

Dissertação de Mestrado

DESSULFURIZAÇÃO DO GÁS NATURAL UTILIZANDO SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Francisco Wendell Bezerra Lopes

Natal, setembro de 2003

LOPES, Francisco Wendell Bezerra – Dessulfurização do Gás Natural Utilizando Sistemas Microemulsionados. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo – PRH-14: Engenharias de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO: O gás natural é composto por uma mistura de hidrocarbonetos e vem sempre agregado a uma certa quantidade de impurezas, sendo as mais comuns o CO₂, O₂, N, H₂S e He. Várias são as razões para a remoção destas impurezas. Além dos problemas operacionais, não há interesse em transportar o gás natural como gás azedo, pois esta carga extra de contaminantes, não só sobrecarrega o sistema de bombeamento e gasodutos, como também pode provocar a corrosão destes sistemas. Para solucionar estes problemas surgem os processos de tratamentos mais variados possíveis, dentre outros se pode citar: absorção, adsorção, oxidação direta do enxofre e uso de membranas, mas estes processos são caros e necessitam de uma grande quantidade de energia para sua realização, logo surge a necessidade de se pesquisar outros processos que sejam eficientes e mais econômicos. Dentro deste contexto, as microemulsões surgem como uma alternativa promissora para o tratamento do Gás Natural, no que se refere a sua dessulfurização. A aplicação dos sistemas microemulsionados tem sua viabilização no fato de que ao utilizarmos aminas, e estas, ao reagirem com o H₂S, produzem sais derivados de aminas que, dependendo da amina utilizada, podem apresentar propriedades tensoativas. A vantagem deste sistema está no fato de que a microemulsão irá permitir sempre um melhor gradiente entre a concentração do produto da reação num dado instante e a concentração de equilíbrio, quando comparado ao sistema convencional. Neste trabalho, realizou-se, em escala de laboratório, um estudo da remoção do H₂S do gás natural utilizando uma coluna de absorção recheada com anéis de Raschig. O material absorvente foi uma microemulsão composta por uma amina. Todo o processo de dessulfurização foi acompanhado mediante um cromatógrafo a gás com um detector PFPD. A microemulsão apresentou uma capacidade de absorção significativa, comparada aos demais processos de remoção de H₂S. As curvas de saturação obtidas ilustraram a eficiência deste processo, observando que a etapa controladora se dá na transferência de massa, bem como uma cinética da reação química rápida.

Palavras Chaves:

- | | |
|--------------------|-----------------------------|
| - Absorção Química | - Diagramas Pseudoternários |
| - Aminas | - Gás Natural |
| - Dessulfurização | - Microemulsões |
-

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (DEQ/UFRN)

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (DEQ/UFRN)

Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica (Bolsista DCR/PPGEQ/UFRN)

Prof. Dr. Ricardo Henrique Lima Leite (UNP)

Data: 19/09/2003.

Hora: 14:30 h

Local: Auditório do NUPEG/UFRN, Natal-RN.

ABSTRACT: A little amount of impurities always comes together with mixture of hydrocarbons that compose the natural gas, CO₂, O₂, N, H₂S and they are the most common. For this, there are several reasons for to remove these impurities. Beyond of the operational problems, there isn't interest in carrying them as acid gas, therefore this contaminants extra charge, not only overloads the bomb and gas line systems, as also they can cause corrosion in this systems. The processes are expensive and need of great amount of energy for accomplishment, then more efficient and more economic processes becomes necessary for research. In agreement this context, the microemulsions appear as a promising alternatives for natural gas treatment especially for its desulfuration. The application of microemulsified system has its practicably in fact of that the use of amines and its reaction with the H₂S will produce derived of amines that, in agreement with the amine used, can present surfactant properties. The advantage of this system is in fact of that the microemulsion will always allow a good gradient between product concentration of reaction in determined instant and equilibrium concentration, that when compared with conventional system, this not possible to control. In this work, the study of H₂S removal of natural gas was realized using the absorption column filled with rashing rings in laboratory scale. The absorbent were a microemulsion formed for amine. All desulphurization process were followed for gas chromatograph with a PFPD detection. A microemulsion presented a significative absorption capacity when compared with others H₂S removal process. The obtained saturation curve show the efficiency of this process, when the stage that control is the mass transfer, have a fast chemical reaction kinetic.

KEYWORDS: Chemistry Absorption, Amines, Natural Gas, Desulphurization, Microemulsion.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua infinita bondade que sempre me iluminou e deu-me força em todos os momentos de minha vida.

Aos meus queridos pais, Cariolano e Anísia, e meus irmãos Eduardo e Karlinha, mesmo que envolvidos com os seus próprios caminhos, sei que sem vocês não teria chegado aqui, que por amor dedicaram da vida os melhores momentos, por todos os ensinamentos transmitidos, minha eterna gratidão.

À Nila, por tudo que significas para mim. À você, dedico maior parte deste trabalho. Só nós sabemos o quão difícil foi chegar até aqui, e que este é apenas o primeiro passo de uma longa caminhada, na qual espero seguirmos sempre juntos sabendo que tanto nos momentos felizes quanto nos tristes estivemos e estaremos SEMPRE unidos lado a lado. Muito obrigado, pelo carinho, atenção, apoio e, principalmente, paciência, durante todo o período da realização deste trabalho. E, por favor, saiba que você é única para mim, é mais que especial. Muito obrigado por tudo!

Aos professores Romualdo, Tereza e Pannir pela grande contribuição acadêmica. E, em especial, aos meus grandes orientadores Eduardo Lins e Afonso Avelino que dedicaram seu tempo e compartilharam suas experiências para que minha formação fosse também um aprendizado de vida.

Aos meus grandes amigos Fabíola, Alfredo, Dine, Roberta, Damilson, Lêda, Álvaro, Veruska e Walanne pelo apoio.

Ao CT-Gás, pelo apoio científico, dando-me valiosa oportunidade de utilizar vossa infra-estrutura e a toda equipe do Laboratório de Caracterização Química, chefiado pelo engenheiro químico e químico Balthar, e em especial a Marcílio, que mostrou ser além de um excelente engenheiro, um grande amigo.

Aos órgãos financiadores deste trabalho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq/CTPETRO e ao Programa de Recursos Humanos da Agencia Nacional do Petróleo – PRH/ANP 14.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Devemos julgar um homem mais pelas suas perguntas que pelas respostas.

(Voltaire)

O rio atinge seus objetivos porque aprendeu a contornar obstáculos.

(Lao-Tsé)

DEDICATÓRIA

À todos que me ajudaram a fazer deste sonho realidade...

À todos vocês meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	4
2.1. Gás Natural.....	4
2.1.1. Gás Associado.....	5
2.1.2. Gás Não-Associado.....	5
2.1.3. Composição do Gás Natural.....	6
2.2. Tensoativos.....	8
2.2.1. Classificação dos Tensoativos.....	10
2.2.1.1. Tensoativos Catiônicos.....	10
2.2.1.2. Tensoativos Aniônicos.....	10
2.2.1.3. Tensoativos Não-iônicos.....	10
2.2.1.4. Tensoativos Anfóteros.....	11
2.2.2. Propriedades dos Tensoativos.....	11
2.2.2.1. Formação de Micelas e CMC.....	11
2.2.2.2. Efeito Micelar Sobre as Reações Químicas: Catálise Micelar.....	15
2.2.2.3. Adsorção.....	16
2.2.2.4. Temperatura de Krafft.....	17
2.2.2.5. Ponto de Turbidez.....	17
2.2.2.6. Solubilidade.....	18
2.2.2.7. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL).....	19
2.3. Emulsões.....	20
2.4. Microemulsões.....	20
2.4.1. Estrutura das Microemulsões.....	21
2.4.2. Sistemas de Winsor.....	22
2.4.3. Propriedades das Microemulsões.....	23
2.4.4. Diagrama de Fases.....	23
2.4.4.1. Diagramas Ternários.....	24
2.4.4.2. Diagramas Quaternários.....	24
2.4.4.3. Diagramas Pseudoternários.....	25

2.4.5. Parâmetros que Influenciam no Comportamento das Microemulsões	26
2.4.5.1. Influência do Tensoativo	26
2.4.5.2. Natureza e Concentração do Cotensoativo	27
2.4.5.3. Influência da Razão C/T	27
2.4.5.4. Influência da Temperatura	28
2.4.5.5. Influência da Salinidade	28
2.4.5.6. Natureza do Óleo	28
2.5. Absorção	29
2.5.1. Descrição do Processo	29
2.5.1.1. Relação de Equilíbrio Líquido-Gás	31
2.5.2. Absorção com Reação Química.....	31
2.5.3. A equação da velocidade	33
2.5.4. Regimes cinéticos para transferências de massa e reação	34
2.6. Cinética da Reação Química.....	35
2.6.1. Cinética de Equações de Segunda Ordem	35
2.7. A UPGN.....	38
2.8. A Ocorrência de Enxofre	38
2.8.1. Gás Sulfídrico - H ₂ S	39
2.9. Técnicas Usadas para Caracterização e Acompanhamento da Dessulfurização	40
2.9.1. Monitoramento da concentração de H ₂ S via cromatografia em fase gasosa	40
2.9.2. Teoria de funcionamento do detector PFPD.....	41
3. ESTADO DA ARTE	43
3.1. Processos em Batelada.....	45
3.2. Processos com Amina e Soluções de Mistura	46
3.3. Outros Processos de Remoção de H ₂ S.....	48
3.3.1. O Processo SulfaTreat	49
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
4.1. Materiais e Reagentes	52
4.2. Obtenção do Sal de Amina e sua Caracterização	53
4.3. Obtenção das Microemulsões e dos Diagramas Pseudoternários	54
4.4. Ensaio de Absorção	55
4.4.1. A Coluna	55
4.5. Caracterização das Amostras de Gás	59
4.6. Regeneração da Amostra	60

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1. Introdução	62
5.2. Estudo das Características do Cloreto de Dodecilamina	62
5.3. Estudo do Sistema Microemulsionado	64
5.4. Estudo da Vazão de Gás e Altura da Espuma	67
5.5. Ensaio de Absorção	68
5.6. Regeneração, Ensaio com a Mistura Hexano+DDA e Tempo de Saturação em Meio Aquoso	71
5.7. Cálculo da Constante Cinética	72
5.8. Cálculo do Fator de Aumento	73
6. CONCLUSÕES	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do gás associado e não associado.....	6
Figura 2. Estrutura de uma molécula tensoativa.....	8
Figura 3. Tipos de agregados formados com o agente tensoativo. (MANIASSO, 2001)	9
Figura 4. Representação esquemática dos tipos de tensoativos.....	10
Figura 5. Formação do agregado micelar.	12
Figura 6. Variação de algumas propriedades físico-químicas.	12
Figura 7. Representação esquemática de uma micela direta e inversa.	14
Figura 8. A, B, C e D indicam os locais de possível interação entre o substrato e a micela. ...	15
Figura 9. Tensão versus concentração de tensoativo.	16
Figura 10. Repulsão entre grupo de cabeças iônicas.	16
Figura 11. Diagrama de fase de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Kraft.	17
Figura 12. Curva de solubilidade para tensoativo não-iônico em função da temperatura.....	18
Figura 13. Representação ilustrativa das micelas e microemulsões (MOULIK E PAUL, 1998).	21
Figura 14. Estruturas de uma microemulsão: [a] bicontínua; [b] lamelar.	22
Figura 15. Classificação dos sistemas de Winsor.	23
Figura 16. Representação de um diagrama ternário indicando a região de microemulsão para um sistema formado por três constituintes.	24
Figura 17. Representação de um diagrama quaternário mostrando a região de microemulsão para um sistema formado por quatro constituintes.	24
Figura 18. Diagrama pseudoternário com relação tensoativo/cotensoativo constante.	25
Figura 19. Diferentes zonas do diagrama pseudoternário de um sistema com quatro constituintes, (MOURA, 1997).....	26
Figura 20. Representação de uma molécula cotensoativa.	27
Figura 21. Esquema de uma coluna de absorção de contato contínuo (recheio).	30
Figura 22. Zona de reação para uma absorção com reação química.	32
Figura 23. Zona de reação para uma absorção (a) sem reação química e (b) com reação química.	33
Figura 24. Zona de reação de um processo de absorção para uma cinética de reação química rápida e alto valor de C_B	34
Figura 25. Gráfico linear para obtenção da constante cinética, para uma reação bimolecular.	37
Figura 26. Modelo gráfico da caracterização da amostra de gás.	40

Figura 27. Guia para seleção do processo de remoção de enxofre do gás. (TENNYSON e SCHAFF, 1997).....	45
Figura 28. Torre de tratamento do gás por “ <i>esponja de ferro</i> ” (ANEROUSIS e WHITMAN, 1984).....	47
Figura 29. Flowsheet do processo de remoção de enxofre com soluções de amina (BALLARD et al., 1986).	48
Figura 30. Flowsheet do processo de remoção de enxofre Stretford (FONG et al., 1987).	50
Figura 31. Esquema experimental da síntese do cloreto de dodecilamina.	53
Figura 32. Procedimento para a construção dos diagramas de microemulsão.	55
Figura 33. Dimensões da coluna de absorção.....	56
Figura 34. Dimensões dos anéis de Raschig.....	56
Figura 35. Aparato experimental da dessulfurização do gás.	57
Figura 36. Ensaio de absorção em operação.....	57
Figura 37. Cromatógrafo GC 3800 Varian.	58
Figura 38. Coluna de Absorção em operação.....	58
Figura 39. Ilustração gráfica do processo de dessulfurização gasosa.....	59
Figura 40. Tensão superficial versus composição de dodecilamina em meio aquoso a pressão e temperatura ambiente.	63
Figura 41. Tensão superficial versus logaritmo neperiano da composição de dodecilamina em meio aquoso ($P = 1\text{atm}$; $T = 30^\circ\text{C}$).	63
Figura 42. Diagrama pseudoternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e dodecilamina, na razão $C/T = 5$	64
Figura 43. Diagrama pseudoternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e dodecilamina, na razão $C/T = 1$	65
Figura 44. Diagrama pseudoternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e hexano/dodecilamina = 10/1, na razão $C/T = 5$	66
Figura 45. Diagrama pseudo-ternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e hexano/dodecilamina = 10/1, na razão $C/T = 1$	66
Figura 46. Altura da espuma em função do tempo, para várias vazões.....	68
Figura 47. Curva de saturação para vazão de $700\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume da microemulsão de 70 mL.	69
Figura 48. Curva de saturação para vazão de $700\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume da microemulsão de 100 mL.	70

Figura 49. Curva de saturação para vazão de 500 mL.min ⁻¹ e um volume da microemulsão de 100 mL.	70
Figura 50. Curva de saturação para os ensaios 2, utilizando a amostra regenerada e utilizando a mistura hexano/DDA.	72
Figura 51. Curva de determinação da constante cinética da reação.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação do gás natural.	7
Tabela 2. Aplicação dos agentes emulsivos de acordo com os valores de BHL.	19
Tabela 3. Efeitos do gás sulfídrico no organismo humano (PANDEY e MALHOTRA 1999).	39
Tabela 4. Composição da microemulsão utilizada como meio absorvente.	69
Tabela 5. Massa de H ₂ S para cada ensaio de absorção.....	71

NOMENCLATURA

<i>A e B</i>	Reagentes;
<i>A/O</i>	Razão água em óleo;
<i>C/T</i>	Razão entre o cotensoativo e o tensoativo;
C_A	Concentração do componente A, mol.cm ⁻³ ;
C_{AI}	Concentração do componente A na interface;
C_{AL}	Concentração do componente A na fase líquida;
C_{Ao}	Concentração do componente A no início da reação, mol.cm ⁻³ ;
C_B	Concentração do componente B, mol.cm ⁻³ ;
C_{Bo}	Concentração do componente B no início da reação, mol.cm ⁻³ ;
<i>CMC</i>	Concentração micelar crítica;
D_{AI}	Difusividade do componente A no líquido;
<i>DDA</i>	Dodecilamina;
<i>DDACl</i>	Cloreto de dodecilamina.
<i>E</i>	Fator de aumento;
<i>G</i>	Vazão de gás em um ponto qualquer da coluna;
<i>GMR</i>	Guamaré;
<i>GWh</i>	Giga Watts (10 ⁹ W) por hora
H_A	Constante de Henry para o componente A;
<i>k</i>	Velocidade de reação química, L.mol ⁻¹ .min ⁻¹ ;
k_{Ag}	Coefficiente de transferência de massa do componente na fase gasosa;
k_{Al}	Coefficiente de transferência de massa do componente na fase líquida;
k_g	Coefficiente de transferência de massa na fase gasosa;
k_l	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida;
k_I	Constante cinética para a reação química de pseudoprimeira ordem;
<i>L</i>	Relativo a fase líquida;
<i>M</i>	Relação molar inicial entre os reagentes, adimensional;
M_A	Massa molar do componente A;
M_B	Massa molar do componente B;
<i>mE</i>	Microemulsão;
M_i	Peso molecular do componente <i>i</i> , g.mol ⁻¹ ;
<i>MW</i>	Mega Watts = 10 ⁶ W
m_i	Massa do componente <i>i</i> , g;
N'_A	Transferência de massa nas fases gasosa e líquida;;
N_A	Taxa molar por unidade de área da interface do componente A;
<i>nm</i>	Nanômetros;
<i>O/A</i>	Razão óleo em água;
<i>P</i>	Pressão;
p_A	Pressão parcial do componente A;
p_{Ag}	Pressão do componente A na fase gasosa;
p_{AI}	Pressão do componente A na interface;
<i>PFPD</i>	Pulsed flame photometric detector – Detector de fotometria de chama pulsante;
<i>ppmv</i>	Parte por milhão em volume;
<i>Q</i>	Vazão, mol.min ⁻¹ ;
r_A	Velocidade de reação baseada no volume do fluido, moles de A formados;
$-r_A''$	Taxa de transferência de massa, cm ² .mol ⁻¹ .s ⁻¹ ;
<i>T</i>	Temperatura;
<i>UPGN</i>	Unidade de processamento de gás natural;
<i>UTG</i>	Unidade de tratamento de gás;

V	Volume, cm^3 ;
\bar{V}	Volume molar, cm^3 ;
WI	Estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica;
WII	Estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa;
$WIII$	Sistema trifásico com a fase microemulsão em equilíbrio com as fases aquosa e oleosa;
WIV	Sistema microemulsionado;
$WIV+S$	Sistema bifásico composto por microemulsão e sólidos;
X_A	Fração molar do componente A convertida em produto, adimensional;
x_{Ai}	Fração molar, na fase líquida, da espécie A na interface i ;
x_{Al}	Fração molar, na fase líquida, da espécie A;
x_{Al}^*	Fração molar, na fase líquida, da espécie A no equilíbrio;
\bar{Y}	Fração molar de H_2S no cilindro padrão de 100ppm, adimensional;
y_{Ai}	Fração molar, na fase gasosa, da espécie A na interface i ;
y_{Ag}	Fração molar, na fase gasosa, da espécie A;
y_{Ag}^*	Fração molar, na fase gasosa, da espécie A no equilíbrio;
Z_L	Comprimento do filme líquido;

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO GERAL

O gás natural é um recurso energético que representa uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética. Bastante usado, na maior parte do Século XIX, o gás natural era quase exclusivamente utilizado como fonte de luz, porém foi substituído a partir de 1890 com a ampliação da eletricidade. Contudo, o gás natural apresenta várias aplicações como: no setor industrial (cerâmica, siderúrgica, petroquímica, fertilizantes), gás veicular (combustível para automóveis), gás domiciliar (aquecimento ambiental) e na termoeletricidade (geração e co-geração de energia).

O Rio Grande do Norte é o maior produtor nacional de petróleo em terra e o segundo no mar, perdendo apenas para a produção do Rio de Janeiro. É o terceiro na exploração de gás natural, com 9% da produção brasileira.

A composição do gás natural pode variar de campo para campo pelo fato dele estar associado ou não ao óleo e, também, de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e, em menores proporções de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e compostos de enxofre, principalmente sob a forma de ácido sulfídrico (H_2S).

O H_2S , além de ser um composto altamente tóxico e corrosivo, compromete o desempenho do processamento do gás natural. As especificações mais restritas para utilização do gás natural são justamente para gases sulfurosos. Nos Estados Unidos, por exemplo, o ácido sulfídrico, é limitado quase sempre a 4 ppmv, podendo chegar a 1 ppmv em alguns países. No Brasil este valor varia entre 10 e 15 ppmv, dependendo da região.

Entre os métodos utilizados pelas indústrias para a remoção de H_2S presente no gás natural, temos a absorção usando aminas como solvente, sendo a mais comum a etanolamina. Os processos de etanolamina são, particularmente, aplicáveis quando o gás ácido possui pressões parciais baixas e/ou são desejados baixos níveis de gás ácido no gás de resíduo. Outro método, o qual é usado pela Petrobrás, na UTG de Guamaré, é o *SulfaTreat*, no qual o gás flui em um leito granular (catalisador a base do elemento químico Ferro) e o H_2S reage quimicamente, sendo absorvido, formando um composto estável (dissulfeto de ferro) e liberando Gás Natural para processamento. Estes processos são caros e necessitam de uma grande quantidade de energia para realização, logo surge a necessidade de se pesquisar outros processos que sejam eficientes e mais econômicos.

Dentro deste contexto, as microemulsões surgem como uma alternativa promissora para o tratamento do gás natural, no que se refere a sua dessulfurização.

As microemulsões são finas dispersões transparentes, formadas por tensoativos e cotensoativos associados a uma mistura de dois líquidos de polaridades diferentes, insolúveis um no outro, por exemplo, água e óleo, onde se tem uma grande superfície de contato entre a fase contínua e a fase dispersa (BARROS NETO, 1996).

Nos últimos vinte e cinco anos as microemulsões têm sido o enfoque de muitas pesquisas no meio científico devido a sua importância em muitas aplicações, que incluem: recuperação de óleos, combustão, cosméticos, produtos farmacêuticos, agricultura, lubrificação, alimentação, catálise enzimática, reações orgânicas e bio-orgânicas, síntese química de nanopartículas, etc. (MOULIK E PAUL, 1998).

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de um sistema microemulsionado como absorvente de H_2S e confecção de uma coluna de absorção recheada, para sua aplicação no processo de dessulfurização do gás natural. Para alcançar este objetivo foi realizada obtenção (síntese) e estudo das propriedades principais do tensoativo utilizado neste trabalho, bem como obtenção de diagramas pseudoternários com esse tensoativo em vários sistemas microemulsionados. Posteriormente, utilizando a coluna confeccionada, realizou-se ensaios de absorção, utilizando como líquido absorvedor um dos sistemas microemulsionados estudados. Todo o monitoramento do processo de absorção foi realizado através da fase gasosa, por cromatografia.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. Ele é uma mistura de hidrocarbonetos leves que, sob temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanecem no estado gasoso. Ele é composto basicamente por metano, etano, propano, e em proporções menores, de outros hidrocarbonetos de peso molecular maior. Geralmente, apresenta baixos teores de contaminantes como o nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.

Sua formação resulta do acúmulo de calor sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades, do tempo pré-histórico, devido ao processo de acomodação da crosta terrestre.

Mais leve que o ar, o gás natural dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 620°C. A título de comparação, vale lembrar que o álcool se inflama a 200°C e a gasolina a 300°C. Além disso, é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, o gás natural comercializado é odorizado com enxofre.

A principal vantagem do uso do gás natural é a preservação do meio ambiente. Além dos benefícios econômicos, o gás natural é um combustível não-poluente. Sua combustão é limpa, razão pela qual dispensa tratamento dos produtos lançados na atmosfera. É um ótimo substituto para as usinas a lenha e nucleares, diminuindo os níveis de poluição, de desmatamento e de acidentes ambientais.

O gás natural representa, atualmente, no Brasil, uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética. O mercado brasileiro de energia se caracteriza por um parque de geração instalado de 60 mil MW dos quais 5 mil são de origem térmica. Esse potencial disponibiliza cerca de 300 mil GWh de energia, onde a geração térmica entra com 14 mil GWh (4%) (FERNANDES Jr, 1999).

O consumo efetivo atinge 277 mil GWh, resultando um excedente elétrico de 53 mil GWh. Do número total de consumidores cadastrados, 40 milhões, o segmento industrial participa com 44,5%, o residencial com 27% e o comercial com 13%. O setor representou, em 1997, investimentos de R\$ 5,5 bilhões. Estima-se que entre 1998 e 2007 sejam investidos

cerca de R\$ 8,0 bilhões/ano, dos quais R\$ 3,4 bilhões/ano só em geração (FERNANDES Jr, 1999).

O crescimento da demanda energética é da ordem de 4 a 5 % ao ano, o que equivale a ser criada uma fonte energética de 3 mil MW/ano. A meta governamental é aumentar a capacidade de geração dos atuais 60 mil MW para 95.700 MW em 2007, significando um incremento anual de 3.700 MW. Nessa ampliação da geração, o gás natural entra com 6.500 MW. Isto significa uma demanda adicional de gás natural em torno de 10 bilhões de m³/ano (27 milhões de m³/dia), volume igual ao atualmente produzido pela Petrobrás (FERNANDES Jr, 1999).

O gás natural fica depositado no subsolo de duas formas principais: gás associado e gás não-associado.

2.1.1. Gás Associado

É aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é re-injetado na jazida ou queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo.

2.1.2. Gás Não-Associado

O Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir o gás. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás natural não-associado. O gás natural não-associado é mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de propano e de hidrocarbonetos leves.

Aproximadamente 75% de todo o gás natural norte-americano é produzido por reservatórios de gás não-associado. No Brasil as reservas do Nordeste são compostas por 50% de gás associado e 50% de não-associado, o que proporciona maior flexibilidade da produção, ao contrário do que ocorre na Bacia de Campos, onde toda a produção é de gás associado (FERNANDES Jr, 1999).

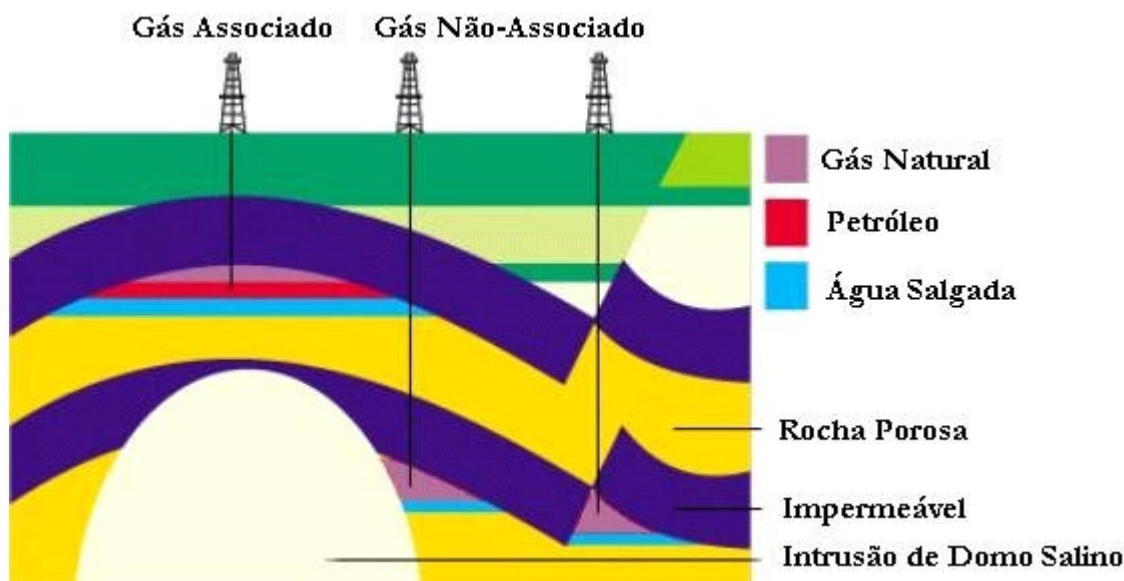


Figura 1. Representação do gás associado e não associado.

2.1.3. Composição do Gás Natural

Sua composição pode variar dependendo do fato do gás estar associado ou não ao óleo, ou de ter sido ou não processado em unidades industriais. A composição básica inclui metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular (em menores proporções). Sobre o nome de hidrocarbonetos, existe uma grande variedade de compostos de carbono e hidrogênio que quimicamente, de acordo com certas características, são divididos em grupos. Mais de 15 séries já foram identificadas, sendo que umas são encontradas com maior frequência que outras. As mais comumente encontradas são as parafinas ou alcanos, as olefinas ou alcenos, os alcinos e os aromáticos. Dentro de uma mesma série podem ser encontrados desde compostos mais leves e quimicamente simples como, por exemplo, o metano da série das parafinas, a compostos bem mais pesados e quimicamente complexos (FERNANDES Jr, 1999).

Além dos hidrocarbonetos, fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como: o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), água (H_2O), ácido clorídrico (HCl), metanol e impurezas mecânicas. A presença e proporção destes elementos dependem fundamentalmente da localização do reservatório, se em terra ou no mar, sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura da qual se originou, da geologia do solo, do tipo de rocha onde se encontra o reservatório, etc.

A composição comercial do gás natural é variada e depende da composição do gás natural bruto, do mercado atendido, do uso final e do produto do gás que se deseja. Os parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do gás natural são o seu teor de enxofre total, o teor de gás sulfídrico, o teor de gás carbônico, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico.

As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria N° 41, de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio). Estas especificações podem ser visualizadas na tabela abaixo:

Tabela 1. Especificação do gás natural.

Característica	Unidade	Limite			Método			
		Norte	Nordeste	Sul, Sudeste, Centro-Oeste	ASTM	ISO		
Poder calorífico superior	kJ/m^3	36.600 a 41.200	38.100 a 46.000		D 3588	6976		
	kWh/m^3	10,17 a 11,44	10,58 a 12,78					
Índice de Woobe	kJ/m^3	40.800 a 47.300	49.600 a 56.000		-	6976		
Metano, mín.	% vol.	68,0	86,0		D1945	6974		
Etano, máx.	% vol.	12,0	10,0					
Propano, máx.	% vol.	3,0						
Butano e mais pesados, máx.	% vol.	1,5						
Oxigênio, máx.	% vol.	0,8	0,5					
Hidrogênio	% vol.	Anotar*						
Inertes ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$), máx.	% vol.	18,0	5,0	4,0				
Nitrogênio, máx.	mg/m^3	-	2,0					
Enxofre, máx.	% vol.	70					D5504	6326-5
Gás sulfídrico (H_2S), máx.	mg/m^3	10,0	15,0	10,0			D5504	6326-3
Ponto de orvalho da água a 1 atm, máx.	$^{\circ}\text{C}$	-39	-39	-45	D5454	-		
Hidrocarbonetos líquidos	mg/m^3	Anotar*			-	6570		

* A ANP não regulamenta por esta portaria um valor máximo para estes compostos, porém para possível certificação é necessário indicar os valores das concentrações para as requeridas amostras.

2.2. Tensoativos

Os tensoativos são compostos anfifílicos, que são caracterizados por possuírem dois grupos distintos que diferem nas suas relações de solubilidade (WINSOR, 1948). As moléculas anfifílicas são moléculas não iônicas, aniônicas ou catiônicas em solução e possuem grupos de cabeça polar e cauda apolar bem definidos. Os grupos polares das moléculas anfifílicas sofrem interações solvofílicas com solventes polares como a água, enquanto o grupo apolar sofre interações solvofóbicas com a água. Em solventes apolares como óleo, os papéis dos grupos polares e apolares são invertidos (STOKES e EVANS, 1997).

Tensoativos, ou surfactantes, são importantes devido, principalmente, à sua capacidade em modificar algumas propriedades reacionais com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade. As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (BARROS NETO, 1996).

Os tensoativos são freqüentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas, e em alguns casos, a estereoquímica destas, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela. (BARROS NETO, 1996).

A representação de uma molécula tensoativa é mostrada na Figura 2.

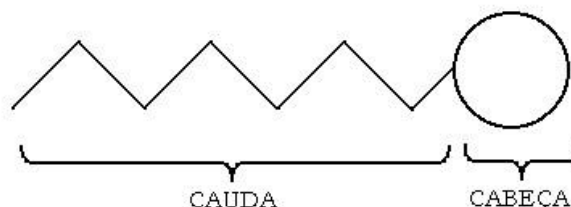


Figura 2. Estrutura de uma molécula tensoativa.

A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de agregados formados com o agente tensoativo.

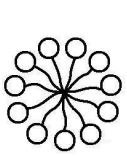

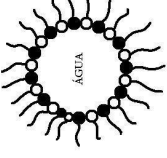
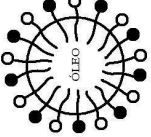
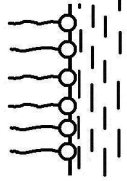
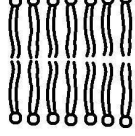
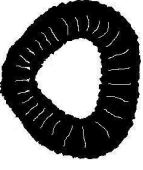
CARACTERÍSTICAS		MICELAS	MICELAS INVERSAS	MICROEMULSÕES	MONOCAPAS	BICAPAS	VESÍCULAS
Constituinte		Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, Cotensoativo, Solvente Apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas Camadas	Tensoativos com Duas Camadas
Método de Preparação		Dissolver o Tensoativo [$< \text{CMC}$] em Água	Dissolver o Tensoativo em Solvente Apolar	Dissolver o Tensoativo e Cotensoativo numa Mistura de Solventes Apolar/Água	Dissolver os Tensoativos Livres em Solvente Orgânico Volátil sobre a Superfície Aquosa	Dissolver os Tensoativos Livres em Solvente Orgânico sobre um Furo que Conecta Duas Soluções Aquosas	Submetendo a Solução a Ultrassom
Estrutura							
Peso Molecular Médio	2000-6000	2000-6000	$10^5 \cdot 10^6$	Depende da Área Coberta e da Densidade da Capa Formada	Depende da Área e da Densidade Coberta da Bicapa Formada	$> 10^7$	
Diâmetro (Å)	30-60	40-80	50-100	ϕ	ϕ	300-10000	
Estabilidade	Semanas, Meses	Semanas, Meses	Semanas, Meses	Horas, Dias	Horas	Semanas	
Difusão em Água	São Destruídas	Fonam Microemulsões Água \ Óleo	Óleo / Água + Água = Micelas Aquosas Água / Óleo + Água = Separação de Fases	São Destruídas	São Destruídas	Não se Alteram	

Figura 3. Tipos de agregados formados com o agente tensoativo. (MANIASSO, 2001)

2.2.1. Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: Tensoativos iônicos (catiônicos e aniônicos); Tensoativos não-iônicos e Tensoativos anfóteros.

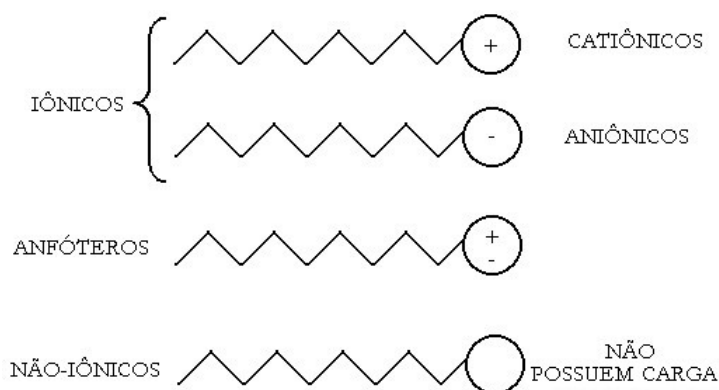


Figura 4. Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

2.2.1.1. Tensoativos Catiônicos

Estes tensoativos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupamentos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. São normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido sua efetiva ação microbiológica (MARCOU, 1990).

2.2.1.2. Tensoativos Aniônicos

São aqueles que possuem um ou vários grupos ionizáveis em solução aquosa, produzindo íons carregados negativamente na superfície ativa.

Os mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados (MARCOU, 1990).

2.2.1.3. Tensoativos Não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não formam íons. Eles representam a classe dos tensoativos que possuem um

vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, produtos farmacêuticos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração.

A maior razão para o uso desta classe de tensoativos refere-se à possibilidade de controle do balanço hidrófilo-lipófilo (BHL) e, conseqüentemente, a propriedade interfacial de sistemas tensoativos/óleo (MARCOU, 1990).

2.2.1.4. Tensoativos Anfóteros

Estes tensoativos possuem os dois grupos, catiônicos e aniônicos, o que permite que apresentem boa solubilidade através de um amplo limite de pH.

Uma grande quantidade das aplicações dos tensoativos anfóteros é obtida com a interação com outros tipos de tensoativos, de modo que juntos apresentem propriedades importantes, como: compatibilidade e sinergismo (BARROS NETO, 1996).

2.2.2. Propriedades dos Tensoativos

2.2.2.1. Formação de Micelas e CMC

Micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (CMC). Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está acima, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 4) (WEEST e HARWELL, 1992). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa. Em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm o que representa de 30-200 monômeros. A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc) (HINZE, 1979).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (SILVA, 2000).

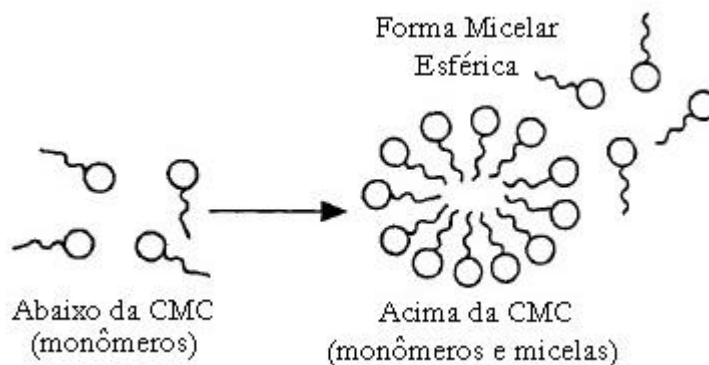


Figura 5. Formação do agregado micelar.

O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade (só para tensoativos iônicos) (ELWORTHY *et al*, 1968). Na Figura 6, é representada a variação de algumas propriedades e nela pode-se observar a mudança de comportamento que as mesmas experimentam ao alcançar a CMC (FENDLER, 1992)

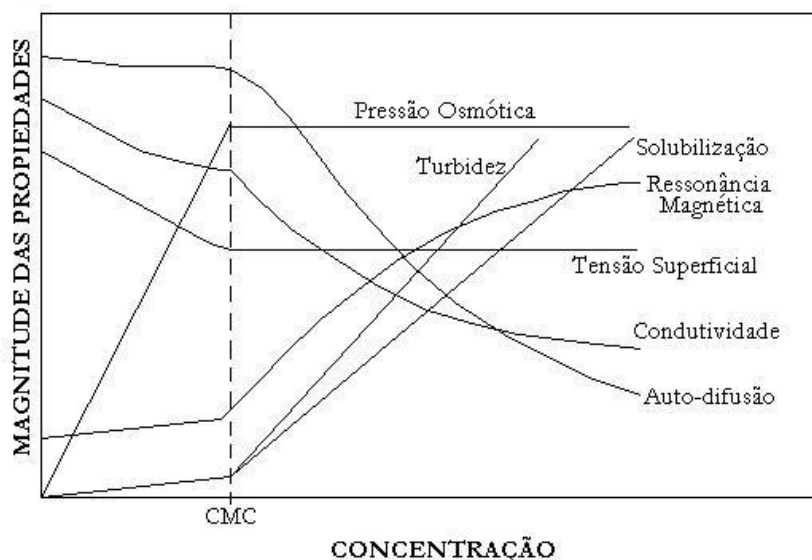


Figura 6. Variação de algumas propriedades físico-químicas.

A linha pontilhada corresponde a CMC.

O termo “interface” indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo “superfície” indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre,

medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada (MANIASSO, 2001).

O tensoativo tem uma característica de estrutura molecular, consistindo de um grupo funcional que tem atração pelo solvente, chamado, grupo liofílico. Quando o tensoativo é dissolvido em um solvente, a presença do grupo hidrofóbico no interior do solvente causa uma distorção da estrutura líquida do solvente, aumentando a energia livre do sistema (MANIASSO, 2001).

Em solução aquosa com tensoativo, esta distorção da água pelo grupo hidrofóbico do tensoativo resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula de tensoativo para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) (FENDLER, 1992).

Micelas não são estáticas, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico (ROSEN, 1978). Estes agregados podem participar de numerosas reações nas quais a solubilização de um ou mais reagentes na micela leva a uma significativa alteração na cinética reacional. A solubilização introduz duas novas situações que podem influenciar a velocidade reacional. Para solutos neutros (hidrofóbicos), o efeito de velocidade na reação térmica bimolecular é normalmente tratado em termos do “modelo da pseudofase”. Este modelo trata micelas ou outro meio coloidal como reações distintas.

Cada micela é composta por um certo número de moléculas de tensoativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar (MUKERJEE e MYSELS, 1971).

A estrutura da micela direta formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar (ROSEN, 1978).

A formação de associações de colóides pode também ocorrer em vários solventes não-polares; neste caso, os agregados dos tensoativos são denominados “micelas inversas” ou “micelas invertidas” (Figura 7). Nos sistemas de micelas inversas, as cabeças polares dos anfifílicos estão concentradas no interior do agregado e, por esta razão, formam um núcleo central hidrofílico.

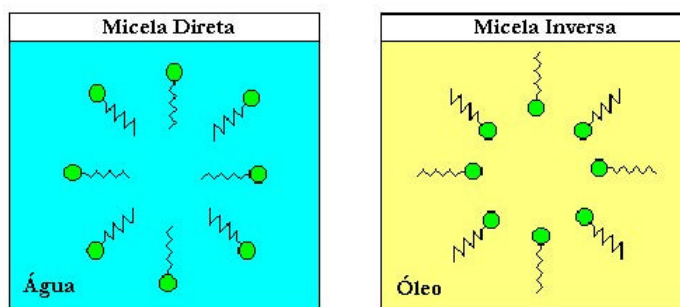


Figura 7. Representação esquemática de uma micela direta e inversa.

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solubilizado é, em geral, diretamente proporcional à concentração do tensoativo, desde que a concentração do tensoativo seja igual ou superior que a CMC e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar (DURHAM, 1961).

Estes efeitos são consequência da solubilização dos reagentes na micela, sendo, que ocorrem deste modo, atribuídos ao balanço das interações de hidrofobicidade e eletrostática entre os reagentes e o sistema micelar. Para várias reações, aspectos eletrostáticos simples podem ser considerados ao se explicar os efeitos micelares observados. Isto é esperado porque a taxa da reação nucleofílica que envolve um extrato solubilizado neutro e um nucleófilo pode ser acelerada por uma micela catiônica e inibida por uma micela aniônica. Efeito micelar oposto pode ser esperado para uma reação eletrofílica envolvendo um substrato e um eletrófilo. Quando sistemas envolvendo micelas não iônicas ou anfóteras são empregados, somente pequenos efeitos na cinética reacional são esperados (MANIASSO, 2001).

Em um senso qualitativo, estes efeitos podem ser orientados em termos de estabilização eletrostática do estado de transição relativo para o conhecimento geral dos estados dos reagentes. Deve-se salientar que nem todos os incrementos ou inibição da reação podem ser explicados pela simples consideração eletrostática. Em vários casos, a interação hidrofóbica tem mais valor do que o desfavorável efeito eletrostático sendo necessário levá-la em consideração (CORDES, 1973).

Em contraste com a micela direta, o efeito catalítico das micelas reversas possui um conjunto mais complicado envolvendo outros fatores em adição ao eletrostático e a consideração hidrofóbica. A comparação das características de diferentes tipos de agregados que formam os agentes tensoativos podem ser visualizadas na Figura 3, na página 9.

2.2.2.2. Efeito Micelar Sobre as Reações Químicas: Catálise Micelar

Os efeitos que as micelas exercem nas reações químicas têm sido estudados durante as últimas décadas, resultando no desenvolvimento de equações teóricas correspondentes aos processos químicos que ocorrem em ambientes micelares (MANIASSO, 2001).

Os sistemas micelares podem modificar a velocidade das reações e surpreende, portanto, que estas características tenham sido pouco exploradas para melhorar os métodos cinéticos de análises. As micelas catalisam as reações químicas e para que esta catálise ocorra é necessário que se cumpram duas condições:

- O substrato deve se solubilizar no agregado micelar;
- O centro da solubilização não deve impedir que o centro reativo do substrato seja acessível ao reativo atacante.

As interações eletrostáticas podem influir na etapa de transição e/ou na concentração dos reativos nas proximidades do centro da reação. Assim, uma micela catiônica pode catalisar a reação entre um ânion nucleofílico e um substrato neutro, mediante o deslocamento da carga negativa que se gera na etapa de transição e, como consequência, diminuir a energia de ativação da mesma. Pode também catalisar esta reação aumentando a concentração do ânion nucleófilo na interface micela-água, perto do centro reativo do substrato. Por outro lado, as interações do tipo hidrofóbico são especialmente importantes já que determinam a localização do substrato ao solubilizar na micela, assim como o grau de incorporação do mesmo (Figura 8) (MANIASSO, 2001).

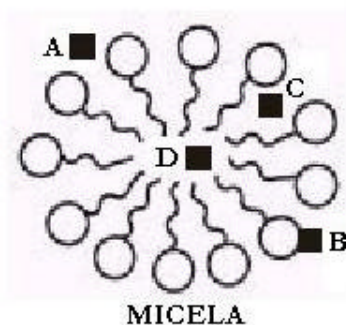


Figura 8. A, B, C e D indicam os locais de possível interação entre o substrato e a micela.

Deve-se levar em conta que, se o substrato contém grandes grupos hidrófobos em sua estrutura, isto pode levar à formação de micelas mistas com o tensoativo. Este fenômeno também afeta em grande extensão a velocidade e a estereoquímica da reação na qual o substrato participa (MANIASSO, 2001).

Os mecanismos que envolvem esta modificação no meio reacional são complexos, e não totalmente estabelecidos, sendo que várias teorias descrevem o que pode ocorrer durante este processo (MENGER *et al.*, 1978).

2.2.2.3. Adsorção

Devido aos tensoativos possuírem grupos solúveis e insolúveis em água, eles tendem a adsorver a interface, tal como ar-água ou óleo-água. Esta adsorção leva a uma diminuição na tensão superficial (ou interfacial) até que a interface seja efetivamente saturada com moléculas de tensoativos (LOMAX, 1996), como é mostrado na Figura 9.

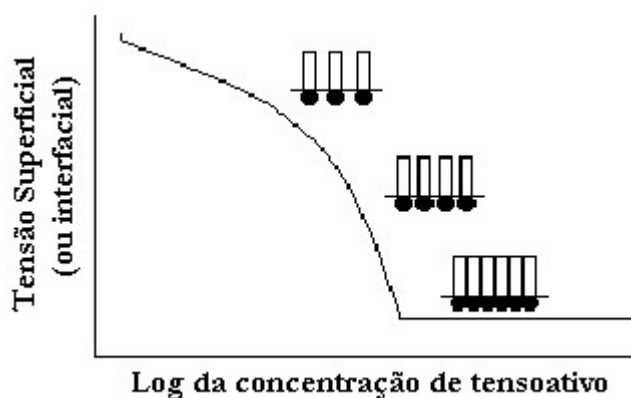


Figura 9. Tensão versus concentração de tensoativo.

A adsorção das moléculas à interface será determinada pela propriedade de permanecer em proximidade. Tensoativos iônicos repelirão uns aos outros (Figura 10), inibindo uma maior aproximação, porém moléculas de tensoativos não-iônicos se adsorverão mais próximo que as moléculas de tensoativos iônicos devido não existir repulsão elétrica. Entretanto, o rearranjo de não-iônicos é limitado pela hidratação ao redor dos grupos de cabeça (SILVA, 2000).

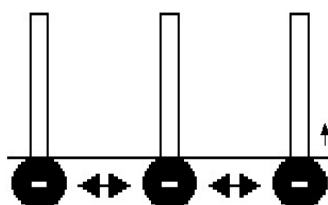


Figura 10. Repulsão entre grupo de cabeças iônicas.

2.2.2.4. Temperatura de Krafft

Krafft (1895) mostrou que a solubilidade de um agente tensoativo iônico aumenta rapidamente sob condições definidas de temperatura e energia térmica necessárias para destruição dos cristais e formação de micelas. Esta temperatura onde ocorre a solubilização do tensoativo é definida como temperatura de Krafft (SILVA, 2000).

Abaixo da temperatura de Krafft e em baixa concentração de tensoativos, a solubilização é muito fácil, formando uma solução de monômeros; acima desta temperatura, a solubilização aumenta rapidamente, o cristal é destruído e o tensoativo dissolve-se e são formadas as micelas muito solúveis (BERTHOD, 1983). A Figura 11 mostra a solubilização de tensoativos em função da concentração e da temperatura (SILVA, 2000).

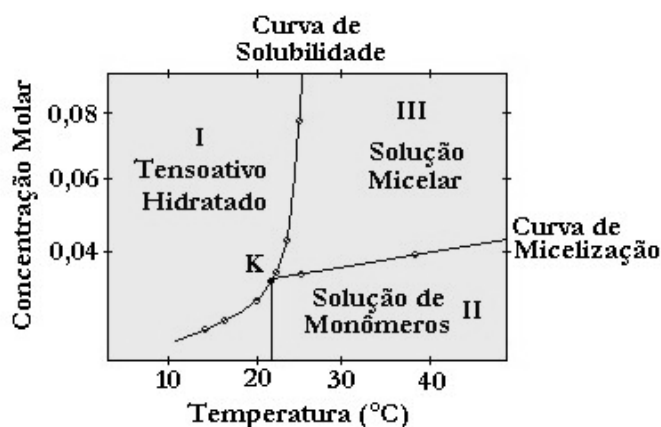


Figura 11. Diagrama de fase de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Kraft.

2.2.2.5. Ponto de Turbidez

Por não apresentar o fenômeno de Kraft, os tensoativos não-iônicos podem ser caracterizados pelo ponto de perturbação ou turbidez. Em uma determinada temperatura e concentração, os tensoativos não-iônicos, em solução aquosa, apresentam um fenômeno de demixão a um ponto crítico (SILVA, 2000).

A curva de demixão apresenta uma altura extremamente dissimétrica, provavelmente devido à diferença muito grande entre as massas moleculares de água e tensoativo (BARROS NETO, 1996). A Figura 12 mostra o ponto de demixão para tensoativos não-iônicos.

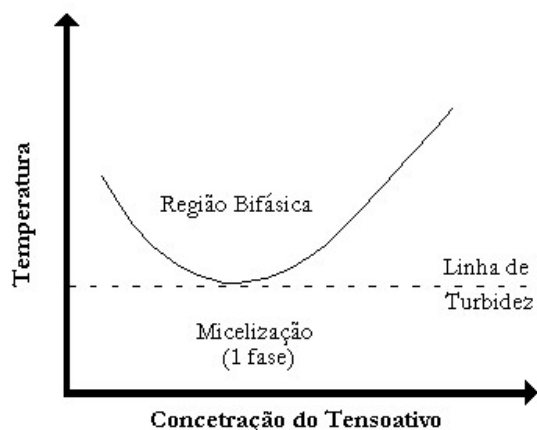


Figura 12. Curva de solubilidade para tensoativo não-iônico em função da temperatura.

Esta separação de fases ocorre em um ponto chamado de "ponto de turbidez", a uma elevada temperatura e tem origem em um equilíbrio entre as interações repulsivas e interações atrativas solução-solução e água-solução associadas ao aumento da entropia (SILVA, 2000).

O fenômeno do ponto de turbidez também é observado com o tensoativo anfótero (NILSON *et al.*, 1984), mas o caso deste tensoativo é particular. Comparando os seus diagramas binários em função da temperatura com o dos não-iônicos, verifica-se que para o primeiro a região bifásica é situada abaixo da curva de separação de fases e não acima; a região monofásica está localizada acima da curva do ponto de turbidez. Os tensoativos anfóteros apresentam o fenômeno de separação de fase diminuindo a temperatura e não aumentando, como é o caso dos tensoativos não-iônicos.

2.2.2.6. Solubilidade

A propriedade fundamental do tensoativo é a presença de grupos solúveis em água e óleo em sua molécula.

Em meios não-polares as forças de atração entre moléculas são principalmente: de dispersão de London e de interações de van der Waals.

A solubilização em um meio micelar pode se dar por incorporação de um soluto hidrofóbico no interior das micelas e por associação de um soluto anfifílico à micela. O poder solubilizante do tensoativo é definido como a relação entre o número de moles do solubilizado e o número de moles do tensoativo na forma micelar. O poder de solubilização é expresso em termos da concentração máxima em aditivo (CMA):

$$CMA = (C_1 - S_1) / [M (C - CMC)] \quad (01)$$

onde:

- S_1 é a solubilidade do solubilizado dentro do solvente puro (g/L);
- C_1 é a concentração limite do solubilizado na solução micelar (g/L);
- M é a massa molar do solubilizado (g/mol);
- C e CMC são as concentrações do tensoativo e micelar crítica, respectivamente (mol/L).

2.2.2.7. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

Griffin (1948), introduziu a noção de balanço Hidrófilo-Lipófilo ou (BHL), estabelecendo assim, e pela primeira vez, um sistema para classificar, numericamente, as propriedades hidrófilas e lipófilas das substâncias tensoativas. Os valores de BHL estão compreendidos entre 1 e 50, aumentando à medida que a substância torna-se mais hidrófila (BARROS NETO, 1996).

Graças ao sistema desenvolvido por Griffin, a seleção de um tensoativo (ou mistura de tensoativos) mais adequado para cada tipo de emulsão, ou seja, água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) tornou-se mais simples e racional (BARROS NETO, 1996).

O BHL é característico de cada tensoativo e determina a região de aplicação, dependendo da necessidade pode-se escolher um tensoativo de acordo com a escala de Griffin, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Aplicação dos agentes emulsivos de acordo com os valores de BHL.

APLICAÇÃO DO TENSOATIVO	BHL
Agentes antiespuma	1 - 3
Agentes emulsivos A/O	3 - 8
Agentes molhantes	7 - 9
Agentes emulsivos O/A	8 - 16
Detergentes	13 - 15
Agentes solubilizantes	16 - 18

2.3. Emulsões

Óleo e água não se misturam. As emulsões são sistemas coloidais formados por dois líquidos não miscíveis, onde um é finamente disperso no outro sob a forma de gotículas (BERTHOD, 1983).

Do ponto de vista da termodinâmica, podemos distinguir dois tipos de emulsão: sistemas termodinamicamente estáveis são chamados de microemulsões e quando metaestáveis (ou instáveis) estes sistemas são conhecidos como macroemulsões. Ambos os tipos de sistemas compartilham um número comum de propriedades estruturais, embora, como seus prefixos sugerem, microemulsões envolvem uma menor escala de comprimento estrutural característica (<100nm) que as macroemulsões (STOKES e EVANS, 1997).

2.4. Microemulsões

O termo microemulsão (μE) foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman (1943). Misturando-se adequadamente água, um hidrocarboneto hidrofóbico (óleo) e componentes anfifílicos apropriados, fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados sem que seja necessário adicionar uma quantidade substancial de trabalho (SCHULMAN e ROBERTS, 1982). Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade aparente (aproximadamente 10 cP) e geralmente são opticamente transparentes e isotrópicos (CLAUSE *et al.*, 1987).

As microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as verdadeiras emulsões. Segundo Moulik e Paul (1998) nas microemulsões o tamanho médio das partículas está compreendido entre 5 – 100 nm, sendo naturalmente polidispersas, com este parâmetro diminuindo à medida que diminui o tamanho da gotícula.

As principais características das microemulsões estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas. Estas propriedades estão intimamente relacionadas às moléculas anfifílicas que compõem a formação das microgotículas microemulsionadas.

As microemulsões são fisicoquimicamente diferenciadas das macroemulsões (normalmente chamadas emulsões), sendo, na última, o tamanho da partícula maior que 0,1 mm, o que confere as emulsões uma cor branco-leitosa e ausência de transparência, a estabilidade é menor e a manutenção é limitada. Faz-se necessário que sejam feitas ocasionais

homogeneizações-agitações para prevenir que as macroemulsões quebrem (separação de fases) (SCHAHIDZADEH *et al.*, 1999).

O cotensoativo é uma molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos pode-se utilizar um álcool, apesar das aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel (MOURA, 1997).

2.4.1. Estrutura das Microemulsões

Schulman e Roberts (1982) propuseram um modelo estrutural para microemulsões que se adaptam as formações contínuas em óleo ou em água. Em ambas formações há uma camada de moléculas anfifílicas separadas por cotensoativos em forma de membrana (BARROS NETO, 1996).

Para as formulações ricas em óleo, onde as microgotículas são denominadas inversas e aproximadamente esféricas (Figura 13 [A] e [C]), a membrana em volta da fase dispersa aquosa é constituída de moléculas anfifílicas separadas por cotensoativos. De maneira que as cabeças polares dos tensoativos estejam voltadas em direção à água e, conseqüentemente, as caudas apolares encontrem-se dirigidas para o óleo.

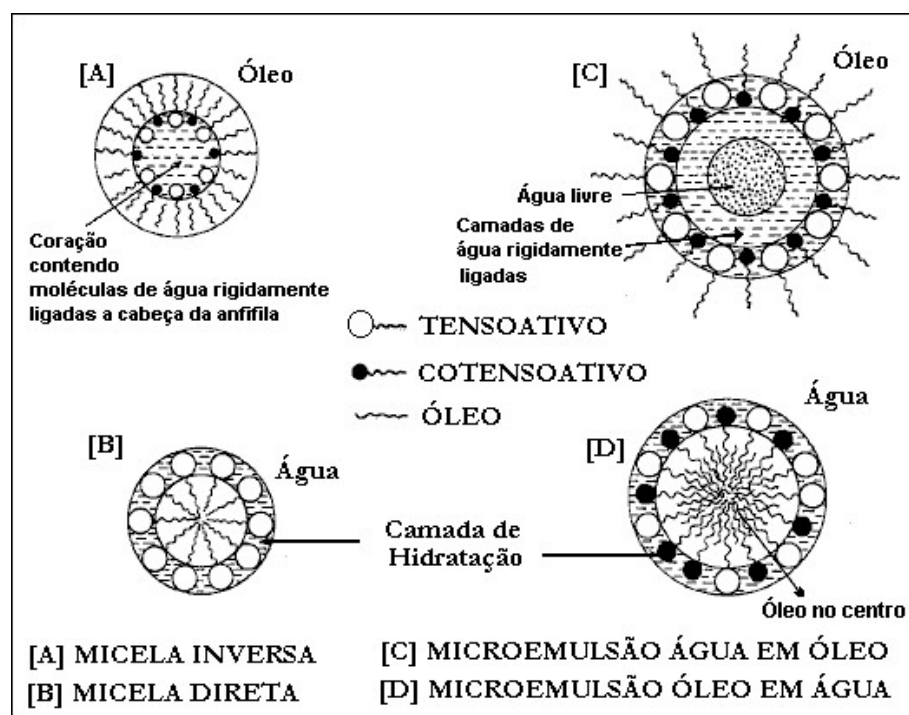


Figura 13. Representação ilustrativa das micelas e microemulsões (MOULIK E PAUL, 1998).

Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorre micelas do tipo direta, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela. A Figura 13 ([B] e [D]) representa este tipo de estrutura.

Uma vez que este modelo proposto por Schulman, não é representativo de microemulsões que contém quantidades aproximadamente iguais de óleo e água, Scriven (1976) propôs um novo modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas que representa melhor este tipo de estrutura (Figura 14[a]). Em microemulsões com altas concentrações de tensoativos pode-se observar uma estrutura do tipo lamelar (BELLOCQ *et al.*, 1979), conforme mostra a Figura 14[b].

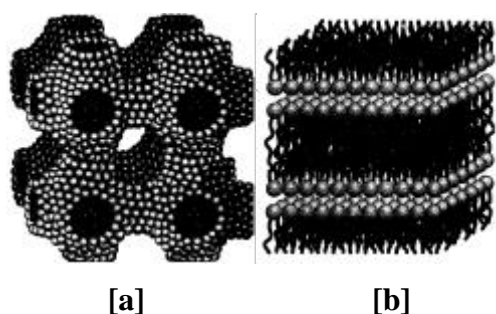


Figura 14. Estruturas de uma microemulsão: [a] bicontínua; [b] lamelar.

2.4.2. Sistemas de Winsor

Winsor (1948), foi o primeiro a propor uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa (Figura 15). Em função da natureza das fases envolvidas, foram estabelecidos quatro sistemas:

- Winsor I (WI): É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Onde o posicionamento das fases é definido pela diferença de densidade.
- Winsor II (WII): Representa o equilíbrio entre a fase microemulsão e uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII): Sistema trifásico, onde a fase microemulsionada encontra-se em equilíbrio com uma fase orgânica e uma aquosa.
- Winsor IV (WIV): Existe apenas uma fase microemulsionada, isto é um sistema monofásico.

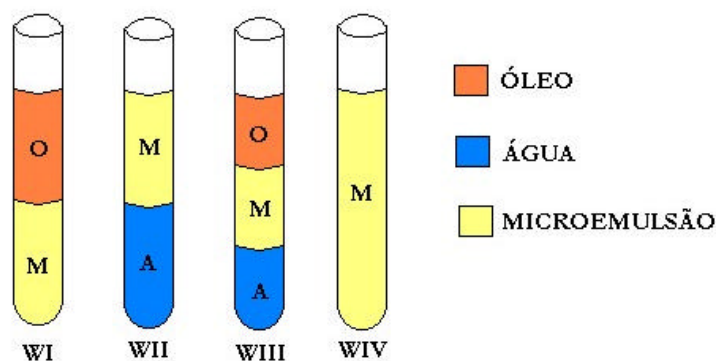


Figura 15. Classificação dos sistemas de Winsor.

2.4.3. Propriedades das Microemulsões

O estudo das propriedades físicas das microemulsões é de suma importância para quem utiliza estes tipos de sistemas, principalmente por capacitar o reconhecimento de sua presença e entender que medidas podem ser tomadas para modificar o seu comportamento em nosso benefício (MOURA, 1997).

A *difusão da luz* consiste na difração dos raios luminosos que atravessam as microemulsões. Isto ocorre por terem as partículas de colóide, diâmetro médio maior que o comprimento de onda do feixe de luz incidente (CANALS, 1968).

A *birrefringência* é um fenômeno de dispersão de luz e, é estudada separadamente, por requerer uma fonte de luz polarizada e alguma instrumentação para observá-la. O estudo deste fenômeno é uma das ferramentas utilizadas para explicar o que acontece quando um sistema microemulsão inverte do tipo A/O para O/A passando pelo estágio de gel viscoelástico (PRINCE, 1977).

As propriedades macroscópicas das formações microemulsionadas como a *condutividade elétrica* e *viscosidade*, estão sempre relacionadas com as microestruturas presentes no fluido. A viscosidade das soluções diluídas de tensoativos iônicos e não iônicos pode ser usada para obter informações sobre a forma, tamanho e hidratação das micelas (MOULIK e PAUL, 1998).

2.4.4. Diagrama de Fases

Os diagramas de fases são normalmente utilizados para representar os sistemas microemulsionados formados por três ou quatro constituintes, de modo que as regiões de Winsor possam ser delimitadas e visualizadas, quando possível.

2.4.4.1. Diagramas Ternários

A representação gráfica dos sistemas microemulsionados formados por três constituintes (uma fase polar, que geralmente é a água, uma fase apolar ou fase óleo e o tensoativo) é realizada num triângulo equilátero, onde cada vértice é ocupado por um constituinte puro e a região de microemulsão é facilmente identificada (Figura 16).

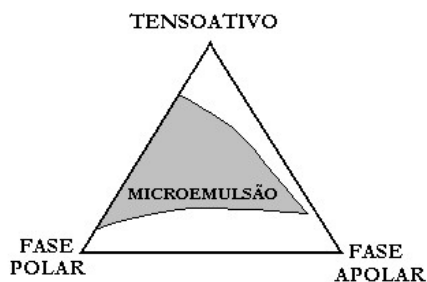


Figura 16. Representação de um diagrama ternário indicando a região de microemulsão para um sistema formado por três constituintes.

2.4.4.2. Diagramas Quaternários

São utilizados para delimitar regiões de microemulsões para sistemas formados com quatro constituintes (os mesmos constituintes de diagramas ternários mais um novo componente: o cotensoativo). Estes sistemas necessitam de um tetraedro regular para sua representação, pois cada vértice indica um componente puro (Figura 17).

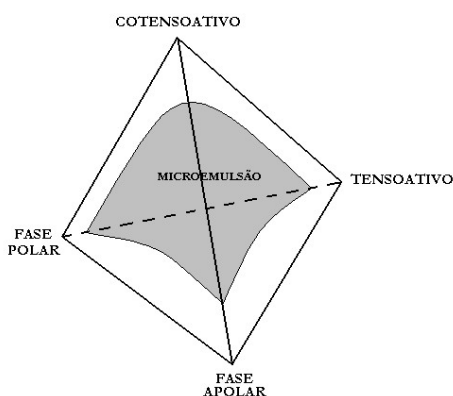


Figura 17. Representação de um diagrama quaternário mostrando a região de microemulsão para um sistema formado por quatro constituintes.

2.4.4.3. Diagramas Pseudoternários

Estes diagramas surgiram como uma alternativa para facilitar a representação e interpretação dos sistemas microemulsionados com quatro constituintes.

Sua construção é realizada agrupando-se em um único vértice do triângulo equilátero, dois constituintes e assumindo que estes formam um pseudoconstituente puro (Figura 18).

As relações mais utilizadas entre os constituintes são:

- Relação água/tensioativo constante: utilizada em estudos de difusão da luz.
- Relação tensioativo/cotensioativo constante: utilizada no estudo do comportamento das fases da microemulsão.

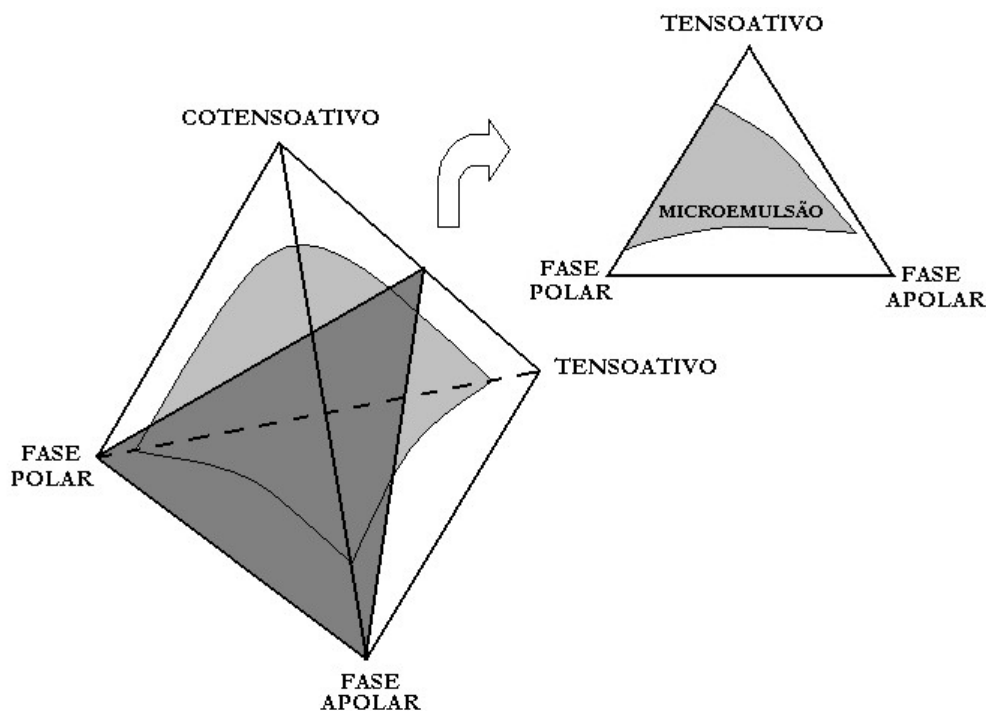


Figura 18. Diagrama pseudoternário com relação tensioativo/cotensioativo constante.

No interior do domínio monofásico de um diagrama pseudoternário, pode-se delimitar várias zonas. Isto pode ser visto na Figura 19.

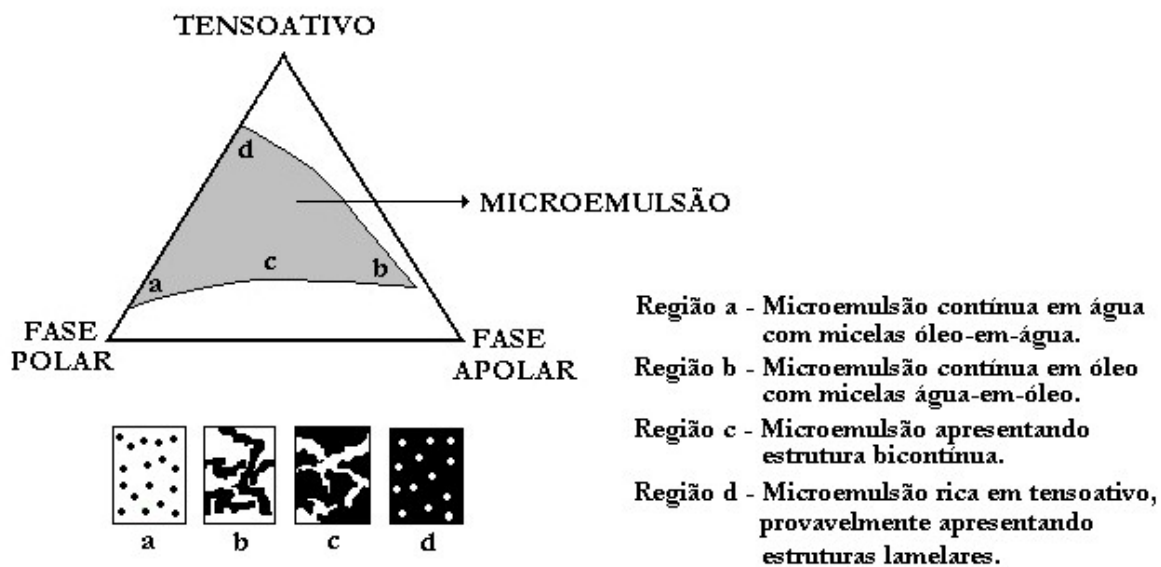


Figura 19. Diferentes zonas do diagrama pseudoternário de um sistema com quatro constituintes, (MOURA, 1997).

2.4.5. Parâmetros que Influenciam no Comportamento das Microemulsões

Para formar uma microemulsão pelo menos três ingredientes são necessários: um solvente polar, um apolar e o tensoativo. Uma vez que as microemulsões ocorrem somente sob certas condições, faz-se necessário entender a influência de alguns fatores sobre suas propriedades.

2.4.5.1. Influência do Tensoativo

Dependendo do tipo de microemulsão que se deseja obter, deve-se escolher um tensoativo mais hidrofílico ou não.

Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo água em óleo (A/O), utiliza-se um tensoativo com características mais hidrofóbicas ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A) utiliza-se um tensoativo mais hidrofílico.

2.4.5.2. Natureza e Concentração do Cotensoativo

Cotensoativos são moléculas não-iônicas (geralmente álcoois) de cadeia média que, associadas a tensoativos iônicos, auxiliam na estabilização das microemulsões, diminuindo a repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos e fazendo com que a tensão interfacial se reduza a níveis muito baixos e melhorando a fluidez do filme.

A Figura 20 ilustra de maneira esquemática o papel do cotensoativo.

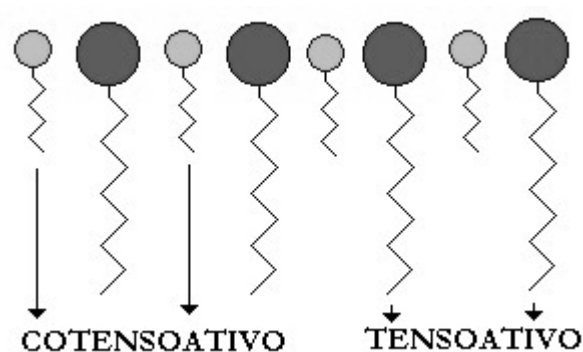


Figura 20. Representação de uma molécula cotensoativa.

O álcool, assim como os tensoativos, apresenta um grupo polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico, que é a cadeia carbônica mais ou menos ramificada. Estudos mostram que a estrutura do álcool interfere de maneira significativa na forma e no tamanho da região de microemulsão, (BARROS NETO, 1996).

2.4.5.3. Influência da Razão C/T

A razão C/T é um parâmetro muito importante na determinação da solubilidade do sistema, de modo que o aumento desta razão amplia a região de microemulsão, ao passo que o decréscimo desta razão implica na diminuição da região de microemulsão (LEITE, 1995).

2.4.5.4. Influência da Temperatura

O aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase óleo no sistema, ao mesmo tempo em que diminui a fase aquosa. Devido a este aumento da capacidade hidrofílica, os tensoativos irão solubilizar mais facilmente na água, promovendo a transição da região de WII → WIII → WI (BARROS NETO, 1996).

2.4.5.5. Influência da Salinidade

A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. Com isso, observa-se que aumentando a salinidade do meio ocorre uma diminuição da região de microemulsão e um aumento na região de WII.

2.4.5.6. Natureza do Óleo

A natureza do óleo pode influenciar no comportamento da região de microemulsão, seja através do decréscimo ou aumento da cadeia do hidrocarboneto e até mesmo da substituição por um grupo aromático. O aumento da cadeia do óleo ocasiona uma diminuição da solubilização da microemulsão.

2.5. Absorção

A absorção de gás envolve a transferência de componente solúvel de uma fase gasosa para um absorvente líquido relativamente não-volátil. Na absorção as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido, e o movimento na direção inversa é desprezível. Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel. Uma vez que se deseja remover o soluto da mistura gasosa, considere um soluto na forma de vapor (por exemplo, ácido sulfídrico), misturado com um gás, a ser chamado de "inerte" (por exemplo, os hidrocarbonetos que compõem o gás natural). Esse nome de inerte deve-se ao fato de que ele permanecerá sempre na fase gasosa, não será transportado, ou seja, a solubilidade do inerte é muito baixa em relação à do soluto.

A retirada do soluto (H_2S) seria feita através de um adsorvente (por exemplo, uma zeólita) ou um "reagente químico" (por exemplo, a dodecilamina). No primeiro caso, a remoção seria através do poder de adsorção da zeólita (processo físico); no outro caso, o ácido sulfídrico reagiria com um dos componentes que formam a microemulsão ou seja, a dodecilamina (processo químico). Dependendo do caso, um ou outro método pode ser mais interessante e econômico (SONG e SALVAGNINE, 2001).

Uma outra simplificação, muitas vezes adotada, é considerar que a água (para o caso do solvente físico) também seja inerte, isto é, ela permanece na forma de líquido e praticamente não evapora. Essa simplificação, em geral, é aceitável porque a quantidade de água evaporada, quando ocorre, normalmente é desprezível em relação à quantidade de soluto que é absorvido. Assim, tem-se um inerte no gás e um inerte no líquido, e o único componente que passa de uma fase à outra é o soluto (SONG e SALVAGNINE, 2001).

Em termos de aplicações industriais, pode-se citar diversos exemplos de absorção, tais como: na purificação de gases de combustão, remoção de CO_2 na fabricação de amônia, recuperação de solutos (SO_2 , acetona, HCl , etc.) em processos diversos.

2.5.1. Descrição do Processo

Uma instalação típica está mostrada na Figura 21. Neste esquema, o processo é contínuo, em regime permanente, e os fluxos são em contracorrente. A alimentação, constituída de uma mistura gasosa (soluto mais o inerte), é introduzida no fundo da coluna. O

solvente é alimentado no topo da coluna. A coluna pode ser de "pratos" ou de "recheio". O importante é saber que esses dispositivos (pratos ou recheio) devem propiciar um bom contato entre as duas fases (de gás e de líquido) dentro da coluna, de modo a promover uma melhor remoção do soluto pelo solvente. Gás tratado e mais purificado (com menor teor de soluto), sai no topo da coluna e a solução líquida sai embaixo (SONG, 2001).

A razão pela qual o soluto sai do gás e passa para a fase líquida é a existência de uma diferença (força motriz) entre a concentração do soluto na fase gasosa e no gás em equilíbrio com o líquido (interface das duas fases). É o mesmo processo pelo qual o calor passa de uma porção mais quente para uma mais fria de um mesmo fluido: há uma diferença ou força motriz térmica, (SONG, 2001).

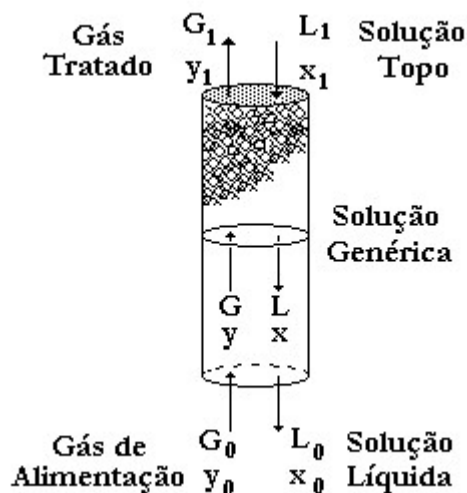


Figura 21. Esquema de uma coluna de absorção de contato contínuo (recheio).

Em algumas situações, pode ocorrer de se usar um solvente recuperado. Nesse caso, como a recuperação nunca é "perfeita", o solvente alimentado no topo da coluna já contém um pouco de soluto. Naturalmente, em termos de poder de absorção, essa pequena presença de soluto vai atrapalhar a sua remoção no processo.

2.5.1.1. Relação de Equilíbrio Líquido-Gás

Em qualquer processo de separação ou troca, há de se conhecer o limite termodinâmico. Por exemplo, num trocador de calor, se a temperatura do fluido quente se iguala à do fluido frio (atingiu-se o limite ou equilíbrio térmico), cessa a possibilidade de troca térmica. No caso da coluna de absorção o limite é dado pelo equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, isto é, se a concentração de soluto no gás entra em equilíbrio com a concentração no líquido (COULRSON e RICHARDSON, 1991).

Pela regra das fases, sabemos que:

$$j + V = C + 2 \quad (02)$$

Onde:

- j é o número de fases (no caso são duas: gasosa e líquida);
- V é o grau de liberdade (a ser determinado);
- C é o número de componentes (no caso são três: amônia, ar e água).

Portanto, resulta que $V = 3$, ou seja, deve se fixar três variáveis intensivas no estado de equilíbrio. Em termos industriais, é muito comum "fixar" a temperatura e a pressão, por serem mais fáceis de ajustar operacionalmente. Com isso, para um dado sistema, dada a concentração de soluto no líquido, a concentração do soluto na fase gasosa em equilíbrio com o líquido já estará definida. (COULRSON e RICHARDSON, 1991).

2.5.2. Absorção com Reação Química

O processo de absorção do gás no líquido pode ser um processo físico ou químico, onde neste último, o gás, em absorção, reage quimicamente com um componente da fase líquida. Por exemplo, na absorção de gás carbônico através do refrigerante, o gás carbônico reage diretamente com o refrigerante e o processo de transferência de massa é realizado. Como também no caso do dióxido de carbono que é absorvido em uma solução de etanolamina, há neste caso, uma reação química direta entre a amina e o gás. Em tais processos as condições de equilíbrio entre as fases gasosa e líquida devem ser estudadas. Na fase líquida há um filme líquido seguido por uma zona de reação. O processo de difusão e reação da substância química pode ser representado por uma extensão da *Teoria do Filme*

proposto por HATTA (COURSON e RICHARDSON, 1991). Considerando, uma reação química irreversível e do tipo no qual o gás (soluto) A é absorvido de uma mistura por uma substância B na fase líquida, de acordo com a equação $A + B \rightarrow AB$. Com a passagem do gás pela interface líquida, o mesmo se dissolve e reage imediatamente com B . O novo produto formado, AB , dissolve facilmente na fase líquida. A concentração de B que na região do seio da fase líquida, fase volumétrica no meio da fase líquida, é constante e igual a inicial, decai gradativamente, à medida que entra na interface gás-líquido. O tamanho final desta zona de reação será tal que a taxa de difusão de A , na interface gás-líquido, é igual à taxa de difusão de B no *Bulk* do líquido (COURSON e RICHARDSON, 1991). Quando esta condição for alcançada, as concentrações de A , B , e AB podem ser visualizadas na Figura 22.

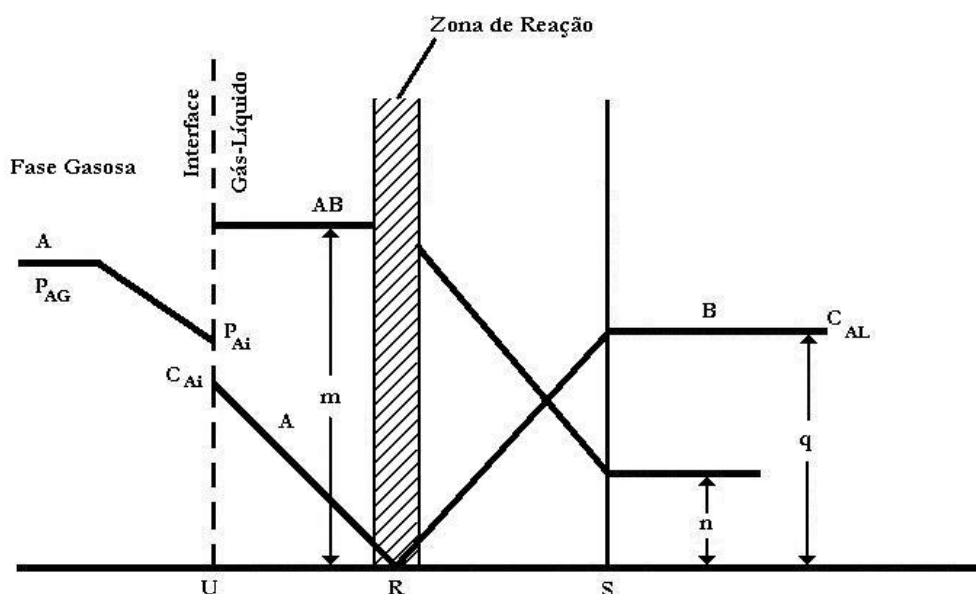


Figura 22. Zona de reação para uma absorção com reação química.

No diagrama acima, o plano da interface entre gás e líquido é representado pela letra U , a zona de reação por R , e o limite exterior de filme líquido por S . Então A difunde-se pelo filme de gás como resultado da força motriz $p_{AG} - p_{Ai}$ e difunde-se na zona de reação como resultado da força motriz C_{Ai} na fase líquida. O componente B difunde-se no corpo principal do líquido à zona de reação sob uma força motriz q , e o produto não-volátil AB difunde-se antes do *Bulk* do líquido sobre uma força motriz $m - n$ (COURSON e RICHARDSON, 1991). A comparação entre os processos com e sem reação química podem ser vistos na Figura 23.

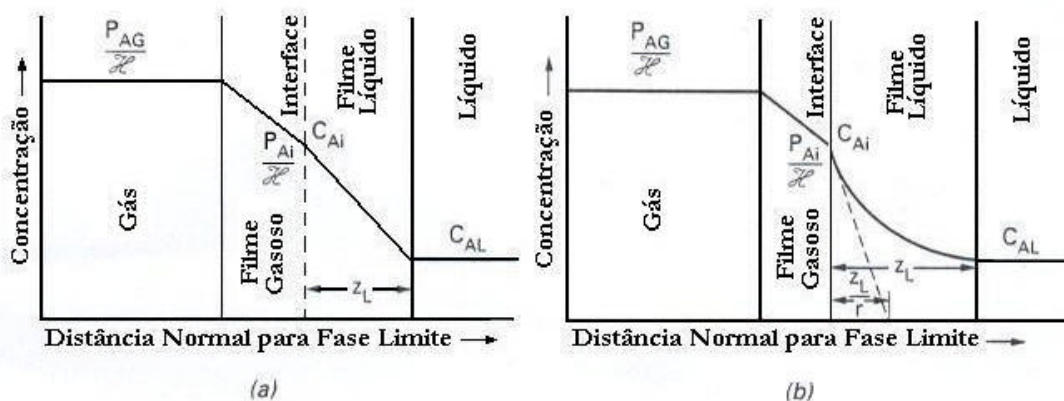


Figura 23. Zona de reação para uma absorção (a) sem reação química e (b) com reação química.

Para transferência na fase de gás:

$$N'_A = k_g (p_{Ag} - p_{Ai}) \quad (03)$$

e na fase líquida:

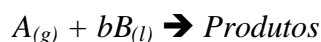
$$N'_A = k_l (C_{Ai} - C_{Al}) \quad (04)$$

O efeito da reação química é acelerar a remoção de A na interface, e supondo que o tempo r mede o tempo da reação:

$$N''_A = r \cdot k_l (C_{Ai} - C_{Al}) \quad (05)$$

2.5.3. A equação da velocidade

Considere a reação



Para a reação acima se suponha que o reagente A é solúvel no líquido, mas o reagente B não é solúvel no gás. Portanto, antes que A possa reagir há de penetrar e mover-se dentro da fase líquida e a reação se efetuará somente nesta fase.

A expressão global da velocidade tem que levar em consideração a resistência ao transporte de massa (para por em contato os reagentes entre si) e a resistência da etapa da reação química. Com o valor relativo destas duas resistências pode variar amplamente, tem-se uma grande quantidade de possibilidades, e como cada caso requer uma análise particular será necessário identificar o regime cinético e selecionar aquele que se ajuste melhor a situação física estudada.

2.5.4. Regimes cinéticos para transferências de massa e reação

Em termos da Teoria de Duas Camadas, a Figura 24 mostra a progressão de uma das situações que podem ocorrer à medida que as velocidades relativas de reação e de transferência de massa variam de um extremo a outro. De acordo com esta teoria, podem apresentar-se distintos casos quando os valores relativos das velocidades de transporte de massa e da reação química variam de um extremo a outro.

Neste estudo particular será tratado o caso correspondente a uma reação rápida com alto C_B , a velocidade de reação química terá uma cinética de pseudoprimeira ordem com isso, C_B não cai apreciavelmente dentro da camada (Figura 24), então ela pode ser considerada como sendo constante e a equação de velocidade de segunda ordem simplifica-se para uma expressão de velocidade de primeira ordem, de resolução mais simples (LEVENSPIEL, 1980).

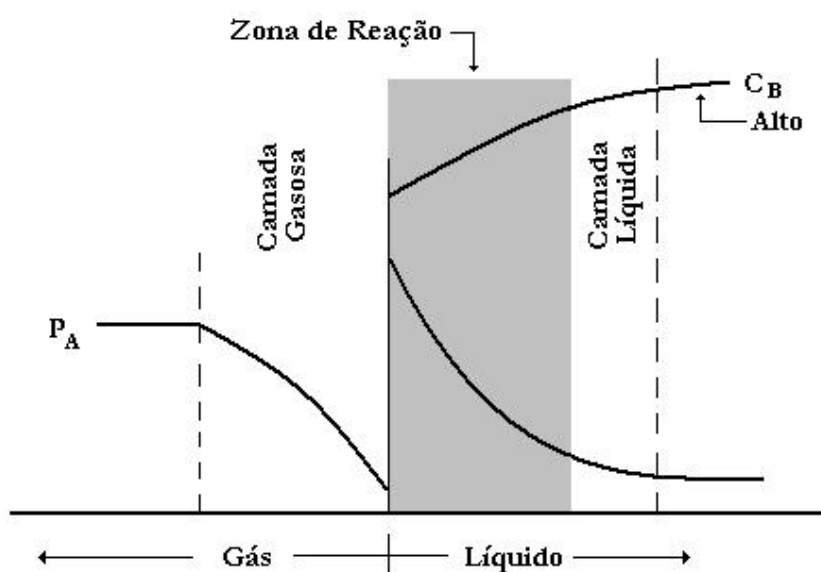


Figura 24. Zona de reação de um processo de absorção para uma cinética de reação química rápida e alto valor de C_B .

Consideremos a reação



Para o caso de uma reação de segunda ordem entre A e B,

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} \quad (07)$$

pode-se escrever, para as camadas gasosa e líquida,

$$-r_A^* = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}C_{Ai}E. \quad (08)$$

Eliminando-se C_{Ai} e p_{Ai} , onde $p_{Ai} = H_A C_{Ai}$

$$-r_A^* = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}E}} p_A \quad (09)$$

Onde o fator de aumento E é uma função complexa de $k_l, k, C_B/C_{Ai}$.

Para o caso especial onde C_B é suficientemente alta e pode ser considerada constante, reação no líquido torna-se pseudoprimeira ordem, ou

$$-r_A = kC_A C_B = (kC_B)C_A = k_1 C_A \quad (10)$$

caso no qual o fator de aumento, que representa o aumento na velocidade de absorção de A resultante da adição do reagente B ao líquido é uma expressão simples, como segue:

$$E = \frac{\sqrt{D_{Al}kC_B}}{k_{Al}} = \frac{\sqrt{D_{Al}k_1}}{k_{Al}} \quad (11)$$

Eliminando-se as concentrações intermediárias na Equação (09), encontramos a velocidade como sendo:

$$-r_A^* = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{\sqrt{D_{Al}kC_B}}} p_A \quad (12)$$

Note que a espessura da camada não entra nessa expressão, uma vez que o reagente A não penetra, e usa toda a camada.

2.6. Cinética da Reação Química

Uma vez que para a maioria dos processos de dessulfurização que utilizam como meio absorvedor solventes a base de amina, os mesmos reagem quimicamente com o H_2S presente no gás natural, com uma cinética reacional de 2ª ordem, utilizaremos por analogia, o mesmo procedimento.

2.6.1. Cinética de Equações de Segunda Ordem

Consideremos a reação



E sua correspondente equação de velocidade

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (13)$$

Notando que as quantidades de A e B consumidas no tempo t são iguais e dadas por $C_{AO}X_A = C_{BO}X_B$, pode-se escrever a Equação (13) em termos de X_A :

$$-r_A = C_{AO} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{AO} - C_{AO}X_A)(C_{BO} - C_{AO}X_A) \quad (14)$$

Fazendo $M = \frac{C_{BO}}{C_{AO}}$ = relação molar inicial de reagentes, temos

$$-r_A = C_{AO} \frac{dX_A}{dt} = kC_{AO}^2(1 - X_A)(M - X_A) \quad (15)$$

Que após separação e integração, torna-se,

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = C_{AO}k \int_0^t dt \quad (16)$$

Separando em frações parciais e integrando, resulta:

$$\ln \frac{1 - X_B}{1 - X_A} = \ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B C_{AO}}{C_{BO} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A} = C_{AO}(M - 1)kt = (C_{BO} - C_{AO})kt, M \neq 1 \quad (17)$$

A Figura 25 mostra um dos caminhos equivalentes para obtenção de um gráfico linear entre a função concentração e o tempo para essa lei de velocidade de segunda ordem (LEVENSPIEL, 1980).

Se C_{BO} é muito maior que C_{AO} , C_B torna-se aproximadamente constante em qualquer tempo, e a Equação (17) se aproxima da equação

$$-\ln \frac{C_A}{C_{AO}} = kt \quad (18)$$

ou da equação

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (19)$$

para reações de primeira ordem. Assim, a reação de segunda ordem se transforma em uma pseudo-reação de primeira ordem (LEVENSPIEL, 1980).

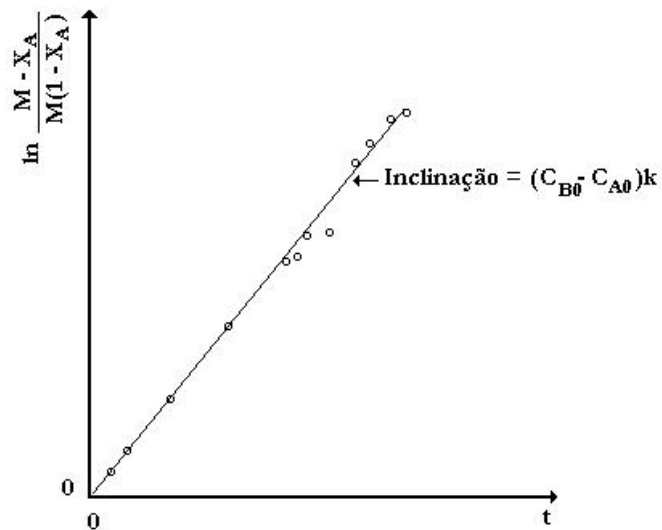


Figura 25. Gráfico linear para obtenção da constante cinética, para uma reação bimolecular.

2.7. A UPGN

A Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) de Guamaré/RN está situada a cerca de 180 km de Natal e a 8 km da cidade de Guamaré. Ela é operada pelo Departamento de Exploração e Produção da PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S/A) no Rio Grande do Norte e Ceará, atuando na prospecção, perfuração e produção de petróleo e gás natural. A UPGN é composta por várias unidades de processamento, assim discriminadas:

- Uma estação de recebimento, tratamento e estabilização de óleo bruto, com capacidade de 55.000 m³/dia;
- Uma estação de estabilização e tratamento de efluentes industriais (ETE), com capacidade para 26.000 m³ de fluido/dia;
- Uma estação de compressão e secagem de ar (ETA), composto por três compressores com vazão de 344 m³/h cada, abastecendo as unidades com ar de serviço, ar de partida e ar para instrumentos;
- Uma estação de coleta, tratamento e bombeamento de água industrial para serviço, refrigeração de máquinas e uso humano;
- Uma estação de compressão de gás (Estação de Compressores de Ubarana -ECUB), composta por 14 compressores elétricos de coleta - capacidade individual de 200.000 m³/dia; 7 compressores a gás de coleta - capacidade individual de 120.000 m³/dia e 5 compressores a gás de reinjeção com capacidade individual de 250.000 m³/dia.

Esta UPGN possui capacidade de processamento 2.000.000 m³/dia de gás natural, com produção de 750 m³/dia de Líquido de Gás Natural (LGN), onde 150 m³/dia são de gasolina natural e 600 m³/dia de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) (FERNANDES Jr, 1999).

2.8. A Ocorrência de Enxofre

Compostos de enxofre ocorrem em quase todas as matérias-primas usadas para a produção de energia, isto é, em gás natural, óleos crus e carvão. No que concerne ao gás natural, encontramos em sua composição gás sulfídrico e compostos orgânicos de enxofre. O teor de gás sulfídrico encontrado em diferentes reservatórios de gás é função da idade e da composição da rocha presente no mesmo. A presença de rochas contendo CaSO₄ ou FeS, nestes reservatórios causam incremento na quantidade de gás sulfídrico no gás natural. A

quantidade de H₂S em gás natural varia de traços a 50 % em volume. Em geral é menor que 1% em volume (SOUZA, 2002).

Em óleos crus o enxofre ocorre na forma de compostos orgânicos, onde podemos citar as mercaptanas, sulfetos e tiofenos. A quantidade de enxofre encontrado em óleos crus varia de algumas centenas de ppm a 7 % em peso (SOUZA, 2002).

O enxofre encontrado em carvão ocorre tanto na forma orgânica quanto na forma inorgânica. O enxofre inorgânico apresenta-se principalmente na forma de sulfatos e piritas. A quantidade de enxofre mineral é negligenciável e normalmente não excede 0,2 % (SOUZA, 2002).

2.8.1. Gás Sulfídrico - H₂S

O H₂S, também conhecido como gás sulfídrico, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio sulfurado ou ácido hidro-sulfúrico é um gás incolor, mais pesado do que o ar, com odor desagradável de ovos podres. O H₂S pode ser usado na produção de diversos sulfetos inorgânicos, como ácido sulfúrico, compostos orgânicos sulfurosos, enxofre elementar, etc (WIECKOWSKA, 1995).

O gás sulfídrico é um gás altamente tóxico e irritante que atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pela substância pode ser aguda, subaguda e crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência, da exposição e da suscetibilidade individual (WIECKOWSKA, 1995).

Tabela 3. Efeitos do gás sulfídrico no organismo humano (PANDEY e MALHOTRA 1999).

Contração de H ₂ S (ppm)	Período de Exposição	Efeitos
0,0005 a 0,13	1 minuto	Percepção do odor
10 a 21	6 -7 horas	Irritação ocular
50 a 100	4 horas	Conjuntivite
150 a 200	2 -15 minutos	Perda do olfato
200 a 300	20 minutos	Inconsciência, hipotensão, edema pulmonar, convulsão, tontura e desorientação
900	1 minuto	Inconsciência e morte
1800 a 3700	Alguns segundos	Morte

O H_2S inibe a respiração celular resultando em paralisia pulmonar, repentino colapso e morte. Isto ocorre devido o H_2S formar complexos com enzimas que contêm metais essenciais como ferro e cobre. Na Tabela 3 se mostra a ação fisiológica do H_2S no organismo humano.

2.9. Técnicas Usadas para Caracterização e Acompanhamento da Dessulfurização

2.9.1. Monitoramento da concentração de H_2S via cromatografia em fase gasosa

O equipamento usado para monitorar a concentração de H_2S após a saída da coluna foi um cromatógrafo GC 3800 Varian, Este equipamento foi previamente calibrado com misturas padrões da White Martins com concentrações de 9 e 100 ppm, conforme certificado. Os constituintes destes padrões eram H_2S e nitrogênio como balanço para o padrão de 9 ppm e H_2S e metano para o padrão de 100 ppm.

A Figura 26 ilustra um modelo gráfico de caracterização gasosa como um pico, caracterizando a presença de H_2S .

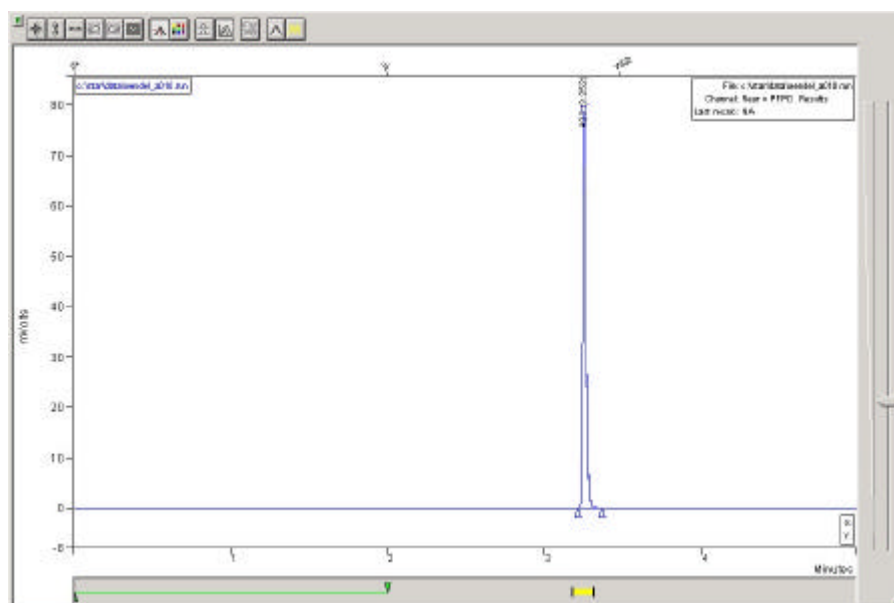


Figura 26. Modelo gráfico da caracterização da amostra de gás.

2.9.2. Teoria de funcionamento do detector PFPD

O princípio de funcionamento do PFPD (*pulsed flame photometric detector* - detector de fotometria de chama pulsante), baseia-se na limitação do fluxo de ar e hidrogênio no interior de uma câmara de combustão, fazendo com que uma chama contínua não possa existir. O PFPD usa uma chama de ar/hidrogênio. A chama rica em hidrogênio favorece uma variedade de reações químicas na fase gasosa, como produtos moleculares que emitem luz. Dentre os produtos mais importantes resultantes da combustão, destacam-se as espécies moleculares excitadas CH, C e OH. A luz oriunda destes produtos de combustão é chamada de emissão de fundo (SOUZA, 2002).

As etapas de operação do PFPD são as seguintes:

- Preenchimento da câmara: uma mistura de ar e hidrogênio entra na câmara de combustão através de dois pontos. Parte da corrente do gás combustível mistura-se com o efluente da coluna e move-se através de um tubo combustor de quartzo. Uma segunda parte da corrente de gás escoava para fora do tubo combustor de quartzo e entra na câmara de ignição.
- Ignição: A câmara de ignição contém um fio ignitor previamente aquecido. Quando a mistura de gás combustível alcança o fio aquecido ocorre a ignição da mistura.
- Propagação: A frente da chama propaga-se para baixo, dentro da câmara de combustão. No fundo da câmara de combustão, a chama extingue-se. Durante a fase de propagação, as moléculas presentes na amostra são quebradas em outras mais simples e/ou átomos.
- Emissão: Durante e após a propagação da chama, os átomos sofrem nova reação para formar espécies eletronicamente excitadas, onde luz é emitida. A emissão de fundo da chama dura pelo menos 0,3 milissegundos. Espécies com fósforo e enxofre presentes em sua composição emitem durante um tempo maior que o anterior. Esta diferença nos tempos de emissão faz com que a detectividade e seletividade do PFPD sejam elevadas.

CAPÍTULO III

ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

As especificações mais restritas para utilização do gás natural são para gases sulfurosos. No EUA, o ácido sulfídrico, H_2S , é limitado quase sempre a teores de 4 ppmv. Há especificações de teores tão baixos quanto 1 ppmv para alguns países da Europa. O conteúdo máximo de enxofre total, inclusive sulfetos carbônicos (COS), dissulfetos (RSSR), etc., normalmente é de teores na faixa de 10 a 20 ppmv. Porém, alguns oleodutos transcontinentais também requerem teores tão baixos quanto 4 ppmv para combinações de enxofres orgânicos.

Gás carbônico, CO_2 , normalmente é incluído com nitrogênio como um gás inerte. Assim há ocasiões onde se requer uma remoção associada a remoção de H_2S .

Atualmente há mais que trinta processos de remoção de H_2S do gás natural

Tennyson e Schaff, 1997 e a GPSA (1987), catalogaram cerca de trinta processos de remoção de H_2S do gás natural.

Em 1972, Goar desenvolveu um dos primeiros processos de remoção de H_2S do gás natural. Este processo utiliza formulações contendo o grupo amina, entre elas as monoetanolaminas, dietanolamina (foco principal de seu trabalho), diglicolamina, metildietanolamina, entre outras formulações contendo o grupo amina. Estas soluções são regeneradas e são usadas para remover grandes quantidades de enxofre, e CO_2 quando preciso. Também neste ano Goar propôs outro processo para remoção de H_2S do gás natural baseado em soluções de carbonato de potássio. Este processo que é um análogo químico dos solventes físicos chama-se *Hot Pot*. Wall, em 1988, propôs novos processos, com princípios similares ao *Hot Pot*, são eles: *Catacarb*, *Benfield* e *Giammarco-Vetrocoke*.

Maddox, em 1974, propôs um processo, utilizando o princípio da adsorção. Para isso ele utilizou peneiras moleculares químicas. Porém, este processo é limitado a baixas concentrações de gás de ácido, e o gás é secado simultaneamente.

Os processos em batelada passaram a ser estudados em seguida, onde entre os principais podemos citar, “*esponja férrea*” (ANEROUSIS e WHITMAN, 1984), *Chemsweet* (LOVE, 1985), *Sulfatreat* (Sulfatreat Company) e *refrigerante cáustico* (WALL, 1988). Uma vez que a reação é limitada, esses processos são utilizados para remover pequenas quantidades de enxofre, com baixas vazões e concentrações pequenas de H_2S .

Os processos de utilização de soluções misturadas (misturas de amina e água), por exemplo, *Sulfinol*, *Ucarsol*, *Flexsorb*, e *Optisol* foram propostos por Ballard *et al.* em 1986. Estas soluções também absorvem enxofre orgânico e são capazes de remover altas concentrações de H_2S .

Em 1985, Kohl e Riesenfeld, atentaram a utilização de solventes físicos para remoção do H₂S do gás natural. Entre os muitos processos que utilizam este princípio pode-se citar, *Selexol*, *Rectisol* e *Purisol*. Estes podem ser regenerados sem calor e simultaneamente podem ser utilizados para secar o gás. Eles são freqüentemente usados quando a remoção de CO₂ é mais importante.

Os processo de dessulfurização que utilizam o princípio da oxidação direta para enxofre, por exemplo, *Stretford*, *Sulferox*, *Lo Cat*, etc. foi proposto por Fong *et al.* em 1987. Estes processos eliminam principalmente emissões de H₂S.

Em 1989, Spillman desenvolveu um processo que utiliza membranas para remoção do H₂S, este processo é muito satisfatório para separação de CO₂, especialmente quando a concentração da alimentação de gás é muito alta.

A Figura 27 mostra quando estes processos devem ser usados. Em geral ainda devem ser considerados muitos outros fatores, por exemplo, uma análise de gás mais detalhada, temperatura e pressão operacional, localização, regulamentos ambientais vigentes, especificações de vendas, etc.

O grupo dos processos de amina são usados em mais de 90% dos casos. As aminas são preferidas devido aos baixos custos operacionais (os custos de processos em batelada são muito altos) com alta remoção. A chave para escolha do processo está na concentração de enxofre no gás de alimentação.

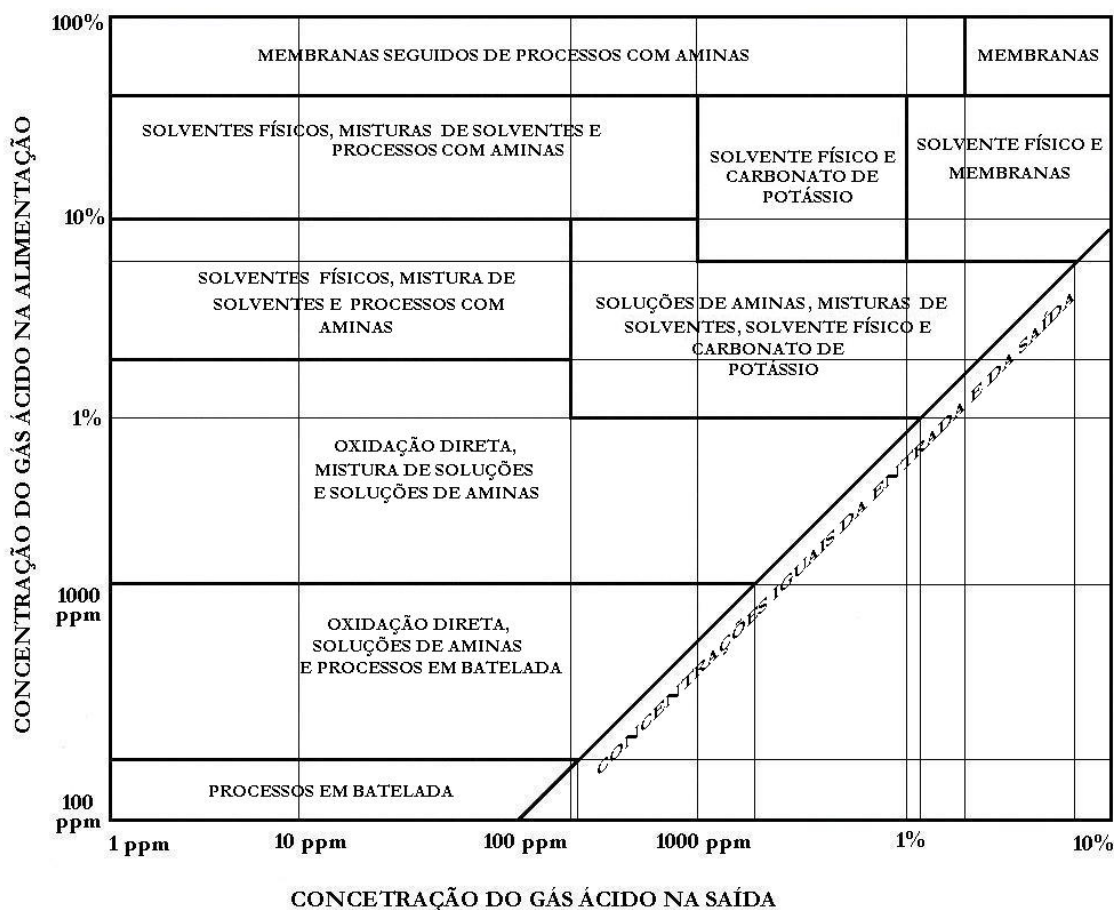


Figura 27. Guia para seleção do processo de remoção de enxofre do gás. (TENNYSON e SCHAFF, 1997).

3.1. Processos em Batelada

Muitas substâncias químicas absorvem gases ácidos. O importante é selecionar uma de baixo custo operacional, materiais não-perigosos que tem capacidade de remoção alta de H_2S e com desperdício aceitável. Um dos processos atualmente comercializados são os das “esponjas férreas” (Figura 28), *Chemsweet*, e *SulfaTreat*. Refrigerante cáustico é usado especialmente quando devem ser removidos dissulfetos ou quando o produto resultante pode ser vendido para uma companhia de papel. Também são encontrados *slurries* contendo partículas de óxido férreas e misturas de formamida, metanol, e água.

As vantagens desse grupo de processos são:

1. Remoção completa de baixas concentrações de H_2S sem consumo do reagente pelo CO_2 .

2. Relativamente baixo investimento de capital quando comparado a processos regenerativos. Porém, recipientes de alta pressão são caros.
3. A afinidade por enxofre é largamente independente da pressão operacional.
4. A remoção de contaminantes de enxofre orgânicos como dissulfetos de peso molecular baixo é adequado.

As desvantagens são:

1. Para a operação ser ininterrupta é requerido duas ou mais torres, de forma que pelo menos em uma torre, o fluxo deve ser baixo.
2. Pode acontecer formação de hidrato a pressões mais altas e temperaturas mais baixas.

3.2. Processos com Amina e Soluções de Mistura

Os processos de remoção de enxofre mais comuns são as soluções aquosas de alcanolaminas (Figura 29). Um solvente é adicionado para aumentar o desempenho da amina em situações especiais; por exemplo, no caso em que o gás possui teores baixos de enxofre total ou baixo fluxo de gás ou ainda, com concentrações muito altas de gases ácidos onde o uso da alcanolamina só seria inadequado. As vantagens destes processos onde a solução de amina é regenerada são:

1. Remoção completa para altas concentrações de gases ácidos associados também a altas taxas de fluxo de gás, sem desgaste do reator.
2. Relativamente baixo custo operacional por massa de enxofre removido, quando comparado a outro grupo de processos.
3. Também podem ser removidas quantidades grandes de combinações orgânicas de enxofre quando um solvente físico é acrescentado à solução de amina.

As desvantagens são:

1. Investimento de capital alto quando comparado com outros grupos de processos.
2. Os custos operacionais e de manutenção são significantes.
3. Alguns dos processos, por exemplo, *Sulfinol* e *Flexorb* requerem licença de utilização.

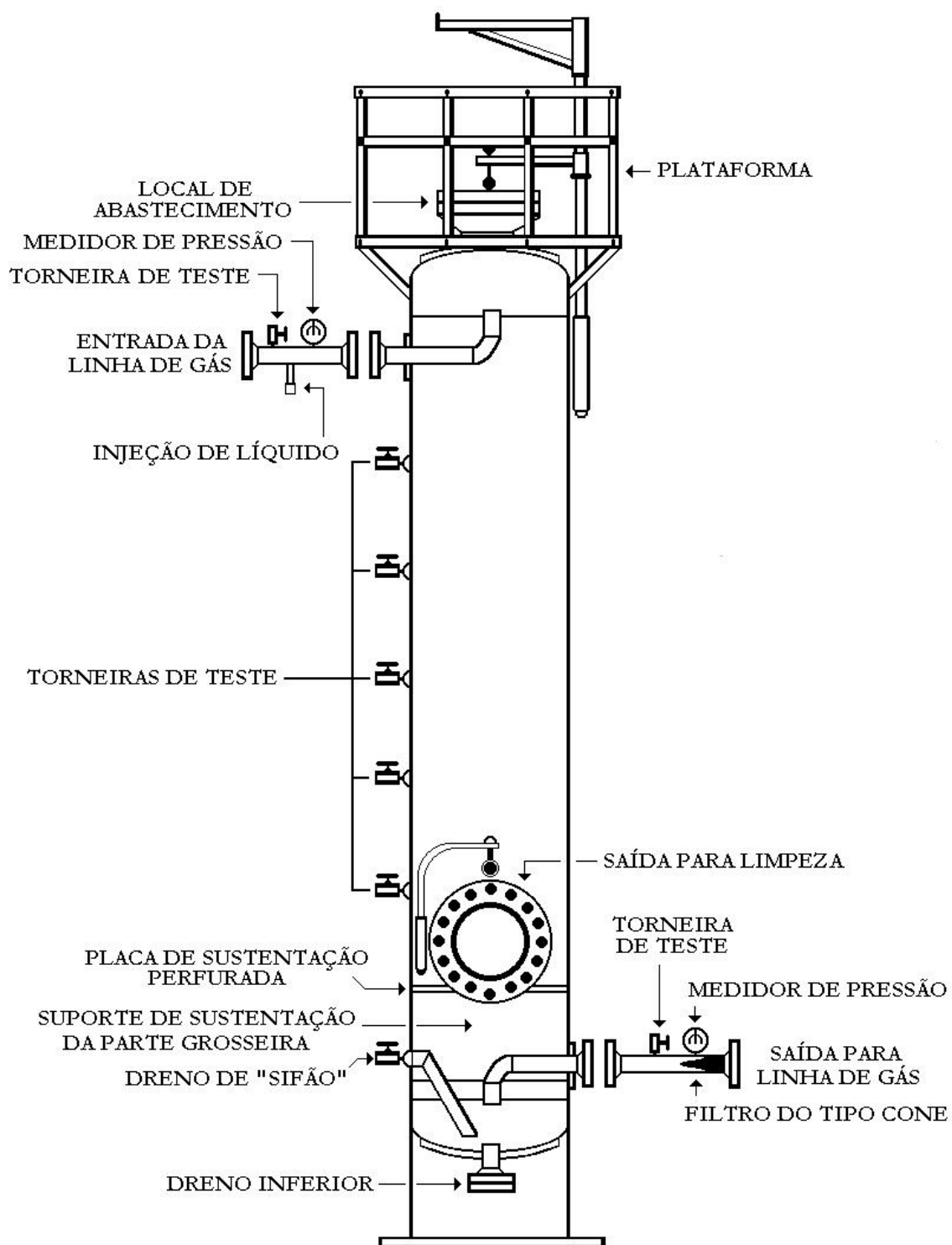


Figura 28. Torre de tratamento do gás por "esponja de ferro" (ANEROUSIS e WHITMAN, 1984).

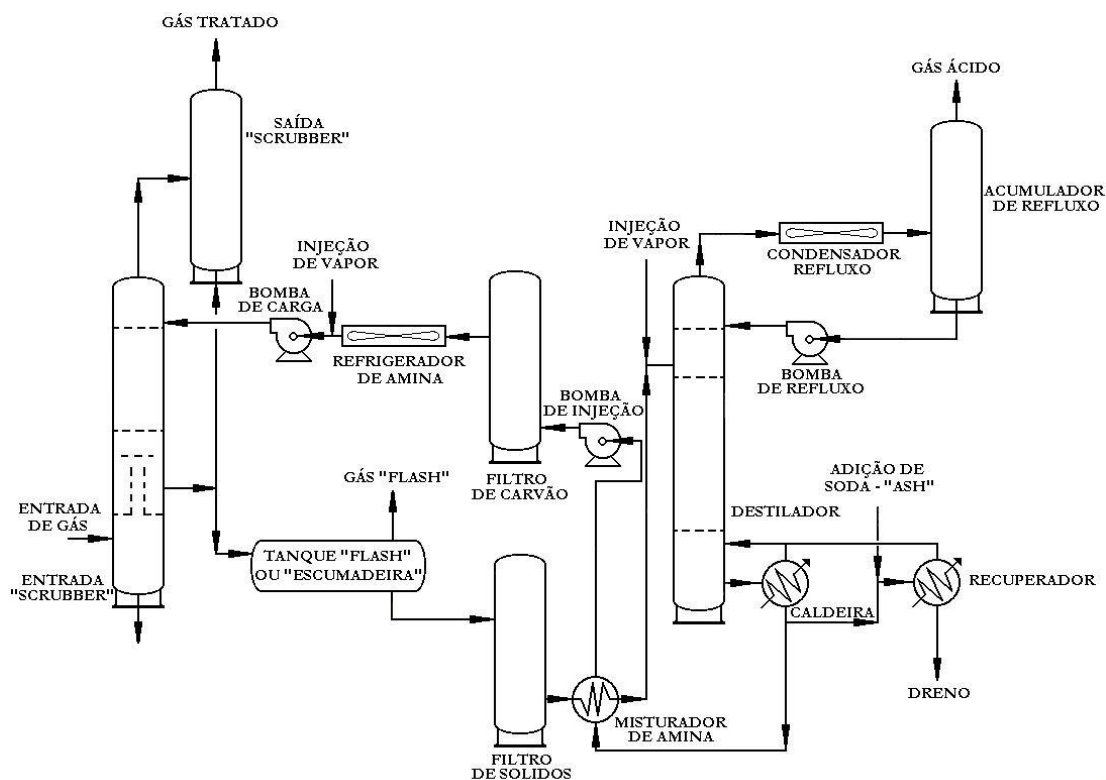


Figura 29. Flowsheet do processo de remoção de enxofre com soluções de amina (BALLARD et al., 1986).

3.3. Outros Processos de Remoção de H₂S

Nestes são incluídos os processos regenerativos (diferente das alcanolaminas e soluções misturadas), adsorção e membranas. Algumas propriedades dos solventes e de algumas membranas fornecem algumas vantagens (freqüentemente para situações especiais com exigências específicas). Uma classificação conveniente segue abaixo:

1. Solventes físicos, por exemplo: *Selexol*, *Rectisol*, *Purisol* e Solvente de Flúor.
2. Soluções de carbonato de potássio, por exemplo, *Hot Pot*, *Catacarb*, *Benfield* e *Giammarco-Vetrocoke*.
3. Oxidação direta para enxofre, por exemplo: *Stretford*, *Sulferox* (Figura 30) e *Lo-cat*.
4. Adsorção, por exemplo: peneiras moleculares.
5. Membranas, por exemplo: *AVIR*, *Separex*, *Cyrano (Dow)*, *Grace International Permeation*, e *Monsanto* (SPILLMAN, 1989).

As vantagens incluem:

1. Tamanho de equipamento e custo reduzido.
2. Alta remoção de ácido do gás.
3. Regeneração sem calor, por exemplo: solventes físicos ou nenhuma regeneração(por exemplo, membranas).
4. Exigências de calor reduzidas e troca de calor; por exemplo, soluções de carbonato de potássio.
5. Eliminação de emissão de H₂S, por exemplo: processos de oxidação direta.
6. Possibilidade para processar fluxos de gás com teores de CO₂ muito altos, por exemplo: membranas.
7. Desidratação simultânea do gás, por exemplo: solventes físicos e peneiras moleculares.

As desvantagens incluem:

1. Design de processos mais complexos limita freqüentemente a uma aplicação específica.
2. Custos de engenharia mais altos.
3. Alguns solventes físicos absorvem quantidades significantes dos hidrocarbonetos mais pesados.
4. Alguns solventes físicos são caros e muito corrosivos.
5. Muitos processos requerem licença e/ou taxas, por exemplo: *Selexol*, *Rectisol*, *Purisol*, Solvente de Flúor, *Catacarb*, *Benfield*, *Stretford*, e *Lo-cat*.
6. Processos de separação por membranas são caros.

3.3.1. O Processo SulfaTreat

O processo *SulfaTreat*, licenciado atualmente pela *The SulfaTreat Company*, é um processo em bateladas para a remoção seletiva de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e mercaptanas (RSH) presentes em gás natural. É um processo seco que não usa líquidos e pode ser usado em todas as plantas de processamento de gás natural onde aplicações em bateladas são convenientes (SOUZA, 2002).

O processo *SulfaTreat* é um dos mais recentes desenvolvidos, onde se usa óxido de ferro impregnado em um material sólido poroso. As colunas são recheadas com este material e faz-se com que o gás a ser tratado percorra as mesmas. Diferentemente do processo *Iron Sponge*, o suporte usado no *SulfaTreat* não é pirofóbico. Este material apresenta uma maior capacidade de remoção em base volumétrica, ou mássica, quando comparado com o

Iron Sponge. Geralmente o processo *SulfaTreat* tem uma menor perda de carga e não tende ao transbordamento (SOUZA, 2002).

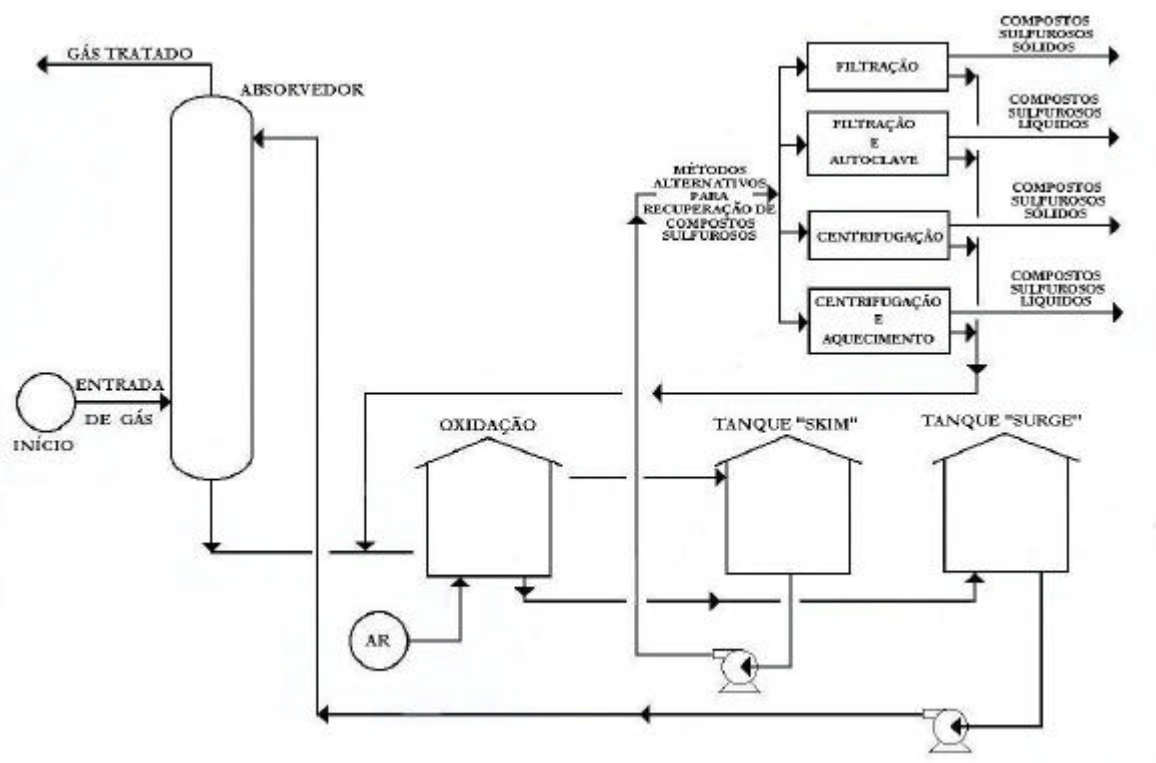


Figura 30. Flowsheet do processo de remoção de enxofre Stretford (FONG et al., 1987).

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

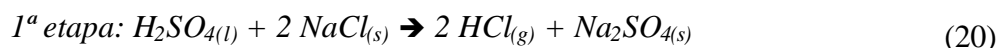
4.1. Materiais e Reagentes

Para desenvolver o trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes químicos de análise:

- Agitador mecânico (Modelo 752 – Fisaton);
- Balança analítica com precisão de 0,0001gramas (Modelo AG-200 – GEHAKA);
- Bomba de vácuo (Modelo TE-058 – TECHINAL);
- Centrífuga (Modelo Q222T28 – QUIMIS);
- Coluna de absorção de vidro;
- Cromatógrafo GC 3800 Varian;
- Enchimento da coluna (anéis de Raschig);
- Estufa (Modelo MA 033 – MARCON);
- Tensiômetro (Modelo K8 – KRÜSS);
- Tubos, válvulas e conexões em geral;
- Válvula reguladora de pressão de simples estágio específica para H₂S (Modelo 322 – CONCOA)
- Vidraria em geral;
- Ácido sulfúrico (MERCK);
- Butanol (MERCK);
- Carbonato de sódio (MERCK);
- Cilindro de gás padrão de ácido sulfídrico 100ppm com metano como balanço (WHITE MARTINS);
- Cilindro de gás padrão de ácido sulfídrico 9ppm com nitrogênio como balanço (WHITE MARTINS);
- Cloreto de sódio (MERCK);
- Dodecilamina (ACROS ORGANIC);
- Éter etílico (NUCLEAR);
- Sulfato de sódio (MERCK).

4.2. Obtenção do Sal de Amina e sua Caracterização

A obtenção do sal de amina (cloreto de dodecilamina) foi realizada de acordo com o esquema reacional abaixo:



O ácido sulfúrico concentrado é gotejado no cloreto de sódio, cuja reação promove a formação de ácido clorídrico gasoso (Equação 20) que é direcionado para os frascos lavadores de gás. O primeiro frasco (C) é utilizado para melhor homogeneização do gás e como redutor de pressão do sistema, bem como segurança, caso ocorra entupimento provocado pela precipitação do cloreto de dodecilamina. Este frasco isola as duas reações, evitando a contaminação do produto desejado. No segundo frasco lavador (D) o ácido clorídrico é borbulhado numa solução de éter etílico e dodecilamina numa razão de quatro para um, pelo fato do cloreto de dodecilamina ser insolúvel no éter enquanto a dodecilamina é solúvel. Desta forma consegue-se separar facilmente o precipitado formado (Equação 21). Em seguida o precipitado é filtrado a vácuo e lavado com éter em excesso. Todo o aparato experimental desta síntese está ilustrado na Figura 31.

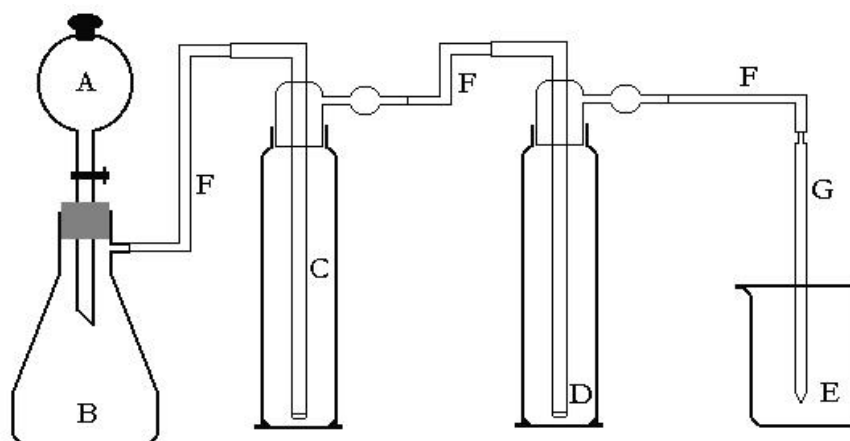


Figura 31. Esquema experimental da síntese do cloreto de dodecilamina.

A – Funil de separação contendo o ácido sulfúrico; B – kitassato contendo o cloreto de sódio;
 C – frasco lavador redutor de pressão; D - frasco lavador com a mistura de dodecilamina e éter etílico; E – Becker contendo água destilada para retenção dos vapores de ácido clorídrico em excesso; F – mangueira de látex; G – pipeta.

Para obtenção da curva de tensão superficial *versus* concentração de tensoativo e o cálculo da CMC, preparou-se várias soluções aquosas do tensoativo a diferentes percentuais em massa. Em seguida mediu-se a tensão superficial utilizando um tensiômetro, modelo K8, da KRÜSS.

O cálculo da CMC foi realizado igualando as duas retas obtidas do gráfico da tensão superficial *versus* o logaritmo neperiano da concentração do sal de amina em meio aquoso.

4.3. Obtenção das Microemulsões e dos Diagramas Pseudoternários

O diagrama de pseudoternário é um recurso que se usa na preparação das microemulsões com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização máxima da fase dispersa.

O método para construção dos diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas.

Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento:

- i. Parte-se de várias proporções no binário tensoativo e óleo (ou cotensoativo/tensoativo e óleo) e titula-se com a solução aquosa. O ponto de viragem é bem determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto leitoso de uma emulsão, sob agitação.
- ii. Parte-se de várias proporções na base água/óleo e titula-se com soluções de origem na região de microemulsão, o ponto de viragem é determinado deixando o sistema em repouso a cada gota da solução de origem que é adicionada, até que a solução turva torne-se límpida.

A Figura 32 ilustra este procedimento.

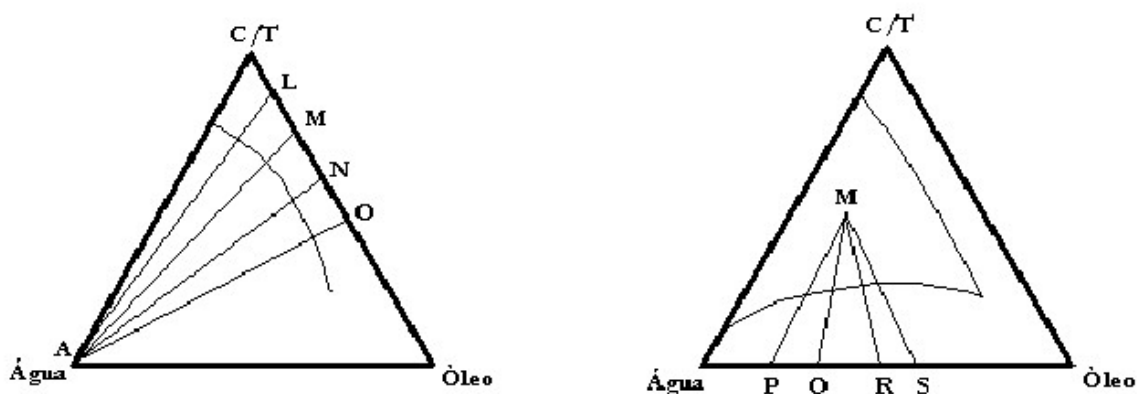


Figura 32. Procedimento para a construção dos diagramas de microemulsão.

As transições de Winsor IV + Sólido ? Winsor IV ? Winsor II ? Winsor III ? Winsor I apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor (1948), as quais são observadas visualmente após a agitação e centrifugação dos pontos L, M, N e O da Figura 32, durante a titulação.

4.4. Ensaio de Absorção

Na absorção o gás padrão, de 100 ppm de H_2S , utilizando metano como balanço, é borbulhado na parte inferior da coluna de vidro, utilizando como enchimento anéis de Raschig e microemulsão, como líquido absorvedor. O ácido contido no gás reage com a dodecilamina, formando um sulfeto de amina, com propriedades tensoativas, solubilizando-se facilmente na microemulsão (Figura 39). O monitoramento do processo é feito caracterizando o gás que sai na parte superior da coluna.

Todo o aparato experimental para este processo pode ser visualizado na Figura 35.

4.4.1. A Coluna

Para utilização dos ensaios de absorção foi utilizada uma coluna de vidro (Figura 33 ou 38), confeccionada na própria UFRN. Esta coluna possui altura de 1 m e diâmetros externos e internos de 44 mm e 40 mm, respectivamente. Com a finalidade de aumentar a superfície de contato entre as fases foram utilizados anéis de Raschig (Figura 34) de 1 cm de comprimento, diâmetro externo de 8 mm e diâmetro interno de 6 mm.

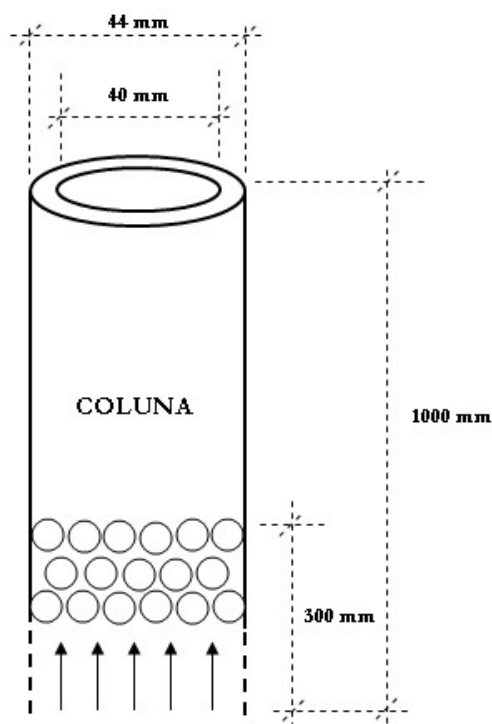


Figura 33. Dimensões da coluna de absorção.

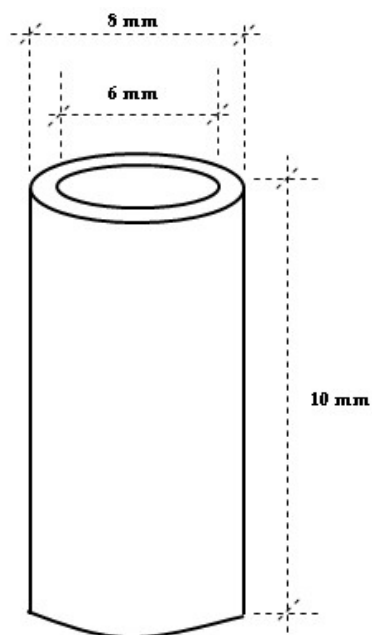


Figura 34. Dimensões dos anéis de Raschig.

A altura da coluna preenchida com os anéis de Raschig foi fixada em 30 cm.

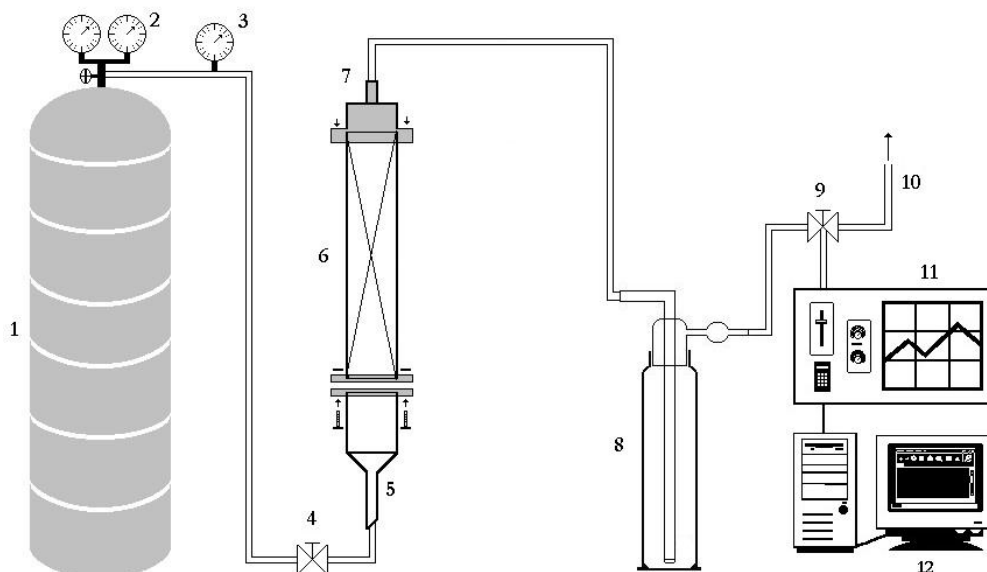


Figura 35. Aparato experimental da dessulfurização do gás.

1 – Cilindro amostrador de gás; 2 – válvula reguladora de pressão; 3 – medidor de vazão; 4 – válvula de controle; 5 – entrada do gás na coluna; 6 – coluna de absorção recheada com anéis de raschig; 7 – saída do gás na coluna; 8 – frasco lavador de gás; 9 – válvula de três vias (divisão de fluxo); 10 – purga; 11 – cromatógrafo GC 3800 Varian; 12 – computador.

As Figuras 36 a 38 ilustram o aparato experimental em operação.

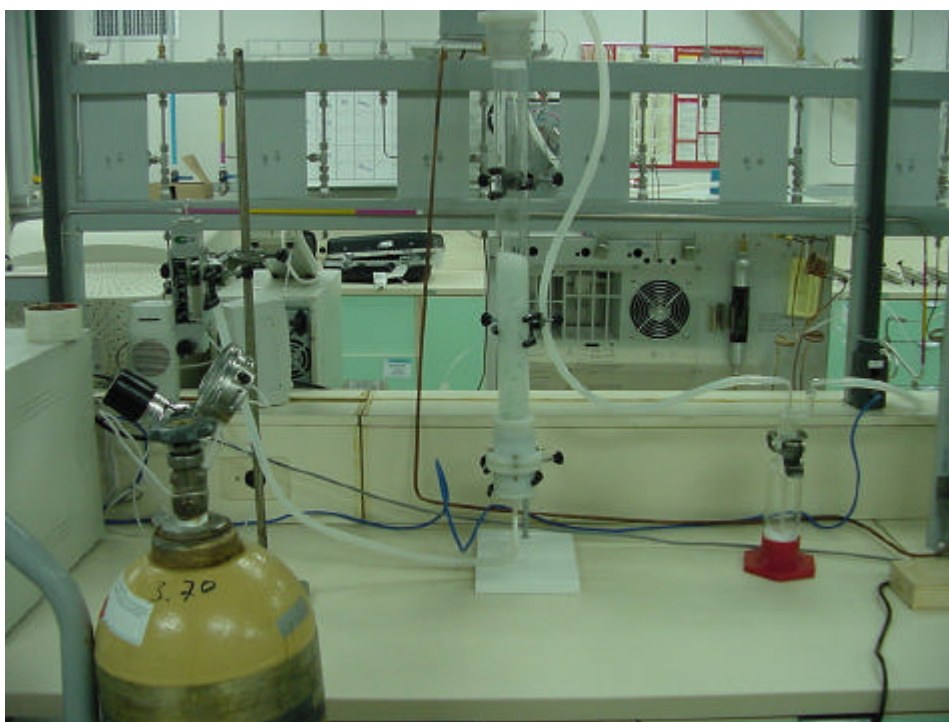


Figura 36. Ensaio de absorção em operação.

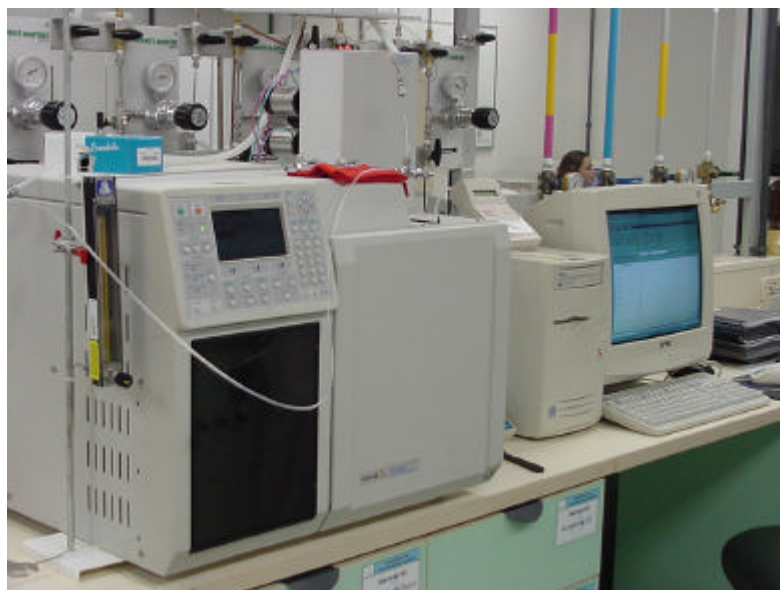


Figura 37. Cromatógrafo GC 3800 Varian.

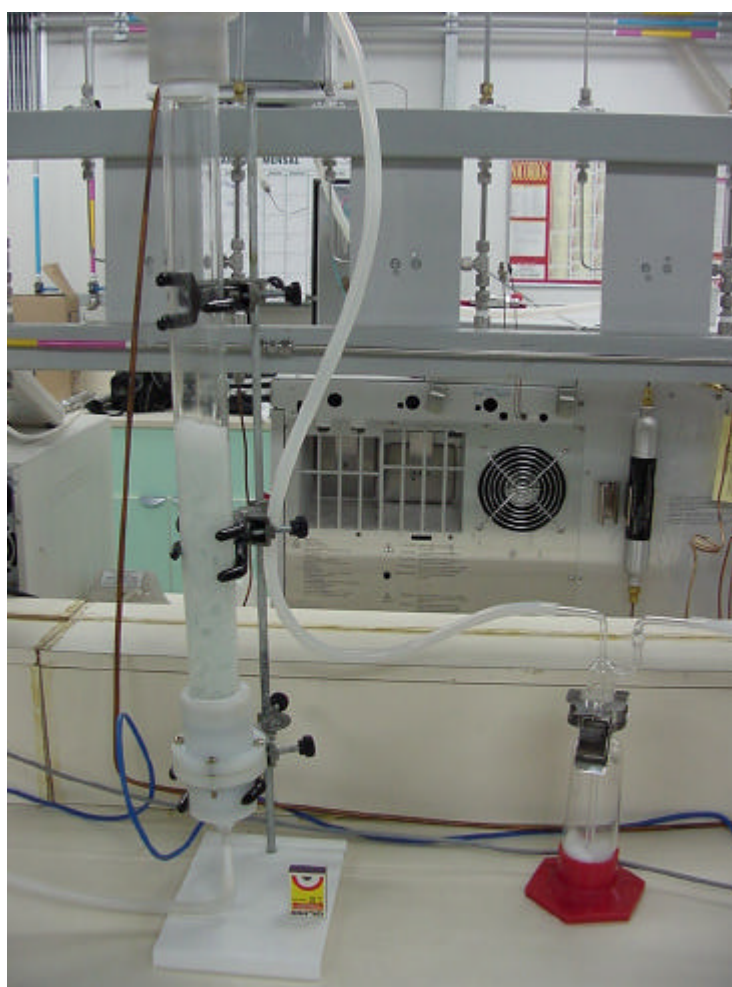


Figura 38. Coluna de Absorção em operação.

A Figura 39 ilustra, de forma resumida, o que acontece no processo de absorção utilizando o sistema microemulsionado proposto.

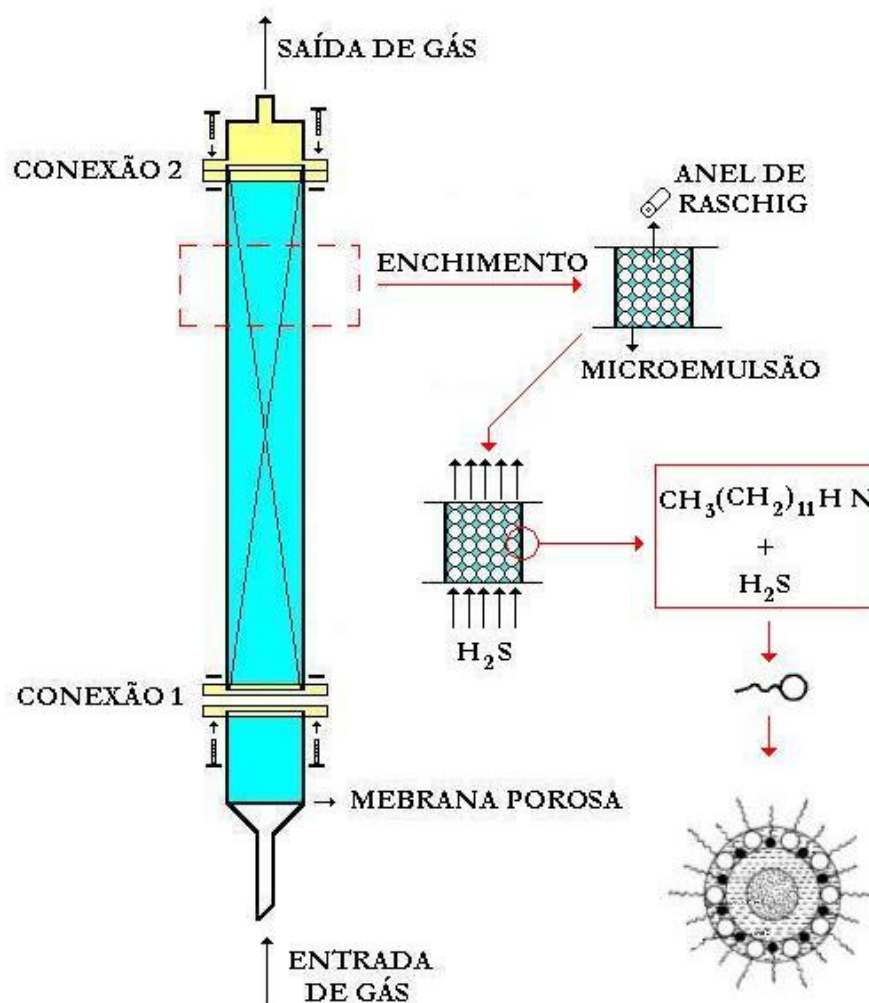


Figura 39. Ilustração gráfica do processo de dessulfurização gasosa.

4.5. Caracterização das Amostras de Gás

A composição da fase gasosa foi determinada por cromatografia.

Os ensaios de absorção e as análises de cromatografia gasosa foram realizados no Laboratório de Análises Gasosas do Centro de Tecnologia do Gás (CT-Gás), localizados em Natal/RN.

A caracterização das amostras de gás foram realizadas com intervalos de tempo pré-determinados (5 minutos) utilizando um detector de compostos de enxofre do tipo *PFPD*.

4.6. Regeneração da Amostra

Para regeneração da amostra seguiu-se a ordem descrita abaixo

1. Coletou-se a microemulsão no final do processo de absorção;
2. Adicionou-se, na mesma proporção em massa da quantidade de dodecilamina que compõe a microemulsão, uma solução de carbonato de sódio 5N;
3. Esperou-se o aparecimento de duas fases e coletou-se a fase orgânica (contendo a dodecilamina regenerada);
4. Adicionou-se por último, a esta fase coletada, sulfato de sódio anidro para remoção das moléculas de água que ainda se encontravam nesta fase.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Introdução

Este capítulo constitui a apresentação e discussão dos resultados obtidos experimentalmente visando a compreensão do processo de remoção do H₂S do gás natural por absorção, utilizando como meio absorvente uma microemulsão, tendo como um dos seus constituintes a dodecilamina.

A primeira etapa do processo envolveu a obtenção da curva de tensão superficial, a determinação da CMC do tensoativo (cloreto de dodecilamina) obtido através da síntese descrita na metodologia experimental e a obtenção do melhor sistema microemulsionado que se adequasse ao processo de dessulfurização.

Após a obtenção do sistema microemulsionado, iniciaram-se os ensaios de absorção, utilizando o aparato experimental, também descrito na metodologia. Por último, por motivo de comparação, foram realizados alguns ensaios de absorção utilizando misturas de dodecilamina e hexano, bem como do meio absorvente regenerado. Também se descreveu o cálculo do tempo de saturação para água como meio absorvente.

5.2. Estudo das Características do Cloreto de Dodecilamina

Nesta primeira parte fez-se o estudo da tensão superficial do cloreto de dodecilamina, obtido através da síntese descrita na metodologia, para o cálculo de sua concentração micelar crítica (CMC).

As Figuras 40 e 41 ilustram este procedimento, obtendo-se o valor para a CMC igual a $1,0599 \cdot 10^{-2} \%$.

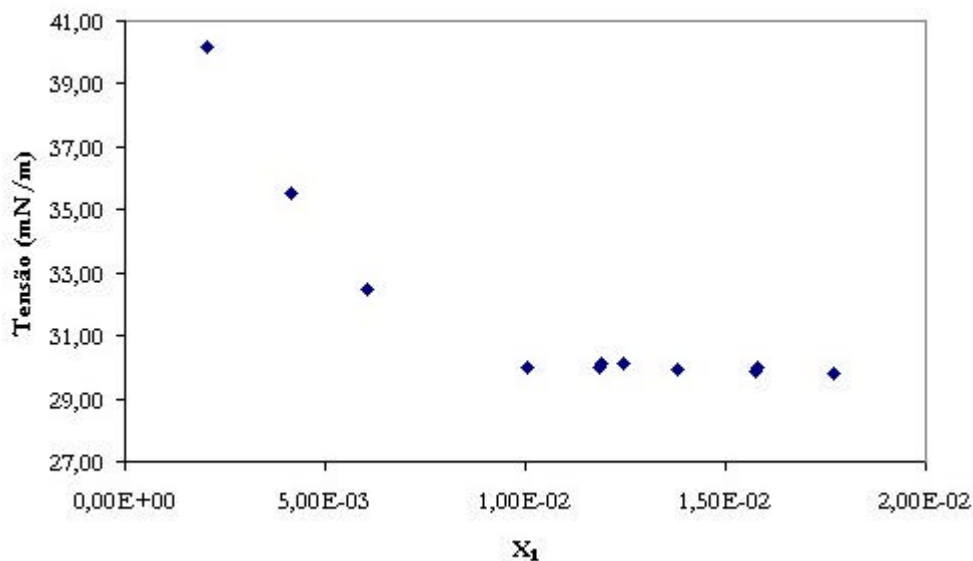


Figura 40. Tensão superficial versus composição de dodecilamina em meio aquoso a pressão e temperatura ambiente.

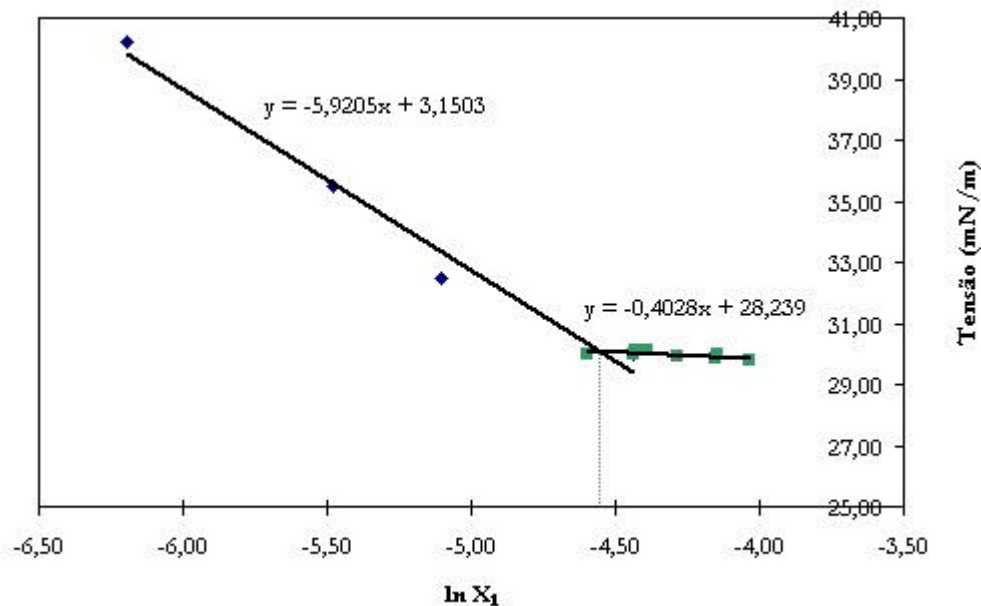


Figura 41. Tensão superficial versus logaritmo neperiano da composição de dodecilamina em meio aquoso ($P = 1atm$; $T = 30^{\circ}C$).

Analisando a Figura 41 pode-se dizer que o DDACI é um tensoativo que reduz bem a tensão superficial e que sua CMC é baixa, na ordem de $10^{-3}\%$, que é um indicativo de que este composto tem suas propriedades tensoativas a pequenas concentrações, o que é favorável para o bom desempenho do processo.

5.3. Estudo do Sistema Microemulsionado

Uma vez que se desejava obter um sistema microemulsionado que utiliza a dodecilamina, fez-se primeiramente o estudo da influência da razão C/T, utilizando a dodecilamina como o componente apolar da microemulsão, já que o fluxo de H₂S no processo de absorção irá reduzir a razão C/T inicial, devido a formação de moléculas tensoativas (aumento da concentração de tensoativo, T), que se solubilizam na microemulsão. As Figuras 42 e 43 mostram que mesmo fazendo variar a razão C/T de saturação, o sistema microemulsionado proposto não reduziu de forma preocupante a região de microemulsão (Winsor IV), o que é bom para o processo.

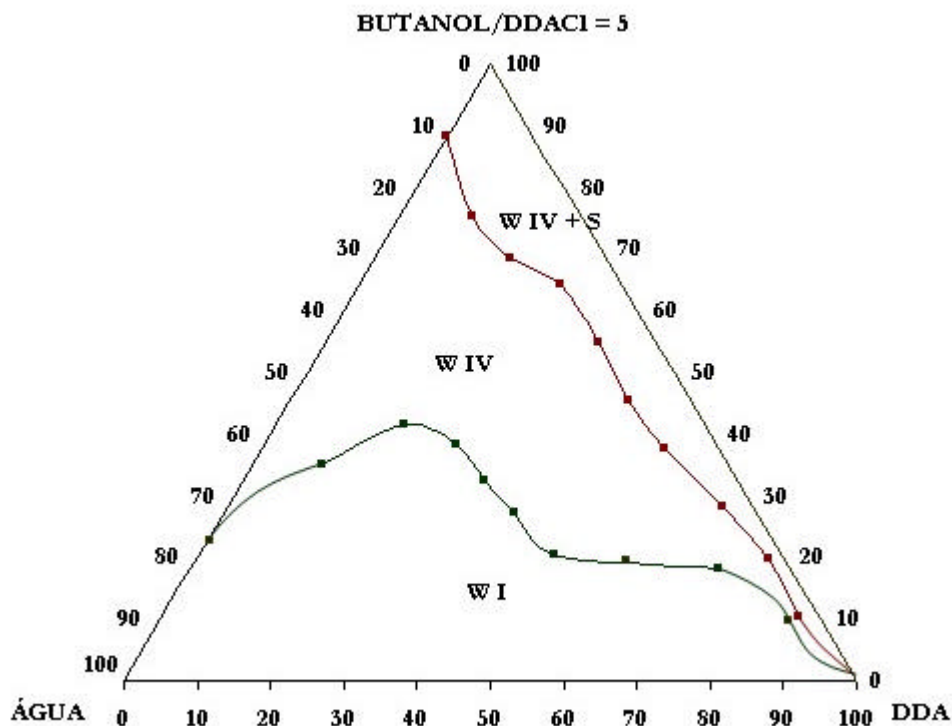


Figura 42. Diagrama pseudoternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e dodecilamina, na razão C/T = 5.

Analisando as Figuras 42 e 43 podemos observar que a região de Winsor IV+S sofre uma redução com o aumento da razão C/T, isto significa que o butanol viabiliza a formação da microemulsão mesmo com baixas concentrações de tensoativo.

O DDACl por ser um tensoativo iônico, para formação da microemulsão necessita de um cotensoativo, para nosso caso o butanol, isto é bem observado nas Figuras em análise.

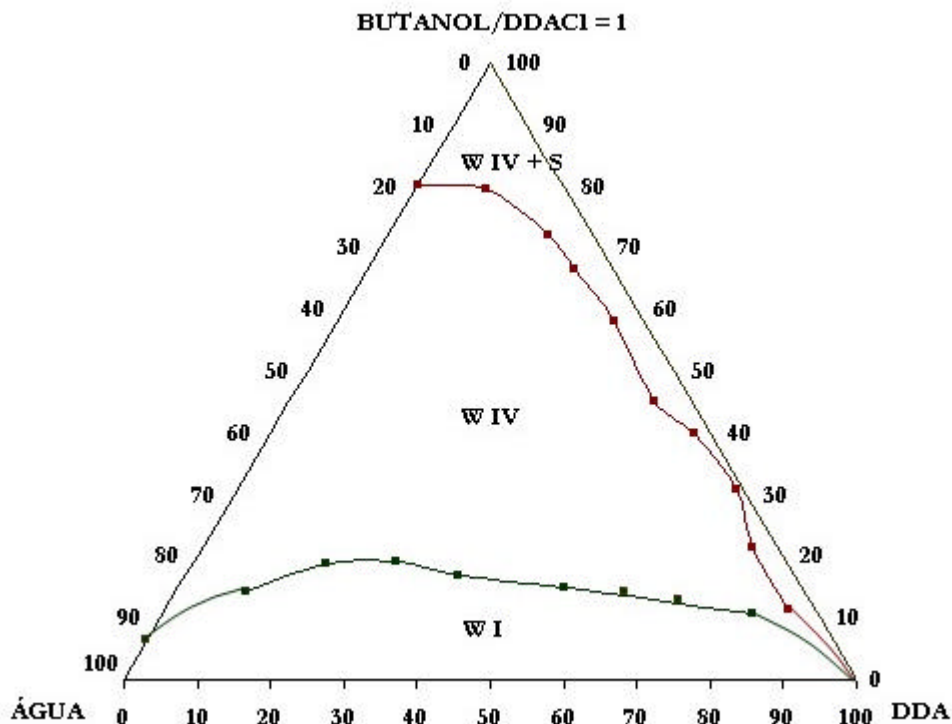


Figura 43. Diagrama pseudoternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e dodecilamina, na razão $C/T = 1$.

Após alguns ensaios de absorção com durações médias de 5 horas, detectou-se que todo o H_2S presente no gás foi absorvido totalmente pelo sistema microemulsionado, tornando impossível a obtenção da curva de saturação do processo. Com isso, fez-se um estudo similar ao descrito anteriormente, substituindo a fase apolar, composta inicialmente apenas por dodecilamina, por uma mistura hexano e dodecilamina numa razão de 10/1 entre elas, para assim, reduzir a concentração de amina na microemulsão e chegar como menor tempo ao ponto de saturação. As Figuras 44 e 45 ilustram este estudo.

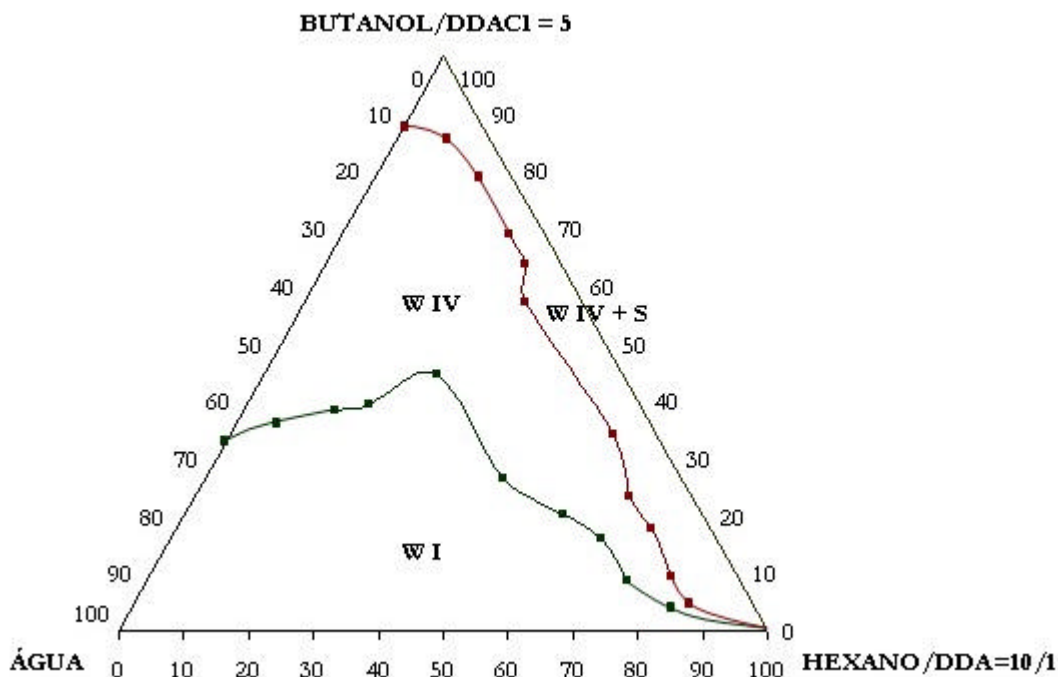


Figura 44. Diagrama pseudoternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e hexano/dodecilamina = 10/1, na razão C/T = 5.

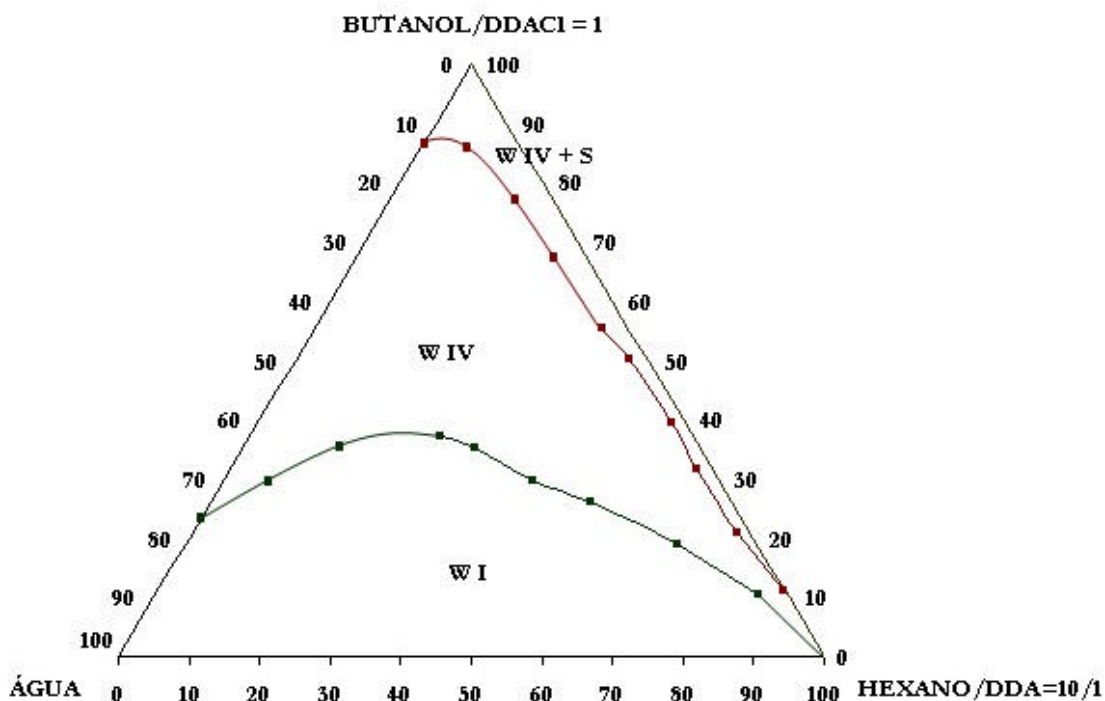


Figura 45. Diagrama pseudo-ternário para o sistema cloreto de dodecilamina, butanol, água e hexano/dodecilamina = 10/1, na razão C/T = 1.

Analisando as Figuras 44 e 45 em relação às 42 e 43 observou-se que ocorreu uma sensível redução da região de microemulsão, isto devido ao fato de que o hexano, por ser uma molécula muito pequena, terá tendência a viabilizar a formação de microemulsão óleo/água, isto é, regiões de Winsor I.

Também pode observar que o aumento da razão C/T aumentou a região de Winsor VI+S, que é um caso oposto as Figuras 42 e 43, isto é, neste caso o butanol é desprezível a formação de microemulsão.

5.4. Estudo da Vazão de Gás e Altura da Espuma

A presença de tensoativo e água na microemulsão provocam a formação de espuma, que para o processo pode causar junto a vazão de gás arraste de líquido, inundando a coluna.

Para obtenção da vazão de operação para os ensaios de absorção, fez-se um estudo da vazão *versus* altura da espuma. A vazão de inundação foi de aproximadamente 1100 mL/min. O método aplicado para determinar a inundação da coluna foi o visual. Aplicando a relação que existe entre a vazão de inundação e a de operação para líquidos espumantes (um valor com aproximadamente 70% da vazão de inundação), Foi calculada a vazão de operação da coluna.

A altura da espuma representa neste caso o equilíbrio entre a formação da espuma e a sua quebra. A formação pela fonte de tensoativo na microemulsão e a quebra na perda de massa da espuma é devido a passagem do gás. Daí o significado de vazões maiores não proporcionarem grandes alturas de espuma.

Analisando a Figura 46, podemos observar que existe uma tendência de estabilização da espuma para todas as vazões levando a uma altura máxima de aproximadamente 28 cm, que será considerada como altura máxima da espuma.

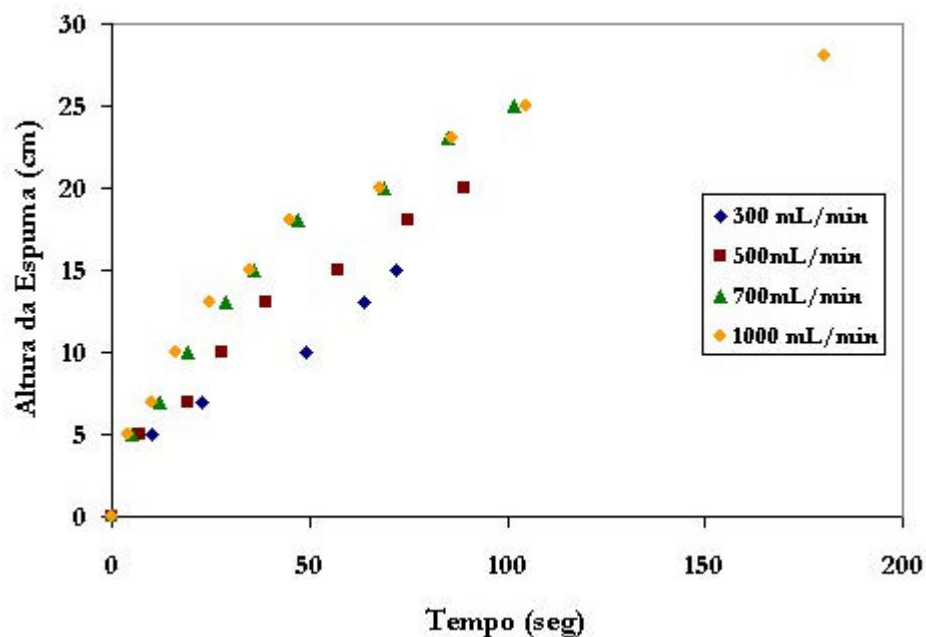


Figura 46. Altura da espuma em função do tempo, para várias vazões.

5.5. Ensaio de Absorção

Primeiramente foram realizados ensaios de absorção utilizando como meio absorvente uma microemulsão obtida através do diagrama ilustrado na Figura 42, porém com ensaios de duração média de cinco horas não foi possível visualizar qualquer presença de H_2S , na corrente de gás a jusante da coluna, no cromatógrafo GC 3800 Varian, que visualiza concentrações maiores que 1ppb de enxofre.

Para obtenção das curvas de saturação fez-se então uma redução da concentração da dodecilamina na microemulsão. Com isso, utilizando microemulsões obtidas através do diagrama ilustrado na Figura 44, da página 65, obteve-se as curvas de saturação para as vazões de $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A composição da microemulsão utilizada nos ensaios de absorção estão descritos na Tabela 4. Para a escolha desta composição utilizou-se como parâmetro principal, um ponto com menor concentração de dodecilamina, que tendesse a permanecer na região de Winsor IV durante todo o processo de dessulfurização.

Tabela 4. Composição da microemulsão utilizada como meio absorvente.

Composto	Massa (g)	% Massa	M(g/g-mol)	% mol
Cloreto de Dodecilamina	25,4	7,58	221,81	1,76
Butanol	127	37,88	74,12	26,34
Hexano	112	33,40	86,16	19,98
Dodecilamina	11,2	3,34	185,35	0,93
Água	59,7	17,80	18	50,99

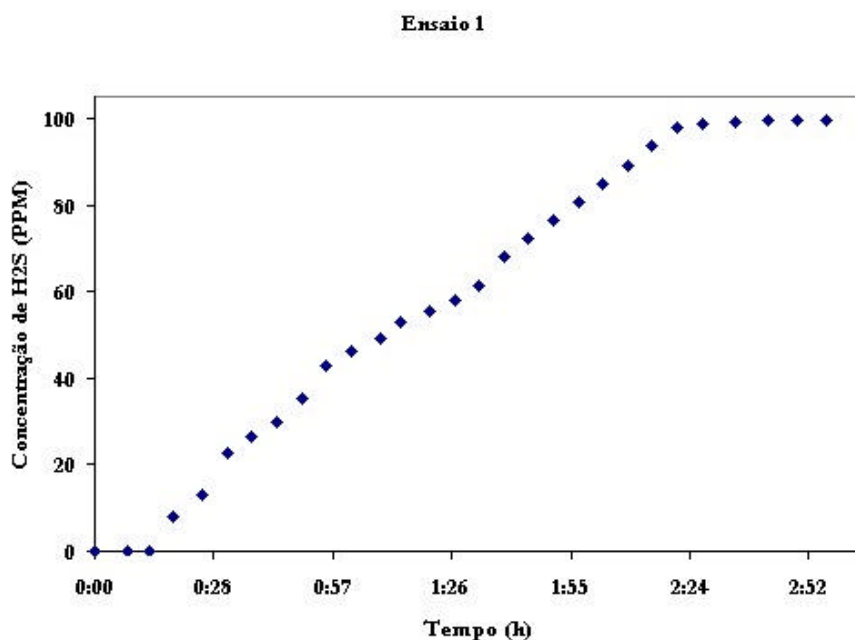


Figura 47. Curva de saturação para vazão de $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume da microemulsão de 70 mL .

Para o ensaio descrito na Figura 47, utilizou-se uma vazão de $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume da microemulsão de 70 mL . O primeiro ‘*pico*’ de H_2S foi visualizado a 19 minutos do início do processo, este fato, visualizado nos três primeiros ensaios, ocorreu devido ao processo de difusão que acontece durante este período, uma vez que, a transferência de massa na fase líquida controla todo o processo de dessulfurização. Esta concentração vai aumentando gradativamente, saturando com aproximadamente 2 horas e 40 minutos de absorção.

Para obtenção da curva de saturação ilustrada na Figura 48 utilizou-se a mesma vazão do ensaio anterior, porém com o volume maior de microemulsão (100 mL). Uma vez que aumentamos o volume absorvente, o primeiro ‘*pico*’ de H_2S só foi visualizado a 30 minutos do início do processo, a concentração também aumenta gradativamente, saturando com aproximadamente 3 horas e 40 minutos de absorção.

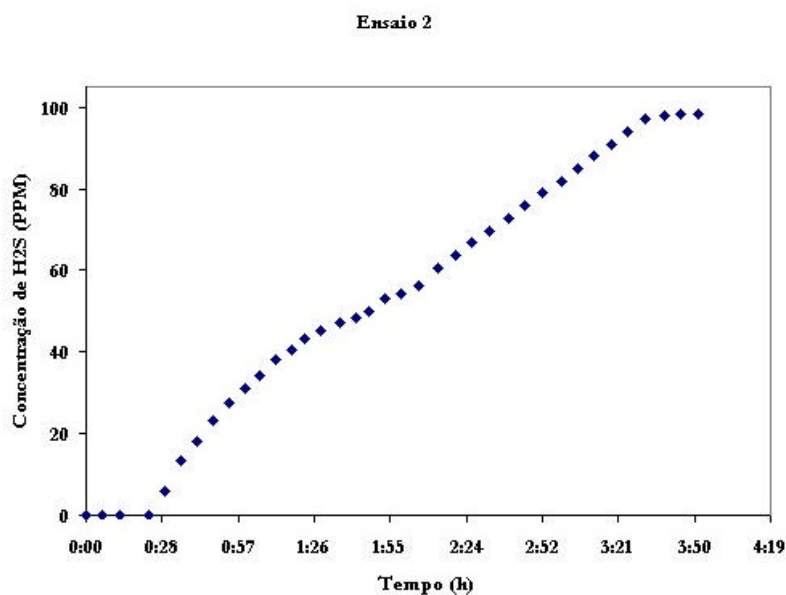


Figura 48. Curva de saturação para vazão de $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume da microemulsão de 100 mL .

O ensaio descrito na Figura 49 foi realizado utilizando o mesmo volume do ensaio anterior (100 mL), porém reduziu-se a vazão a $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com isso o tempo de saturação aumentou para 4 horas e 15 minutos, tendo o primeiro “*pico*” de H_2S visualizado no cromatógrafo a 26 minutos do início do processo.

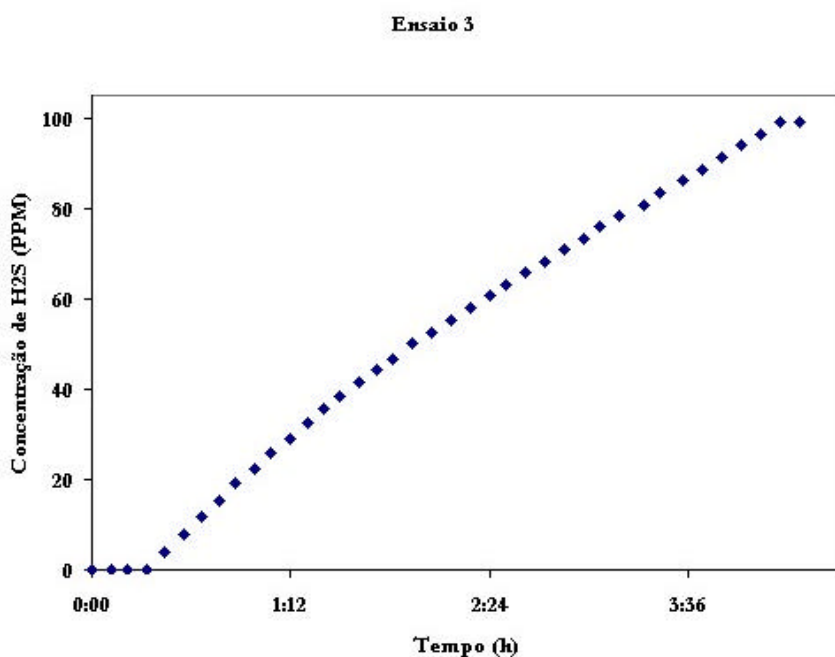


Figura 49. Curva de saturação para vazão de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um volume da microemulsão de 100 mL .

Analisando as curvas das Figuras 47, 48 e 49, podemos observar que a saturação é atingida, e depende tanto do volume de microemulsão quanto da vazão de operação. A quantidade de H_2S absorvida em cada ensaio está expressa na Tabela 5, a partir destes dados onde foi determinada a concentração de saturação que foi igual a 0,21 g de H_2S por litro de microemulsão na vazão de $700\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto que para a vazão de $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ o valor de saturação é de 0,18 g de H_2S por litro de microemulsão.

5.6. Regeneração, Ensaio com a Mistura Hexano+DDA e Tempo de Saturação em Meio Aquoso

Todo o cálculo da massa de H_2S dos ensaios realizados estão descritos nos anexos. Os valores das massas podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5. Massa de H_2S para cada ensaio de absorção

Ensaio	Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Volume mE (mL)	Temperatura(K)	Massa($10^3\cdot\text{g}$)
1	700	70	298,9	14,6
2	700	100	298,4	19,2
3	500	100	298,4	15,1
4*	700	100	298,6	5,8
5**	700	100	296,9	5,6

*Ensaio de absorção utilizando apenas hexano/DDA=10/1.

**Ensaio de absorção utilizando amostra regenerada.

Realizou-se também um ensaio de absorção utilizando a mistura hexano/DDA na razão de 10/1 para motivo de comparação. A curva de saturação deste ensaio, da amostra regenerada e do ensaio de absorção 2 estão ilustrados na Figura 50. Percebe-se que para ambos os casos (regeneração e mistura), o tempo de saturação reduziu-se para aproximadamente 40 minutos. A escolha do ensaio 2 foi devido a mesma apresentar vazão de gás e volume de líquido iguais aos do ensaio de regeneração e do ensaio utilizando a mistura hexano/DDA.

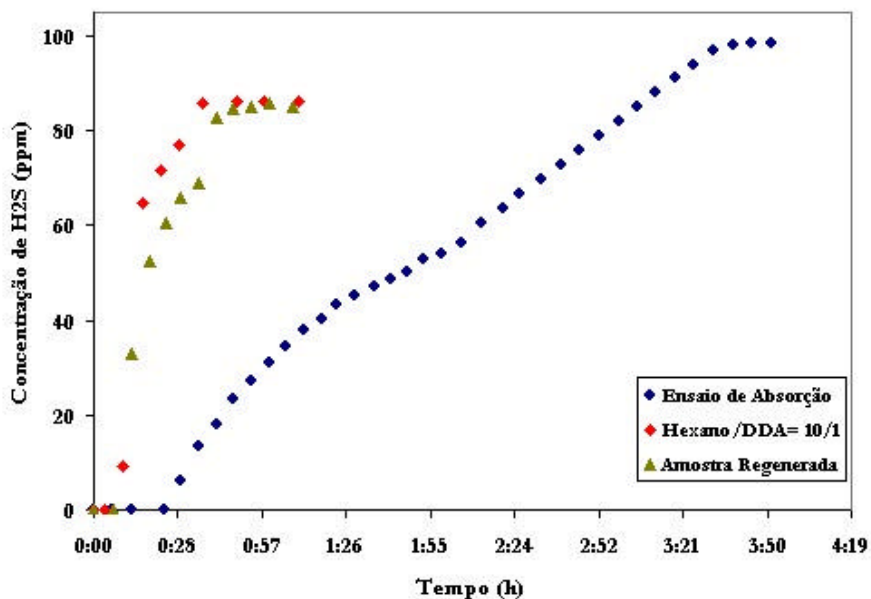


Figura 50. Curva de saturação para os ensaios 2, utilizando a amostra regenerada e utilizando a mistura hexano/DDA.

Também por motivo de comparação, fez-se o cálculo do tempo de saturação utilizando como meio absorvente a água. Para o cálculo utilizou-se a temperatura de 298K, vazão de $700\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, bem como a mesma pressão de operação de todos os ensaios (12psi). O tempo de saturação calculado para um volume de 100mL de água é de 0,3554 minutos. Todo detalhamento deste cálculo pode ser visualizado nos anexos.

5.7. Cálculo da Constante Cinética

Para o cálculo da constante cinética utilizou-se o método descrito no item 2.6 dos Aspectos Teóricos. Modelando os dados do ensaio de absorção número 2 (Vazão de $700\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e Volume de microemulsão igual a 100mL) determinou-se, pela inclinação do gráfico ilustrado na Figura 51 a constante cinética da reação entre dodecilamina e o H_2S igual a $7,096\cdot 10^{-4}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

A utilização deste modelo para o cálculo da constante cinética desta reação mostrou-se bastante eficaz, obtendo-se uma correlação de mais de 98%. O valor obtido da constante cinética da reação mostrou-se tratar de uma velocidade de reação química rápida logo, como temos uma concentração de dodecilamina (C_B) bem maior que a concentração de H_2S (C_A) no início do processo, a cinética da reação química passa a ser de pseudoprimeira ordem. No entanto ao analisarmos também as curvas de saturação determina-se que a etapa

controladora para o processo de dessulfurização proposto é a resistência à transferência de massa, ou seja, o processo de difusão.

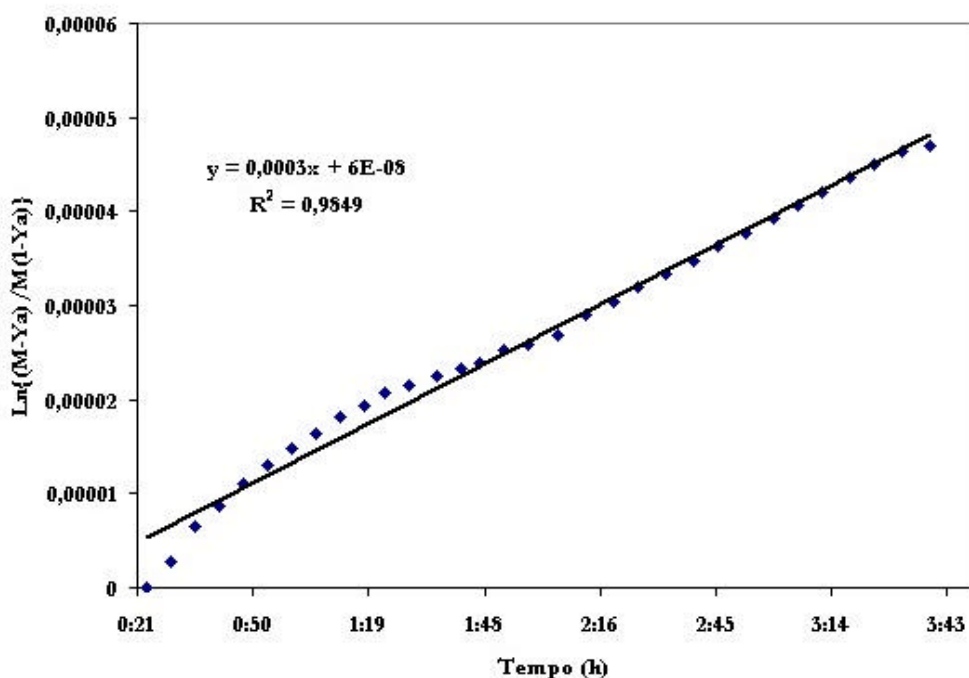


Figura 51. Curva de determinação da constante cinética da reação.

5.8. Cálculo do Fator de Aumento

O cálculo do fator de aumento (E) foi realizado utilizando a Equação 12, descrita na página 35, o valor obtido foi de $2,89 \cdot 10^5$, onde os valores da taxa de transferência de massa foram determinados a partir de uma relação entre o tempo de retenção e o volume do líquido. O valor da constante de transferência de massa do H_2S no gás (k_{Ag}) foi retirado do Levenspiel, 1980. Este valor indica, que o processo com reação química aumenta a eficiência do processo na ordem de 10^5 vezes. O fato do valor de E ter permanecido constante, para todos os valores de r_A'' e p_A indica que, mesmo com o fato do cálculo da constante cinética da reação química sofrer interferência pelo processo de difusão, pode-se dizer que a velocidade da reação química entre o H_2S e a dodecilamina é rápida e o que controla o processo de dessulfurização proposto é a resistência à transferência de massa.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho era determinar um sistema microemulsionado que obtivesse um poder de absorção de H_2S , com o propósito de estudar novas técnicas de dessulfurização. Alguns parâmetros foram avaliados, o que permitiu chegar as seguintes conclusões:

- O sistema microemulsionado proposto mostrou-se satisfatório, pois mesmo reduzindo-se a razão C/T, a região de Winsor IV (microemulsão) não sofreu muita alteração. O que torna viável sua utilização, pois a presença do ácido sulfídrico no meio irá reagir com a DDA e formar $DDAH_2S$ que irá levar a uma redução desta razão.
- As curvas de saturação para todos os ensaios mostraram ter um comportamento bom, quando comparados a outros processos, uma vez que a massa do absorvente foi pequena para uma vazão de gás ácido elevada, quando comparado a outros estudos preliminares. O fato do primeiro *pico* de H_2S ocorrer somente a partir de 19 minutos em média nos ensaios de absorção indica que a etapa controladora do processo é a resistência de transferência de massa, na fase líquida.
- O comportamento do ensaio utilizando apenas a mistura hexano/DDA mostrou a eficácia do processo utilizando esta razão no sistema microemulsionado, uma vez que foi utilizada uma massa, aproximadamente, três vezes maior de dodecilamina para este ensaio que nos ensaios utilizando a microemulsão, o tempo de saturação caiu de aproximadamente 3 horas para apenas 40 minutos. O mesmo aconteceu com o cálculo do tempo de saturação utilizando apenas água, que é de menos de 1 minuto.
- É possível regenerar os tensoativos presentes na microemulsão após os ensaios, sejam eles em forma de cloretos ou de sulfetos de amina.
- O modelo proposto para o cálculo da constante cinética da reação entre a dodecilamina e o H_2S mostrou-se eficiente, com uma correlação de aproximadamente 98%. Porém a cinética da reação não controla o processo de dessulfurização proposto e sim a etapa de difusão o controla.

- O valor do fator de aumento indica, que o processo com reação química aumenta a eficiência do processo na ordem de 10^5 vezes. O fato do valor deste fator ter permanecido constante indica que, mesmo a que cinética da reação química sofra interferência pelo processo de difusão, pode-se dizer que a velocidade da reação química entre o H_2S e a dodecilamina é rápida e o que controla o processo de dessulfurização proposto é a resistência à transferência de massa.

- O processo de dessulfurização do gás natural pelo sistema microemulsionado proposto neste trabalho mostrou-se bastante eficaz.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEROUSIS, J. P. and WHITMAN, S. K. *An update examination of gas sweetening by the iron sponge process*, SPE 13280, Hpuston, TX, 1984.

BALLARD, D. Cut energy, chemical and corrosion costs in amine units, *Energy Progress*, Vol 6, No 2, p 112-124, 1986.

BARROS NETO, E.L.. *Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem*, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BELLOCQ, A. M., BIAS, J., CLIN, B., GELOT, A., LALANNE, P., LEMANCEU, B., *Tree-Dimensional Phase Diagram of Brine-toluene-sodium dodecyl sulfate System*, *J. Colloid Interface Sci.*, p 74,311-321, 1979.

BERTHOD, A., *Structures Physico-Chimiques des Milieux Disperses, Micelles, Emulsions et Microemulsions*. *Journal de Chimie Physique*, V80, n 5, p 407 - 423, 1983.

CANALS, M.A.F.. *Atlas de Química*, Edição Especial, Livro Ibérico Americano, Rio de Janeiro, 1968.

CLAUSE, M.; HEIL, J.; ZRADBA, A.; NICOLAS-MORGANTINE, L.. *J. Comp. Esp. Deterg.*, 16, p. 497, 1985. In: CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZRADBA, A.; TOURAUD, D.. *Water / Ionic Surfactant / Alkanol / Hydrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media*, *Microemulsion Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

CORDES, E. H.; *Reaction kinetics in micelles*, N.Y., Ed. Plenum Press, 1973.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H., BACKHURST, J. R., *Coulson &*

Richardson's Chemical Engineering Vol. 2. Particle Technology and Separation Process. Fourth edition. Butterworth Heinemann. Oxford, 1991. p- 548-549.

DURHAM, K.; *Surface activity and detergency*, N.Y., Ed. Macmillan, 1961.

ELWORTHY, P. H.; Florence, T. A.; MACFARLANE, C. B., *Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and the biological sciences*, London, Ed. Chapman & Hall, 1968.

FENDLER, J. H.; *Membrane mimetic chemistry*, N.Y., Ed. John Wiley, 1992.

FERNANDES Jr, W. E. *Relatório de estágio sobre a unidade de processamento de gás natural de Guamaré RN*, 1999. Relatório de Estágio, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

FONG, H. L.; KUSHNER, D. S.; SCOTT, R. T. *Gas desulfurization using sulferox*, Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 1987.

GOAR, B. G. *Today's gas treating Process*, N.G.P.A. Permian Basin Regional Meeting, Odessa, TX, 1972.

GPSA – Gas Processors Suppliers Association, *Engineering Data Book*, 10th Ed, Vol II, Sec 21, Hydrocarbon Treating. 1987.

HINZE, W. L., *Solution chemistry of surfactants*, K.L.Mittal, N.Y, Ed Plennun Press, 1979.

HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H.. *Nature*, Londres: V.152, p. 102, 1943. Em: PAUL, B.K.; MOULIK, S.P.. Microemulsions: an overview. *J. Dispersion Science and Technology*: V. 18, Nº 4, 301-367, 1997.

KOHL, A. L. e RIESSENFELD, *Gas purification*, 4th Ed., Gulf Pub. Co., Houston, TX, 1985.

LEITE, R.H.L. *Extração de Cromo de Efluentes de Curtumes utilizando Microemulsões*, 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento

de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LENVESPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*, V. 1, p 37-38, São Paulo-SP, 1980.

LENVESPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*, V. 2, p 341-347,377, São Paulo - SP, 1980

LOMAX, ERIC G; *Amphoteric surfactants*. 2.ed. edited by Eric G. Lomax. Surfactant Science Series: 59, New York, 1996.

LOVE, D. E. Review of H₂S and CO₂ removal processes, presented at Engineer's Society of Tulsa Meeting, Tulsa, OK, 1985.

MADDOX, R. N: *Gas and liquid sweetening*, Campbell Petroleum Series, Norman, OK, 1974.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica, *Quimica Nova*, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

MARCOU, L., *Agentes de surface*, in *Techniques de l'Ingénieur*, A 760, 11-1990

MOULIK, S.P.; PAUL, B.K.. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid Interface Science: Elsevier Science, Ltd.*, V. 78, 99-195, 1998.

MOURA, M.C.P.A.. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; *Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems*, Washington: U.S. Gov. Printing Office, Superintendent of Documents, 1971.

NILSSON, P. G., LINDMAN, B., LAUGHLIN, R.G. *The upper consolute boundary in zwitterionic-water systems*, J. Phys. Chem., 88, 6357, 1984.

OCÓN, J. G., TOJO, G. B. *Problemas de Ingeniería Química, Tomo II*, Editora Aguilar, P. 14, Cap. 6, Madrid, 1980.

PANDEY R. A., MALHOTRA, S. Dessulfuritation of gaseous fuels with recovery of elemental sulfur: An overview critical reviews in environmental *Science and Technology*, 29(3), 292-268, 1999.

PRINCE, L. M.. *Microemulsion: Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1977.

ROSEN, M. J.; *Surfactants and interfacial phenomena*, N.Y., Ed. Wiley-Interscience, 1978.

SCHULMAN, J.H.; ROBERTS, T.S.. Trans Faraday Soc., Nº 42B, p. 165, 1976. In: ROBB, I.D.: *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.

SCRIVEN, L.E., Nature, Nº263, p.123, 1976, in: ROBB, I.D., *Microemulsion*, 1ª Ed., Plenum Press, New York, 1982.

SHAHIDZADEH, N.; BONN, D.; AGUERRE-CHARIOL, O.; MEUNIER, J.. Spontaneous emulsification: relation to microemulsion phase behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*: Elsevier Science Ltd., V. 147, 375-380, 1999

SILVA, K. S. T. *Novos sistemas microemulsionados para formação de organogel e sua aplicação na imobilização de enzimas*, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SONG, Tah Wun; SALVAGNINI, Wilson M.; Absorção: Alguns Aspectos Conceituais e Práticos, 2001. Disponível em: < <http://www.hottopos.com.br/regeq3/absor.htm> > . Acesso em: 10 setembro 2002.

SOUZA, J. R. *Dessulfurização do gás natural – cromatografia usando peneiras moleculares*,

2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SPILLMAN, R.W. Economics of gas separation membranes, *Chem. Eng. Progress*, Vol 85, No 1, p 41-62, 1989.

STOKES, J.R.; EVANS, D. F. *Fundamentals of interfacial engineering*. Wiley-VCH. New York, 1997.

TENNYSON, R. N.; SCHAAF, R. P. Guidelines can help choose proper process for gas-treating plants. *Oil and gas J.* Vol 75, No 2, p 78-86, 1977.

WALL, J. 1988 Gas process handbook, *Hydrocarbon Processing*, Vol 67 No 4, p 51-80, 1988.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. *Environ. Sci. and Techn.*1992.

WIECKOWSKA J. Catalytic and Adsorptive Dessulfuritation of Gases, *Catalysis Today*, 24 (4), 405-465,1995.

WINSOR, P. A. Hidrotopy, Solubilization, and Related Emulsification Processes. *I to VIII. Trans. Faraday Soc.*, V44, p 376, 1948.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO I

(CÁLCULO DA MASSA DE H₂S PARA CADA ENSAIO DE ABSORÇÃO)

$$Q_1 = 700\text{mL}\cdot\text{min}^{-1} = 700\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

$$\text{Para } 1\text{min}, V_1 = 700\text{cm}^3$$

$$P_{op} = 12\text{ psi} + 14,696\text{ psi} = 26,696\text{ psi} = 1,8165\text{ atm}$$

$$R = 82,057\text{ atm}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$Q_2 = 500\text{mL}\cdot\text{min}^{-1} = 500\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

$$\text{Para } 1\text{min}, V_2 = 500\text{cm}^3$$

- *Cálculo do volume molar para $Q_1 = 700\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$:*

$$\bar{V}_{700} = V\bar{Y}$$

$$\bar{V} = 700\text{cm}^3 \cdot \frac{\frac{100/34}{100} + \frac{999900}{16}}{\frac{34}{34} + \frac{16}{16}}$$

$$\bar{V} = 3,2942 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^3$$

- *Cálculo do volume molar para $Q_2 = 500\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$:*

$$\bar{V}_{500} = V\bar{Y}$$

$$\bar{V} = 500\text{cm}^3 \cdot \frac{\frac{100/34}{100} + \frac{999900}{16}}{\frac{34}{34} + \frac{16}{16}}$$

$$\bar{V} = 2,3530 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^3$$

- *Para $Q_1 = 700\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 298,9\text{K}$ e $t = 177\text{min}$:*

$$P.\bar{V} = n.R.T$$

$$1,8165\text{atm}.3,2942.10^2\text{cm}^3 = n.82,057\text{atm.cm}^3.\text{mol}^{-1}.K^{-1}.298,9K$$

$$n = 2,4397.10^{-6}\text{mol}$$

como,

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n.M$$

$$m = 2,4397.10^{-6}\text{mol}.34\text{g.mol}^{-1}$$

$$m = 8,2949.10^{-5}\text{g para } 1\text{min de fluxo, portanto:}$$

$$m_{700} = 8,2949.10^{-5}\text{g.min}^{-1}$$

com isso,

$$m_F = m_{700}.t$$

$$m_F = 8,2949.10^{-5}\text{g.min}^{-1}.177\text{min}$$

$$m_F = 0,0146\text{g}$$

■ Para $Q_I = 700\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$, $T = 298,4K$ e $t = 232\text{min}$:

$$P.\bar{V} = n.R.T$$

$$1,8165\text{atm}.3,2942.10^2\text{cm}^3 = n.82,057\text{atm.cm}^3.\text{mol}^{-1}.K^{-1}.298,4K$$

$$n = 2,4438.10^{-6}\text{mol}$$

como,

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n.M$$

$$m = 2,4438.10^{-6}\text{mol}.34\text{g.mol}^{-1}$$

$$m = 8,3089.10^{-5}\text{g para } 1\text{min de fluxo, portanto:}$$

$$m_{700} = 8,3089.10^{-5}\text{g.min}^{-1}$$

com isso,

$$m_F = m_{700} \cdot t$$

$$m_F = 8,3089 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 232 \text{ min}$$

$$m_F = 0,0192 \text{ g}$$

■ Para $Q_2 = 500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 298,4 \text{ K}$ e $t = 256 \text{ min}$:

$$P \cdot \bar{V} = n \cdot R \cdot T$$

$$1,8165 \text{ atm} \cdot 2,3530 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 = n \cdot 82,057 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,4 \text{ K}$$

$$n = 1,7455 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

como,

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = 1,7455 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 5,9350 \cdot 10^{-5} \text{ g para } 1 \text{ min de fluxo, portanto:}$$

$$m_{500} = 5,9350 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$$

com isso,

$$m_F = m_{500} \cdot t$$

$$m_F = 5,9350 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 256 \text{ min}$$

$$m_F = 0,01519 \text{ g}$$

■ Para $Q_1 = 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 298,6 \text{ K}$ e $t = 70 \text{ min}$:

$$P \cdot \bar{V} = n \cdot R \cdot T$$

$$1,8165 \text{ atm} \cdot 3,2942 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 = n \cdot 82,057 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,6 \text{ K}$$

$$n = 2,4421 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

como,

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n.M$$

$$m = 2,4421.10^{-6} \text{ mol}.34\text{g.mol}$$

$$m = 8,3034.10^{-5} \text{ g para } 1\text{min de fluxo, portanto:}$$

$$m_{700} = 8,3034.10^{-5} \text{ g.min}^{-1}$$

com isso,

$$m_F = m_{700}.t$$

$$m_F = 8,3034.10^{-5} \text{ g.min}^{-1}.70\text{min}$$

$$m_F = 0,00581\text{g}$$

■ Para $Q_I = 700\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$, $T = 296,9\text{K}$ e $t = 68\text{min}$:

$$P.\bar{V} = n.R.T$$

$$1,8165 \text{ atm}.3,2942.10^2 \text{ cm}^3 = n.82,057 \text{ atm.cm}^3.\text{mol}^{-1}.K^{-1}.296,9\text{K}$$

$$n = 2,4561.10^{-6} \text{ mol}$$

como,

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n.M$$

$$m = 2,4561.10^{-6} \text{ mol}.34\text{g.mol}$$

$$m = 8,3509.10^{-5} \text{ g para } 1\text{min de fluxo, portanto:}$$

$$m_{700} = 8,3509.10^{-5} \text{ g.min}^{-1}$$

com isso,

$$m_F = m_{700}.t$$

$$m_F = 8,3509.10^{-5} \text{ g.min}^{-1}.68\text{min}$$

$$m_F = 5,678.10^{-3} \text{ g}$$

ANEXO II (CÁLCULO DO TEMPO DE SATURAÇÃO PARA ÁGUA COMO MEIO ABSORVENTE)

Para 100% de $H_2O = 100g$ de H_2O :

Pressão de operação = $12psi + 14,696 psi = 26,696 psi = 1,8165 atm$

- Constante de Henry (OCCON e TOJO, 1980):

Coeficiente da Lei de Henry em $10^2 atm/unidade$ de fração molar.

$T^{\circ}C$	H_2S
0	2,68
10	3,67
20	4,83
30	6,09
40	7,45
50	8,84
60	10,30
70	11,90
80	13,50
90	14,40
100	14,80

$$H_{298K} = \left(\frac{6,09 - 4,83}{2} \right) \cdot 100$$

$$H_{298K} = 546 atm$$

- Cálculo do volume de H_2S :

$$P^* = \bar{y}_{H_2S} \cdot P_{op} = \frac{100/34}{100 + \frac{999900}{16}} \cdot 1,8165 atm$$

$$P^* = 8,5486 \cdot 10^{-5} atm$$

- Cálculo da fração molar de H_2S :

$$x = \frac{P^*}{H} = \frac{8,5486 \cdot 10^{-5}}{546} = 1,5656 \cdot 10^{-7}$$

- Cálculo da massa de H_2S necessária para saturar 100g de H_2O :

$$m_{H_2S} = \frac{x}{1-x} \left(\frac{M_{H_2S}}{M_{H_2O}} \right) m_{H_2O} = \frac{1,5656 \cdot 10^{-7}}{1-1,5656 \cdot 10^{-7}} \cdot \frac{34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 100 \text{ g} = 2,9574 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

- *Cálculo do volume de H₂S para Q = 700 cm³ .min⁻¹ :*

$$P.V = n.R.T$$

$$1,8165 \text{ atm} \cdot V = \frac{2,9574 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 82,057 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$$

$$V = 1,1709 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

- *Cálculo da vazão:*

$$Q = 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \bar{y}_{H_2S} = 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \frac{100/34}{\frac{100}{34} + \frac{999900}{16}}$$

$$Q = 3,2942 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

- *Cálculo do tempo de saturação:*

$$t = V/Q$$

$$t = \frac{1,1709 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{3,2942 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}}$$

$$t = 0,3554 \text{ min} = 21,32 \text{ s}$$