

SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE FERRO EM MISTURAS AQUOSAS DE MONOETILENOGLICOL A 25 °C E DIFERENTES PRESSÕES DE CO₂

Beatriz Idalina de Oliveira Vieira^{1*}; Deborah Cordeiro de Andrade¹; Jailton Ferreira do Nascimento²; Leonardo dos Santos Pereira²; Osvaldo Chiavone Filho¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ²Centro de Pesquisa da Petrobras

*beatrizidalina@hotmail.com

Resumo: Durante a exploração do gás natural, os reservatórios encontram-se normalmente em condições propícias de temperatura e pressão para a formação de hidratos. Trata-se de um problema operacional, pois o sólido que congela pode obstruir as tubulações, inviabilizando a produção. Para evitar os hidratos são injetados inibidores, como o monoetilenoglicol (MEG). Tendo em vista a contínua produção de gás natural, é necessária a recuperação do MEG. Portanto, é também requerido conhecer os parâmetros intrínsecos ao processo de regeneração do MEG, especialmente sobre o fenômeno de precipitação de sais de carbonatos nas correntes ao longo desse processo. Este trabalho visa o estudo da solubilidade do carbonato de ferro (FeCO₃), suas características e propriedades em solução com água, MEG e dióxido de carbono (CO₂), simulando condições reais. Visto a alta vulnerabilidade à oxidação do FeCO₃, este é de difícil comercialização, necessitando assim ser sintetizado em atmosfera inerte. Observou-se que a solubilidade do carbonato de ferro cresce com o aumento da pressão do sistema, e que diminui com o acréscimo do teor de MEG. A presença de CO₂ fomenta a solubilização do carbonato, e este efeito também é avaliado.

Palavras-chave: carbonato de ferro, equilíbrio de fases, hidratos de gás, monoetilenoglicol.

Introdução

É necessária a evolução e inovação na cadeia produtiva do petróleo, que tem se tornado muito importante na matriz energética brasileira e mundial. Diante disso, projetos de pesquisas relacionados ao aprimoramento dessa exploração estão se tornando cada vez mais requeridos no cenário industrial.

Durante a exploração do gás natural, os reservatórios encontram-se em condições extremas de temperatura e pressão, e quando essas condições são alteradas, a produção se torna propícia a formação de hidratos. Tais compostos são obtidos através da combinação de água e moléculas de hidrocarbonetos, formando um sólido no qual congela e obstrui as tubulações, inviabilizando a produção. Para evitar a precipitação de sais, e assim, a formação de incrustações, são injetados aditivos capazes de inibir tal ocorrência durante a etapa de escoamento da mistura fluida dos poços até a plataforma. Dessa forma, é necessário conhecer os parâmetros termodinâmicos intrínsecos ao processo quando se visa esclarecer o fenômeno de precipitação. Por conseguinte, se torna imperativo estabelecer o efeito da combinação de

sais e inibidores termodinâmicos sobre equilíbrios de hidrato de gás (CHAPOY ET AL., 2012).

Nesta pesquisa o inibidor utilizado é o monoetilenoglicol (MEG). Este influencia no processo de precipitação dos sais através da alteração no comportamento de fases e consequente diminuição na solubilidade dos sais. Buscando sustentabilidade no processo, o MEG é recuperado em uma unidade de regeneração na própria unidade de produção em que a água e os sais são separados, tornando-o apto para ser reutilizado.

Durante o processo de regeneração se faz indispensável conhecer as condições para a separação entre o glicol, a água e os sais, neste caso, o sal estudado é o carbonato de ferro (FeCO_3). Durante o equilíbrio de fases em sistemas contendo carbonato, água, MEG e CO_2 um comportamento inesperado acontece, o que pode alterar os valores de solubilidade se comparados ao sistema sem CO_2 .

Diante disso, o trabalho objetiva o estudo da solubilidade do carbonato de ferro em água e MEG a $25\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes pressões parciais de CO_2 . O estudo também é feito sem o CO_2 , sendo o efeito deste avaliado.

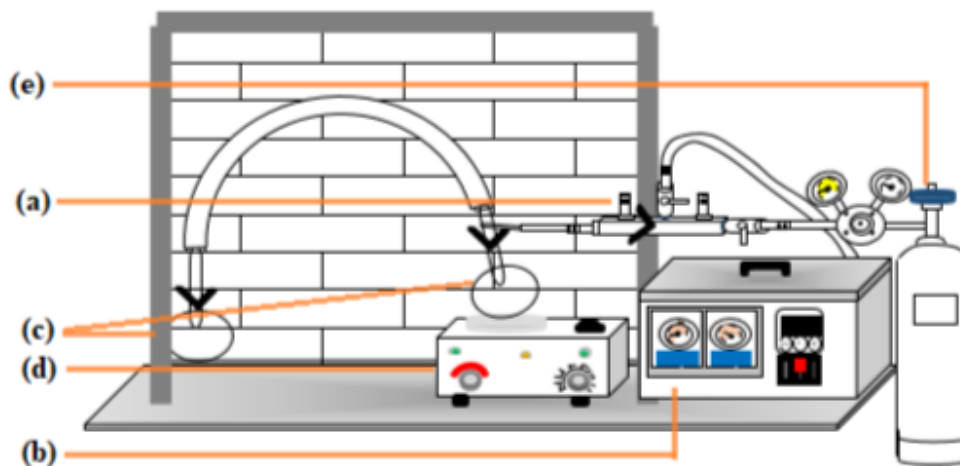
Metodologia

Síntese do carbonato de ferro

Para a realização do presente experimento foi necessária a síntese do carbonato de ferro, visto que este não é comercializado devido à sua suscetibilidade a oxidação, e assim, alta instabilidade. Dessa forma, de acordo com Greenberg e Tomson (1992) montou-se um sistema constituído de um conjunto de válvulas (a), uma bomba de vácuo (b), dois balões volumétricos (c), um agitador magnético (d), e um cilindro de CO_2 acoplado (e).

Foram pesados 3 g de Sulfato Hexaidratado de Amônio Ferroso II ($\text{FeN}_2\text{O}_8\text{S}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 1,25 g de Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3) e adicionados a um balão de destilação de 500 mL. Após isso, o sistema foi despressurizado a fim de inertizá-lo com dióxido de carbono durante cinco minutos. Com o sistema inerte, 17,5 mL de água deionizada previamente fervida contida no outro balão, para retirada de parte do oxigênio dissolvido, foi adicionada ao balão contendo os reagentes. A solução permaneceu em agitação durante noventa minutos (Figueiredo et al., 2015).

Figura 1. Aparato experimental para a síntese de carbonato de ferro (FeCO_3) em que (a) um conjunto de válvulas, (b) uma bomba de vácuo, (c) dois balões volumétricos, (d) um agitador magnético e (e) um cilindro de CO_2 acoplado.



Fonte: Figueiredo et al., 2015.

Solubilidade do FeCO_3 em misturas aquosas contendo MEG com ausência e presença de CO_2

O procedimento para a determinação da solubilidade do carbonato iniciou-se com a estabilização da temperatura através do banho termostático. Após isso se deu a adição do sal em excesso em células encamisadas, adição de solvente (monoetilenoglicol e água) em concentração pré-definida, sendo esta determinada após o experimento a partir da densidade final, tendo em vista a instabilidade do sal. Em seguida, caso seja realizado com borbulhamento de CO_2 , o sistema foi despressurizado, e ajustada a pressão para cada pressão parcial de CO_2 (1,01, 1,61, 1,88 e 2,15 bar). A solução foi agitada por duas horas, e então ficou em repouso por uma hora quando a concentração de MEG era até 20 % m/m e por 15 horas quando essa concentração aumentava. Ao final disso, uma alíquota de 5 mL é coletada de cada célula, filtrada, e adicionada de solução 1:150 de HNO_3 a fim de evitar a cristalização da amostra, e esta ser analisada no equipamento de absorção atômica para determinação de sua concentração.

Resultados e Discussão

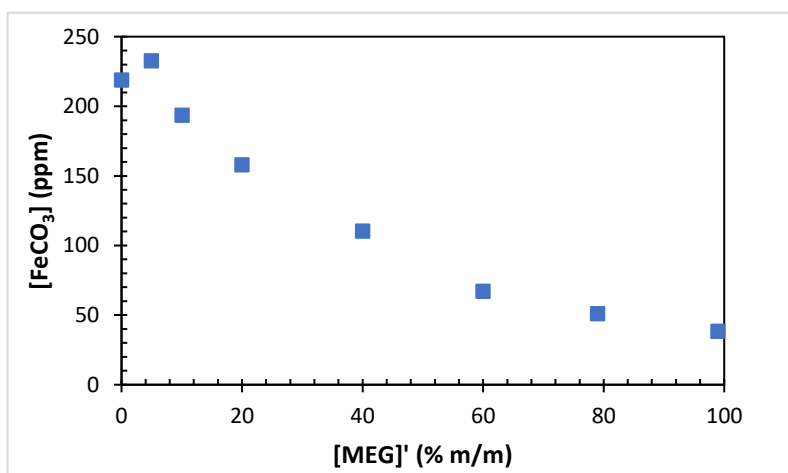
Inicialmente, os dados foram medidos para o sistema carbonato de ferro, água e MEG, sem o borbulhamento de CO_2 a 25 °C e pressão atmosférica, mostrado na Tabela 1 e no Gráfico 1. Percebe-se que o decréscimo da solubilidade acompanha o aumento da concentração de MEG, bem como o aumento do pH.

Tabela 1. Dados experimentais de solubilidade e pH do carbonato de ferro em água e na presença de MEG e ausência de CO₂ a 25 °C.

[FeCO ₃] (ppm)	[MEG]' (% m/m)	pH
218,94	0,00	6,55
232,69	4,98	6,66
193,59	10,08	6,69
158,03	19,98	6,72
110,42	40,03	6,97
67,23	60,01	7,00
51,07	79,01	7,02
38,32	98,99	7,31

Incertezas experimentais: $u([FeCO_3]) = 3,02$ ppm; $u([MEG]') = 0,04$ % m/m; $u(pH) = 0,01$.

Gráfico 1. Dados experimentais de solubilidade de carbonato de ferro em água e em função da concentração de MEG livre de sal a 25 °C.



Pelo Gráfico 1, observa-se o comportamento retratado na Tabela 1, e nota-se um aumento da solubilidade quando a concentração de MEG é por volta de 5%. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito *de salting-in*. Quando o MEG está em

concentrações diluídas, considera-se que a quantidade deste presente na solução é muito pequena quando comparada com o total, sendo assim, este não influencia na solubilidade dos sais como esperado.

Tabela 2. Dados experimentais de solubilidade do carbonato de ferro em água e MEG em diferentes pressões parciais de CO₂ a 25 °C.

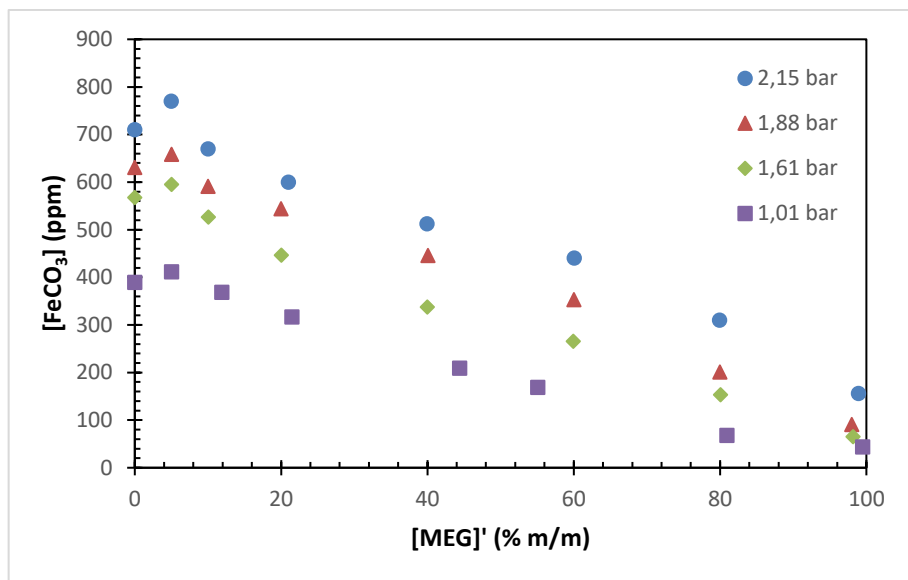
Pressão Parcial de CO ₂ (bar)	[FeCO ₃] (ppm)	[MEG]' (% m/m)	Pressão Parcial de CO ₂ (bar)	[FeCO ₃] (ppm)	[MEG]' (% m/m)
2,15	710,45	0,00	1,61	567,41	0,00
	770,41	4,99		595,16	5,01
	670,18	10,01		526,91	10,04
	599,83	20,98		446,52	20,02
	512,25	39,91		337,37	39,98
	440,73	60,04		265,67	59,91
	309,88	79,92		153,70	80,03
	155,90	98,90		65,59	98,15
1,88	630,81	0,00	1,01	389,52	0,00
	658,35	5,03		411,65	5,02
	591,04	10,01		368,93	11,89
	544,04	19,99		317,09	21,47
	445,90	40,05		209,54	44,38
	353,04	60,02		169,22	55,05
	201,23	79,95		68,29	80,91
	90,99	97,99		43,50	99,47

Incertezas experimentais: $u(P) = 0,09$ bar; $u([FeCO_3]) = 2,93$ ppm; $u([MEG]') = 0,02$ % m/m.

Comparando os valores da Tabela 1 e 2, destaca-se que o dióxido de carbono potencializa a solubilidade do carbonato, confirmado por Duan e Li (2008). Isto se deve ao fato de que a dissociação do carbonato forma íons bicarbonato, e a presença do gás no sistema aumenta a concentração desses íons. Pelo princípio de Le Chatelier, o equilíbrio reacional tenderá a consumir a espécie de maior quantidade. O Gráfico 2 mostra o comportamento da

solubilidade do carbonato em função da concentração de MEG, e comparando diferentes pressões.

Gráfico 2. Dados experimentais de solubilidade de carbonato de ferro em água e em função da concentração de MEG livre de sal pressões parciais de CO₂ a 25 °C.



Ao comparar as isobáricas do comportamento da solubilidade do carbonato em função da concentração de MEG livre de sal pelo Gráfico 2, percebe-se que o aumento da pressão tem um efeito de aumento da solubilidade. O efeito de *salting-in* também pode ser notado em todas as isobáricas, assim como já comentado no Gráfico 1.

Conclusões

De acordo com os dados experimentais discutidos, pode-se inferir que a solubilidade do carbonato de ferro está diretamente relacionada com a concentração de monoetilenoglicol presente no sistema, a presença do dióxido de carbono, e ainda, a pressão. O aumento da concentração de MEG dificulta a solubilização do carbonato, e a presença de CO₂, bem como o aumento de pressão, contribuem para a solubilização do carbonato.

Referências

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.

DUAN, Z., LI, D.; Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 72, p. 5128–5145, 2008.

FIGUEIREDO, C. S., NASCIMENTO, J. F., SANTANA, R. O., ANDRADE, D. C., DANTAS, Z. S., CHIAVONE-FILHO, O. Thermodynamics Studies of Iron Carbonate Solubility in Aqueous Monoethylene Glycol Mixtures and CO₂ Atmosphere. *Applied Mechanics and Materials*. Vol. 830, p. 134-138, 2015.

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