 °C.

There are no studies on growth or precipitation rate of  $FeCO_3$  in MEG solutions in the literature while the growth mechanism of  $CaCO_3$  polymorphs in MEG is relatively well known [6–8]. MEG affects both the polymorphic abundance, the morphology of the particles and the transformation rates for calcium carbonate [6]. Since siderite and calcite are isostructural (rhombohedral lattice structure), it is relevant to compare the two.

In the present work the crystal growth of siderite has been studied by seeded batch experiments. The objective was to shed light on scaling mechanisms in topside equipment offshore and to provide data that can improve solids removal in MEG recovery units. The main part of the work was to measure the effect of temperature and MEG concentration on the growth rate. The experimental techniques developed as a part of the work made it possible to synthesize siderite seeds and study the growth in the absence of oxygen.

### 2 Experimental

The apparatus used for the experiments consisted of 3 jacketed glass cells; two feed cells and one stirred reactor. The liquid volume in the reactor was 1L. All cells were heated by a thermostatic bath and the temperature was kept constant within  $\pm 2$  °C. All vessels were equipped with sealed lids and air-tight fittings for sampling, in addition to resistance thermometers (Pt100) and gas inlet/outlets. The reaction vessel had tubing for feeding ferrous/bicarbonate solution and seed slurry dosing. Air tight tubing was used and it was verified that it was impermeable to oxygen. All cells were continuously purged with CO<sub>2</sub> and the solvents were purged for at least 8 hours before adding any ferrous ions. High purity certified CO2 was used. The impurities were less than 10 ppmv. The purging was continued throughout the experiments in order to avoid oxidation of ferrous ions and to control the pH (between 6 and 7). The CO<sub>2</sub> was saturated with pure water or MEG solutions by running it through two humidifying bottles at the test temperature



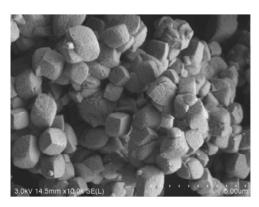


Fig. 1 Seed crystals of siderite, the length of the total scale bar is 5.0  $\mu$ m.

to minimize evaporation of solvent during experiments. The solutions were made at room temperature and then heated up to experimental temperature prior to mixing.

The seed solutions were prepared by dissolving  $0.006\,\mathrm{m}$  FeCl $_2.4H_2O$  (Sigma Aldrich, p.a) and  $0.2\,\mathrm{m}$  NaHCO $_3$  (Merck, p.a) in 1 L of deoxygenated distilled water in separate cells. These solutions were heated to 50 °C before equal volumes were mixed in the pre-heated reactor. The seed crystals were allowed to grow for 12 hours and the final dissolved iron concentration was then less than 1 mg/kg. A light green solution of particles was observed during all time as a guarantee that no oxidation has occurred macroscopically. The product was siderite with some agglomeration. Varying the stirring rate, supersaturation and temperature were tested, but it was not possible to entirely avoid agglomeration. The best result was obtained with a stirring rate of 350 rpm at 50 °C and the given concentrations.

The seeds were characterized by scanning electron microscopy (SEM) as offline particle counting of the seed slurry was not possible due to the requirement of anaerobic conditions. For SEM investigations, samples of the slurry were filtered and dried under flowing nitrogen before the seeds were transferred to a carbon substrate and made conductive by a carbon coating. Figure 1 shows the typical rhombohedral seed crystals.

The average side length of the crystals (assumed to be equiaxed) was determined by SEM to be 1.5 + /-0.5  $\mu$ m. The number of particles was calculated as the overall volume of particles divided by the volume of one particle ( $\nu$ ). The density of siderite ( $\rho$ ) was set to  $3.96 \, {\rm g/cm^3}$ . The optimum seed concentration to achieve measureable growth was determined by trial and error. The resulting characteristics of the seed suspensions are given in Table 1 together with the experimental parameters.

The seed batches were kept in air tight cylinders. The cylinder was repeatedly filled with nitrogen and evacu-

ated before the seed solution was sucked into it using a vacuum pump. All valves and tubing were purged with nitrogen before the seed slurry was transferred to the reactor. High purity  $N_2$  was used. The impurities were less than 10 ppmv.

In the growth experiments the seed solution was added to the reactor prior to feed solutions. The seed cylinder was thoroughly shaken before it was pressurized with nitrogen and 350 ml slurry was added to the reactor through air-tight tubing.

The initial supersaturation was selected to yield measurable particle growth, but not additional nucleation during the experiments. The concentrations in the reactor after mixing are given in Table 1. The activity coefficient for ions in water+MEG mixtures and respective supersaturation was calculated with the selfconsistent thermodynamic framework, using the software Multiscale® 8.0 with MEG Add-In [1, 19]. The software is a development of the electrolyte model described by Kaasa and Østvold [20]. The supersaturation is comprised of the activity of Fe<sup>2+</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, both calculated at water+MEG mixture, and the solubility product, evaluated in pure water. This ensures the model consistency in relation to standard state, i.e. 1 molal of salt at aqueous solution (without cosolvent). All is given by the software; the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> activity dependence on the CO<sub>2</sub> partitioning between the gas and the MEG solution is well established and literature data, as presented by Kant et al. [21], has been used to fit the parameters in MultiScale. The Fe<sup>2+</sup> activity calculation is more uncertain. It should also be noted that a wide range of FeCO<sub>3</sub> solubility products has been published. The supersaturation used herein is thus connected to the given version of the software.

The growth rate was determined by the depletion of dissolved iron with time. The reactor solution was sampled periodically using a vacuum filter (0.2  $\mu$ m) sealed with nitrogen. The filtered solution was immediately sucked into a syringe through a 0.1  $\mu$ m filter.

The iron concentration was measured by spectrophotometry. A fixed amount of the filtered sample was added to 10 mL of a solution containing 1,10-Phenantroline-monohydrate as complexing agent, resulting in a colored iron phenatroline complex. The concentration of the complex was then measured photometrically at 508 nm. Alkalinity was measured at the beginning of each growth experiment by titration with 0.1M HCl.

The volume increase, V(t), was calculated from the decreasing iron concentration ( $\Delta[\text{Fe}^{2+}]_t$  in molal), per time (3).

$$\Delta V(t) = \frac{-\Delta \left[ \text{Fe}^{+2} \right]_t M_{\text{FeCO}_3} V_t}{N_{p,tot} \rho_{\text{FeCO}_3}}$$
(3)



Table 1 Experimental parameters used in the growth experiments and characteristics of the seeds.								
Exp	Specific Surface Area (m²)	Number of Particles per L of solution (N)	Initial Volume of Particles (m³/L)	Temperature (°C)	[MEG] (%wt)	Si	[Fe] <sub>i</sub> (mmol/kg solvent)	[HCO <sub>3</sub> ] <sub>i</sub> - (mmol/kg solvent)
1	$1.0 \times 10^{8}$	$1.1 \times 10^{10}$	$3.6 \times 10^{-8}$	50	0	28.3	1.5	45
2	1.0 × 10 <sup>8</sup>	9.1 × 10 <sup>9</sup>	$3.1 \times 10^{-8}$	70	0	29.6	0.8	35
3	1.0 × 10 <sup>8</sup>	$1.3 \times 10^{10}$	4.4 × 10 <sup>-8</sup>	50	40	51.1	1.5	50
4	$1.0 \times 10^{8}$	9.1 × 10 <sup>9</sup>	$3.1 \times 10^{-8}$	70	40	39.2	0.5	35

where  $M_{\text{FeCO}_3}$  is the mole weight of FeCO<sub>3</sub>,  $V_t$  is the total solution volume,  $N_{p,tot}$  is the number of FeCO<sub>3</sub> seeds and  $\rho_{\text{FeCO}_3}$  is the density of FeCO<sub>3</sub>.

The volume of a particle,  $(\bar{V}_p)_t$ , after a certain time interval was calculated based on the volume of seed particles,  $(V_{p,tot})_{t=0}$ , and the number of seed particles  $(N_{p,tot})_t$  (Eq. (4))

$$\bar{V}_p(t) = \frac{(V_{p,tot})_{t=0}}{(N_{p,tot})_{t=0}} + \frac{(\Delta V_{p,tot})_t}{(N_{p,tot})_{t=0}}$$
(4)

where  $(V_{p,tot})_{t=0}$  is the total initial particle volume.

The characteristic length of a cube was obtained by Eq. (5)

$$L_{cube} = \sqrt[3]{\frac{(\bar{V}_p)_t}{8}} \tag{5}$$

The overall growth rate was then evaluated as the change of the characteristic length, *L*, with time (Eq. (6). The characteristic length used to calculate the growth rates based on a cubical geometry was half of the edge length.

$$G = \frac{dL}{dt} \tag{6}$$

Samples of solids retained on the filter were washed with isopropanol, dried under flowing  $N_2$  and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis.

### 3 Results and discussion

The ferrous ions concentration as a function of time for three experiments carried out at 50 °C in 0 wt% MEG is given in Figure 2. The figure also illustrates the reproducibility of the growth experiments. The variation can be due to differences in the seed slurries (number of par-

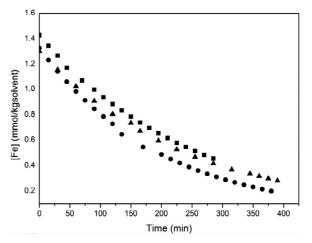


Fig. 2 Ferrous ion concentration as function of time in seeded batch experiments at 50 °C and 0 wt% MEG (condition 1).

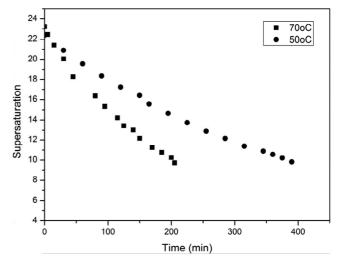


Fig. 3 Supersaturation as function of time in 0 wt% MEG at 50  $^{\circ}$ C and 70  $^{\circ}$ C.

ticles, degree of agglomeration), initial iron concentration and uncertainties in the analysis.

Figure 3 shows the variation of the supersaturation with time for two growth experiments performed with



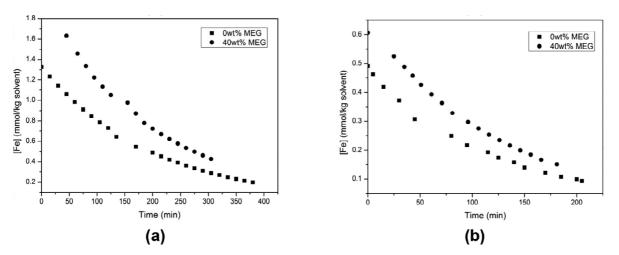


Fig. 4 Iron concentration as function of time during crystallization in 0 and 40%wt MEG, at (a) 50°C and (b) 70°C.

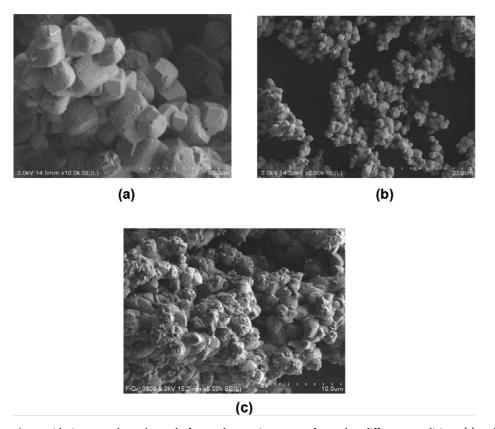


Fig. 5 Siderite crystals at the end of growth experiments performed at different conditions (a) 70 °C, 0 wt% MEG,  $S_i = 30$ ,  $N = 9.1 \times 10^9$  (b) 70 °C, 40 wt% MEG,  $S_i = 39$ ,  $N = 9.1 \times 10^9$  (c) 50 °C, 40 wt% MEG,  $S_i = 51$ ,  $N = 9.1 \times 10^9$ . The total length of the scale bar is different, 5.0  $\mu$ m (a) 20.0  $\mu$ m (b) and 10  $\mu$ m (c).

the same initial supersaturation but at different temperatures. At 50  $^{\circ}$ C supersaturation 10 was reached in 400 minutes while at 70  $^{\circ}$ C the same saturation value was reached after 200 minutes. The results showed that the growth rate decreases with temperature. It is noted that equilibrium is not reached at the end of the experiments.

The final S is larger than 1 and the curves do not level out.

The plot of ferrous ion concentration as a function of time in Figure 4a shows that the depletion rate is faster in the 40 wt% MEG solution than in the absence of MEG. Even though the initial supersaturation in this solution



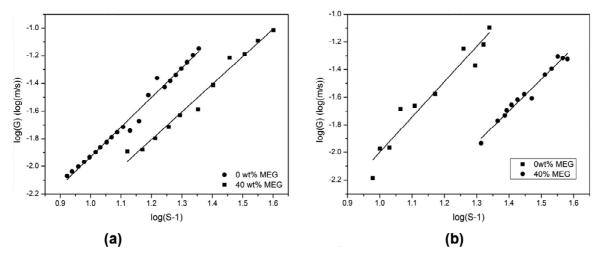


Fig. 6 Logarithm of the growth rate of siderite vs. log (S-1) at 0 and 40 wt% MEG, at (a) 50 and (b) 70 °C.

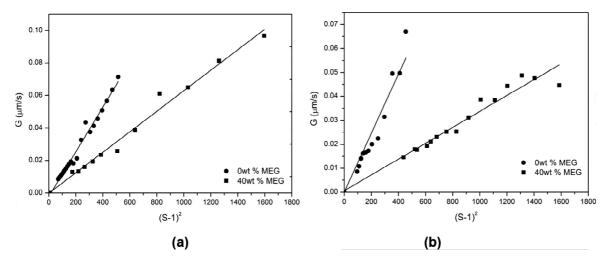


Fig. 7 Growth rate of siderite as function of (S-1)2, for 0 wt% and 40 wt% MEG, (a) at 50 °C and (b) 70 °C.

(Table 1) was higher, i.e. 51 compared to 28 in the water solution, the difference in number of particles (Table 1) is only 10% and cannot account for the difference. The behavior at 70 °C is similar (Figure 4b).

The de-supersaturation is a result of growth as no evidence of additional nucleation was observed in the solid samples from the final experiments examined in SEM, see Figure 5a and Figure 5b. As a comparison, Figure 5c shows a preliminary growth experiment performed in 40wt% MEG at supersaturation 51, with a smaller number of seed particles. Secondary nucleation is clearly observed. This illustrates the importance of optimizing the supersaturation to surface area ratio in order to avoid nucleation during growth experiments.

The growth order (Figure 6) in pure water was found to be g=2.2 at 50 °C and g=2.7 at 70 °C. The growth order in 40wt% MEG was 2.2 and 2.1 at 50 °C and 70 °C, respectively. Hence it is concluded that MEG has no

significant effect on the growth order. The value  $(g\sim2)$  indicates that the integration of ions into the existing lattice is the rate determining mechanism both with and without MEG. Most of the studies agree that calcite grows by the same mechanism as siderite. Although it was observed that in MEG/water solutions g shifts to one, but that is supposedly because of reactant limitation [7].

The growth rate constant based on the parabolic growth mechanism as shown in Figure 7, are given in Table 2. The growth rate constant  $(k_{\rm r})$  was calculated based on the experimental data given in Table 1 and Figure 7. The values presented in Table 2 indicate clearly that at 50 °C the growth rate constant decreases with increasing MEG concentration. The uncertainty given in Table 2 is a result of minimum 3 parallel experiments for each temperature and MEG concentration. Although the confidence intervals overlap, it seems clear that  $k_{\rm r}$  is lower



Table 2 Calculated growth rate constants (growth order g=2) for siderite at 50 and 70 °C as a function of the MEG-content.

MEG (wt%)	k <sub>r</sub> (10 <sup>11</sup> )(m/s)	k <sub>r</sub> (10 <sup>11</sup> )(m/s)
	50°C	70°C
0	11 ± 3	13 ± 4
40	6 ± 1	7 ± 5

in solutions with MEG. The same is observed for calcite: at 70 °C, the growth rate constant of calcite decreases from 0.52 nm/s in pure water to 0.31 nm/s in 30 wt% MEG (g=2) and further to 0.11nm/s in 65 wt% MEG [8].

The temperature effect cannot be assessed unambiguously as the variation in  $k_r$  is within the confidence intervals (Table 2). However, analysis of individual  $k_r$  values (not presented) revealed that increasing temperature can lead to the increase of  $k_r$ , as shown in Figure 3.

Agglomeration of the crystals either in the seed solution or during the growth experiments may have affected the results. The dry solids are agglomerated as shown in Figure 5, which could have occurred in part during sample drying. As an example, the calculated growth rate will increase by a factor 17 if the surface area is reduced by a factor 3 and the number of particles by a factor 10. Agglomeration is seen both in MEG and in water and it is probably an inevitable consequence of the slow growth rate.

The values of the growth rate constants are in the same range as the data of Johnson [14]. They measured the precipitation rate constant and found it to be approximately 3.6  $\times$   $10^{-12}$  m/s at 50 °C and 3.5  $\times$   $10^{-11}$  m/s at 75 °C.

Greenberg and Tomson [13] calculated the initial precipitation rate of FeCO $_3$  to be  $1.88\times 10^{-14}$  at 27 °C. On the other hand the growth rate calculated using the growth rate constant obtained in this work at the same temperature and supersaturation is  $2.25\times 10^{-13}$  m/s. It should be noted that Greenberg and Tomson do not report the size of the seeds at the start of the growth measurements and that the initial supersaturation in their experiments is low, i.e. up to 1.5.

For both siderite and calcite the growth order is close to 2 indicating a surface controlled reaction. Moreover MEG reduces the growth rate of these isomorphous crystals. Further investigations are required to elucidate the mechanism, but it could be that the presence of MEG, has an adverse effect by blocking the adsorption layer. Such a mechanism has been proposed as a par-

tial explanation for the retarded growth of potassium chloride when ethanol is co-solvent [22]. It should also be noted that MEG changes the solid-liquid surface tension.

### 4 Conclusion

The growth rate of siderite has been measured at 50 and 70 °C in 0 and 40 wt% MEG. The growth order was determined to be 2 both with and without MEG indicating that the growth is controlled by a surface integration mechanism.

Siderite grows slowly and small crystals have a high tendency to agglomerate. This leads to a noticeable uncertainty in the growth rate constants. The measurements indicate that MEG reduces the growth rate considerably; the growth rate constant in 40 wt% MEG is only about 50% of the value in water. The effect of changing the temperature from 50 to 70 °C is in the same range as the uncertainty of the measurements.

**Key words.** crystallization, crystal growth kinetics, iron carbonate, monoethylene glycol (MEG).

### **5 References**

- [1] B. Kaasa, K. Sandengen, and T. Østvold, SPE 95075
- [2] E. N. Halvorsen, K. P. Loken, A. M. K. Halvorsen, T. K. Eckhoff, T. Tydal, and K. Ramstad, 17<sup>th</sup> Intern. Oil Field Chem. Symp., Geilo, 19–22 March (2006).
- [3] H. A. Alsaiari, A. Kan, and M. B. Tomson, SPE J. 294– 300 (2010).
- [4] E. M. Flaten, M. Seiersten, and J.-P. Andreassen, Chem. Eng. Res. Des. 88, 1659–1668 (2012).
- [5] A.E Nielsen and J. M. Toft, J. Cryst. Growth 67, 278–288 (1984).
- [6] E. M. Flaten, M. Seiersten, and J.-P. Andreaseen, J. Cryst. Growth 311, 3533–3538 (2009).
- [7] E. M. Flaten, M. Seiersten, and J.-P. Andreassen, J. Cryst. Growth 312, 953–960 (2010).
- [8] R. Beck, M. Nergaard, and J.-P., Andreassen, Trans. Tianjin Univ. **19**(2), 79–85 (2013).
- [9] D. Verdoes, D. Kashchiev, and G. M. Van Rosmalen, J. Cryst. Growth 118, 401–413 (1992).
- [10] O. Sohnel and J. W. Mullin, J. Cryst. Growth 60, 239– 250 (1982).
- [11] D. Kralj, L. Brecevic, and A. E. Nielsen, J. Cryst. Growth 104, 793–800 (1990).
- [12] T. F. Kazmierczak, M. B. Tomsom, and G. H. Nancollas, Croat. Chem. Acta 54, 277–287 (1981).
- [13] J. Greenberg and M. Tomson, Appl. Geochem. 7, 185– 190 (1991).



- [14] M. L. Johnson, Ferrous carbonate precipitation kinetics: A temperature ramped approach, Ph.D. Thesis (Rice University, 1991).
- [15] J. E. Wajon, G. E. Ho, and P. J. Murphy, Water Res. **19**(7), 831–837 (1984).
- [16] J. W. Mullin, Crystallization, 4th (Butterworth Heinemann, Oxford, 2001).
- [17] E. Nielsen and J. Christoffersen, in: G. H. Nancollas (Ed.), Biological Mineralization and Demineralization (Springer Verlag, 1982).
- [18] E. Nielsen, in: J. A. Davis and K. F. Hayes (Eds.),

- Geochemical Process at Mineral Surface (ACS, 1987).
- [19] K. Sandengen, Prediction of mineral scale formation in wet gas condensate pipelines and in MEG (mono ethylene glycol) regeneration plants, Ph.D. Thesis, NTNU, 2006.
- [20] B. Kaasa, K. Sandengen, and T. Ostvold, NACE/CORROSION, Paper No. 62, Houston (1998).
- [21] A. T. Kan, H. Lu, and M. B. Tomson, Ind. Eng. Chem. Res. **49**(12), 5884–5890 (2010).
- [22] A. Lopes and F. Farelo, J. Cryst. Growth 290(1), 220–224 (2006).

### **ANEXO C**

# MODELAGEM TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE SAIS NA PRESENÇA DE GLICOL

C. M. S. FIGUEIREDO<sup>1</sup>, A. G. BARRETO Jr<sup>1</sup>, F. W. TAVARES<sup>1</sup>

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: <a href="mailto:camilsenna@gmail.com">camilsenna@gmail.com</a>

RESUMO - A deposição de incrustações em reservatórios e plataformas de petróleo é um problema comum na produção de óleo e gás, trazendo sérios problemas econômicos e operacionais. O monoetilenoglicol (MEG), utilizado como inibidor de formação de hidratos, pode levar a diminuição da solubilidade dos sais, influenciando no processo de precipitação e, consequentemente, incrustações. Diversos estudos termodinâmicos foram realizados, a fim de se determinar as condições favoráveis à precipitação de sais, porém, a determinação da cinética de precipitação é um fator mais complexo e que ainda requer intenso trabalho experimental e de modelagem matemática. Mais raros, e não menos importantes, são os estudos sobre a dinâmica de dissolução de sais precipitados. Método experimental para determinar taxa de dissolução de sais inorgânicos usando apenas uma câmera fotográfica e uma proposta de análise dos resultados são mostrados neste trabalho. Como exemplo, foram obtidos dados de dissolução de NaCl e proposto um modelo para descrever o comportamento dinâmico em diferentes condições de temperatura e concentração de MEG.

### 1. INTRODUÇÃO

A deposição de incrustações em reservatórios e plataformas de petróleo é um problema comum na produção de óleo e gás, trazendo sérios problemas econômicos e operacionais. Segundo Mackay (2003), a formação de incrustações em poços produtores ocorre principalmente devido à redução de temperatura e/ou aumento de concentração de sais. O aumento da concentração de sais pouco solúveis é causado, geralmente, por evaporação de solvente em processo de redução acentuada de pressão da tubulação ou vaso.

A água de formação (água do reservatório) contém, usualmente, quantidades significativas de cátions divalentes como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ . Estes podem interagir com ânions, como  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$ , presentes na água do mar (água de injeção), injetada para recuperação secundária de petróleo, gerando a precipitação de sais insolúveis (incrustações).

Os locais mais susceptíveis à formação de carbonatos (CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>) são os equipamentos de superfície localizados nas plataformas, nos quais ocorrem as maiores quedas de pressão, na elevação do fluido até a superfície, através das colunas de produção (Mackay, 2003). Estas variações de condições operacionais, aliadas às variações de temperatura e ao

alto tempo de residência nos vasos separadores, são as causas para a formação de precipitados. Os tipos de precipitado usualmente formado em processos de produção de petróleo são os carbonatos e sulfatos.

Durante o processo de produção de petróleo e gás, diversos produtos químicos tais como inibidores de corrosão, inibidores de formação de hidratos, antiaglomerantes, e desemulsificantes são adicionados ao sistema, a fim de estimular e favorecer a produção. Contudo, alguns desses produtos, quando em contato com os íons presentes na água de formação podem levar a diminuição da solubilidade dos sais, influenciando no processo de precipitação. Uma prática da indústria de petróleo, para evitar a formação de hidratos durante a etapa de escoamento da mistura do poço de produção até a plataforma, é a injeção de inibidores de formação de hidratos na cabeça do poço. Os inibidores podem ser termodinâmicos ou cinéticos, em quantidades que variam de acordo com as condições de temperatura e pressão do poço (Chapoy *et al.*, 2012). O Monoetilenoglicol (MEG) é o inibidor termodinâmico mais utilizado na indústria de petróleo. Porém, segundo Sandengen (2006), a presença de MEG em solução altera as atividades dos íons presentes na fase aquosa, diminuindo a solubilidade da maioria dos sais.

Diversos estudos de condições de equilíbrio termodinâmico foram realizados, a fim de se determinar as condições de precipitação de sais, tanto em condições operacionais submarinas quanto em condições de superfície. No entanto, é importante determinar a dinâmica de precipitação. A cinética de precipitação é um fator mais complexo e que requer intenso trabalho experimental e de modelagem matemática. Um ponto importante e pouco explorado é a cinética de dissolução de sais. Mecanismos de limpeza são pouco explorados e pouco estudados pela falta de informação e estudo do processo de dissolução de sais precipitados.

Neste trabalho, os fenômenos fisicoquímicos envolvidos na dissolução de sais inorgânicos em meio aquoso em condições que simulam processos de produção de petróleo são avaliados, contemplando tanto o tratamento termodinâmico, para descrever condições de equilíbrio, quanto a cinética de dissolução destes precipitados.

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1. Etapa Experimental

Os seguintes reagentes foram utilizados para realização do procedimento experimental: Água deionizada em sistema Milli-Q; Monoetilenoglicol: VETEC Química LTDA; Pureza 99,5% e NaCl: VETEC Química LTDA; Pureza 99%. As soluções foram preparadas individualmente, pesando-se em balança analítica a massa da solução de MEG e de água a fim de se atingir a concentração final desejada. A água Mili-Q era colocada previamente em banho de ultrassom à 60°C, durante 3 horas. As massas de MEG e água pesadas eram em seguida transferidas para o vaso reacional do Masterview, tendo a preocupação de evitar a entrada de oxigênio no sistema. A solução era, então, homogeneizada utilizando-se agitador tipo hélice.

Os experimentos de dissolução foram realizados utilizando o aparato experimental demonstrado na Figura 39.

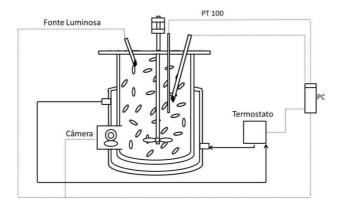


Figura 39 - Aparato experimental utilizado nos experimentos de dissolução, contendo câmera, fonte luminosa, termostato, agitador e sistema de aquisição de dados

Trata-se de um vaso reacional fabricado em vidro, com volume total de 100ml, cujo controle de temperatura e agitação foi realizado através de banho termostático com controle de temperatura. Foi utilizada uma câmera, acoplada ao vaso e sem entrada de luz externa. Um LED foi introduzido no sistema como única fonte de luminosa.

O método de análise de imagem utilizado foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Núcleo de Desenvolvimento de Processo e Análises Químicas em Tempo Real - Pólo de Xistoquímica/UFRJ. No método, utiliza-se uma *webcam* acoplada ao vaso reacional para o monitoramento de processos de dissolução. Imagens são aquisitadas em tempo real, através de software que monitora as variações nas componentes R (Red), G (Green) e B (Blue) pixel a pixel das imagens. O software permite a análise de uma área especifica da imagem capturada pela câmera, sendo suas coordenadas armazenadas, sendo calculado o valor médio dos valores de RBG. Alterações nos valores dessas componentes são detectadas pelo programa (Silva *et al.*, 2013).



Figura 40 - Interface do software Masterview, mostrando as partículas em soluções, no lado esquerdo, e os picos de RGB como função do tempo, no lado direto.

Na Figura 40 observam-se duas fotos, do lado esquerdo, e um gráfico, do lado direito. A foto superior foi obtida antes do início do experimento e a imagem demonstra uma parte do vaso reacional contendo a solução líquida e o agitador. A foto inferior foi obtida após o início do experimento, e após a adição de sólidos à solução. O gráfico do lado direito representa a

variação no valor de RGB após a adição de sólidos à solução ao longo do tempo. Após cada adição de NaCl, o valor de RGB aumenta imediatamente, indicando a presença de sólidos em suspensão. Assim que a dissolução ocorre, o valor de RGB diminui assintoticamente.

Os experimentos de dissolução foram realizados nas temperaturas de 20, 45 e 90°C, a pressão ambiente e 300 rpm.

As massas de NaCl pesadas eram adicionadas ao vaso reacional, removendo-se a rolha de uma das aberturas existentes na tampa, utilizando-se de funil de vidro. Cada adição foi realizada após o desenvolvimento do perfil de dissolução, a partir, tanto da observação visual, quanto do registro dos valores de RGB ao longo do tempo.

### 2.2. Modelagem Matemática

Considerando as partículas como sendo cúbicas e a força motriz como sendo a diferença entre a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) e o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ), a definição da taxa de dissolução de uma partícula de massa x é dada pela Equação (159).

$$\dot{X}(x,t) = -6\left(\frac{x}{\rho}\right)^{2/3} k_f (K_{eq} - K_{ps})$$
(159)

sendo  $k_f$  o coeficiente efetivo cinético de dissociação que inclui o coeficiente de transferência de massa, como descrito pela Equação (141).

$$k_f = \frac{LRT}{\delta} \frac{1}{K_{eq}} = \frac{kT^2}{\eta^{\alpha} K_{eq}} \tag{160}$$

Sendo k e  $\alpha$  são parâmetros a serem estimados, T a temperatura da solução, R a constante de Boltzman,  $\delta$  a espessura da camada difusional,  $\eta$  a viscosidade da solução,  $\rho$  a densidade da solução, x a massa da partícula e L. o coeficiente de Onsager.

Considerando o aparato experimental descrito anteriormente, foi desenvolvido um balanço de massa global do sistema, um balanço de massa para a fase líquida e um balanço de massa para a fase sólida. O número de partículas na suspensão é descrito como um valor médio característico, isto é, todas as partículas apresentam a mesma massa em um dado instante  $(\bar{x}(t))$ . O balanço de massa para a fase sólida, uma vez que não há entrada, nem saída e nem geração, é dado pela igualdade entre o acúmulo e o que for consumido, conforme descrito pela Equação (161).

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -k_f (K_{eq} - K_{ps})(\bar{x}^{2/3}) + Q_f \tag{161}$$

Em que Q<sub>f</sub> é dado pela Equação (162):

$$Q_f = \frac{M_f}{\Delta t_f} \tag{162}$$

Sendo  $\bar{x}$  a massa de sólido (de tamanho representativo médio) em suspensão,  $M_f$  a massa

adicionada à solução,  $\Delta t_f$  o intervalo de tempo necessário para a adição de sal.

Analogamente, o balanço de massa para a fase líquida é dado pela Equação (163)

$$\frac{dy}{dt} = k_f (K_{eq} - K_{ps})(\bar{x})^{2/3} \tag{163}$$

Em que y representa a concentração de soluto dissolvida no fluido.

A variação do volume do solvente devido ao processo de dissolução é dado pela Equação(164).

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{V}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{dy}{dt} \tag{164}$$

Em que V representa o volume total da solução líquida e  $\rho$  representa a densidade da solução.

A solução dessas equações requer o uso de algumas equações auxiliares para definição da viscosidade (Equações (165 (150)) e da densidade (Equação (169)), ambas como função de temperatura, concentração de sal dissolvido e teor de MEG.

$$log(\eta_{MEG}) = -4,5448 + \frac{417,05}{T - 146.53} \tag{165}$$

$$log(\eta_{H2O}) = -4,5318 + \frac{220,57}{T - 149,39} \tag{166}$$

$$\ln(\eta_{MEG+H2O}) = z_{MEG} \ln(\eta_{MEG}) + z_{H2O} \ln(\eta_{H2O}) + z_{MEG} z_{H2O} (-2,85993234 + 0,00062636T)$$
(167)

$$log(\eta) = \ln(\eta_{MEG+H2O}) + z_{sal} \left(\frac{1428,535}{T - 95,9613}\right)$$
(168)

$$\rho = 0.99651 - 0.0297T + 0.124599z_{MEG} + 0.237546z_{NaCl} - 0.04193z_{NaCl}^{2} - 0.11162z_{MEG}z_{NaCl}$$
 (169)

Sendo z a fração mássica.

A massa de sólidos em suspensão ( $\bar{x}$ ) e o volume da solução (V) foram usados para gerar perfis temporais de RGB calculados a partir da Equação (154).

$$RGB = \beta \frac{\bar{x}}{V} \tag{170}$$

Sendo β um parâmetro a ser estimado, representando o parâmetro de calibração. Como proposto neste trabalho beta é o coeficiente angular da reta que descreve a relação entre fração de sólidos (massa/volume) e RGB.

As equações do modelo matemático proposto neste trabalho foram integradas na forma de um sistema de equações diferenciais usando a subrotina *Dassl* implementada em Fortran.

Os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  foram estimados, a partir da minimização da função objetivo F descrita pela Equação (157), utilizando o algoritmo enxame de partículas com  $c_1$  e  $c_2$  iguais a 1,5,  $w_i$  igual a 0,9 e  $w_f$  igual a 0,5. Foram usadas 150 partículas e 150 iterações.

$$F(\theta) = \sum_{j}^{Nexp \ Npontos} \left( RGB^{calc}(\theta, t_{ad})_{i,j} - RGB^{exp}_{i,j} \right)^{2}$$

$$(171)$$

Onde  $RGB_{i,j}^{exp}$  corresponde ao sinal do programa Masterview obtido em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j.  $t_{ad}^{exp}_{i,j}$  corresponde ao intervalo de tempo de adição de sal em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j.  $RGB^{calc}(\boldsymbol{\theta})_{i,j}$  corresponde ao valor calculado de RGB, dado pela Equação (154), em cada instante definido pelo contador i, em cada experimento j.  $t_{ad}^{calc}_{i,j}$  corresponde ao intervalo de tempo de adição de sal em cada instante, definido pelo contador i, em cada experimento j.  $\boldsymbol{\theta}$  é o vetor de parâmetros formado por k, alfa, beta. Npontos é o número total de pontos adquiridos pelo Masterview e Nexp é o número de experimentos. Nadições é o número de adições de sal.

### 3. RESULTADOS

Os resultados obtidos através do método de análise de imagem demonstram que a adição de NaCl aumenta o sinal de RGB devido à mudança de cor causada pela presença de sólidos em suspensão. A solubilização do soluto diminui a concentração de sólidos em suspensão e esse processo é responsável pela redução nos valores de RGB. Um ponto a ser ressaltado é que o alargamento do pico de RGB deve-se à diminuição da taxa de dissolução de NaCl, o que pode ser usado como uma métrica da condição de saturação.

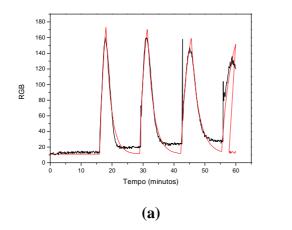
Os dados experimentais gerados foram comparados com o modelo de dissolução desenvolvido neste trabalho, conforme Figura 41. As condições experimentais utilizadas em três experimentos distintos encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16. Condições experimentais utilizadas nos experimentos de dissolução de NaCl em água/MEG.

Experimento	Volume (ml)	Temperatura (°C)	XMEG
1	80	20	0,125
2	86	20	0,581
3	86	45	0,581

A Figura 41 mostra dois experimentos de dissolução de NaCl em soluções contendo diferentes concentrações de MEG, a 20°C. Comparando-se as primeiras adições em cada uma das soluções, observa-se que menor foi a taxa de dissolução do sal na solução contendo fração mássica de MEG igual a 0,581, quando comparada à solução contendo fração mássica de MEG igual a 0,125. O mesmo comportamento foi observado durante as demais adições. O modelo proposto é capaz de representar esses dados experimentais, descrevendo satisfatoriamente as variações de comportamento.

Nota-se que o aumento da concentração de MEG influencia diretamente na viscosidade da solução e que tenderá a diminuir o coeficiente de transferência de massa (Equação (160)) e, consequentemente, reduzir a taxa de dissolução do NaCl.



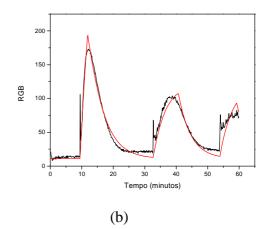
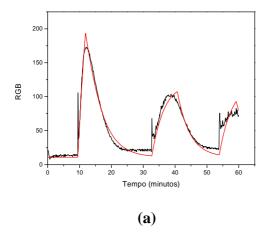


Figura 41. Comparação de valores de RGB calculados com o modelo proposto (linha vermelha) e os dados experimentais (linha preta) correspondentes ao experimento 1; (b) experimento 2.

A Figura 42 mostra um experimento de dissolução de NaCl em solução de MEG e água, em duas temperaturas diferentes. Observa-se que, para uma mesma quantidade de NaCl adicionada inicialmente, menor a taxa de dissolução do sal a 20°C (maior a largura do pico, conforme mostrado na figura) quando comparado ao experimento realizado a 45°C. O mesmo comportamento foi observado durante a segunda adição. O modelo proposto é capaz de representar satisfatoriamente o comportamento observado experimentalmente.



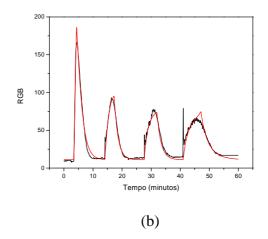


Figura 42. Comparação de valores de RGB calculados com o modelo proposto (linha vermelha) e os dados experimentais (linha preta) correspondentes ao experimento 2; (b) experimento 3.

Analogamente ao experimento anterior, o aumento da temperatura influencia a viscosidade da solução e, consequentemente, o coeficiente de transferência de massa, aumentando a taxa de dissolução do NaCl.

### 4. CONCLUSÃO

Foram obtidos dados experimentais de dissolução de sucessivas adições de NaCl em soluções contendo diferentes concentrações de MEG. Comparando esses dados experimentais com o modelo cinético desenvolvido, bons resultados foram observados. A partir dos dados experimentais e da modelagem proposta, foram evidenciados e explicitados as influências da temperatura e da concentração de MEG na taxa de dissolução de NaCl.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) 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.
- (2) MACKAY, E., Predicting in situ sulphatescale deposition and the impact on produced fon concentrations, *Institution of Chemical Engineers* 81, p. 326-332, 2003.
- (3) SANDENGEN, K., Prediction of mineral scale formation in wet gas condensate pipelines and in MEG regeneration plants, Doctor Thesis, Tromdheim-NO, 2006.
- (4) PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibra*, 3 ed., New Jersey, Prentice Hall PTR, 1999.
- (5) SILVA, A., SENA, R., OLIVEIRA, P., BANDINI, T., JUNIOR, A., SENA, R., SILVA, J. Low cost system based on image analysis to determine solubility curve, *Sensors and Actuators B*, v. 177, p. 1071-1074, 2013.

(6) SILVESTER, L., PITZER, K. Thermodynamics of Electrolytes. 8. High-Temperature Properties, Including Enthalpy and Heat Capacity, with Application to Sodium Chloride. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 81, n. 19, 1977.