

Dissertação de Mestrado

Remoção da água do gás natural por absorção utilizando sistemas microemulsionados

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

Natal, abril de 2003

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva – Remoção de água do gás natural por absorção utilizando sistemas microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Resumo: No processamento do gás natural, a remoção da água é uma etapa fundamental, pois a combinação de hidrocarboneto e água propicia a formação de meio corrosivo e de hidratos. O gás produzido na Bacia Potiguar apresenta altos teores de água (cerca de 4000 ppm) e para sua desidratação são utilizados processos de absorção e adsorção na Unidade de Tratamento de Gás (UTG) em Guamaré (GMR), RN. Estes processos são onerosos e não oferecem bons resultados quando se deseja obter um teor máximo de 0,5 ppm de água na jusante da UTG. Dentro deste contexto, a pesquisa na área das microemulsões surge como alternativa para que sua união com o processo de absorção venha desidratar o gás natural. As microemulsões são formadas pela combinação de dois líquidos imiscíveis (óleo e água) e um tensoativo, contudo, na maioria dos casos, as microemulsões necessitam de um composto que diminui as interações entre as moléculas de tensoativos, e assim o tensoativo é substituído por uma mistura de tensoativo e cotensoativo. Por possuírem alta capacidade de solubilização, redução da tensão interfacial e grande área interfacial entre as fases contínua e dispersa, parâmetros importantes para garantir a eficiência de uma coluna de absorção, a microemulsão foi escolhida para compor o líquido dessecante, uma vez que o objetivo do trabalho é estudar a desidratação do gás natural, com o desenvolvimento desse líquido que, utilizando o conceito de microemulsão, seja o responsável pela extração da água presente no gás natural. Para isto, foram construídos diagramas de fases, a fim de selecionar sistemas que apresentassem região de microemulsão A/O, de maneira a obter micelas inversas, e assim aprisionar as moléculas de água. Como o gás natural utilizado já era processado, foi necessário submetê-lo a resfriamento (13°C), utilizando peneira molecular 4A de 8 a 12 mesh úmida, e assim obter 4000 ppm de água, simulando a concentração de água do gás produzido em Guamaré. Com uma coluna recheada com anéis de Raschig, o gás natural úmido foi submetido à absorção através do borbulhamento no líquido dessecante, que com a água presente no gás natural formou microemulsão. Dentre os sistemas estudados, os mais adequados para absorção da água foram: sistema 1-renex/amida 60-PBC/aguarrás/água e sistema 2-amida 60-Henkel/aguarrás/água. Para estes sistemas foram estudadas as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min, o que corresponde a e máxima vazão de operação da coluna. Neste estudo, verificou-se que o sistema 1 (desidratado) com a vazão de 300 mL/min absorveu a maior quantidade de água comparado com o sistema 2. Contudo, o maior fluxo de água em ambos os sistemas foi obtido para a vazão de 300 mL/min, como provado pelo maior tempo de permanência do gás na coluna.

Palavras Chaves

- Absorção	- Coluna recheada	- Anéis de Raschig
- Gás natural	- Microemulsão	- Água

DATA DA DEFESA: 09/04/2003

BANCA EXAMINADORA

Presidente: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto –UFRN (DEQ)

Membros: Prof. Dr.– Eduardo Lins de Barros Neto - UFRN (DEQ)

Prof.^{la}. Dr.^a. – Tereza Neuma de Castro Dantas – UFRN (DQ)

Prof. Dr.– Gilson Gomes de Medeiros– UFRN (DEQ)

Prof. Dr. – Hosiberto Batista de Sant´Ana – UFC (DEQ)

ABSTRACT

Water removal is a very important stage in natural gas processing, because the interaction between hydrocarbons and water produces a corrosive medium and hydrates. The gas produced from the Potiguar Basin presents high water content (about 4000 ppm), and absorption and adsorption processes are utilized for its dehydration in Gas Treatment Units (GTU) in Guamaré. These processes are very expensive and inefficient when 0.5 ppm water is required to exit the GTU. In this context, the microemulsion, in conjunction with the absorption process, arises as an alternative for dehydrating natural gas. Microemulsions are formed by the combination of two immiscible fluids (oil and water) and a surfactant; therefore, in the majority of cases, microemulsions need a compound that decreases the interaction between surfactant molecules, thus the surfactant is substituted for a co-surfactant and surfactant mixture. Because they have higher solubilization capacity, low interfacial tension and a great interfacial area between the continuous and dispersed phases, important parameters for ensuring the efficiency of the absorption column, microemulsions were used as desiccant liquids. The objective of this work was to study natural gas dehydration, the development of a desiccant liquid for that this liquid has been responsible for water extraction in natural gas. For this, phase diagrams were constructed, and microemulsion W/O systems were selected for that inverse micelles were obtained in this manner to take up water molecules. The natural gas was cold (13°C) because it is processed, using humid molecular sieves 4A from 8 until 12 mesh, thus to obtain a water content of 4000 ppm, simulating the water content of the natural gas from Guamaré. The wet natural gas was submitted to absorption in a column filled with Raschig rings that contained the desiccant liquid. The desiccant liquid and water formed a microemulsion. Among the studied systems, the most adequate were: system 1 - renex/amida 60-PBC/turpentine/water and system 2 - amida 60-Henkel/turpentine/water. For these systems, the flows of 300, 700 and 1200 mL/min were studied that correspond to the minimum and maximum operating flow of the column. In this study, the system 1 with a flow of 300 mL/min observed high water content while system 2 absorbed at 1200 mL/min. Although, a great water flux in both systems was obtained for 300 mL/min, proved for higher gas residence time in the column.

Key-words: absorption, natural gas, microemulsion, water, packed column and Raschig ring.

“Mesmo as noites totalmente sem
estrelas podem anunciar a
aurora de uma grande realização.”

Martin Luther King

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais **Geraldo da Nóbrega** e **Neide Maria Silva da Nóbrega**, pelo amor, apoio, dedicação e por tudo que me ensinaram.

Ao meu irmão **Giovani Ângelo Silva da Nóbrega** pela compreensão, pelo silêncio oportuno nos momentos difíceis que tanto me encorajaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado muita força e muita luz nos momentos mais difíceis, me mostrando que com fé e vontade tudo pode ser realizado.

Ao professor Afonso Avelino Dantas Neto, o qual respeito e agradeço pela confiança, amizade, incentivo e orientação deste trabalho.

Ao professor Eduardo Lins de Barros Neto, o qual admiro, respeito e agradeço a dedicação, confiança e orientação a mim depositada durante não só a realização deste trabalho, mas em todos os momentos que o consultei. Para mim, um grande mestre e acima de tudo um amigo.

À professora Teresa Neuma de Castro Dantas, que esteve presente com conselhos durante o decorrer do trabalho.

A Fabíola, minha amiga e fada madrinha e Alfredo pelos conselhos e ensinamentos de um verdadeiro mestre.

As minhas amigas superpoderosas: Karla, Lindijane e Roberta, que sempre se esforçaram para me fazer feliz.

Aos meus amigos do laboratório de processos de separação: Carlenise, Damilson, Eduardo Wiliam, Emanuelle, Manuelle, Marcionila, Lêda e Wendell.

Ao Centro de Tecnologias do Gás (CTGAS) representado pelo diretor de tecnologias, Pedro Neto Nogueira Diógenes e ao chefe do laboratório de caracterização química (LCQ), Alcides Romano Balthar.

Ao engenheiro químico Marcílio, que além de profissional é um grande amigo.

Aos funcionários Mazinha e Medeiros pelo apoio.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do Programa de Recursos Humanos - PRH 14 e Fundo Setorial de Petróleo e Gás (CTPETRO) pela ajuda financeira.

E aos meus amigos do PPGEQ que não estão aqui mencionados, mas que estarão sempre guardados na minha lembrança.

Índice

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xi
Nomenclatura	xii

Capítulo I

1. Introdução geral	02
---------------------------	----

Capítulo II

2. Aspectos teóricos e revisão da literatura	05
2.1. Aspectos teóricos sobre sistema microemulsionados	05
2.1.1. Introdução	05
2.1.2. Tensoativos	05
2.1.2.1. Tensoativos catiônicos	06
2.1.2.2. Tensoativos aniônicos	07
2.1.2.3. Tensoativos não-iônicos	07
2.1.2.4. Tensoativos anfóteros	07
2.1.3. Micelas	08
2.1.4. Microemulsões	10
2.1.4.1. Formação das microemulsões	11
2.1.4.2. Estrutura das microemulsões	11
2.1.4.3. Diagrama de fases	13
2.1.4.3.1. Sistemas ternários	13
2.1.4.3.2. Sistemas pseudoternários	13
2.1.4.4. Sistemas de Winsor	15
2.1.4.5. Parâmetros que influenciam as microemulsões	16
2.1.4.5.1. Influência do tensoativo	16
2.1.4.5.2. Influência da temperatura	16
2.1.4.5.3. Influência da salinidade	17
2.1.4.5.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo	17
2.1.4.5.5. Natureza do composto apolar	18
2.1.4.5.6. Natureza e concentração do cotensoativo	18
2.1.4.5.7. Balanço hidrófilo-lipofílico (BHL)	18
2.2. Aspectos teóricos sobre a desidratação do gás natural	19
2.2.1. Introdução	19
2.2.2. Gás Natural	19
2.2.2.1. Definição e Ocorrência	19
2.2.2.2 - Composição do gás natural	20
2.2.3. Água no gás natural	21
2.2.4. Desidratação do gás natural	21
2.2.5. Desidratação com líquido dessecante	23
2.2.5.1. Propriedades dos líquidos dessecantes	23
2.2.6. Desidratação com sólido dessecante	23
2.2.6.1. Propriedades dos sólidos dessecantes	24
2.2.7. Desidratação com membrana	25
2.2.8. Medida da concentração de água em gás e líquido	26
2.2.8.1. Método do ponto de orvalho	27
2.2.8.2. ASTM D 5454-93 (re-aprovada em 1999)	27
2.2.8.2.1. Método eletrolítico	28
2.2.8.2.2. Método da capacitância	30
2.2.8.3. Método da condutividade	31

2.2.8.4. Método de titulação em fase gasosa	31
2.2.8.5. Método de titulação em fase líquida	32
2.3. Aspectos teóricos sobre transferência de massa	34
2.3.1. Introdução	34
2.3.2. Absorção	34
2.3.3. Teoria dos dois filmes	35
2.3.4. Modelos para previsão dos coeficientes de transferência de massa	39
2.3.4.1. Cálculo da altura efetiva de uma coluna para operação contínua em um sistema diluído	43
2.3.5. Aplicação de tensoativos em processos de absorção	46
2.4. Aspectos teóricos sobre colunas recheadas	48
2.4.1. Introdução	48
2.4.2. Diâmetro da coluna	48
2.4.3. Recheios	50
2.4.3. Suporte do recheio	52
 Capítulo III	
3. Estado da arte da desidratação do gás natural	54
3.1. Desidratação do gás natural na UTG/GMR	56
 Capítulo IV	
4. Equipamento experimental	59
4.1. Introdução	59
4.2. Dispositivo experimental	59
4.2.1. Sistema de umidificação do gás	59
4.2.2. Coluna de absorção	62
4.2.2.1. Determinação do diâmetro	62
4.2.2.2. Escolha do recheio	63
4.2.2.3. Velocidade de inundação	63
4.2.2.4. Distribuição da fase gasosa	64
4.2.2.5. Queda de pressão em coluna recheada	64
4.2.2.6. Medida da vazão e pressão.....	65
4.2.2.7. Alimentação das fases	65
4.2.2.8. Coleta das amostras	66
 Capítulo V	
5. Metodologia experimental	68
5.1. Introdução	68
5.2. Seleção do tensoativo	68
5.2.1. Teste de miscibilidade frente à fase apolar	68
5.3. Determinação das regiões de microemulsão	69
5.4. Cálculo da velocidade de inundação	70
5.5. Umidificação do gás	70
5.6. Análise da umidade via fase gasosa	71
5.7. Absorção da água presente no gás	73
5.8. <i>Stripping</i>	74
5.9. Análise da umidade via fase líquida	75
5.10. Materiais utilizados	76
5.10.1. Reagentes e solventes	76
5.10.2. Tensoativos	76
5.10.3. Equipamentos utilizado	76

Capítulo VI

6. Resultados e Discussões	79
6.1. Introdução	79
6.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado	79
6.2.1. Teste de miscibilidade frente à fase orgânica	79
6.2.2. Solubilidade na fase polar	80
6.3. Diagramas de fases	80
6.3.1. Sistemas com Comperlam KD	81
6.3.1.1. Influência da fase orgânica	81
6.3.1.1.1. Sistemas com álcool isoamílico	81
6.3.1.1.2. Sistemas com álcool isobutílico	82
6.3.1.2. Influência do cotensoativo	83
6.3.1.3. Influência da razão C/T	85
6.3.2. Influência do tensoativo	86
6.3.3. Escolha do sistema para absorção	88
6.4. Umidificação do gás	89
6.5. Absorção da água	90
6.5.1. Pontos de amostragem	91
6.5.2. Absorção da água para o sistema 1 (Renex+Amida 60-PBC, Aguarrás e Água)..	91
6.5.3. Absorção da água para sistema 2 (Amida 60-Henkel, Aguarrás e Água)	98
6.5.4. Comparação dos sistemas de absorção	103

Capítulo VII

Conclusão	106
Referências Bibliográficas	110
Anexo	118

Lista de Figuras

Figura 1. Molécula anfifílica do tensoativo lauril éter sulfato de sódio	05
Figura 2. Formação do agregado micelar	08
Figura 3. Variação de algumas propriedades físico-químicas. A área hachurada corresponde a CMC	09
Figura 4. Estrutura micelar direta e inversa	10
Figura 5. Estrutura de microemulsão O/A e A/O	12
Figura 6. Exemplos de estruturas organizadas formadas por anfifílicos: (a) micela esférica; (b) micela cilíndrica; (c) bicamada (lamelar); (d) estrutura bicontínua; (e) micela inversa; (f) vesicular	12
Figura 7. Representação de diagrama ternário	13
Figura 8. Representação do diagrama pseudoternário	14
Figura 9. Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário	15
Figura 10. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados	16
Figura 11. Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo	17
Figura 12. Ilustração de reservatório de gás natural associado e não-associado	20
Figura 13. Equipamento de análise de água baseada na ASTM D 4810, 1988	27
Figura 14. Célula eletrolítica para análise de água	28
Figura 15. Princípio de operação do <i>WaterBoy 2 – Meeco</i>	29
Figura 16. Esquema do funcionamento do <i>Shaw automatic dew point</i>	30
Figura 17. Aparato para análise de água por titulação	32
Figura 18. Equipamento Karl Fischer com injeção de amostra	33

Figura 19. Movimento do soluto através de duas fases – Lei de Fick	35
Figura 20. Curva de equilíbrio e reta de equilíbrio	37
Figura 21. Representação da relação entre as resistências individuais junto à reta de equilíbrio	38
Figura 22. Representação da relação entre as resistências globais junto à reta de equilíbrio...	39
Figura 23. Perfis de concentração perto da interface com tensoativo para um gás puro solúvel (a) e diluído com inerte (b)	46
Figura 24. Umidificação da interface provocada pela turbulência na presença de tensoativo.	47
Figura 25. Característica de operação de uma coluna em função das vazões de gás e líquido	48
Figura 26. Determinação do diâmetro da coluna segundo correlação de Sherwood	49
Figura 27. Recheios randômicos: (a) Anéis de Raschig, (b) Sela Intalox, (c) Anéis de Pall, (d) Anel espiralado Cyclohelix, (e) Sela de Berl, (f) Anel de Lessing, (g) Anel quartelado	50
Figura 28. Suporte tipo prato com passagem do gás e o do líquido	52
Figura 29. Esquema de desidratação da UTG/GMR	57
Figura 30. Dependência do efeito da parede na partícula - relação ao diâmetro de tubo	60
Figura 31. Especificações do dimensionamento dos vasos de adsorção	61
Figura 32. Circulação do líquido na coluna	62
Figura 33. Vista do suporte do recheio e a formação das bolhas	64
Figura 34. Dispositivo experimental para a absorção da água do gás natural	66
Figura 35. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase, genérico com as regiões de Winsor.....	69
Figura 36. Sistema para análise de umidade do gás natural	71
Figura 37. Mecanismo de transferência de água presente no gás para o interior das micelas..	74
Figura 38. Dispositivo experimental para o <i>stripping</i> do líquido dessecante	75
Figura 39. Solubilidade dos tensoativos com diversas fases orgânicas a 25°C	80
Figura 40. Influência da fase orgânica sobre a região de microemulsão, nos sistema: Comperlam KD, álcool isoamílico e água, nas fases orgânicas: óleo de babaçu, girassol e mamona	81
Figura 41. Influência da fase orgânica sobre a região de microemulsão, nos sistema: comperlam KD, álcool isobutílico e água, nas fases orgânicas: óleo de babaçu e hexano	82
Figura 42. Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: comperlam KD, óleo de babaçu e água, com os contensoativos: álcool isoamílico e álcool isobutílico, ambos para a razão C/T=0,5	83
Figura 43. Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: comperlam KD, hexano e água, com os contensoativos: álcool isoamílico, isobutílico e octílico, ambos para a razão C/T=0,5	84
Figura 44. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: comperlam KD, heptano e água, com álcool isobutílico nas razões 0,5, 1 e 2	85
Figura 45. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: comperlam KD, hexano com álcool isobutílico nas razões 0,5, 1 e 2	86
Figura 46. Influência do tensoativo na região de microemulsão para os sistemas: álcool isobutílico, hexano e água com os tensoativos: comperlam KD, renex, triton N 101 e amida 60-Henkel, ambos com razão C/T=0,5	87
Figura 47. Influência do tensoativo na região de microemulsão para os sistemas: aguarrás e água, com os tensoativos: renex, amida 60-Henkel e amida 60-PBC	88
Figura 48. Melhores sistemas com região de microemulsão tipo A/O	89
Figura 49. Concentração da água no gás natural em função da temperatura	90
Figura 50. Influência dos pontos de amostragem: base e topo da coluna	91
Figura 51. Ensaio de absorção para o sistema 1 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min..	92

Figura 52. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 1	93
Figura 53. Ensaio de <i>stripping</i> para o sistema 1 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min..	94
Figura 54. Quantidade de água regenerada para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 1	95
Figura 55. Variação da concentração de água no líquido e no gás	96
Figura 56. Ensaio de absorção para o sistema 1 desidratado para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min	96
Figura 57. Ensaio de absorção para o sistema 1 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min com análise em fase gasosa	97
Figura 58. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 1 desidratado.....	98
Figura 59. Ensaio de absorção para o sistema 2 para vazões de 300, 700 e 1200 mL/min	99
Figura 60. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 2	100
Figura 61. Ensaio de <i>stripping</i> para o sistema 2 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min .	100
Figura 62. Quantidade de água regenerada para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 2	101
Figura 63. Ensaio de absorção para o sistema 2 desidratado para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min	102
Figura 64. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 2 desidratado	103
Figura 65. Calibração do rotâmetro – Omel tendo como referência fluxímetro – Varian	118

Lista de Tabelas

Tabela 1. Nomenclatura do gás natural	20
Tabela 2. Especificação do gás natural	22
Tabela 3. Massa de água absorvida para o sistema 1 com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 240 minutos de experimento	93
Tabela 4. Massa de água regenerada para o sistema 1 com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 240 minutos de experimento	94
Tabela 5. Massa de água absorvida para o sistema 1 desidratado, com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 60 minutos de experimento	97
Tabela 6. Massa de água absorvida para o sistema 2, com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 260 minutos de experimento	99
Tabela 7. Massa de água regenerada para o sistema 2 com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 260 minutos de experimento	101
Tabela 8. Massa de água absorvida para o sistema 2 desidratado com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 60 minutos de experimento	103
Tabela 9. Massa de água absorvida com vazão de 300 mL/min em função do sistema	104
Tabela 10. Dados de calibração do rotâmetro – Omel utilizando como referência Fluxímetro – Varian	118
Tabela 11. Análise do gás natural por cromatografia gasosa	119

Nomenclatura

- a - área interfacial de contato
- a_{rq} - área efetiva com reação química
- a_{sr} - área efetiva sem reação química
- A/O - água em óleo
- AUT - altura de unidade de transferência

c_f - concentração molar do soluto na alimentação
 c_r - concentração molar do soluto na corrente de refinado
 c^* - concentração molar do soluto no equilíbrio
 C_{Ai} - concentração da espécie A na interface i
 C_{AL} - concentração da espécie A na fase líquida
 C_A - concentração na fase líquida
 C/T - razão contensoativo/tensoativo
 CMC - concentração micelar crítica
 C_{id} - concentração da água no líquido dessecante
 d_p - tamanho nominal do recheio
 D_G - difusividade do soluto na fase gasosa
 D_L - difusividade do soluto na fase líquida
 D_p - diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial do recheio
 D_G - difusividade na fase gasosa
 D_{ads} - diâmetro do adsorvente
 D_{coluna} - diâmetro da coluna
 $D_{recheio}$ - diâmetro do recheio
 D_{vaso} - diâmetro do vaso de adsorção
 g - aceleração da gravidade
 G - velocidade mássica da fase gasosa, baseada na seção transversal
 GMR – Guamaré
 h_t - retenção de líquido total
 h_o - retenção de líquido operacional
 H - constante da lei de Henry
 k_x e k_G - coeficiente de transferência individual relativo à fase líquida
 k_y e k_L - coeficiente individual de transferência de massa relativo à fase gasosa
 K_G - coeficiente global de transferência de massa na fase gasosa
 K_L - coeficiente global de transferência de massa na fase líquida
 L - Velocidade mássica da fase líquida, baseada na seção transversal
 L_{vaso} - comprimento do vaso de adsorção
 m e M - constante
 m_{H_2O} - massa de água
 M_L - massa molecular
 M_M - massa molecular média do gás
 N_A - taxa molar por unidade de área da interface do componente A
 NUT - número de unidades de transferência
 O/A - óleo em água
 P - pressão total
 P_{Ag} - pressão do componente A no bulk do gás
 P_{Ai} - pressão do componente A na interface
 P_{BM} - pressão média do gás inerte na fase gasosa
 ppm - parte por milhão
 $ppmV$ - parte por milhão em volume
 Re - número de Reynolds

U – velocidade do fluido
 $UPGN$ - unidade de processamento de gás natural
 UTG - unidade de tratamento de gás
 V_L - velocidade superficial da fase líquida
 V_{100} - volume do vaso de adsorção de 100 mL
 V_{300} - volume do vaso de adsorção de 300 mL
 V_{ld} - volume de líquido dessecante
 WI - sistema bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica
 WII - sistema 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
 x_{Ai} - fração molar, na fase líquida, da espécie A na interface i
 x_A^* - fração molar, na fase líquida, da espécie A no equilíbrio
 x_{Al} - fração molar, na fase líquida, da espécie A
 y_{Ag} - fração molar, na fase gasosa, da espécie A
 y_{Ai} - fração molar, na fase gasosa, da espécie A na interface i
 y_A^* - fração molar, na fase gasosa, da espécie A no equilíbrio
 Y_{AG} - coeficiente volumétrico global
 Y_A^* - coeficiente volumétrico global no equilíbrio
 U - velocidade do fluido
 z - distância na direção da transferência de massa
 Z - altura do leito

Letras Gregas

r_{ads} - densidade do adsorvente
 r_G - densidade da fase gasosa
 r_L - densidade da fase líquida
 I - eficiência
 ψ - esfericidade
 e - porosidade
 m_G - viscosidade da fase gasosa
 m_L - viscosidade da fase líquida
 μ_F - viscosidade do fluido
 ΔP - variação de pressão

Capítulo I

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução geral

O gás natural geralmente é explorado juntamente com o petróleo, e todo gás produzido contém quantidades significantes de vapor de água. Ele representa, pelo aspecto ambiental, uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética, por ter queima mais limpa que os combustíveis fósseis tradicionais. Na chamada Unidade de Tratamento de Gás Natural (UTG) o gás é tratado e processado. As etapas pelas quais o gás natural passa na UTG são necessárias para que ele seja utilizado: em residências; na indústria como combustível para fornecimento de calor, para geração de eletricidade e de força motriz; como matéria-prima no setor químico, petroquímico e de fertilizantes; na siderúrgica, como redutor na fabricação de aço; e na área de transportes, onde é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool.

O Rio Grande do Norte explora e processa 9% da produção brasileira de gás natural. No processamento deste gás, a remoção da água é uma etapa fundamental, pois a combinação destes elementos propicia a formação de meio corrosivo e de hidratos, e estes compostos cristalinos bloqueiam linhas, válvulas e equipamentos. O gás produzido na Bacia Potiguar apresenta altos teores de água (cerca de 4000 ppm) e para a sua desidratação são utilizados processos como absorção e adsorção na UTG em Guamaré (GMR), onde a água é parcialmente eliminada. O objetivo maior da remoção da água é evitar a formação de hidratos no processo *turbo-expander*, que tem por finalidade condensar as frações pesadas e separar metano e etano, utilizando o efeito Joule-Thompson. Neste processo o gás é expandido isentropicamente provocando redução de temperatura e pressão. A pressão é diminuída de 70 kgf/cm² para 26,5 kgf/cm² e a temperatura de 78 °C para -42 °C, sendo estas condições favoráveis à formação não desejada de hidratos.

Uma vez que o rendimento das colunas de adsorção de água é baixo, e que o gás na jusante possui traços de concentração de água, provocando paradas operacionais na UTG, realizou-se este trabalho cujo objetivo principal é absorver a água do gás natural. Para isto foi necessário escolher o tensoativo, cotensoativo e óleo para determinação do sistema microemulsionado, construir sistema de umidificação do gás natural, escolher o método de análise de umidade adequado para o sistema, projetar e construir uma coluna piloto de absorção e *stripping*, realizar experimentos de desidratação do gás natural, desenvolver para isto um líquido dessecante (à base de tensoativo e óleo) e, através do processo de absorção em

coluna recheada, desidratar o gás natural e assim descrever uma alternativa de menor custo e maior eficiência frente à técnica utilizada atualmente na UTG.

Desta forma, este trabalho tornou-se relevante não só pela disponibilidade de dados experimentais que viabilizam a redução da concentração de água no gás natural, mas também pela sua contribuição no desenvolvimento da área em estudo.

Este trabalho foi dividido em sete capítulos. No capítulo I foi apresentada uma introdução geral.

No capítulo II estão apresentados os aspectos teóricos referente ao líquido dessecante a ser estudado (tensoativos e microemulsão), à desidratação do gás natural e à transferência de massa do sistema. Fundamentalmente, este capítulo consiste no levantamento dos conceitos e aplicações, como também do estado da arte relacionado à área de atuação do trabalho, que serviram de fundamentação para o desenvolvimento do mesmo.

O capítulo III contempla uma descrição detalhada dos estudos que foram realizados no campo da desidratação do gás natural.

Já o capítulo IV contempla de modo detalhado o dispositivo experimental, através do projeto e princípio de funcionamento.

A metodologia experimental que é mostrada no capítulo V inclui os materiais, os equipamentos, as condições, as técnicas e os procedimentos experimentais empregados neste trabalho.

Os resultados e discussões, onde são abordados os parâmetros de operação da desidratação, estão mostrados no capítulo VI.

Finalmente, no capítulo VII, são apresentadas as conclusões.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2. Aspectos teóricos e revisão da literatura

2.1. Aspectos teóricos sobre sistemas microemulsionados

2.1.1. Introdução

As pesquisas na área de extração e recuperação de efluentes e de solos estão se desenvolvendo devido à exigência do mercado e à constante busca de um padrão de qualidade que, a cada dia, vem sendo mais rigoroso. O estudo de meios microemulsionados vem acompanhando este desenvolvimento, pois é utilizado para extrair e recuperar efluentes e solos. Por isso, a necessidade de se conhecer sua estrutura, propriedades e aplicações. Os tensoativos, em princípio, modificam as propriedades de um sistema gás-água-óleo, e diminui a atração entre cristais de hidrato de gás (Sonin; Palermo; Lubek, 1997).

2.1.2. Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, as quais têm a característica de possuírem solubilidades diferentes quando presentes em meio aquoso. As moléculas anfifílicas são formadas por um grupo estrutural com afinidade por componente apolar, chamado de grupo hidrofóbico, ligado a outro que tem grande afinidade por componente polar, chamado de grupo hidrofílico (Figura 1). Estes grupos se comportam de maneira distinta. Usados para modificar um meio reacional, estes agentes permitem 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 (Pelizzetti & Pramauro, 1985).

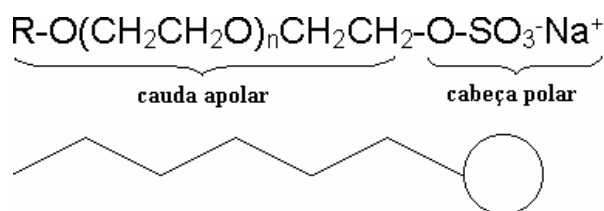
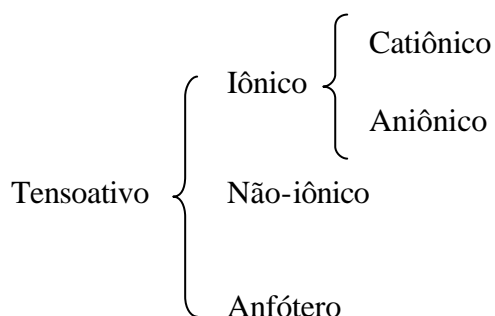


Figura 1. Molécula anfifílica do tensoativo lauril éter sulfato de sódio.

Quando dissolvidas em água, as moléculas de tensoativos apresentam a tendência de se adsorverem na interface água-gás ou água-óleo, exibindo por este motivo uma concentração maior na superfície do que no interior da solução. Presentes em baixas concentrações em um sistema, têm a propriedade de se adsorverem nas superfícies ou interfaces e de modificarem de forma significativa a energia livre superficial ou interfacial. A partir de uma determinada concentração há formação de estruturas chamadas micelas que serão explicadas posteriormente (Item 2.1.3).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com as características do grupo polar da molécula. Os tensoativos são divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.



2.1.2.1. Tensoativos catiônicos

Quando em soluções aquosas, os tensoativos catiônicos se ionizam produzindo íons positivos na superfície ativa. Sua fórmula geral é $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em sua cadeia apolar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, lineares ou ramificadas. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e Y os halogênios (Attwood; Elworthy; Kayne, 1971). Devido ao fato de possuírem ação microbiológica, são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, etc. Como exemplo de tensoativos catiônicos, têm-se:



2.1.2.2. Tensoativos aniônicos

Quando em soluções aquosas, os tensoativos aniônicos se ionizam produzindo íons negativos na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados (Castro Dantas; Dantas Neto; Moura, 2001). Dentre os tensoativos aniônicos, os mais utilizados são aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Geer; Eylar; Anacker, 1971). Alguns tensoativos aniônicos estão listados abaixo.

Dodecil sulfato de sódio - SDS \Rightarrow $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$

Dihexadecil fosfato - DHF \Rightarrow $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$

2.1.2.3. Tensoativos não-iônicos

Quando em soluções aquosas, não formam íons. A contribuição da solubilização pode ser promovida por uma cadeia de grupos de óxido de etileno, ligada a uma cadeia geralmente lipofílica. Segundo Viana (1994), este tipo de tensoativo possui poder hidrófilo devido à presença de grupos polares do tipo éter, álcool, carbonila e amina. Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (Fendler; Day; Fendler, 1972). Alguns tensoativos não-iônicos são mostrados a seguir.

Polioxietileno (9-10) p-tercotilfenol \Rightarrow $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{(OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
(Triton X-100)

Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35) \Rightarrow $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$

2.1.2.4. Tensoativos anfóteros

Quando em solução, podem apresentar propriedades iônicas ou não-iônicas porque possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico, dependendo do pH do meio em que se encontram.

$\text{pH} < 4 \Rightarrow$ atuam como tensoativos catiônicos

$4 < \text{pH} < 9 \Rightarrow$ atuam como tensoativos não-iônicos

$9 < \text{pH} < 10 \Rightarrow$ atuam como tensoativos aniônicos

Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaína e sultaína, como também álcool amino fosfatidil e ácidos (Kurz, 1962). Alguns tensoativos anfóteros estão listados abaixo.

3-(dodecildimetil amônio) propano -1-sulfato (SB-12) $\Rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$

4-(dodecildimetil amônio) -butirato (DAB) $\Rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

2.1.3. Micelas

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares (Weest & Harwell, 1992).

As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. Abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 2).

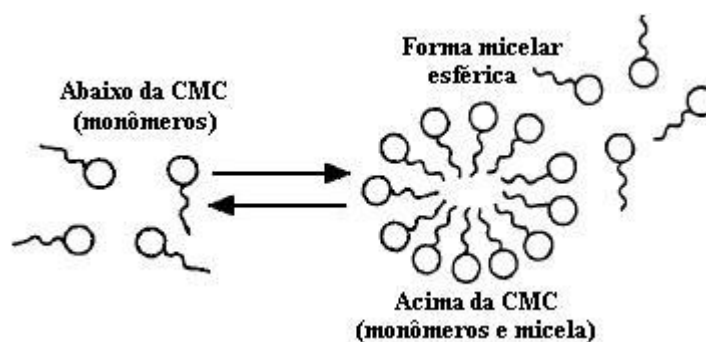


Figura 2. Formação do agregado micelar.

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (Pelizzetti & Pramauro, 1985). 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, tensão interfacial, pressão osmótica, condutividade (só para tensoativos iônicos) e detergência. Na Figura 3, estão representadas as variações de algumas propriedades do tensoativo SDS em solução e através dela pode-se observar a mudança brusca de comportamento que as mesmas apresentam ao alcançar a CMC.

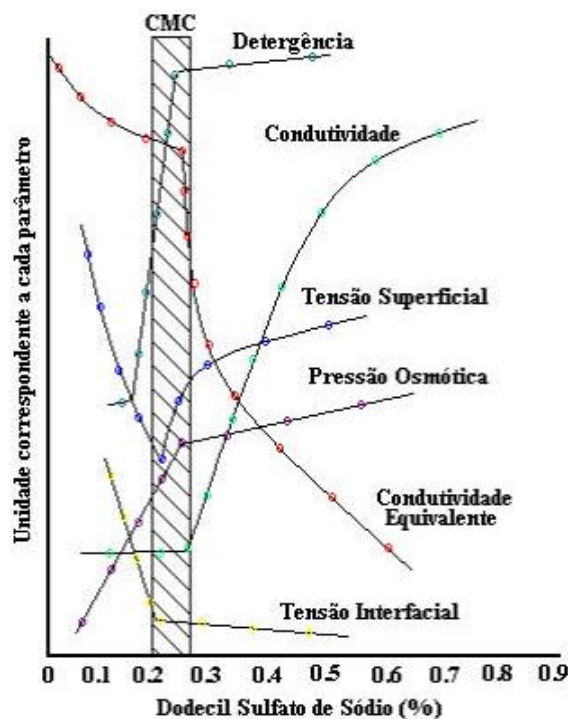


Figura 3. Variação de algumas propriedades físico-químicas. A área hachurada corresponde a CMC.

Três fatores influenciam a CMC: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou para os não-iônicos (Castro Dantas; Dantas Neto; Moura; Paiva Telemaco, 2001).

Esses sistemas organizados podem formar dois tipos de estruturas que são as micelas diretas e inversas, como mostrado na Figura 4. As micelas diretas são arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares; as partes hidrófilas constituem agora o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, em contato com o solvente (Barros Neto, 1999).

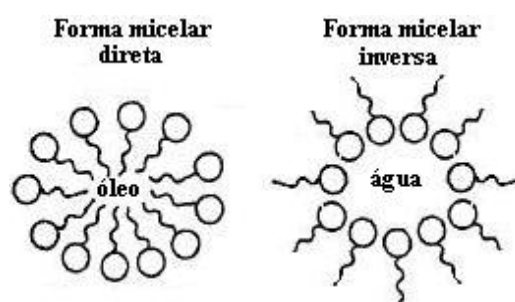


Figura 4. Estrutura micelar direta e inversa.

Pode-se destacar o emprego de sistemas micelares, principalmente, sob dois aspectos. O primeiro se refere à exploração das características do sistema micelar, formado no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, com ênfase nas reações catalíticas, e o segundo se relaciona a processos de concentração e/ou separação, empregando tensoativos em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, gás-líquido, troca iônica) pela separação em duas fases isotrópicas, fenômeno denominado “*cloud point*” (Quina & Hinze, 1999).

2.1.4. Microemulsões

O antigo conceito de que água e óleo não se misturam passou por uma reformulação com o surgimento dos tensoativos, que por apresentarem a propriedade de diminuir a tensão interfacial, produzem interação entre a água e o óleo. As microemulsões são misturas termodinamicamente estáveis, transparentes e, geralmente, compostas de quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar. Segundo Holt (1980), a fase dispersa consiste em gotículas pequenas com diâmetros da ordem de 10 a 100 nm.

As microemulsões são utilizadas como meio absorvente, e podem prover uma rota útil para aumentar a velocidade de absorção por causa da alta solubilidade que a fase dispersa pode exibir para o soluto (Mehra & Sharma, 1986).

2.1.4.1. Formação das microemulsões

Schulman e Montague (1961) concluíram que a microemulsão é formada por tensoativo e/ou cotensoativo na correta proporção na presença da fase apolar e polar, formando assim um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos. O cotensoativo é uma molécula não-iônica, associada ao tensoativo iônico e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo possui uma grande parte polar. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool, apesar de aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel.

2.1.4.2. Estrutura das microemulsões

As microemulsões podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do cotensoativo, como pode ser observado através da Figura 5. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem as micelas inversas, onde as moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água.

Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem em 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 5 representa este tipo de estrutura.

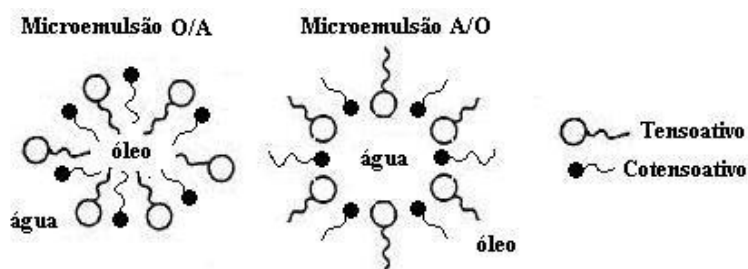


Figura 5. Estrutura de microemulsão O/A e A/O.

O modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas, proposto por Scriven (1976), é constituído por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água em um caminho termodinamicamente estável. Em microemulsões com altas concentrações de tensoativos, podem-se observar estruturas do tipo lamelar, cilíndricas, vesicular etc, como mostra a Figura 6.

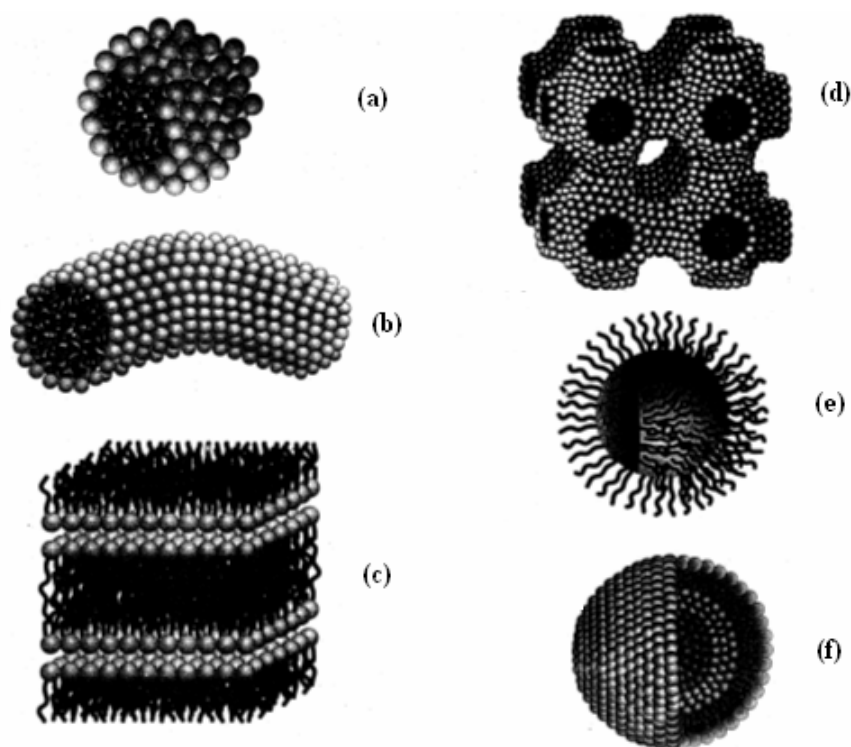


Figura 6. Exemplos de estruturas organizadas formadas por anfifílicos: (a) micela esférica; (b) micela cilíndrica; (c) bicamada (lamelar); (d) estrutura bicontínua; (e) micela inversa; (f) vesicular.

2.1.4.3. Diagrama de fases

2.1.4.3.1. Sistemas ternários

Os diagramas de fases são utilizados para representar sistemas formados por três constituintes, de modo que as regiões de miscibilidade possam ser delimitadas e visualizadas. Sua representação é feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo, como mostrado na Figura 7, um diagrama com região de microemulsão, formado por tensoativo, água e óleo.

O diagrama triangular é utilizado para representar graficamente os sistemas ternários microemulsionados, formados sob temperatura e pressão definidas com a variação da composição. Cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo é formado por um mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes.

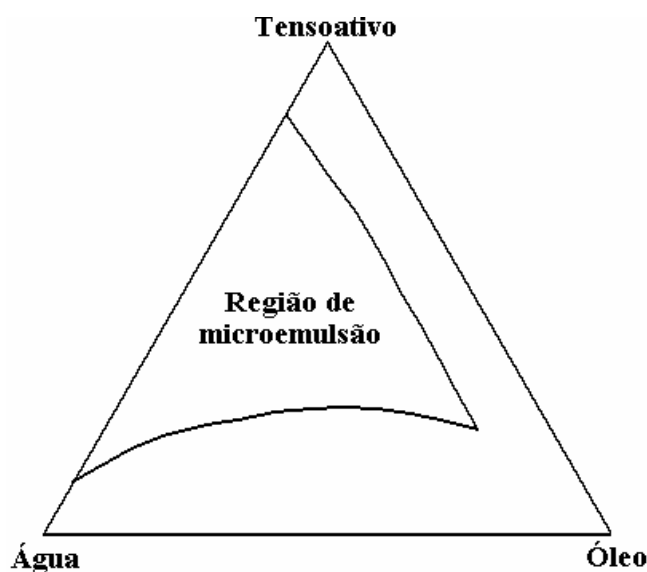


Figura 7. Representação de diagrama ternário.

2.1.4.3.2. Sistemas pseudoternários

Sistemas com quatro constituintes necessitam de uma representação tridimensional do tipo tetraédrica, assim como a representação da Figura 8. Contudo esta representação oferece uma difícil construção, visualização e interpretação do estudo de sistemas de quatro

constituintes. Para facilitar a representação destes sistemas microemulsionados (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), dois constituintes são agrupados em um só e chamado de pseudoconstituente.

Normalmente, utilizam-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo. A primeira relação é mais empregada em estudos de difusão de luz e, a segunda, no estudo do comportamento de fases da microemulsão (Silva, 2000).

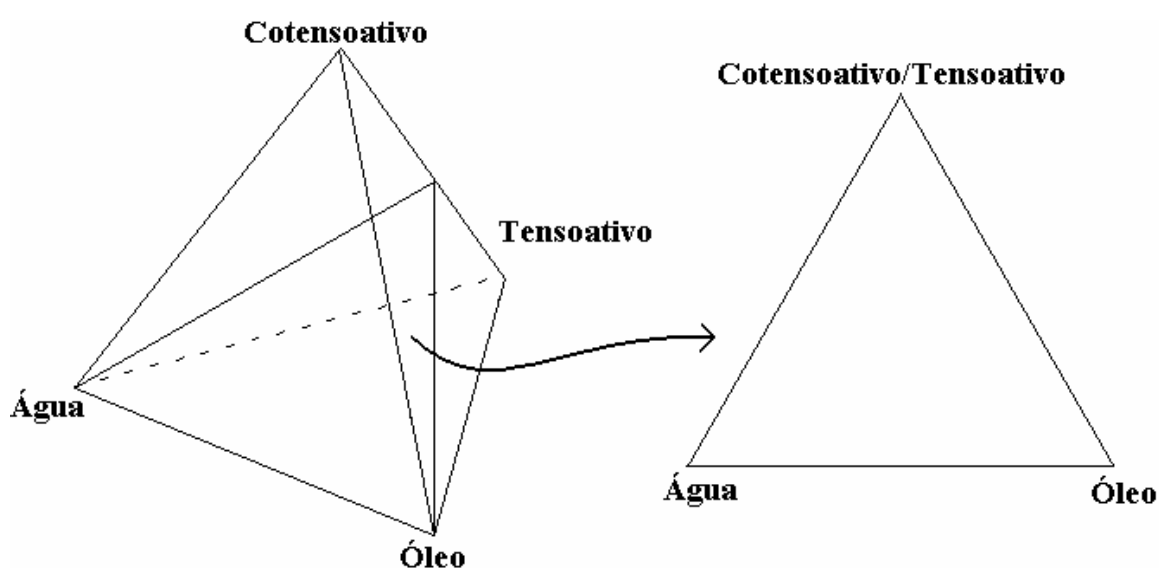


Figura 8. Representação do diagrama pseudoternário.

A região de microemulsão dentro de um diagrama pseudoternário apresenta estruturas diferentes em determinadas posições do diagrama. Segundo Leitão; Guerra; Esteves (1999), as várias estruturas das microemulsões se diferenciam dentro do diagrama ternário de acordo com a Figura 9.

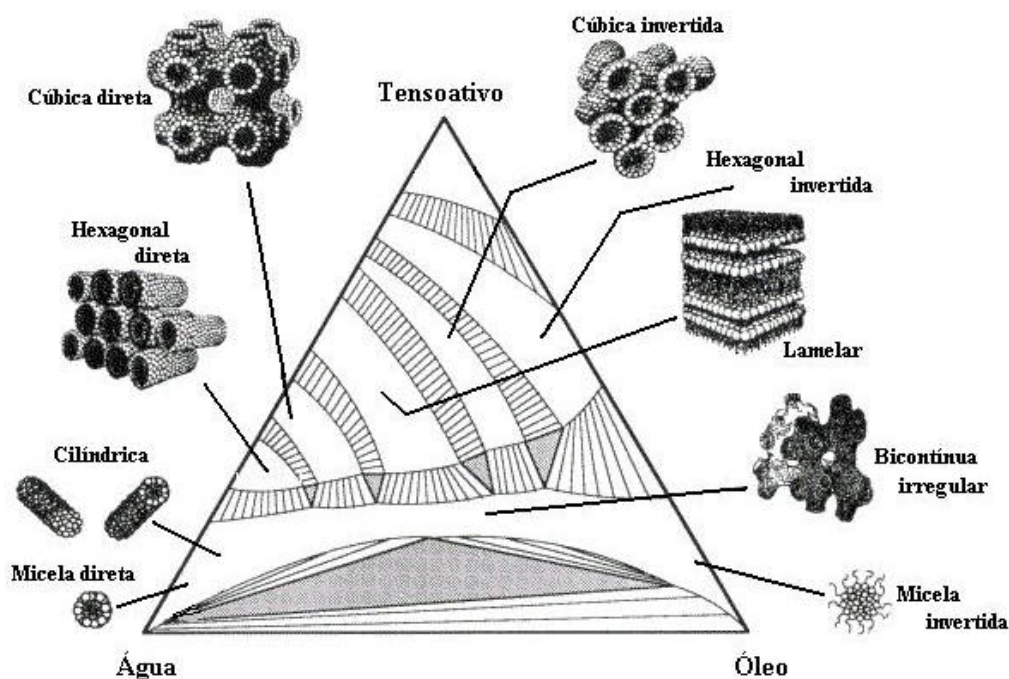


Figura 9. Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.

2.1.4.4. Sistemas de Winsor

Winsor, em 1948, descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões, que no equilíbrio, apresentam três configurações dependendo da composição, temperatura e salinidade. As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos.

Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II, correspondem, respectivamente, a uma microemulsão óleo em água coexistindo com uma fase óleo e uma microemulsão água em óleo em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Os sistemas Winsor III e Winsor II têm sido empregados como meio de extração por solvente de íons metálicos e substâncias biológicas (Watarai, 1997). Na Figura 10 estão descritos os sistemas classificados por Winsor.

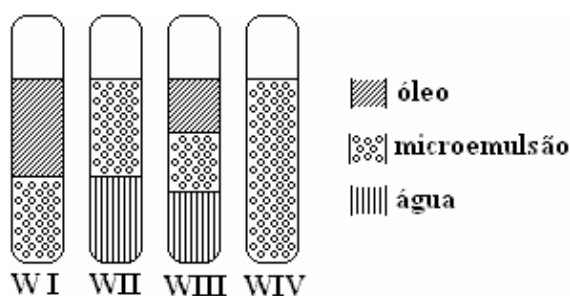


Figura 10. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

Winsor I (WI): corresponde a um estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica. Winsor II (WII): corresponde a um estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa. Winsor III (WIII): corresponde a um sistema trifásico com uma fase microemulsão intermediária em equilíbrio com uma fase superior oleosa e uma fase inferior aquosa. Winsor IV (WIV): corresponde a um sistema monofásico microemulsionado, em escala macroscópica, constituído por uma fase única.

2.1.4.5. Parâmetros que influenciam as microemulsões

As microemulsões sofrem interferência pelos seguintes fatores: influência do tensoativo, temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do composto apolar, natureza e concentração do cotensoativo.

2.1.4.5.1. Influência do tensoativo

Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo água em óleo (A/O), utiliza-se tensoativo com características hidrofóbicas ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A) utiliza-se tensoativo mais hidrofílico (Duarte, 2001).

2.1.4.5.2. Influência da temperatura

O aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase óleo no sistema ao mesmo tempo em que diminui a fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio ter sua capacidade hidrofóbica reduzida com o aumento da temperatura, e a hidrofílica aumentada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.1.4.5.3. Influência da salinidade

A região de microemulsão sofre influência da salinidade, pois seu aumento faz com que as forças Coulombianas entre a parte polar das moléculas de tensoativo, e reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo que a afinidade pelo óleo aumenta (Barros Neto, 1996). É possível introduzir a salinidade no sistema microemulsionado por meio de solução aquosa. Assim, com o aumento da salinidade do meio ocorre uma diminuição da região de microemulsão e um aumento na região de WII. De acordo com a Figura 11 pode-se verificar a influência da salinidade, temperatura e tensoativo.

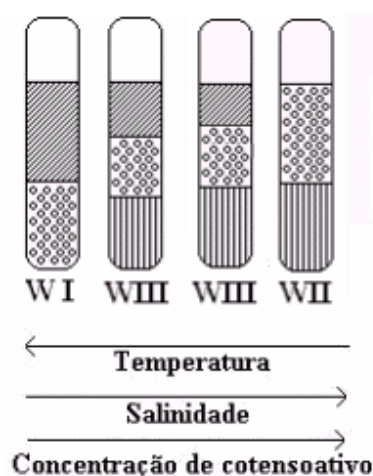


Figura 11. Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.

2.1.4.5.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo

A razão cotensoativo/tensoativo (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 implica na diminuição da mesma (Leite, 1995). Isto se deve ao fato de que o cotensoativo se adsorve na interface óleo-água provocando uma pequena mudança na área efetiva do grupo polar de um tensoativo iônico, por minimizar as interações destes grupos. Em tensoativo não-iônico não há fortes interações entre as cabeças e o cotensoativo é utilizado com intuito de facilitar a solubilização do tensoativo nas fases aquosas e orgânicas. Nestes dois casos há um acréscimo da solubilização do tensoativo e conseqüente aumento da região de microemulsão.

2.1.4.5.5. Natureza do composto apolar

De acordo com Barros Neto (1996), o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição da região de microemulsão, devido às interações entre a molécula do óleo e a cadeia de tensoativo, afetando a curvatura da interface óleo-água.

2.1.4.5.6. Natureza e concentração do cotensoativo

O cotensoativo é uma molécula não-iônica que, quando associada ao tensoativo iônico, auxilia na estabilização das microemulsões, diminuindo a repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos e reduzindo a tensão interfacial. Normalmente, quando se trabalha com tensoativo não-iônico o valor da razão C/T é menor comparado com os demais tensoativos (Backlund; Sjoblom; Matijevibb, 1993). Algumas pesquisas mostraram que a estrutura do álcool como cotensoativo interfere de maneira significativa na forma e no tamanho da região de microemulsão. O fato de quanto maior for a cadeia menor a região de microemulsão. Com relação à concentração do cotensoativo, seu aumento é similar ao da razão (C/T), onde o mesmo eleva a razão C/T e conseqüentemente o sistema tem o mesmo comportamento, provocando assim a transição entre os sistemas de Winsor, WI? WIII? WII (Barros Neto, 1996).

2.1.4.5.7. Balanço hidrófilo-lipofílico (BHL)

Em 1949 Griffin introduziu o método do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) para a escolha de um tensoativo capaz de preparar uma emulsão do tipo desejado, ou seja, A/O ou O/A (Griffin, 1949). O número BHL é característico de cada tensoativo e determina sua região de aplicação. O valor do BHL é mais alto quando o tensoativo é mais hidrofílico. Apesar de sua natureza empírica, ele nos dá sugestões diretas para a escolha, na prática, de um emulsificante ótimo. Quando uma molécula predomina o caráter lipofílico, a substância exibe uma maior afinidade com os compostos apolares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrófilo da molécula é maior, sua solubilidade é maior em solventes polares.

2.2. Aspectos teóricos sobre a desidratação do gás natural

2.2.1. Introdução

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 em 1890 com a aplicação da eletricidade. Com as descobertas de outras aplicações, o gás natural apresentou inconvenientes devido à presença de contaminantes, tais como CO₂, H₂S, N₂ e H₂O, logo houve a necessidade de purificá-lo. Desde então, o estudo para a desidratação do gás natural tem crescido bastante, seja com sólido dessecante, líquido dessecante ou membranas. Então, para a compreensão da desidratação do gás natural, faz-se necessário um estudo sobre os processos utilizados.

2.2.2. Gás Natural

2.2.2.1. Definição e Ocorrência

O gás natural é definido como sendo uma mistura de hidrocarbonetos e algumas impurezas. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo e água, constituindo um reservatório. A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinam seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem.

Em reservatórios subterrâneos, nos diversos poços de produção, tanto em terra quanto no mar, o gás natural é classificado em associado, sendo este dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás (neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo) e não-associado, que está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo (neste caso só se justifica comercialmente produzir o gás) (Paiva, 2000). A Figura 12 ilustra um reservatório associado e um não-associado.

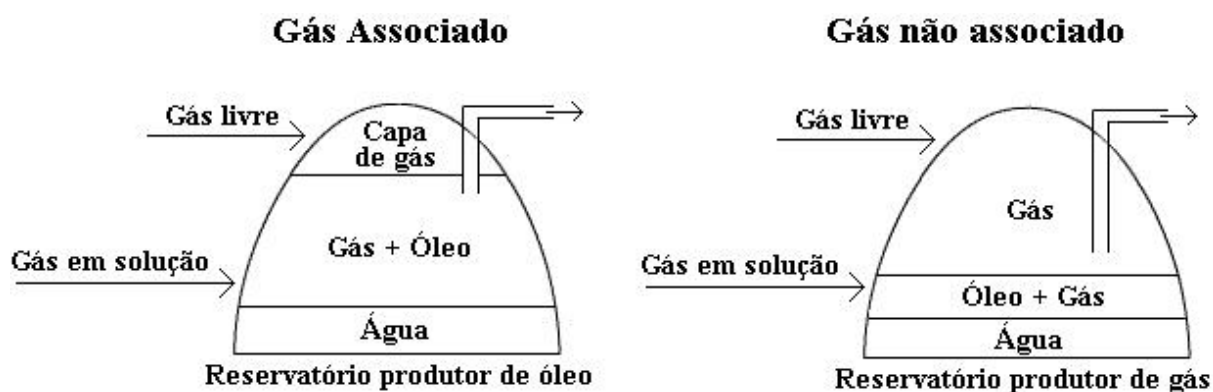


Figura 12. Ilustração de reservatório de gás natural associado e não-associado.

2.2.2.2 - Composição do gás natural

A composição do gás natural pode variar bastante, de campo para campo, o que depende dele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. Nas condições de temperatura e pressão ambiente, o metano, etano, propano e butano estão no estado gasoso, sendo então chamado de gás seco, já as frações mais pesadas podem condensar, sendo então chamado de gás úmido (Tabela 1).

Tabela 1. Nomenclatura do gás natural.

Compostos	Classificação		
Metano	GN	Gás Seco	Gás Úmido
Etano			
Propano	GLP		
Butano			
Pentano			
Hexano			
Heptano			

2.2.3. Água no gás natural

Em princípio, todo o gás natural produzido, associado ou não-associado, está saturado com vapor de água, isto é, contém a máxima quantidade possível de água no estado de vapor. Quantidades adicionais que tendem a se vaporizar voltarão a condensar, exceto se houver alterações nas condições de pressão e/ou temperatura do gás.

O teor de saturação é função de três parâmetros: pressão, temperatura e presença de contaminantes, como os gases ácidos, que têm a propriedade de elevar este teor. Quanto menor a pressão e a temperatura, maior a capacidade do gás de reter água no estado vapor.

A água contida em uma corrente gasosa deve ser parcial ou totalmente removida com os seguintes objetivos:

- Manter a eficiência dos dutos de transporte, uma vez que, a água condensa nas tubulações, causando redução na área de passagem com aumento da perda de carga e redução da vazão de gás;
- Evitar formação de meio ácido corrosivo, decorrente da presença de água livre em contato com gases ácidos, que podem estar presentes no gás;
- Impedir a formação de hidratos.

2.2.4. Desidratação do gás natural

O gás natural é um combustível cuja utilização está em crescimento, pois além de contribuir para a preservação do meio ambiente, representa a chamada energia limpa e não poluente. Sua utilização contribui para o aumento da produção, redução de perdas, melhoria na qualidade do produto acabado e redução nos gastos com energia. O gás natural é uma fonte importante de energia primária que, sob condições de produção normais, é saturado com vapor de água.

A água representa um componente crítico tanto para o condicionamento de gás natural como para o processamento. Sua remoção do fluxo de gás reduz o potencial de corrosão, formação de hidrato e congelamento do oleoduto. Também deve ser removida para satisfazer uma condição de ponto de orvalho exigida pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) Portaria 104/2002, assim como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Especificação do gás natural –Portaria 104/2002.

Característica	Unidade	Limite			Método	
		Norte	Nordeste	Sul,Sudeste,Cento-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 Wobbe	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				
Gás sulfídrico (H_2S), máx.	mg/m^3	10,0	15,0	10,0	D5504	6326-3
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	$^{\circ}\text{C}$	-39	-39	-45	D5454	-
Hidrocarbonetos líquidos	mg/m^3	Anotar			-	6570

Visto que -39°C de ponto de orvalho equivale a 125,65 ppm e este representa um baixo teor de água, a desidratação do gás natural é obrigatória. O gás natural deve estar tecnicamente isento, ou seja, não deve haver traços visíveis de partículas sólidas e partículas líquidas.

Há diferentes técnicas empregadas para desidratar o gás natural. Entre elas, três processos de desidratação estão em uso atualmente: absorção por líquidos dessecantes, adsorção com sólidos dessecantes e desidratação por membranas.

2.2.5. Desidratação com líquido dessecante

Vapor de água pode ser removido do gás natural por borbulhamento concorrente ou contracorrente do gás por determinados líquidos que têm afinidade pela água. Esta operação é chamada de absorção. Há vários líquidos que podem ser usados para absorver água do gás natural, como solução de cloreto de cálcio, cloreto de lítio e glicol. A desidratação do gás com o uso de glicol é economicamente favorecida com relação aos demais processos específicos de desidratação (Manning & Thompson, 1991).

2.2.5.1. Propriedades dos líquidos dessecantes

O glicol é um dessecante líquido bastante utilizado, pois ele tem higroscopicidade alta, baixa pressão de vapor, ponto de ebulição alto e baixa solubilidade no gás natural. Quatro tipos de glicóis são usados para desidratar o gás natural, sendo eles: etileno glicol (EG), dietileno glicol (DEG), trietileno glicol (TEG) e tetraetileno glicol (T₄EG). O TEG ganhou aceitação quase universal como dessecante devido ao custo operacional e segurança na operação (Ikoku, 1984).

O equipamento para a absorção com glicol é de fácil operação e pode ser facilmente automatizado. A separação da água do glicol no regenerador é facilmente realizada e requer pequeno refluxo. As temperaturas de regeneração variam de 191 °C a 204 °C. Porém, há vários problemas operacionais com a desidratação com glicol. Líquido (por exemplo, água, hidrocarbonetos leves) em gás pode requerer instalação de um separador eficiente à frente do absorvedor. Soluções de glicol altamente concentradas tendem a ficar viscosas a baixas temperaturas e, então, apresentam dificuldade no bombeio. Linhas de glicol podem solidificar completamente a baixas temperaturas quando a planta não está em operação. O problema mais significativo é ambiental devido a emissões de voláteis e contaminação de solo (Rueter; Murff; Beitler, 1996).

2.2.6. Desidratação com sólido dessecante

Um grande número de materiais sólidos é usado para remover vapor de água presente no gás natural, alguns através de substância química com reação, outros por formação de combinações livremente hidratadas, e um terceiro grupo através de adsorção. Desidratação por sólido dessecante é um processo de adsorção que corresponde a processos em que

moléculas de água no gás são capturadas e retidas na superfície do sólido por forças superficiais. O grau de adsorção é uma função de temperatura e pressão de operação; a adsorção aumenta com aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Desidratação de quantidades muito pequenas de gás natural a baixo custo pode ser alcançada utilizando dessecante sólido.

A escolha final do dessecante deve estar baseada nos custos do equipamento, vida útil, e aplicabilidade. Na maioria das plantas de adsorção, a configuração e a operação são os pontos críticos que definem a escolha do adsorvente.

2.2.6.1. Propriedades do sólido dessecante

Para que o sólido dessecante ofereça bons resultados na desidratação do gás natural é necessário ter grande área superficial para que tenha alta taxa de transferência de massa. Eles devem possuir uma alta densidade e atividade para manter a eficiência e ser facilmente e economicamente regenerados. Devem possuir boa resistência mecânica para que o fluxo gasoso, que atravessa o leito de sólido, não produza finos, e não seja esmagado. Eles devem ter preços acessíveis, não ser corrosivo nem tóxico e devem ser quimicamente inertes. Também não devem sofrer nenhuma mudança apreciável no seu volume durante a adsorção e a dessorção.

Os tipos geralmente usados para este propósito são:

Alumina ativada: dentre os vários tipos de alumina ativada a maioria produz ponto de orvalho abaixo de $-73,33$ °C. Por ser alcalina ela está sujeita a reação com ácidos minerais. Apesar de ser considerada como um adsorvente barato, as torres altas proporcionam um aumento no custo da construção das plantas. Apresenta duas desvantagens principais que são a coadsorção de hidrocarboneto que reduz sua capacidade de adsorção por água e pode conduzir à perda de valiosos componentes de hidrocarboneto no gás combustível, e rehidratação, que destrói sua atividade (Kohl & Nielsen, 1997).

Peneira molecular: constituídos por cristais formados principalmente por aluminos silicatos, e sua característica é a uniformidade na dimensão de seus poros. A peneira molecular produz gás seco com 1 ppmV (Manning & Thompson, 1991). As principais

vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatadas, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura (Cavalcante Jr, 2000).

Sílica gel: a composição química da sílica gel pode ser expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este grupo inclui a sílica ativada bastante usada para produção de gás seco com concentração inferior a 10 ppm. São materiais ácidos e reagem com amônia (Ruthven, 1984). As principais vantagens da sílica gel são: alta afinidade pela água, possibilidade de regeneração a baixa temperatura, e não ser catalítico para reações de conversão de enxofre. Um problema com a sílica gel é a sua fragilidade quando em contato com água líquida (Manning & Thompson, 1991).

Zeólitas: por definição, zeólitas são aluminossilicatos compostos por tetraedros SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices. A substituição de Si^{+4} por Al^{+3} gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada por cátions trocáveis (Na^+ , H^+ etc.), assegurando a estabilidade do sólido. Uma das principais diferenças entre uma zeólita e qualquer outra peneira molecular é o fato de que a estrutura de uma zeólita tem que ser obrigatoriamente cristalina, enquanto que a estrutura de outras peneiras moleculares não necessariamente. A zeólita é também chamada de zeólita 3A, 4A ou 5A, dependendo do tipo de metal, alcalino ou alcalino terroso, existente dentro da estrutura básica do aluminossilicato. Os números 3, 4 e 5 representam a dimensão da abertura dos poros em Ângstrons (Krell, 2002).

2.2.7. Desidratação com membrana

O processo de desidratação por membrana surgiu com a necessidade de se ter um processo ambientalmente correto, com absorção média de água e prontamente regenerável com um mínimo de manutenção, de maneira a atender a uma grande quantidade de gás e unidades em locais remotos.

Esta técnica, assim como as anteriores, é bastante conhecida e em termos de estrutura do processo ela apresenta duas configurações, que são: fibras ocas e tubos permeáveis, que permitem a regeneração do leito (Hallman, 2002). Geralmente, a membrana é projetada ou

selecionada para remover os componentes de interesse. No caso da remoção da água do gás natural, soluções de potássio ou de um outro metal alcalino são utilizadas nas membranas para a desidratação. Gavlin e Goltsin (1997) propuseram o uso da solução de potássio juntamente com glicol em um sistema contracorrente do gás com o líquido.

O uso de membranas é indicado para a desidratação do gás natural, pois pode ser realizada a elevada pressão (400-1200 psig), condição onde o gás está tipicamente disponível, e a taxa de permeação de gás através das membranas aumenta com o aumento da pressão. O CO₂, H₂S, e vapor de H₂O penetram na membrana mais rapidamente que o grupo CH. A seletividade da membrana com o gás natural é suficientemente grande de maneira que produz gás natural de qualidade. O potencial para a aplicação de membranas para desidratação do gás natural e do ar em larga escala é grande, mas só agora teve a ascensão comercial (Hagg, 1998).

O processo com membrana é eficiente e oferece outra importante vantagem, como a facilidade de *scale-up* devido à configuração modular do processo, pouco espaço com elevada eficiência, segurança ambiental, grande flexibilidade no controle de variações de taxa de fluxo, pressão e composição do gás de alimentação (Bhide & Stern, 1993). O menor consumo de energia e o menor risco para o meio ambiente também são fatores importantes apresentados no uso de membranas (Zolandz & Fleming, 1992). Porém, as membranas sofrem contaminação por hidrocarbonetos de cadeia longa presente no gás natural. A configuração do processo também é um desafio significativo porque a alta seletividade não permite utilizar as relações de pressão disponíveis (Koros & Majan, 2000).

2.2.8. Medida da concentração de água em gás e líquido

A concentração de água na fase gasosa pode ser medida por diferentes técnicas: ponto de orvalho (*dew point*), eletrólise, capacitância, condutividade e titulação.

2.2.8.1. Método do ponto de orvalho

O método chamado de tubo de *dew point*, baseado na ASTM - D 4810, 1988, consiste no bombeio da amostra de gás em um recipiente onde está localizado o detector de água, assim como ilustrado na Figura 13. O detector é preenchido com perclorato de magnésio e sílica gel com granulometria fina. Vapor de água é adsorvido através do perclorato de magnésio, produzindo uma reação alcalina que muda a cor do indicador de Hammett (violeta) (Manning & Thompson, 1991).

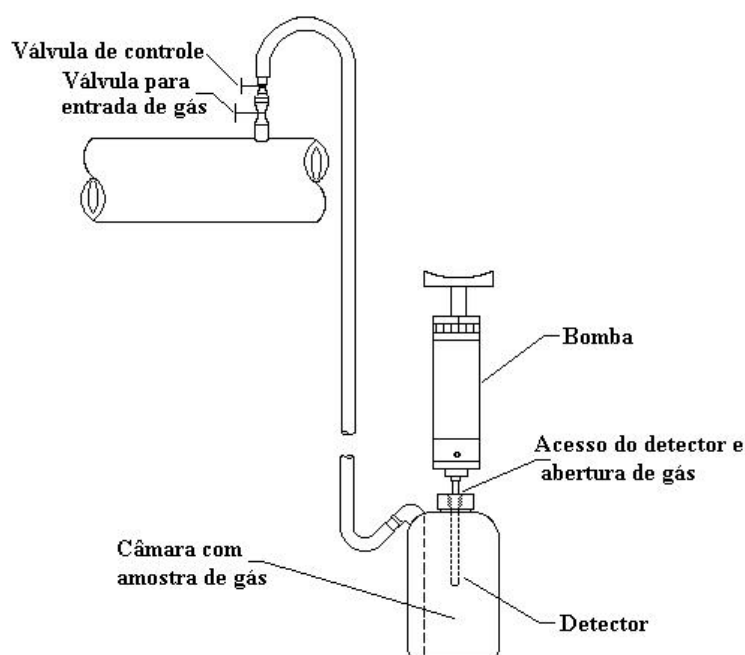


Figura 13. Equipamento de análise de água baseada na ASTM D 4810, 1988.

2.2.8.2. ASTM D 5454-93 (re-aprovada em 1999)

Esta norma ASTM 5454-93 é o método padrão para determinação do conteúdo de água em combustíveis usando analisadores de umidade eletrônicos. É a metodologia recomendada para determinar o ponto de orvalho nas regulamentações técnicas para o gás natural e gás metano veicular da Agência Nacional do Petróleo (Portaria ANP 41/98 e 42/98).

Este padrão cobre a determinação da quantidade de vapor de água em fluidos gasosos através de analisadores de umidade eletrônicos. Este analisador, comumente, usa células

sensores do tipo capacitor ou eletrônicas, constituídas de pentóxido de fósforo (P_2O_5), óxido de alumínio (Al_2O_3) ou silicone.

Os métodos que utilizam estes sensores são: eletrolítico e capacitância, que estão descritos a seguir.

2.2.8.2.1. Método eletrolítico

O método eletrolítico envolve adsorção e eletrólise da amostra com vapor de água. O analisador de umidade - *WaterBoy 2* da *Meeco Inc.*, utiliza uma célula eletrolítica para analisar as amostras. A célula eletrolítica consiste de um tubo de vidro com dois eletrodos espiralados em seu interior. Os eletrodos são cobertos com uma fina camada higroscópica de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Este delicado arranjo, chamado de elemento, encontra-se envolvido por um corpo protetor de metal. O elemento é suportado dentro deste corpo para permitir o fluxo de gás ao longo do mesmo. A abertura ao longo do corpo ao redor do elemento encontra-se selada, fazendo com que o gás escoe somente no tubo de vidro, assim como mostrado na Figura 14.

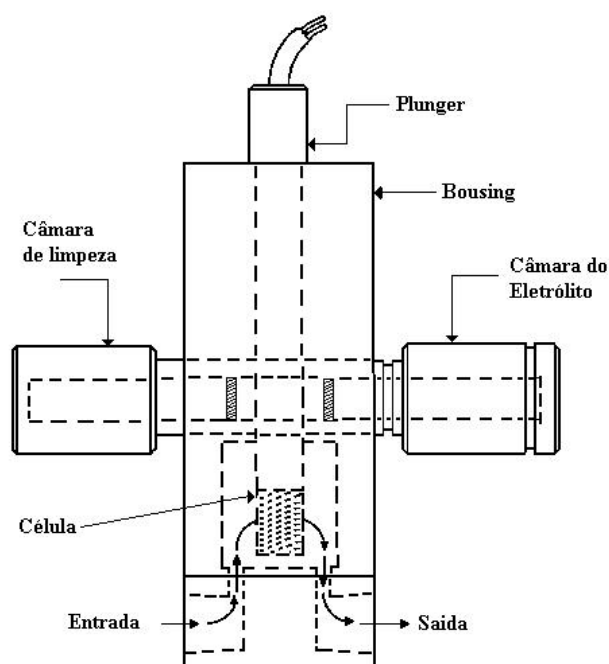


Figura 14. Célula eletrolítica para análise de água.

Dois terminais externos à célula, através de um par de fios (nas cores preta e vermelha), fazem a conexão entre o elemento e a placa de circuito interna, responsável pela transformação de sinais elétricos na leitura apresentada pelo visor de cristal líquido.

A amostra de gás entra na célula com um fluxo conhecido e o filme de P_2O_5 absorve toda a umidade presente no gás. Uma voltagem, aplicada ao redor dos terminais dos eletrodos, eletrolisa a umidade presente no filme. Uma vez alcançado o equilíbrio na célula, a taxa de umidade que entra na célula será justamente igual à taxa de moléculas que são eletrolisadas (Figura 15).

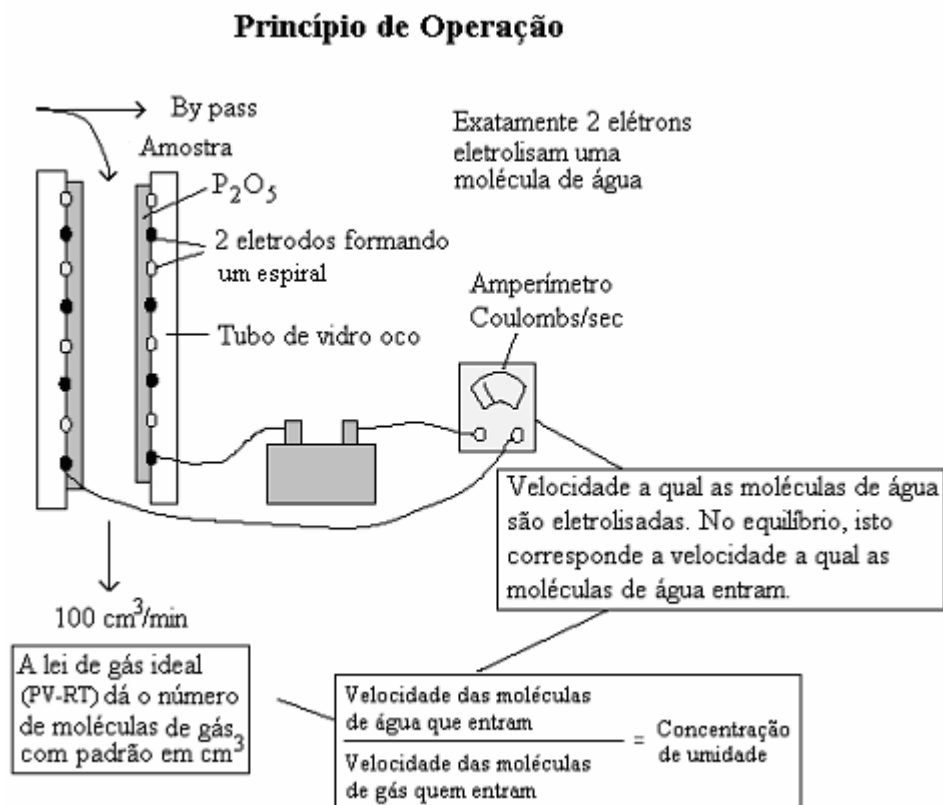


Figura 15. Princípio de operação do *WaterBoy 2 – Meeco*.

Cada molécula de água eletrolisada faz com que dois elétrons sejam transferidos do ânodo para o cátodo. A corrente da eletrólise (amperes) gera uma carga elétrica (Coulomb) deslocada por segundo. Uma vez que a carga elementar do elétron é conhecida, a medição indica a taxa de umidade que entra na célula. Logo, não se necessita de uma calibração usando-se uma mistura padrão. Este fato, combinado com o conhecimento do fluxo total de gás através da célula, permite conhecer a concentração da umidade da amostra.

Devido ao equipamento ter um regulador interno de pressão para manter constante o fluxo de amostra a ser medido, com uma saída de “by pass” para o volume excedente, a amostra de gás deve entrar no equipamento com uma pressão na faixa de 50 a 3000 psig.

Este método é passível de erros e interferentes e as principais fontes de erros são:

- Contaminação da câmara ou do filme de P_2O_5 por óleo, condensado, glicol, voláteis orgânicos, etc.
- Se a câmara for encharcada com excesso de água, álcool, óleo, metano, amina, etc, a leitura produzida será zero.

2.2.8.2.2. Método da capacitância

Este método faz uso de um sensor de umidade composto por uma fina camada porosa de Al_2O_3 intercalada entre dois eletrodos. Alguns fabricantes adicionam um fino filme de ouro no eletrodo, como é o caso do medidor automático Shaw, de fabricação inglesa. Este sensor de capacitância do medidor *Shaw* tem sido continuamente desenvolvido desde que foi inventado pelo J. L. Shaw por volta de 1940. É protegido por patente mundial sendo fabricado por um processo exclusivo automatizado do qual resulta em longa vida, rápida resposta, alta acurácia e boa estabilidade. O sensor mostrado no dispositivo da Figura 16 é fabricado com um fino fio de alumínio de alta pureza, que é coberto com uma camada higroscópica e finalmente recoberto por um filme poroso de ouro.

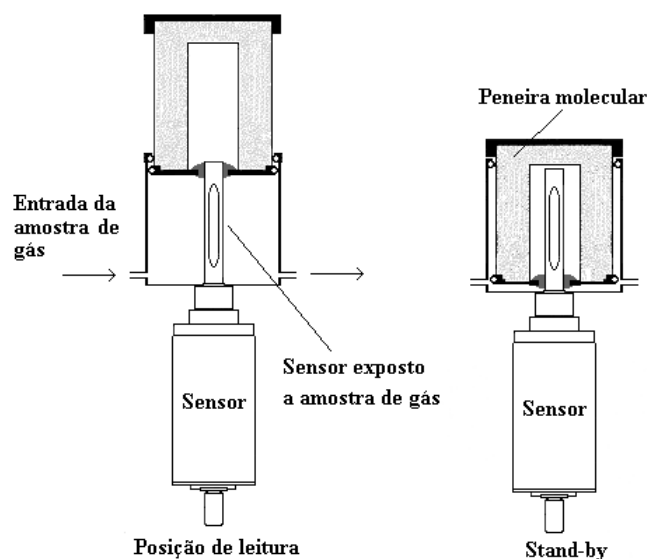


Figura 16. Esquema do funcionamento do *Shaw automatic dew point*.

As moléculas de vapor de água presentes nos arredores do sensor entram na camada dielétrica. Devido aos seus tamanhos de poros extremamente pequenos, seus movimentos Brownianos são limitados, sua energia conseqüentemente é reduzida e eles condensam como água líquida. Devido a alta constante dielétrica da água (em torno de 80) comparada a outros vapores que devem estar presentes, o valor dielétrico do meio é alterado, o qual é quantificado pelo analisador. Ocorre um equilíbrio dinâmico entre o vapor de água fora do sensor e a água condensada dentro dos poros. Este equilíbrio é mantido e o tempo de resposta do sensor geralmente é considerado rápido.

Moléculas maiores que as do vapor de água não podem entrar nos poros, fazendo com que o sensor seja resistente a muitos contaminantes. Moléculas como hidrogênio podem entrar nos poros, mas, por possuírem uma constante dielétrica baixa e não condensarem, não interferem na leitura.

Quando aplicada uma corrente, a resposta em forma de impedância varia com a quantidade de água adsorvida no filme de Al_2O_3 . Um circuito eletrônico converte a impedância medida para as unidades desejadas de concentração de água. Este método de capacitância é usado para medir ponto de orvalho da água na faixa de $-101\text{ }^\circ\text{C}$ a $21\text{ }^\circ\text{C}$. O sensor não é prejudicado por líquidos como o metanol, glicol e água (Manning & Thompson, 1991).

2.2.8.3. Método da condutividade

O método por condutividade usa um medidor *Hygromat* que consiste em duas placas polidas separadas e eletricamente isoladas por camadas de cerâmica. A camada de cerâmica tem oito furos que são parcialmente preenchidos com solução higroscópica de sal-glicerol. A água é absorvida pela solução higroscópica até que seja alcançado o equilíbrio com o gás natural circunvizinho. A condutividade da solução de sal-glicerol aumenta com a água que é absorvida e diminui quando a água é desorvida (Manning & Thompson, 1991).

2.2.8.4. Método de titulação em fase gasosa

A concentração de água determinada por titulação utiliza um reagente específico, usualmente o reagente Karl Fischer. Como mostrado na Figura 17, a amostra gasosa entra na

célula reacional, A; atravessa uma pequena quantidade conhecida do reagente líquido, e sai em direção a um regulador de pressão, e finalmente a um medidor de vazão.

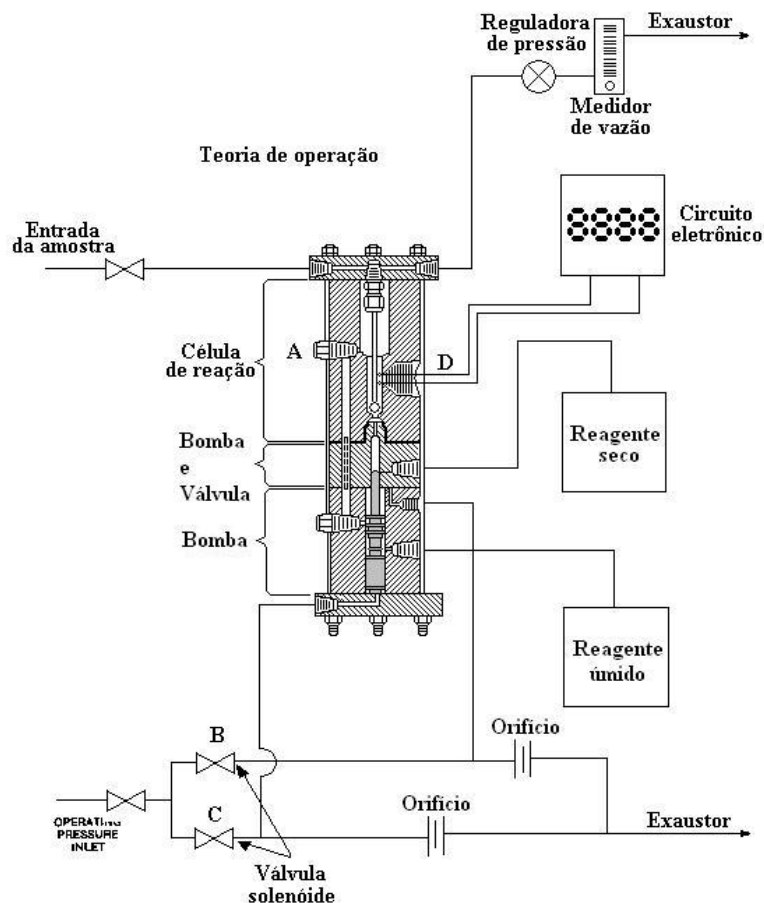
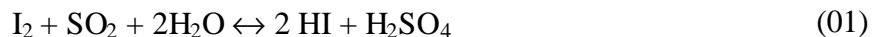


Figura 17. Aparato para análise de água por titulação.

Um par de eletrodos de platina, D, verificam o fim da titulação. O reagentes úmido é injetado na câmara reacional por uma bomba, que é ativada através de válvulas solenóide B e C. O circuito eletrônico realiza as medidas e computa a concentração de água. O reagentes Karl Fischer é inerte a hidrocarbonetos, dióxido de carbono, glicol, amina, e compostos sulfurosos.

2.2.8.5. Método de titulação em fase líquida

Karl Fischer foi um petroquímico que em 1935 publicou a reação de determinação de água. A concentração de água medida através da titulação com reagentes Karl Fischer é baseada na oxidação do SO_2 pelo I_2 em presença de água. Este também é o princípio de determinação iodométrica de SO_2 em solução aquosa de acordo com a reação seguinte.



Como mostrado na Figura 18, a amostra líquida é injetada na célula reacional, B. A mistura é titulada e através do eletrodo de platina que mede a diferença de tensão no circuito, processa e fornece a quantidade de água presente na amostra líquida em mg, % ou ppm. A água reage com o solvente e o titulante em duas etapas, no qual uma molécula de iodo desaparece para cada molécula de água presente. A determinação do ponto final da reação pode ser visual, isto é, quando for percebido um pequeno excesso de titulante. A viragem ocorre de amarelo para uma coloração parda. O fim da titulação pode ser verificado visualmente quando a coloração da mistura passa de uma cor avermelhada para pardo.

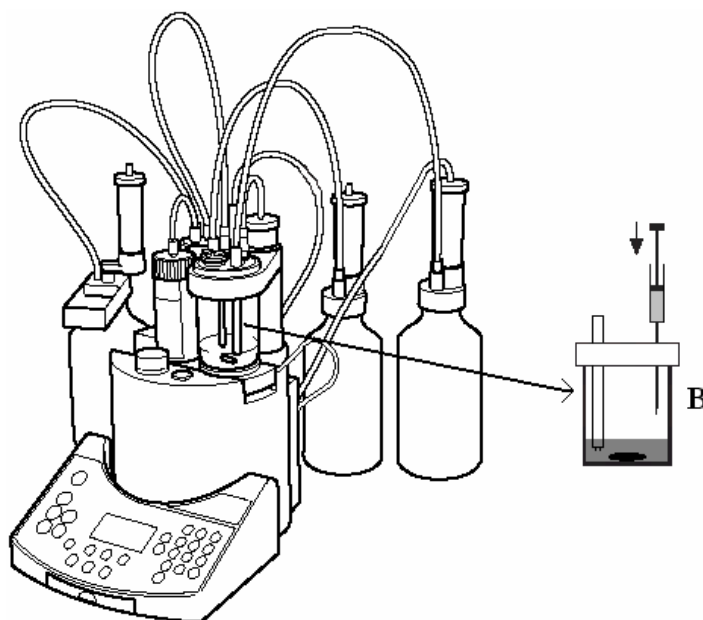


Figura 18. Equipamento Karl Fischer com injeção de amostra.

2.3. Aspectos teóricos sobre transferência de massa

2.3.1. Introdução

As operações de transferência de massa são um conjunto de técnicas e de equipamentos destinados à separação de um ou mais componentes de uma mistura ou solução. Cada técnica é baseada em um princípio de separação. A engenharia química utiliza esses princípios para realizar diversos processos de transferência de massa. A maioria dos trabalhos existentes na literatura que tratam da transferência de massa em colunas normalmente se refere ao desempenho dessas colunas com relação ao transporte de um determinado soluto entre duas correntes, ou fases distintas. Este desempenho, geralmente, é avaliado em função da determinação de alguns coeficientes, cujos significados são de grande importância nos cálculos e projetos de equipamentos de contato contínuo, utilizados nos processos de separação em geral.

2.3.2. Absorção

A absorção é uma operação básica na engenharia química, que estuda a separação de um ou vários componentes de uma mistura gasosa por dissolução em um líquido. Nesta operação ocorre o transporte de matéria de um componente presente na fase gasosa para a fase líquida, através do contato em contra-corrente, concorrente ou ainda em leito fixo da fase líquida. Na absorção as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido, e o movimento na direção inversa é desprezível. A operação inversa da absorção é chamada de *stripping* (também chamada de dessorção). Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel. Atingido o equilíbrio não há mais transferência efetiva de massa (Treybal, 1980).

Os processos de absorção são, portanto, convenientemente divididos em dois grupos, aquele em que o processo é unicamente físico e aquele em que ocorre reação química. Considerando o projeto de equipamento para realizar a absorção, o principal requisito é a capacidade do equipamento em promover o contato entre as fases de maneira mais íntima possível, pois deste contato vai depender a eficiência do processo de absorção (Coulson & Richardson, 1991).

2.3.3. Teoria dos dois filmes

O conceito mais útil do processo de absorção é a teoria dos dois filmes de Whitman. De acordo com esta teoria, a matéria é transferida no interior das fases por correntes convectivas e diferenças de concentração são consideradas como desprezíveis, exceto na vizinhança da interface entre as fases. Em cada lado desta interface supõe-se que as correntes se extingam e que haja um fino filme de fluido através do qual a transferência é efetuada somente pela difusão molecular. Este filme pode ser ligeiramente mais espesso do que a subcamada laminar, porque oferece uma resistência equivalente à totalidade da camada fronteira. Segundo a primeira lei de Fick, Equação (02), a velocidade de transferência por difusão é proporcional ao gradiente de concentração e à área interfacial sobre a qual a difusão está ocorrendo.

$$N_A = -D_G \cdot (dC_A / dz) \quad (02)$$

Em que: N_A é a taxa molar por unidade de área de interface do componente A

D_G é a difusividade na fase gasosa

C_A é a concentração na fase líquida

z é a distância na direção da transferência de massa

A direção da transferência de matéria através da interface não depende somente da diferença de concentração, mas também das relações de equilíbrio. O que controlará a transferência de massa será a velocidade de difusão através dos dois filmes, onde se considera que reside toda a resistência. A variação de concentração de um constituinte através das fases gasosa e líquida está ilustrada na Figura 19.

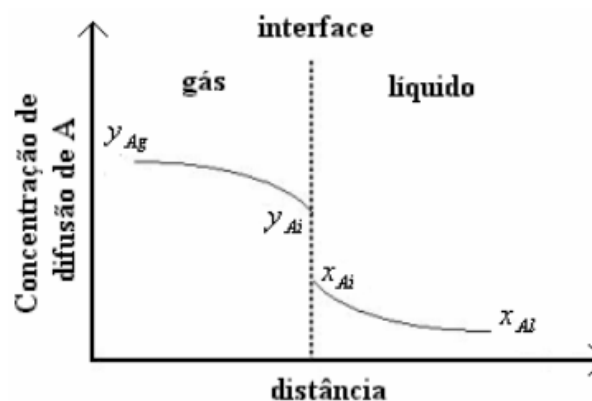


Figura 19. Movimento do soluto através de duas fases – Lei de Fick.

A Figura 19 ilustra o movimento do soluto da fase gasosa (G) para a fase líquida (L) e está representado por $G \rightarrow L$. Supondo que as fases gasosa e líquida estão situadas em filmes estagnados. Nas fases G e L existem misturas binárias soluto/inerte, em que o soluto é o mesmo em ambas as fases, enquanto os inertes são distintos entre si. Estamos interessados no movimento do soluto de uma fase para outra.

O fluxo global do soluto na fase gasosa é definido de acordo com a Equação (03) em função da fração molar.

$$N_A = k_y (y_{Ag} - y_{Ai}) \quad (03)$$

Podemos também expressar a equação do fluxo global em função da pressão parcial, como mostra a Equação (04).

$$N_A = k_G (P_{Ag} - P_{Ai}) \quad (04)$$

Com $k_G = k_y / P$, onde P é a pressão total do sistema.

O fluxo global também pode ser expresso em função da fase líquida de acordo com as Equações (05) e (06).

$$N_A = k_x (x_{Ai} - x_{AL}) \quad (05)$$

$$N_A = k_L (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (06)$$

Onde: $k_L = k_x \cdot (M_L / r_L)$, sendo M_L e r_L a massa molecular e a densidade da solução líquida, respectivamente.

As Equações (03) e (05) apresentam as frações molares na interface i , y_{Ai} e x_{Ai} , e elas estão interligadas por uma relação de equilíbrio termodinâmico como a curva representada na Figura 20 ou por uma reta como aquela fornecida pela Equação (07), no caso de soluções diluídas.

$$y_{Ai} = m \cdot x_{Ai} \quad (07)$$

Onde $m = H / P$, sendo H é a constante da lei de Henry.

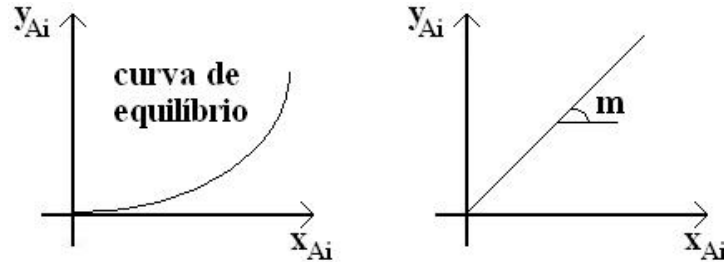


Figura 20. Curva de equilíbrio e reta de equilíbrio.

De acordo com a Figura 19 os dois filmes estagnados oferecem, cada qual em separado, resistência ao transporte do soluto de uma fase em direção a outra. O soluto deve vencer a resistência ao seu movimento em ambas as fases para que ocorra a separação. A teoria das duas resistências, contudo, considera que a interface não oferece resistência ao transporte do soluto. Ao considerarmos a existência do equilíbrio termodinâmico na interface e supondo válida a teoria das duas resistências, não fica difícil estabelecer a continuidade do fluxo de A na fronteira entre as fases. Por conseguinte, podemos igualar as Equações (03) e (05), resultando na Equação (08).

$$k_y (y_{Ag} - y_{Ai}) = k_x (x_{Ai} - x_{AL}) \quad (08)$$

Rearranjando temos:

$$-\frac{k_x}{k_y} = \frac{(y_{Ag} - y_{Ai})}{(x_{Ai} - x_{AL})} \quad (09)$$

A Equação (09) expressa a relação entre as resistências individuais da fase gasosa e líquida em função das forças motrizes em cada fase. A Figura 21 mostra o posicionamento da Equação (09) em relação à reta de equilíbrio da Figura 20.

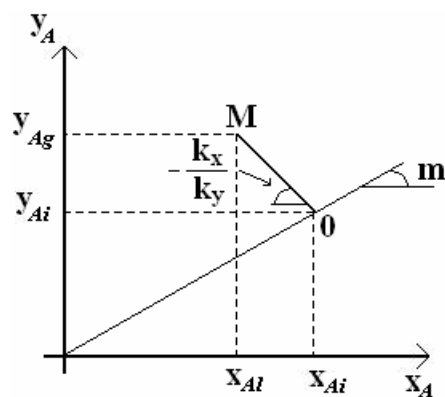


Figura 21. Representação da relação entre as resistências individuais junto à reta de equilíbrio.

A Figura 21 é útil para a determinação dos coeficientes individuais envolvidos na operação de transferência de massa em um determinado ponto (ponto M) do equipamento de separação, desde que se conheçam as composições do soluto na interface. A inclinação dada pela Equação (09), presente na figura em análise, é a mesma para qualquer ponto ao longo da altura do equipamento, isto é fruto da hipótese de a solução ser diluída.

A medida direta dos valores de k_L e k_G requer a medida da concentração na interface. Estes valores somente podem ser medidos sob condições muito especiais. Portanto, a utilização de coeficientes globais K_G e K_L são de muita utilidade:

$$N_A = K_G (y_{AG} - y_A^*) = K_L (x_A^* - x_{AL}) \quad (10)$$

K_G e K_L são conhecidos como coeficiente globais da fase gasosa e líquida, respectivamente, apresentando as mesmas unidades dos coeficientes individuais da transferência de massa; y_A^* é a fração molar de A na fase gasosa em equilíbrio com a fração molar de A no seio da fase líquida que é dada, admitindo sistema diluído e validade pela lei de Henry, por:

$$y_A^* = m \cdot x_{AL} \quad (11)$$

E x_A^* é a fração molar de A na fase líquida em equilíbrio com a fração molar de A no seio da fase gasosa ou:

$$y_{Ag} = m \cdot x_A^* \quad (12)$$

A Figura 22 ilustra as presenças de y_A^* e x_A^* em relação à reta de equilíbrio.

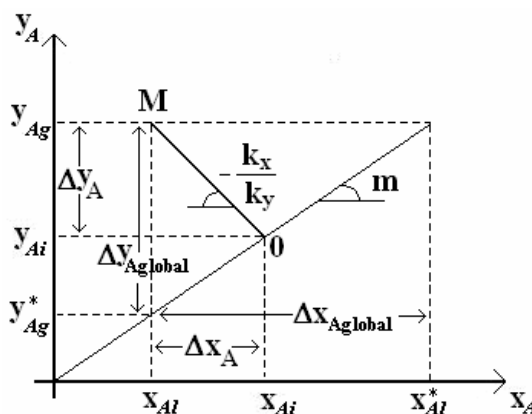


Figura 22. Representação da relação entre as resistências globais junto à reta de equilíbrio.

2.3.4. Modelos para estimação dos coeficientes de transferência de massa

Uma etapa importante para o estudo de absorção em coluna recheada é o levantamento dos coeficientes de transferência de massa. É através desses coeficientes que se chega à altura de recheio necessária para a realização da operação desejada. Ao longo dos anos, vários modelos foram desenvolvidos para uma estimativa mais acurada desses coeficientes.

Em 1955, Shulman, Ulrich e Wells, numa série de trabalhos, desenvolveram um modelo no qual o cálculo dos coeficientes de transferência é separado do cálculo da área efetiva de transferência de massa. As equações propostas foram:

$$\frac{k_G \cdot M_M \cdot P_{BM}}{G} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_G} \right)^{2/3} = 1,195 \cdot \left(\frac{D_p \cdot G}{\mu_G \cdot (1 - \epsilon)} \right)^{-0,36} \quad (13)$$

$$\frac{k_L \cdot D_p}{D_L} = 25,1 \cdot \left(\frac{D_p \cdot L}{m_L} \right)^{0,45} \cdot \left(\frac{m_L}{r_L \cdot D_L} \right)^{0,5} \quad (14)$$

Em que:

k_G : coeficiente individual de transferência de massa relativo à fase gasosa

k_L : coeficiente individual de transferência de massa relativo à fase líquida

m_G : viscosidade da fase gasosa

m_L : viscosidade da fase líquida

r_G : densidade da fase gasosa

r_L : densidade da fase líquida

D_G : difusividade do soluto na fase gasosa

D_L : difusividade do soluto na fase líquida

G : velocidade mássica da fase gasosa, baseada na seção transversal

L : velocidade mássica da fase líquida, baseada na seção transversal

D_p : diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial do recheio

e : porosidade

M_M : massa molecular média do gás

P_{BM} : pressão média do gás inerte na fase gasosa

Os autores fazem distinção entre as áreas efetivas de transferência de massa nos casos de absorção unicamente física, absorção com reação química e destilação. No caso de absorção física, a área efetiva é bem menor que a área molhada, já que, quando da operação de colunas recheadas, há formação de bolsões de líquido (*hold-up* estático) no interior do recheio. O líquido retido nesses bolsões praticamente não se renova, atingindo assim rapidamente o equilíbrio e tornando-se inefetivo para a absorção. No caso de absorção com reação química a concentração de soluto, mesmo nesses bolsões, permanece baixa, permitindo assim a continuação do processo de absorção. Dessa maneira, o valor da área efetiva de transferência de massa é muito próximo ao valor da área molhada. No caso da destilação, toda a área molhada está disponível para a vaporização e sendo assim a área molhada é igual à efetiva.

A área efetiva para absorção física é fornecida, sob a forma gráfica, para anéis Raschig e selas de Berl de várias dimensões. Valores para outros tipos de recheio devem ser medidos experimentalmente ou obtidos através de literatura, sempre levando-se em conta a diferença entre a área efetiva e a área molhada quando da absorção física.

Shulman, Ulrich e Wells (1955) sugerem a seguinte relação para a transformação da área efetiva na absorção com reação química (mais comum de ser encontrado na literatura) em área efetiva na absorção física.

$$\frac{a_{rq}}{a_{sr}} = 0,85 \cdot \frac{h_t}{h_o} \quad (15)$$

Em que:

a_{rq} : área efetiva com reação química

a_{sr} : área efetiva sem reação química

h_t : retenção de líquido total

h_o : retenção de líquido operacional

Os valores para essas retenções podem ser obtidos nesse mesmo artigo para anéis Raschig e selas de Berl, ou então estimados por correlações dadas por Ludwig (1964):

$$h_t = 0,0004 \cdot \left(\frac{L}{D_p} \right)^{0,6} \quad (16)$$

e por Perry e Chilton (1973):

$$h_o = 2,2 \cdot \left(\frac{m_L \cdot V_L}{g \cdot r_L \cdot d_p^2} \right)^{1/3} + 1,8 \cdot \left(\frac{V_L^2}{g \cdot d_p} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Em que:

L é a velocidade mássica da fase líquida, baseada na seção transversal

V_L é a velocidade superficial da fase líquida

D_p é a diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial do recheio

d_p é a tamanho nominal do recheio

μ_L é a viscosidade da fase líquida

ρ_L é a densidade da fase líquida

g é a aceleração da gravidade

Outros autores referem-se à transferência de massa apenas com o estudo da eficiência de separação. Murphree (1925) define a eficiência de separação, I , através de uma relação em que são comparadas as frações de soluto, de entrada e saída, para uma determinada fase, com as composições de equilíbrio do sistema utilizado.

$$I = \frac{c_f - c_r}{c_f - c_r^*} \quad (18)$$

Assim quanto mais próximas das concentrações de equilíbrio forem às concentrações de saída, melhores valores de eficiência são obtidos para a operação.

Uma outra correlação existente na literatura para a eficiência de separação, e que também pode ser utilizada, é a proposta por Kawase (1990). Esta correlação é bem mais simples que a anterior, uma vez que, para a sua utilização, não são necessários os dados de equilíbrio do sistema. Segundo este modelo, a eficiência pode ser encontrada através da seguinte equação:

$$I = \frac{c_f - c_r}{c_f} \quad (19)$$

Em que:

I é a eficiência

c_f é a concentração molar do soluto na alimentação

c_r é a concentração molar de soluto na corrente de refinado

O método proposto por Kawase (1990), além de ser mais recente, parece ser mais fácil de ser utilizado que o proposto por Murphree (1925), já que nele não são necessários os dados

de equilíbrio do sistema para sua aplicação, dependendo somente das concentrações do soluto nas correntes de alimentação.

Com relação à eficiência de separação em colunas de extração, pode-se citar ainda o trabalho publicado por Coimbra (1990). Neste trabalho, a autora comparou os dados de eficiência obtidos através das duas correlações citadas (equações 18 e 19), e mostrou que os valores da eficiência obtidos com a utilização dessa correlação proposta por Kawase (1990), eram bem mais precisos que os obtidos com a utilização da correlação proposta por Murphree (1925). A comparação apresentada por Coimbra (1990) pode vir, portanto, confirmar a precisão do modelo proposto por Kawase (1990) nas medidas dos dados da eficiência de separação.

2.3.4.1. Cálculo da altura efetiva de uma coluna para operação contínua em um sistema diluído

Nos equipamentos de contato diferencial os conceitos de altura de unidade de transferência (*AUT*) e número de unidades de transferência (*NUT*) são mais adequados para estimar-se a eficiência de separação. Isto é devido principalmente ao fato destes equipamentos não apresentarem estágios teoricamente definidos.

Admitindo soluções diluídas e a técnica tipo $G \rightarrow L$, definiremos o fluxo global em função da fração molar absoluta de *A* da seguinte forma:

$$N_A = K_y \cdot (Y_{AG} - Y_A^*) \quad (20)$$

Em termos de definição de coeficiente volumétrico global devemos adicionar a área interfacial à Equação (20):

$$N_A \cdot a = K_y \cdot a \cdot (Y_{AG} - Y_A^*) \quad (21)$$

Se a separação ocorrer em um comprimento diferencial dz numa dada seção de contato $G \rightarrow L$, a Equação (21) é posta como:

$$N_A \cdot a \cdot dz = K_y \cdot a \cdot (Y_{AG} - Y_A^*) \cdot dz \quad (22)$$

Através do balanço para o contato contra-corrente em um comprimento diferencial dz temos:

$$L \cdot dX_A = G \cdot dY_A \quad (23)$$

Visto que as Equações (22) e (23) correspondem ao mesmo fluxo de A, é permitido fazer:

$$G \cdot dY_A = K_y \cdot a \cdot (Y_{AG} - Y_A^*) \cdot dz \quad (24)$$

Em função de dz , temos:

$$dz = \frac{G \cdot dY_A}{K_y \cdot a \cdot (Y_{AG} - Y_A^*)} \quad (25)$$

Integrando a Equação (25), tendo como limite de integração as frações molares absolutas do soluto A tanto na base da coluna (índice 1), quanto para o topo da coluna (índice 2), a altura efetiva do equipamento será:

$$z = \frac{G}{K_y \cdot a} \cdot \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{dY_A}{(Y_{AG} - Y_A^*)} \quad (26)$$

Denominando:

$$AUT = \frac{G}{K_y \cdot a} \quad (27)$$

e

$$NUT = \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{dY_A}{(Y_{AG} - Y_A^*)} \quad (28)$$

Analogamente para a técnica de separação L→G:

$$AUT = \frac{L}{K_x \cdot a} \quad (29)$$

e

$$NUT = \int_{x_{A2}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{(X_A^* - X_{AG})} \quad (30)$$

Qualquer que seja a forma de contato entre as correntes G e L, a altura efetiva da coluna é obtida por intermédio da Equação (31) (Cremasco, 1998).

$$z = (AUT) \cdot (NUT) \quad (31)$$

2.3.5. Aplicação de tensoativos em processos de absorção

Quando são acrescentados tensoativos a um sistema de gás-água as moléculas de tensoativo se concentram na interface a uma determinada taxa de adsorção, dependendo da força iônica da solução, entre outros fatores. É conhecido que baixas quantidades de tensoativos, em certas condições, modificam o processo de absorção de gás (Moo-Young & Shoda, 1973).

Os tensoativos mostram pelo menos dois efeitos que modificam o processo de absorção de gás: o efeito de barreira e o efeito hidrodinâmico (Llorens, Mans; Costa, 1988).

O efeito de barreira se dá pelo fato de que os tensoativos se concentram na interface formando uma monocamada que pode oferecer resistência durante a passagem das moléculas de gás. O perfil geral de concentração de um gás solúvel puro e de um gás solúvel diluído com um inerte próximo da interface gás-líquido com tensoativo é mostrado na Figura 23.

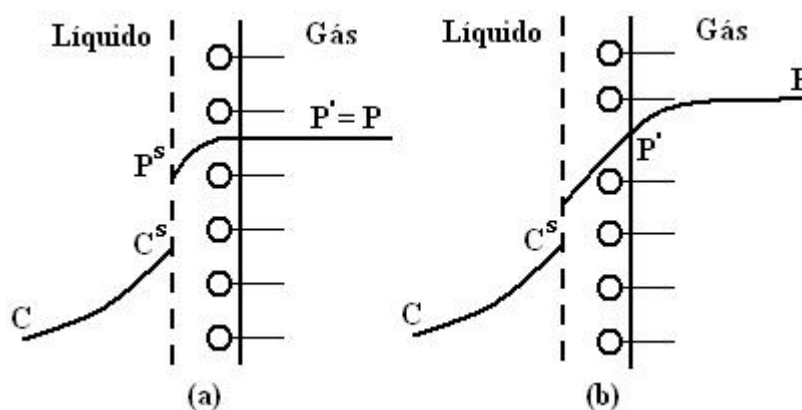


Figura 23. Perfis de concentração perto da interface com tensoativo para um gás puro solúvel (a) e diluído com inerte (b).

A formação desta resistência interfacial é devido à estrutura molecular do tensoativo, a polaridade do grupo hidrófilo (Blank, 1960), ao peso molecular do grupo hidrófilo (Caskey; Michelsen; To, 1973) e ao comprimento de cadeia hidrofóbica (Blank, 1962).

Quando são adicionados tensoativos à água, a tensão interfacial diminui nitidamente. Com a turbulência formada pela passagem do gás, os tensoativos não migram para a interface, eles ficarão dispersos e haverá um aumento de energia livre por unidade de área de interface devido à substituição interfacial na camada líquida por líquido interno de tensão superficial mais alta (Figura 24). Assim, a umidificação da interface devido à turbulência recebe a denominação de efeito hidrodinâmico (Llorens; Mans; Costa, 1988). Estes trabalhos foram desenvolvidos com concentrações de tensoativos, na solução absorvente, inferiores a CMC.

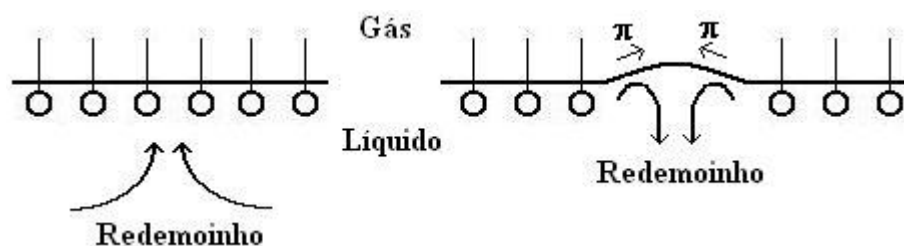


Figura 24. Umidificação da interface provocada pela turbulência na presença de tensoativo.

O efeito hidrodinâmico é independente da estrutura molecular do tensoativo. Se a turbulência na interface for muito alta a renovação interfacial será muito rápida e o tempo durante o qual os elementos líquidos permanecem na interface será muito curto. Neste caso, o tensoativo não tem nenhum tempo para ser adsorvido na interface em uma quantidade apreciável e as soluções se comportarão como um solvente puro. Em líquidos estagnados ou em fluxo laminar não ocorre o efeito hidrodinâmico, pois não há turbulência na interface.

2.4. Aspectos teóricos sobre colunas recheadas

2.4.1. Introdução

O projeto de uma coluna empacotada é uma mistura sutil de arte e ciência. Colunas empacotadas são mais frequentemente utilizadas para remover contaminantes de um fluxo de gás (absorção). Porém, também podem ser usadas para remover componentes voláteis de um fluxo líquido utilizando, para isto, ar comprimido (*stripping*). Colunas empacotadas também são usadas em destilação, onde a separação é realizada de acordo com a volatilidade relativa do sistema.

2.4.2. Diâmetro da coluna

O diâmetro da coluna e, conseqüentemente, a área da seção transversal deve ser suficiente de maneira que se tenha uma região de operação satisfatória (Figura 25).

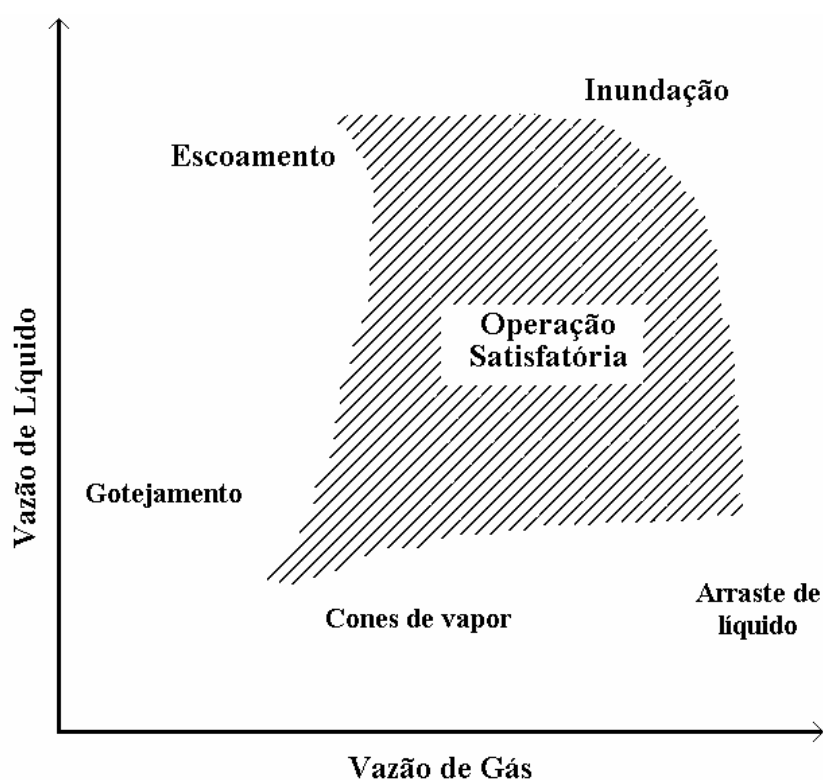


Figura 25. Característica de operação de uma coluna em função das vazões de gás e líquido.

Na prática, o diâmetro de uma coluna recheada é projetado para uma certa aproximação da velocidade de inundação. O diâmetro da coluna é calculado de forma que a vazão de gás seja 70% da velocidade de inundação. A correlação desenvolvida por Sherwood, que relaciona a queda de pressão e as vazões de gás e líquido, é o método utilizado para determinar o diâmetro de uma coluna recheada. A Figura 26 mostra o gráfico construído através da correlação. Na ordenada está a contribuição das vazões de gás e líquido, as linhas que cortam o gráfico representa a queda de pressão e na abscissa encontra-se o valor de G. Com a quantidade de gás a ser tratado, é possível obter a área e o diâmetro.

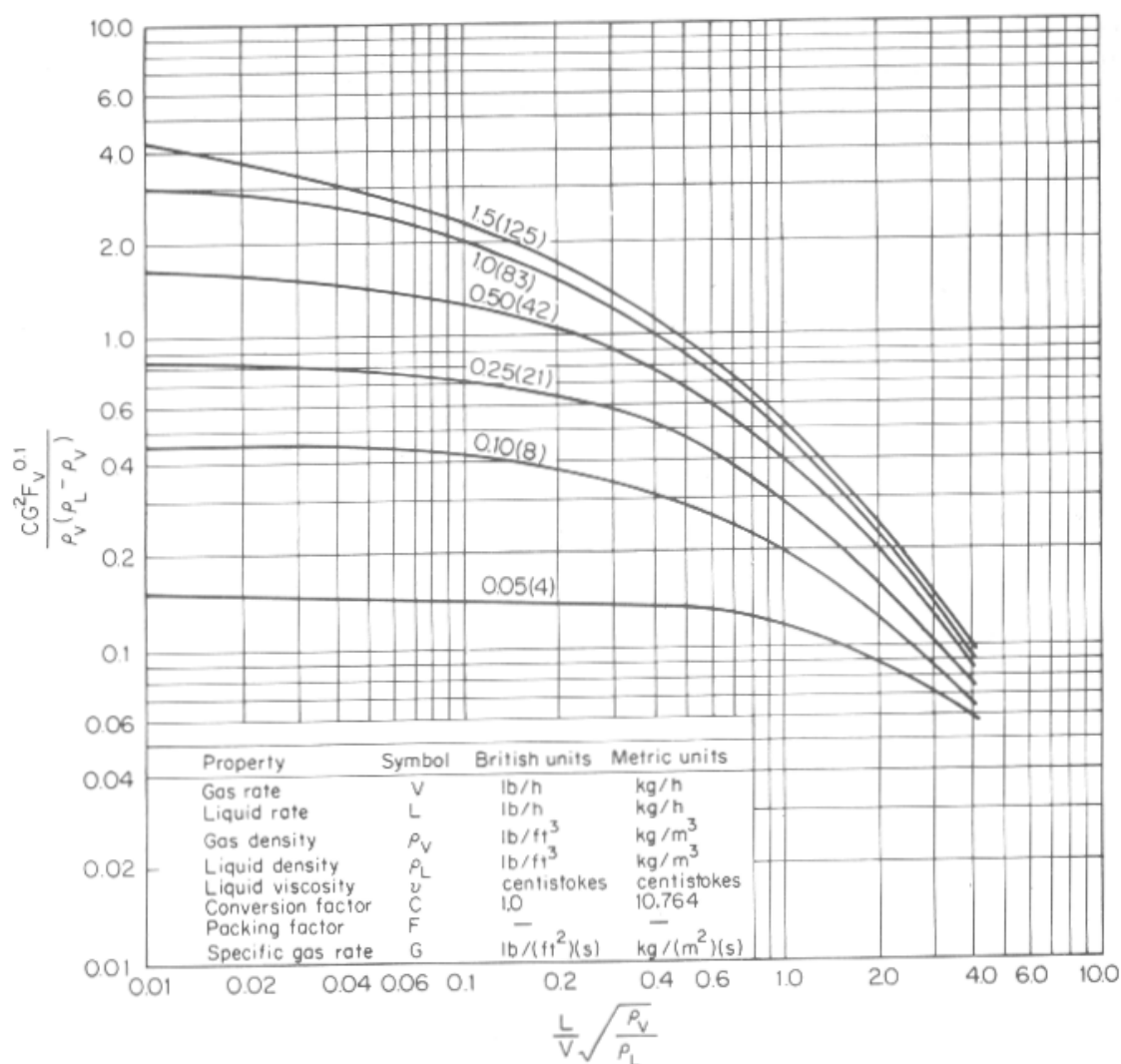


Figura 26. Determinação do diâmetro da coluna segundo correlação de Sherwood.

2.4.3. Recheios

Os primeiros recheios a serem empregados foram pedaços de pedra, brita e, posteriormente, carvão. Mas, devido ao seu formato irregular tornava-se difícil a construção de colunas iguais que tivessem a mesma eficiência em relação a um processo. Por esse motivo passou-se a produzir recheios regulares em escala industrial. Em geral, o material do recheio deve ter as seguintes características:

- Grande área superficial molhada, por unidade de volume do espaço recheado, de modo a apresentar uma área interfacial potencialmente grande para o contato entre as fases.
- Grande volume de vazios. Com isto é possível o escoamento das fases através do recheio sem haver excessiva perda de pressão.
- Pequena densidade volumétrica. Nas grandes torres recheadas, o peso do recheio pode ser bastante grande, e isto acarreta sérios problemas de sustentação.
- Resistente a corrosão e relativamente barato.

Podem-se dividir os recheios em dois grandes grupos: randômicos e estruturais. Os principais recheios randômicos são os anéis e as selas, que estão ilustrados na Figura 27.

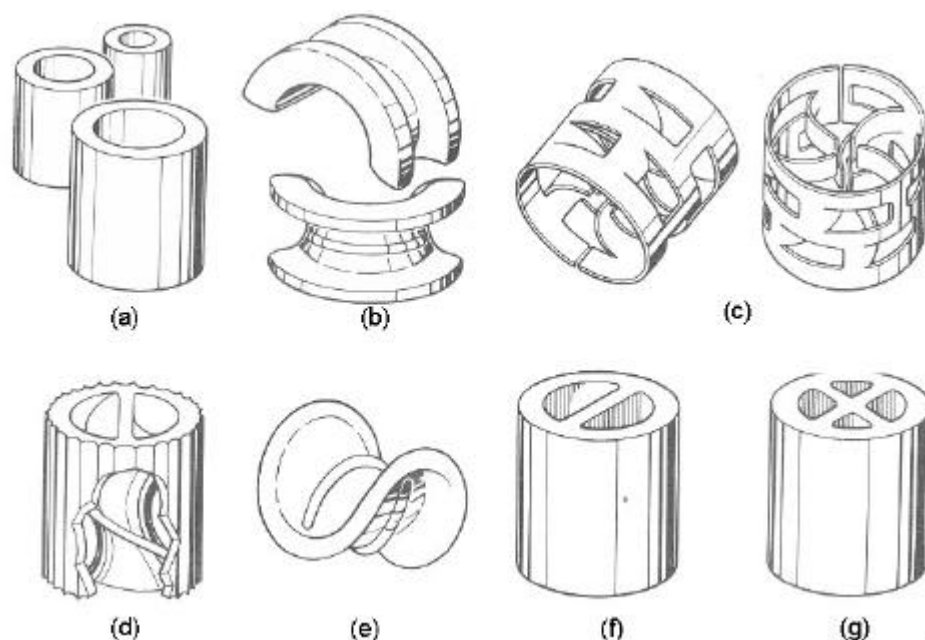


Figura 27. Recheios randômicos: (a) Anéis de Raschig, (b) Sela Intalox, (c) Anéis de Pall, (d) Anel espiralado Cyclohelix, (e) Sela de Berl, (f) Anel de Lessing, (g) Anel quartelado.

Os anéis de Raschig são amplamente usados nas indústrias de processos em virtude do baixo custo, embora possam não ser tão eficientes quanto certos materiais mais modernos. A espessura das paredes dos anéis de Raschig é um fator importante, pois à medida que a espessura diminui a resistência mecânica também diminui. Uma espessura de parede maior provocará maior queda de pressão, menor espaço livre e redução da área superficial. Os melhores resultados são obtidos quando as paredes são relativamente delgadas (Foust; Wenzel; Clump; et al, 1982). O diâmetro e a altura do anel de Raschig são iguais e eles podem ser fabricados em porcelana, em cerâmica, em carbono ou em metais, para o uso em laboratório ele pode ser fabricado em vidro. As selas apresentam boa redistribuição de líquido e menor queda de pressão, sendo empregadas geralmente em processos de absorção ou regeneração, e produzidas principalmente em cerâmica e plástico. Anéis e selas com tamanho nominal igual ou maior que 76 mm são colocados nas colunas de forma ordenada.

Os recheios estruturais possuem grande capacidade, alta eficiência e proporcionam menor consumo de energia, pois apresentam menor perda de carga que os recheios randômicos para uma mesma operação. O seu *scale-up* é linear, o que facilita o projeto a partir de resultados experimentais, mas apresentam como principal desvantagem o seu alto custo. Esses recheios podem ser dos seguintes tipos:

- Recheios formados por conjunto de telas de fios metálicos enrugados e entrelaçados;
- Tecidos metálicos formados por arames finos;
- Placas metálicas corrugadas sobrepostas.

Sua aplicação é recomendável quando se deseja uma menor perda de carga no processo, aumento da capacidade de produção, ou se estão sendo processados materiais que se degradam sob o efeito de temperaturas elevadas. Separações difíceis, que exigem um número grande de estágios teóricos, também são casos nos quais o emprego de recheios estruturados é recomendável (Paschoal, 1986).

Para se obter o diâmetro do recheio, deve-se utilizar a correlação desenvolvida por Ruthven (1984), em que o diâmetro do recheio deve ser equivalente a um oitavo do diâmetro da coluna.

2.4.3. Suporte do recheio

Um espaço na base da coluna é necessário para assegurar uma boa distribuição do gás no recheio. Conseqüentemente, o recheio deve estar suportado acima deste espaço. O suporte deve ser suficientemente forte para suportar o peso de uma altura razoável de recheio, e tem que ter ampla área livre para permitir o fluxo de líquido e gás. Uma grade de barra pode ser usada, especialmente em projetos onde são preferidas passagens separadas para gás e líquido. A Figura 28 mostra um tipo de suporte cuja área livre para fluxo é da ordem de 85 % (Treybal, 1980).

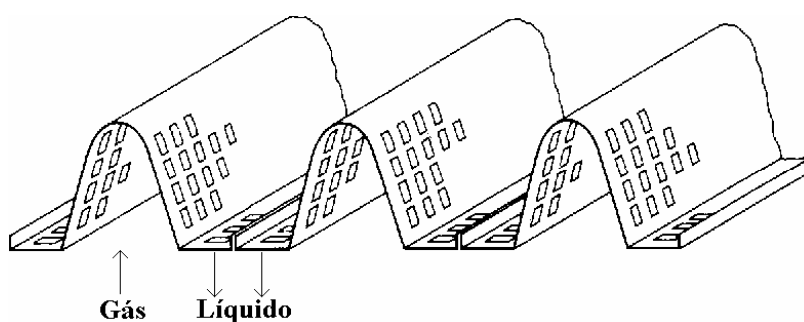


Figura 28. Suporte tipo prato com passagem do gás e o do líquido.

Capítulo III

ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte da desidratação do gás natural

Em 1977, Fowler e Protz desenvolveram um processo de desidratação do gás natural utilizando líquido dessecante orgânico para diminuir o ponto de orvalho de um fluxo de gás natural. O líquido dessecante utilizado foi o glicol e seus derivados: trietileno e dietileno glicol. O processo consiste em favorecer o contato entre a fase gasosa e líquida através de uma coluna e assim absorver a água do gás natural com eficiência de 90%.

Em 1979, Popp; Sudit; Neagu *et al*, aperfeiçoaram o uso do glicol como líquido dessecante e projetaram uma coluna de absorção para a remoção da água do gás natural detalhando as condições operacionais do processo.

Em 1983, Honerkamp e Ebeling, preocupados com este processo, atentaram suas pesquisas na regeneração do líquido dessecante. O objetivo era propor uma alternativa de utilizar a solução dessecante por mais tempo. A regeneração consiste em aquecer, na faixa de temperatura de 150 a 200 °C, no momento em que é recirculada. O intuito deste procedimento é fazer evaporar a água presente na solução. Ao mesmo tempo, é aconselhável manter o refeedor à pressão mais baixa possível de forma que a solubilidade da água no glicol não varie. Esta técnica é contínua e faz com que o glicol, que é recirculado, seja sempre injetado regenerado na coluna. Este trabalho melhora as técnicas de desidratação de glicol conhecidas provendo um método no qual o gás é contatado mais intimamente com o glicol para uma extração mais eficiente da água do gás e inclui aparato melhorado em que a extração de água efetiva pode ser alcançada com coluna de altura reduzida e economia na construção.

Rice e Murphy, em 1988, desenvolveram um aparato com membranas assimétricas para o processamento de desidratação de gases. As membranas são formadas de materiais poliméricos com alta seletividade de transporte do vapor de água e porosidade suficiente para promover a permeação do gás. As membranas providas pela invenção possuem uma combinação sem igual de propriedades e características que promovem um processo efetivo para a desidratação de gases.

Em 1990, Taylor desenvolveu um aparato de desidratação de gás natural úmido formado por uma pluralidade de membranas de fibras ocas que, por osmose, absorve água do gás.

Ainda no campo das membranas, Brockmann e Rice, em 1992, desenvolveram um aparato que desidrata gás natural comprimido utilizando como agente desidratante um *plug* recheado com membrana promovendo assim gás natural substancialmente seco. Este trabalho relaciona um processo a um aparato que melhora sistemas de desidratação de gás que empregam membranas em processo em batelada com eficiência 5% maior que os outros processos similares.

Em 1992, a desidratação com glicol voltou a ser alvo de pesquisa, onde Schievelbein e Piglia melhoraram o aparato de desidratação de glicol, mais particularmente, com o uso de um condensador de casco e tubo na abertura de vapor de água na saída do refeedor. O objetivo era condensar a água extraída do glicol.

A fim de aumentar a eficiência de extração com glicol, Galvin e Goltsin, em 1998, adicionaram a solução acetato de potássio com o objetivo de aumentar a capacidade de absorção de água na ordem de até três vezes ou mais, dependendo da quantidade de sal adicionada ao glicol. A adição deste sal não só aumenta a capacidade de absorção como também reduz a solubilidade do glicol por compostos aromáticos presentes no gás natural. Tais compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno estão freqüentemente presentes em gás natural. Além disso, a presença de dessas substâncias, que pode ser de 10 a 40% da composição do gás desidratado, não só contamina o glicol, mas também complica a regeneração do mesmo e introduz problemas ambientais sérios. Como a composição do solvente chega a 15% em peso de água, a solubilidade dos aromáticos é reduzida em aproximadamente 2%.

Rao; Sircar e Golden, em 1999, estudaram um adsorvente carbonáceo para a adsorção da água no gás. Este adsorvente foi escolhido devido ao seu alto poder hidrofóbico, quando preparado por pirólise, alta seletividade e por ser usado a baixas pressões. Neste trabalho as propriedades de superfície do adsorvente são modificadas através de métodos de oxidação aquosa para produzir adsorvente carbonáceo que preferencialmente adsorve água. O adsorvente é definido como uma membrana carbonácea feita pela pirólise de um precursor orgânico para

formar material com poros que adsorvam a água. É conhecido na literatura que superfícies hidrofóbicas podem ser modificadas através do procedimento de oxidação apropriada para mudar as características de adsorção de água dos adsorventes.

Em 2001, Jullian; Lebas e Thomas desenvolveram um processo de desidratação e recuperação do adsorvente (zeólitas Y, peneira molecular ou carvão ativado) para o processo de desidratação do gás natural. O método envolve a mudança de temperatura entre os processos, ou seja, para cada operação tem-se um valor de temperatura. No caso da adsorção a temperatura é 25 °C e para a dessorção a temperatura é 100 °C, de maneira que a diferença entre elas seja suficiente para assegurar a adsorção e a dessorção. O processo é adequado para gás com concentração de 0 a 500 ppm de água.

3.1. Desidratação do gás natural na UTG/GMR

O processo de desidratação das correntes de gás natural utilizado em Guamaré é realizado pelo processo de adsorção. As colunas de desidratação são recheadas com peneira molecular, onde este composto com grande área superficial possui características higroscópicas. O sistema de secagem em Guamaré é composto de três colunas no qual duas operam adsorvendo água do gás natural a pressão de alimentação de 69,5 kgf/cm² e a temperatura de 50 °C, e a terceira coluna atua em processo de dessorção ou em “*stand by*”. Na entrada do vaso o gás natural apresenta uma concentração de água de aproximadamente 4000 ppm, característica do próprio gás.

Toda a água livre existente no gás é separada do processo e enviada para um depurador de gás. Em cada uma das colunas há uma saída lateral, onde estão presentes pontos para analisadores de umidade. Nesta análise é verificado o ponto de orvalho do gás natural após passar por todo o leito principal. O aumento do ponto de orvalho significa que a peneira molecular está saturando e deve iniciar a regeneração. Na operação de regeneração é usado próprio gás natural seco, que ao sair das colunas de secagem, é encaminhado para um soprador de gás, onde a pressão é elevada de 69,5 kgf/cm² para 72,0 kgf/cm² e a temperatura de 50 °C passa a 53,5 °C. Logo depois o gás é aquecido por uso de óleo térmico até atingir 240 °C, e então é enviado para a coluna de dessorção para a regeneração do leito. O gás usado na regeneração flui para o resfriador “*cooler*”. Este trocador visa condensar os vapores de água removidos pela corrente gasosa do leito de peneira

molecular. Esta corrente de gás úmido, agora já condensada é separada e enviada para a coluna e parte gasosa segue novamente para secagem junto com o gás de carga da peneira molecular (Figura 29)

O processo utilizou até o ano de 2001, como adsorvente, pelotas fabricada pela Grace Davidson, definidas como peneira molecular nas especificações abaixo:

- Grace 513 4A *effective pore size* – 8x12 mesh beads
- Grace 513 4A *effective pore size* – 4x8 mesh beads

Atualmente são utilizadas peneiras moleculares da Axens IFP Group Technologies, sobrepostas em dois leitos com pelotas de 3,2 mm de diâmetro na parte superior e 1,6 mm de diâmetro na parte inferior da coluna (Cavalcanti Neto, 2002).

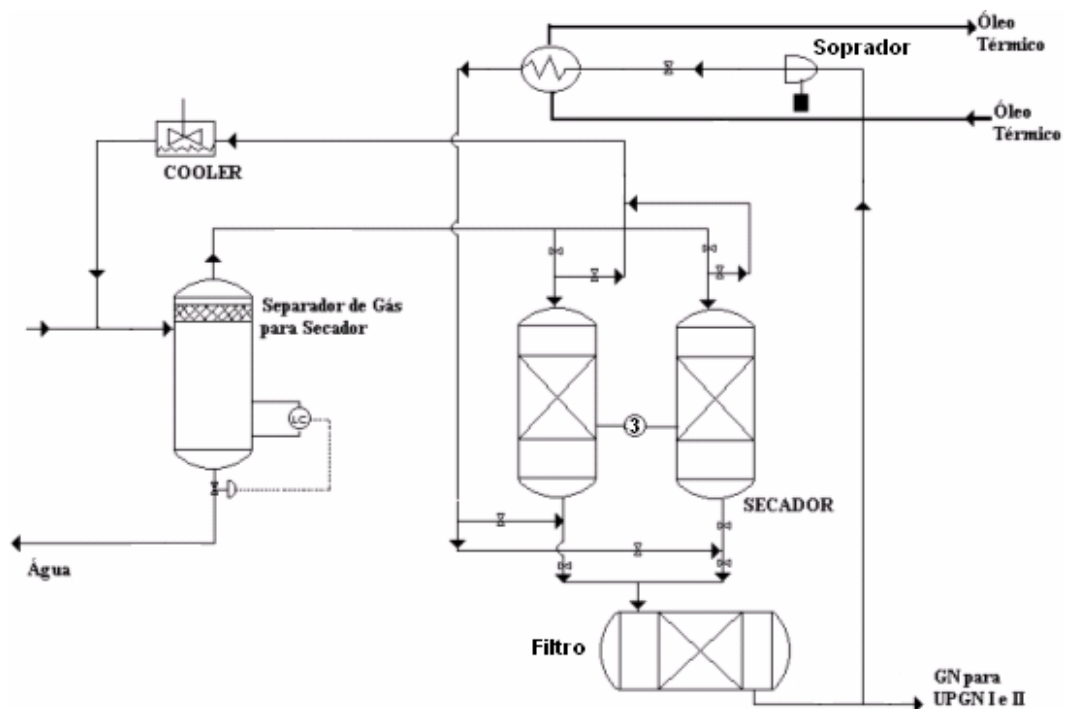


Figura 29. Esquema de desidratação da UTG/GMR.

Capítulo IV

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

4. Equipamento experimental

4.1. Introdução

A construção de dispositivos experimentais é quase sempre uma etapa obrigatória em trabalhos na área de engenharia química. Esta etapa de configuração, escolha de material e montagem é importante e deve ser alvo de vários questionamentos, pois ela poderá facilitar o desenvolvimento dos experimentos. Neste capítulo é apresentado o projeto do dispositivo experimental, bem como o seu princípio de funcionamento.

4.2. Dispositivo experimental

A construção do dispositivo experimental deste trabalho foi dividida em duas partes: sistema de umidificação do gás e coluna de absorção.

4.2.1. Sistema de umidificação do gás

A umidificação do gás segue o procedimento descrito na ASTM D 4178/82 (revisada em 1999) que visa à calibração de analisadores de umidade, baseado em padrões de quantidade de água conhecida. Para o procedimento de saturação do gás foi construído um sistema composto por dois vasos de adsorção. Para o dimensionamento destes vasos foi considerado o argumento sugerido por Ruthven (1984) em que $D_{vaso} \geq 8 \cdot D_{ads}$. De acordo com a norma, a peneira molecular mais adequada para esta prática deve ser 4A de 8 a 12 mesh, que tem como diâmetro médio 0,24 cm. Logo, o diâmetro do vaso deve ser $D_{vaso} \geq 8 \cdot 0,24 \text{ cm} = 1,92 \text{ cm}$. De acordo com a Figura 29, pode-se verificar que a relação D_{ads} / D_{vaso} e o regime turbulento poderiam proporcionar efeito de parede. Para isso calcula-se o número de Reynolds:

$$\text{Densidade do adsorvente } (\rho_{ads}) = 0,66 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Velocidade do fluido } (v) = 0,1645 \text{ cm/s}$$

$$\text{Diâmetro da coluna } (D) = \text{considerando } 2 \text{ cm}$$

$$\text{Viscosidade do gás natural } (\mu) = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm s (metano)}$$

$$Re = \frac{r_{ads} \cdot v \cdot D}{m} \quad (32)$$

$$Re = \frac{0,66 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,1645 \text{ cm/s} \cdot 2 \text{ cm}}{0,7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm} \cdot \text{s}} = 310200 \text{ (turbulento)}$$

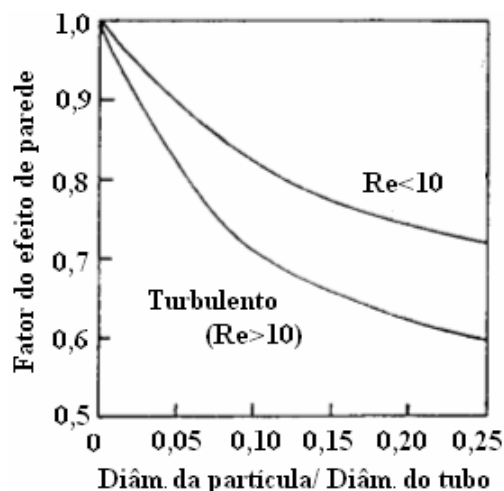


Figura 29. Dependência do efeito da parede na partícula – em relação ao diâmetro de tubo.

Para qualquer valor de $D_{\text{vaso}} > 2$ cm, pode-se obter baixo efeito de parede e regime turbulento. De acordo com a norma, os vasos de adsorção devem ter capacidade de 300 e 100 mL. Considerando, para o vaso de 300 mL um diâmetro de 50 mm, tem-se a relação $D_{\text{ads}}/D_{\text{vaso}} = 2,4/50 = 0,048$; e, considerando, para o vaso de 100 mL, o diâmetro de 40 mm, tem-se que $D_{\text{ads}}/D_{\text{vaso}} = 2,4/40 = 0,06$, para o regime turbulento, pode-se dizer que o efeito de parede é relativamente baixo, na ordem de 0,8. Para estes valores de diâmetros tem-se que:

Para coluna de 300 mL e $D_{\text{vaso}} = 5$ cm

$$V_{300} = \frac{p \cdot D^2}{4} \cdot L_{\text{vaso}(300)}$$

$$300 \text{ cm}^3 = \frac{3,14 \cdot 5^2 \text{ cm}^2}{4} \cdot L_{\text{vaso}(300)}$$

$$L_{\text{vaso}(300)} = 15 \text{ cm}$$

Para coluna de 100 mL e $D_{\text{vaso}} = 4$ cm

$$V_{100} = \frac{p \cdot D^2}{4} \cdot L_{\text{vaso}(100)}$$

$$100 \text{ cm}^3 = \frac{3,14 \cdot 4^2 \text{ cm}^2}{4} \cdot L_{\text{vaso}(100)}$$

$$L_{\text{vaso}(100)} = 8 \text{ cm}$$

Estão ilustrados na Figura 31, os vasos de adsorção com suas dimensões em milímetro.

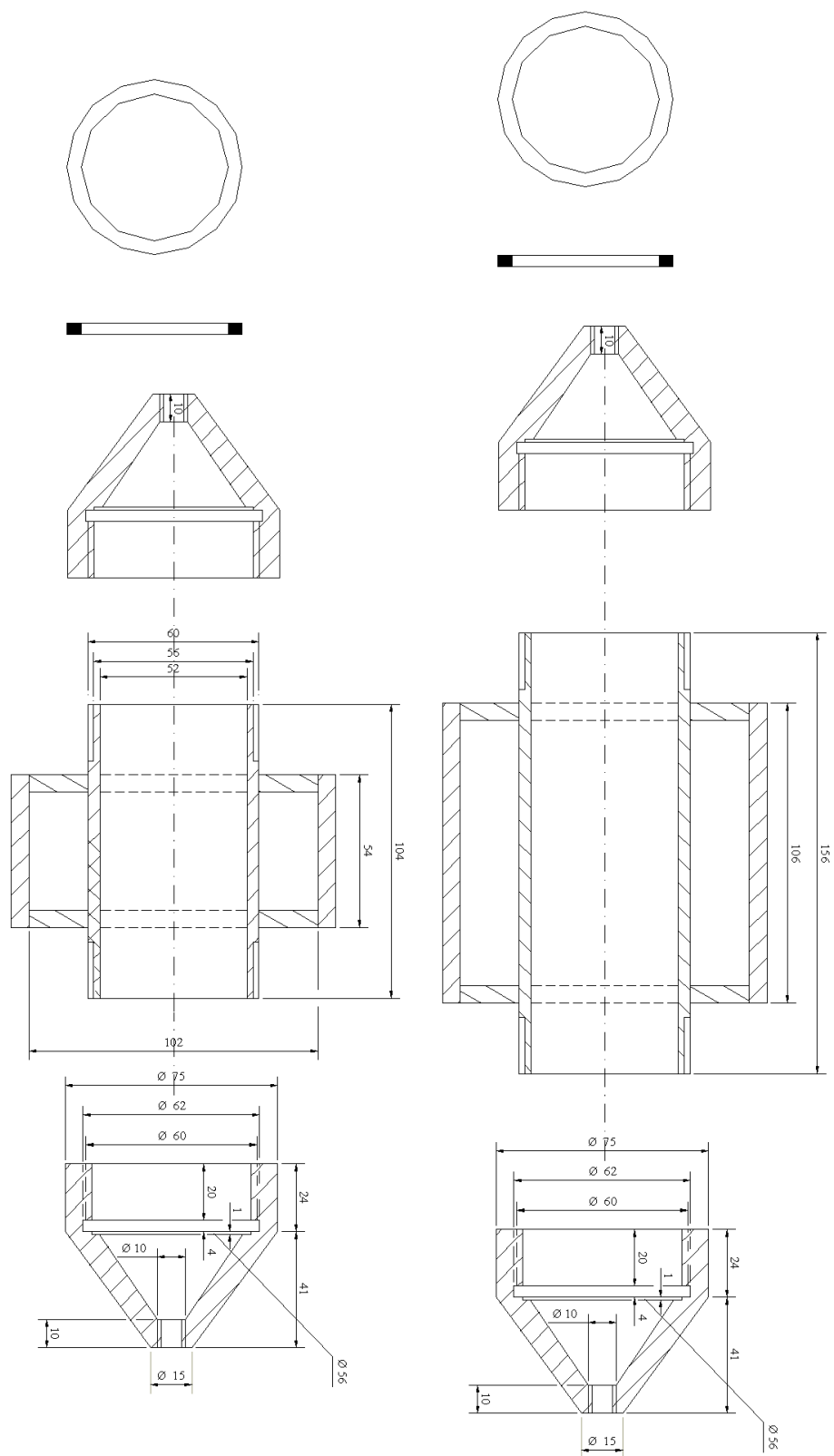


Figura 31. Especificações do dimensionamento dos vasos de adsorção.

4.2.2. Coluna de absorção

A construção da coluna de absorção envolve vários pontos importantes, tais como: determinação do diâmetro, escolha do recheio e velocidade de inundação. Outros fatores que também merecem destaque foram descritos, como: distribuição da fase gasosa, queda de pressão em coluna recheada, medida da vazão, medida da pressão, alimentação das fases e coleta de amostra.

4.2.2.1. Determinação do diâmetro

O cálculo do diâmetro da coluna de absorção é baseado na correlação generalizada da queda de pressão. Este cálculo utiliza as vazões mássicas no topo e na base da coluna, pois essas vazões fornecem uma maior área mínima necessária. Contudo, o presente trabalho tem a fase líquida em estado estacionário, logo não tem vazão, impossibilitando o uso desta correlação. Colunas com escala de laboratório possuem diâmetro padrão de aproximadamente 5, 10 e 15 cm. A coluna construída tem 4 cm de diâmetro interno e foi estabelecido como 500 mL a capacidade máxima de líquido. Com isso, obtém-se que a altura da coluna de 40 cm. Como a fase líquida está em estado estacionário, é interessante estabelecer a altura do recheio em 35 cm de maneira que haja um espaço livre (sem recheio) para que o líquido possa circular (Figura 32).

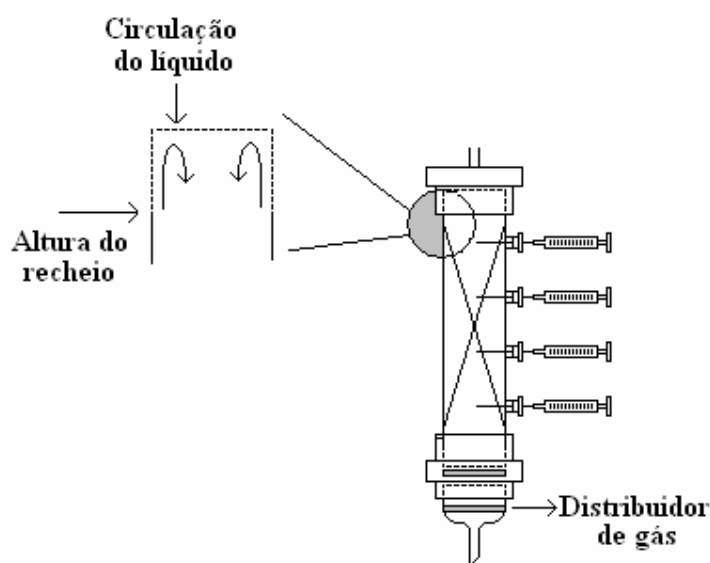


Figura 32. Circulação do líquido na coluna.

4.2.2.2. Escolha do recheio

Segundo Henley e Seader (1981), a dimensão mais indicada para o recheio deve ter tamanho nominal no máximo igual a 1/8 do diâmetro interno da coluna, para minimizar os efeitos de parede. De acordo com o manual da Norton (1977) recheios menores que 2,5 cm devem ser usados em colunas com diâmetro menor ou igual a 30cm. Para colunas com diâmetro entre 30 a 91 cm, recheios de 2,5 ou 3,8 cm são aconselhados. Colunas maiores devem receber recheios de 5 ou 7,6 cm.

Como não há regras para a determinação do recheio adequado para determinado processo de transferência de massa gás-líquido, optou-se pelo anel de Raschig pelo seu custo e por ser de fácil confecção. Com base no diâmetro da coluna, o diâmetro do recheio foi dimensionado da seguinte forma:

$$D_{\text{recheio}} = \frac{D_{\text{coluna}}}{8}$$

$$D_{\text{recheio}} = \frac{4}{8}$$

$$D_{\text{recheio}} = 0,5 \text{ cm}$$

A fim de adequar o tamanho nominal (diâmetro) calculado com os diâmetros tabelados, utilizou-se 0,6 cm de tamanho nominal. Com esta especificação, o recheio apresenta as seguintes características:

Tamanho (mm)	Espessura (mm)	Peso (g)	Área superficial (mm ² /mm ³)	% espaços vazios
6	1	0,84	0,62	44

4.2.2.3. Velocidade de inundação

O escoamento em coluna de absorção deve ser tal que favoreça o contato entre as fases, daí a necessidade de recheiar a coluna. Vazões muito baixas ou altas de gás podem provocar arraste de líquido, formação de cones de vapor, passagem de líquido ou gotejamento, inundação e formação excessiva de espuma. Se a vazão de gás for

muito alta, a coluna irá inundar, pois o líquido não consegue vencer o gradiente de pressão. Problemas também ocorrem quando as vazões de gás são muito baixas, pois o líquido começa a escoar pelas aberturas do distribuidor de gás. Portanto, existem máximos e mínimos para as condições operacionais de uma coluna de absorção. Assim como para a determinação do diâmetro e da altura da coluna, existem correlações que definem a velocidade de inundação. Contudo, no presente trabalho não há transporte da fase líquida, impossibilitando assim o uso desta correlação. Com isso a velocidade de inundação deverá ser determinada experimentalmente.

4.2.2.4. Distribuição da fase gasosa

Existem distribuidores de gás com várias porosidades e a sua escolha vai de acordo com o tamanho das bolhas que se deseja trabalhar. Neste trabalho optou-se por um filtro de placa porosa de número 3, com malha grossa média e porosidade de 100 a 150 μm . Um fator importante na distribuição da fase gasosa é a distância que deve existir entre o recheio e o distribuidor de gás. Esta distância deve ser mantida para que haja a formação das bolhas, fato que é prejudicado quando existe algum obstáculo em contato com o distribuidor (Figura 33).

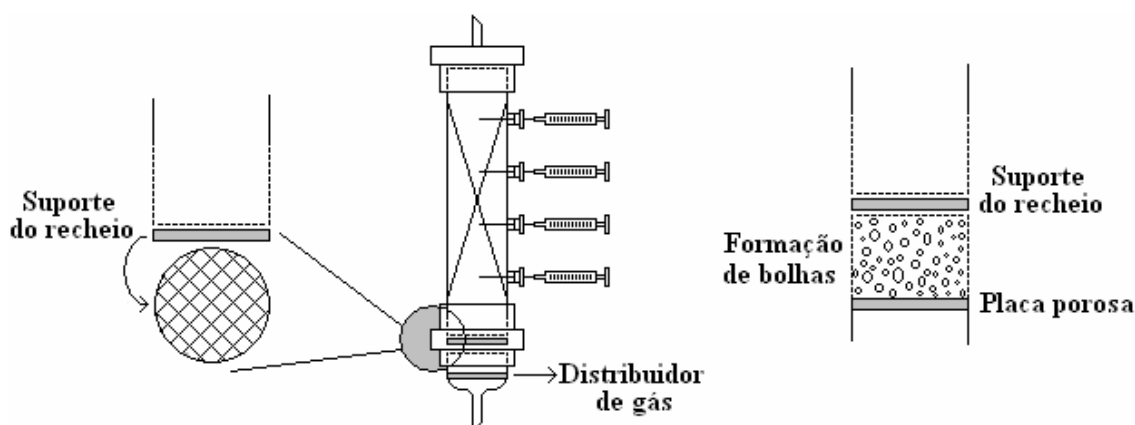


Figura 33. Vista do suporte do recheio e a formação das bolhas.

4.2.2.5. Queda de pressão em coluna recheada

Em coluna de absorção recheada, o gás injetado na base deve ser movimentado por um soprador. Para manter o escoamento de gás ascendente, a pressão no topo da coluna deve ser menor que na base. Esta queda de pressão é um fator importante no projeto das colunas

recheadas. Em virtude do líquido estar aprisionado na coluna e ocupar os mesmos canais que o escoamento ascendente de gás, a queda de pressão é, na realidade, uma função da vazão de gás. A natureza aleatória do enchimento da torre provoca perdas por expansão ou por contração no escoamento do fluido ao redor das peças sólidas do recheio, além de criar uma considerável turbulência. A queda de pressão é uma combinação de atrito pelicular e arraste de forma, com este predominando em velocidades mais elevadas.

Para colunas recheadas a queda de pressão pode ser determinada a partir da equação modificada de Ergun (Treybal, 1980):

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150 \cdot (1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \left(\frac{1}{\psi} \right)^2 \frac{U \cdot \mu_F}{d_p^2} \quad (33)$$

Onde: ΔP é a variação de pressão

Z é a altura do leito

ϵ é a porosidade

μ_F é a viscosidade do fluido

U é a velocidade do fluido

d_p é o diâmetro médio das partículas

ψ é a esfericidade

4.2.2.6. Medida da vazão e pressão

Para medida da vazão da fase gasosa foi instalado um rotâmetro (Omel), com escalas de fluxo de 0 a 2000 cm³/min. A calibração foi realizada no CTGAS tomando como referência o fluxímetro digital (Varian), utilizado em análise cromatográfica. O gás utilizado para esta calibração foi o metano. Os dados de calibração do rotâmetro para as condições de operação encontram-se no anexo deste trabalho. Para medida da pressão foi instalado um manômetro, com escala de 0 a 30 psi. A calibração foi realizada no CTGAS.

4.2.2.7. Alimentação das fases

O processo em contra-corrente favorece o maior contato entre as fases e propicia maior transferência de massa. Contudo, a fim de verificar a capacidade de absorção do líquido

dessecante a fase líquida foi mantida estacionária. Com isto a alimentação da fase líquida é realizada em batelada, com volume de aproximadamente 200 mL, onde a composição do óleo e tensoativo variam de acordo com o diagrama de fase escolhido para cada experimento. A fase gasosa, que neste trabalho é o gás natural, é fornecida pela POTIGAS ao CTGAS. Ao passar por uma reguladora de pressão, o gás natural é levado ao sistema de umidificação e, em seguida passa pelo rotômetro para finalmente ir à coluna de absorção, por onde flui ao longo do recheio e sai no topo da coluna.

4.2.2.8. Coleta das amostras

A coluna possui quatro pontos de amostragem distribuídos ao longo da altura e separados 5,6 cm um do outro e 5 cm das extremidades (Figura 34). Estes pontos de amostragem possuem 1 cm de diâmetro e em suas extremidades estão acoplados septos de borracha. Em cada septo passa uma agulha especial em aço inox (80 x 15) acoplada a uma seringa de vidro de 3 mL. As amostras são coletadas e armazenadas em recipientes de vidro de 8 mL e em seguida levadas para análise.

Desta forma, a união do umidificador de gás com a coluna de absorção constitui o dispositivo experimental para absorção da água do gás natural (Figura 34).

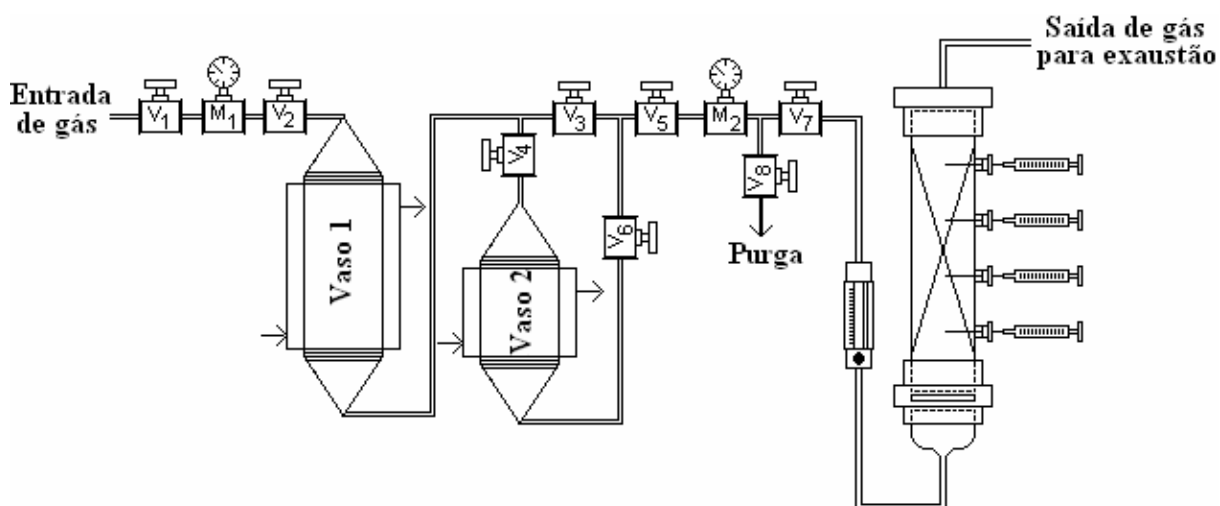


Figura 34. Dispositivo experimental para a absorção da água do gás natural.

Capítulo V

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5. Metodologia experimental

5.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os procedimentos para as etapas de: seleção do tensoativo, teste de miscibilidade, determinação das regiões de microemulsão, umidificação do gás, determinação da velocidade de inundação, absorção da água em coluna recheada (escala de laboratório), *stripping* e análise de umidade. Também estão descritos os materiais, reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.

5.2. Seleção do tensoativo

O tensoativo é o constituinte mais importante no processo de absorção estudado, pois sua presença diminui a tensão interfacial e, juntamente com a fase polar e apolar forma a microemulsão que, neste estudo, corresponde ao líquido dessecante. Visto que a presença do cotensoativo (álcool) interfere na análise de água, via fase líquida, devido ao radical OH, buscou-se uma microemulsão com tensoativo não-iônico, pois a presença do cotensoativo é facultativa por este tensoativo apresentar pouca repulsão eletrônica em sua parte polar. Dentre os vários tensoativos não-iônicos disponíveis no mercado, optou-se por Amida 60-Henkel, Amida 60-PBC, Comperlam KD, Nonilfenil etoxilado (Renex) e Nonilfenol polietoxilado (Triton N 101) por serem tensoativos de baixo custo e pela disponibilidade em laboratório.

5.2.1. Teste de miscibilidade frente à fase apolar

A primeira etapa para seleção do tensoativo foi feita através de testes de miscibilidade frente à fase apolar, à temperatura ambiente. A fase orgânica utilizada neste estudo foi: hexano, heptano, aguarrás e óleos comerciais como: óleo de babaçu, óleo de coco, óleo de girassol e óleo de mamona, estes com o intuito de minimizar os custos e por apresentarem baixa volatilidade, visto que a presença de voláteis orgânicos mascaram a análise de água em fase gasosa.

Os testes qualitativos de miscibilidade foram feitos através de titulação volumétrica do tensoativo na fase apolar. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) foi

determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação, ou vice versa.

5.3. Determinação das regiões de microemulsão

Nos estudos relacionados a microemulsão, o diagrama de fases está sempre presente, visto que ele representa um recurso utilizado nas preparações de microemulsão 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 (Ramos, 1996).

Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento: parte-se de várias proporções no binário tensoativo e fase apolar (ou cotensoativo/tensoativo e fase apolar) de forma de percorrer toda a curva A, representada na Figura 35, e em cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições Win IV+sólido? Win IV? Win II? Win III? Win I apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor (Item 2.1.4.4), as quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos sob a curva A.

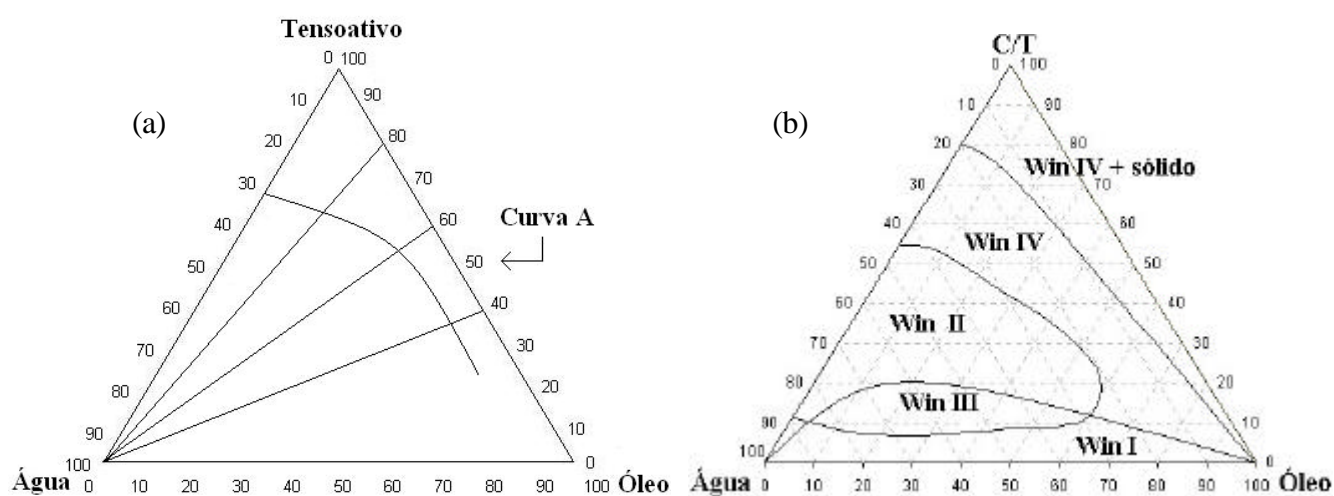


Figura 35. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase, genérico com as regiões de Winsor.

5.4. Cálculo da velocidade de inundação

Foram realizados ensaios com volume fixo de líquido e variação da vazão, a fim de obter um valor mínimo e máximo de maneira que o líquido não escoasse pelo distribuidor de gás e não fosse jogado para fora da coluna. De acordo com Treybal (1980), a velocidade de trabalho de uma coluna deve ser 70% da velocidade de inundação. Com isso foram obtidas as seguintes vazões:

Vazão mínima = 300 mL/min

Vazão de inundação = 1700 mL/min

Logo a vazão máxima de trabalho deve ser 70% de 1700 mL/min que aproximadamente é 1200 mL/min.

5.5. Umidificação do gás

A umidificação do gás segue o procedimento descrito na ASTM D 4178/82 (revisada em 1999) que visa à calibração de analisadores de umidade, baseado em padrões de quantidade de água conhecida.

O sistema descrito na norma possui dois vasos de adsorção, um com capacidade de 300 mL para a desidratação com peneira molecular seca e o outro com capacidade 100 mL para a umidificação com peneira úmida. O objetivo desses vasos é dosar a concentração de água no gás, através de diferentes vazões dosadas através de válvulas agulhas. As diferentes misturas de volumes de gás úmido e seco fornecem concentração de água conhecida, que é o princípio da calibração de analisadores de umidade, objetivo maior da norma. Como não é o objetivo deste trabalho calibrar analisadores de umidade, utilizou-se neste sistema apenas o vaso de umidificação do gás para obter uma concentração de aproximadamente 4000 ppm, que é a concentração de água no gás natural que chega a UTG em Guamaré, visto que se trata de uma elevada concentração e para obtê-la não é preciso desidratar o gás.

Para o procedimento de umidificação do gás foram utilizadas 100 mg de peneira molecular 4A de 8 a 12 mesh que foram colocados em contato com água e deixados em repouso por 12 horas. Este procedimento deve ser repetido a cada ensaio de umidificação, pois ele é realizado para garantir que os poros da peneira molecular estejam preenchidos com água. Em seguida escoou-se toda a água em excesso. O vaso de adsorção de umidificação

possui uma jaqueta por onde circula líquido refrigerante (água+álcool) proveniente de um banho termostático que deve permanecer à temperatura adequada para que a concentração de água no gás seja atingida. Alcançada a temperatura de trabalho, a peneira molecular úmida é então colocada no vaso para então umidificar o gás.

5.6. Análise da umidade via fase gasosa

As análises de água foram realizadas através do método eletrolítico com o equipamento da Meeco com o modelo *WaterBoy 2*. Quando se trata de gás são sempre importantes alguns cuidados como a verificação de vazamentos nas linhas, conexões e válvulas instaladas para a determinação de umidade do gás natural, pois a umidade contida no ar atmosférico é percentual, podendo acarretar erros sistemáticos de grandes proporções por menores que sejam os vazamentos. O analisador deve sempre ser purgado com nitrogênio (super seco) antes de iniciar uma análise, o que garante que a célula do equipamento está isenta de água. Como todo equipamento, o *WaterBoy 2* tem um procedimento de análise que obedece a seguinte seqüência (Figura 36):

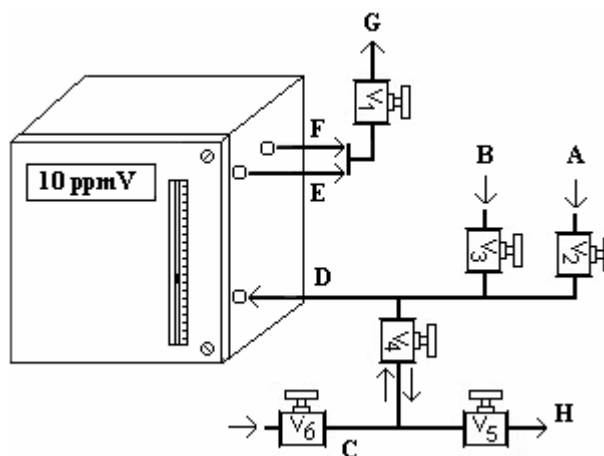


Figura 36. Sistema para análise de umidade do gás natural.

1. Verificar se as válvulas (V_3) e (V_4) dos pontos de admissão de gás natural do laboratório (B) e de cilindros amostradores (C), respectivamente, estão fechadas.
2. Abrir a válvula (V_1) de purga (G) da saída de *vent* do analisador de umidade.
3. Abrir a válvula (V_2) de admissão de nitrogênio superseco (A), mantendo as válvulas (V_3) e (V_4) fechadas.

4. Ligar o analisador apertando a tecla *Power*.
5. Abrir o painel frontal do analisador de umidade utilizando chave de fenda.
6. Acoplar o medidor de fluxo ADM1000 a saída de *vent* do analisador (E).
7. Regular o fluxo de gás em 10,2 mL/min, utilizando a válvula micrométrica localizada no interior do analisador (abaixo do medidor de fluxo).
8. Acoplar a linha de *Vent* (E) ao sistema de purga (G).
9. Fechar o painel frontal do analisador utilizando chave de fenda.
10. Esperar o Display (visor digital) indicar um valor abaixo de 10 ppmV. E indicado obter um valor de 0 ppmV.
11. Fechar a válvula (V_2) de admissão de nitrogênio superseco (A).
12. Fechar a válvula (V_1) de purga.
13. Acoplar no ponto de amostragem a mangueira do gás a ser analisado (C)
14. Abrir a válvula (V_6) de saída de gás, mantendo as válvulas (V_4) e (V_5) fechadas.
15. Abrir a válvula (V_5) para possibilitar a purga da linha de gás.
16. Fechar a válvula (V_5) de purga.
17. Abrir a válvula (V_4), mantendo as válvulas (V_2) e (V_3) fechadas.
18. Seguir os itens (4), (5) e (6).
19. Regular o fluxo de gás em 6,5 mL/min.
20. Seguir os itens (8) e (9).
21. Esperar estabilizar o valor indicado no Display.
22. Anotar o valor da leitura do Display.
23. Fechar a válvula (V_4).
24. Desligar o analisador de umidade.
25. Fechar a válvula (V_1).
26. Fechar a válvula do ponto de amostragem (V_6).
27. Abrir a válvula (V_5) de purga.
28. Desconectar a mangueira do ponto de amostragem.

Em que:

V_1 , V_2 , V_3 , V_4 e V_5 – Válvulas do tipo ON/OFF.

V_6 – Válvula do tipo agulha do ponto de amostragem;

A, B, C– Fluxos de entrada dos gases nitrogênio, gás natural (ponto interno) e gás natural (cilindro amostrador), respectivamente;

D – Fluxo de gás na entrada do analisador;

- E – Fluxo de gás na saída do analisador (*bypass*);
- F – Fluxo de gás na saída do analisador;
- G, H – Fluxo de gás para purga.

5.7. Absorção da água presente no gás

O primeiro passo para o ensaio de absorção é a preparação do sistema. Este passo corresponde à montagem da coluna (funil e torre). Em seguida são acoplados os septos com as agulhas nos pontos de amostragem. E por fim a coluna é recheada aleatoriamente com anéis de Raschig, sempre com a preocupação de evitar a formação de espaços vazios para impedir bolsões de líquido estagnado. O procedimento de alimentação da fase líquida inicia com a regulação da vazão de gás proveniente do sistema de umidificação. A passagem de gás através da coluna durante a adição do líquido dessecante impede que o líquido escoe através do funil. Com isso, a coluna é fechada e iniciado o monitoramento da concentração de água com o tempo (intervalos de 10 minutos) através das coletas e análises das amostras.

Neste o estudo da absorção, foram realizados ensaios com três vazões: 300, 700 e 1200 mL/min, o que corresponde a uma faixa da mínima e a máxima vazão permitida para a coluna. Visto que a solução de tensoativo quando submetida a borbulhamento promove a formação de espuma foi adicionado um óleo antiespumante (proporção de 1:100), pois a formação de espuma prejudica a transferência de massa.

Basicamente o experimento consiste em fazer fluir gás úmido pelo leito recheado mergulhado no líquido dessecante (fase apolar e tensoativo) a fim de absorver a água presente no gás, com o intuito de capturar a água formando micelas inversas de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 37.

O mecanismo de absorção da água pelo líquido dessecante pode ser explicado através da definição da formação das microemulsões, que são misturas termodinamicamente estáveis de tensoativo, óleo e água. O gás natural saturado com água representa a fonte de água para a formação de microemulsão, visto que o líquido dessecante é formado por tensoativo e óleo. Durante o borbulhamento do gás natural as moléculas de água sofrem atração pela micela de maneira que são capturadas e este processo promove a formação de micelas inversas.

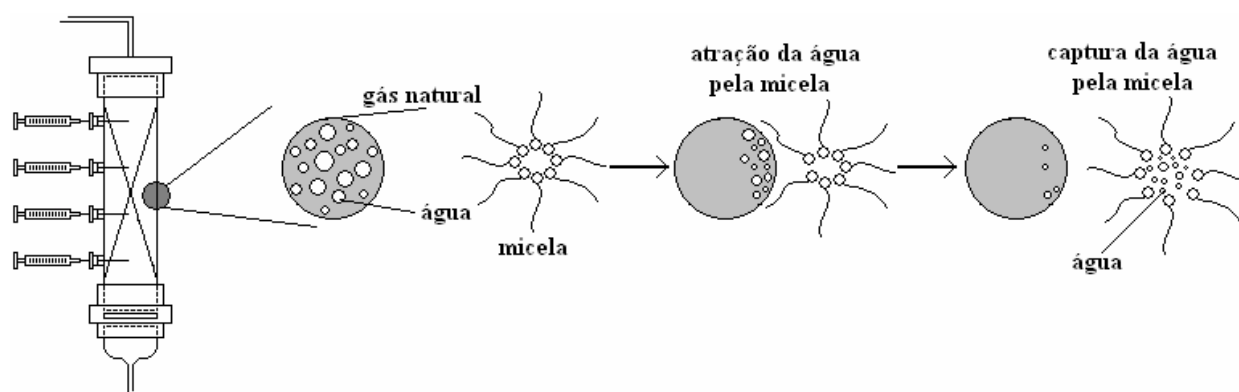


Figura 37. Mecanismo de transferência de água presente no gás para o interior das micelas.

5.8. Stripping

Alcançada a saturação do líquido dessecante não há mais transferência de massa do gás para o líquido. Para utilizar o líquido dessecante novamente é necessário regenerá-lo. Para isto foi realizado o ensaio de *stripping* que consiste em fazer fluir ar comprimido aquecido pela coluna de maneira a promover a difusão da água presente no leito e assim quebrar a microemulsão e voltar à solução inicial de tensoativo/óleo.

Para isso foi construído um sistema de regeneração do líquido dessecante saturado formado basicamente por uma tubulação em forma de espiral posicionada acima de um bico de Bunsen e instalada na coluna de absorção. Com a chama aquecendo a tubulação por onde passa o ar comprimido, o mesmo é aquecido e levado à coluna (Figura 38). Assim como nos experimentos de absorção, foram coletadas amostras e em seguida analisadas no titulador Karl Fischer.

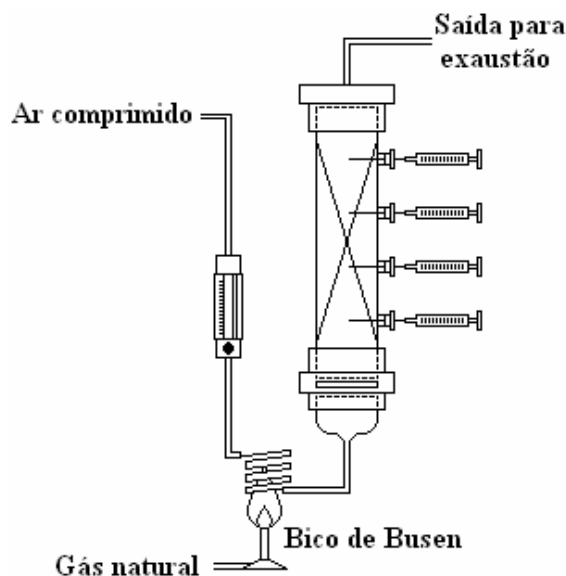
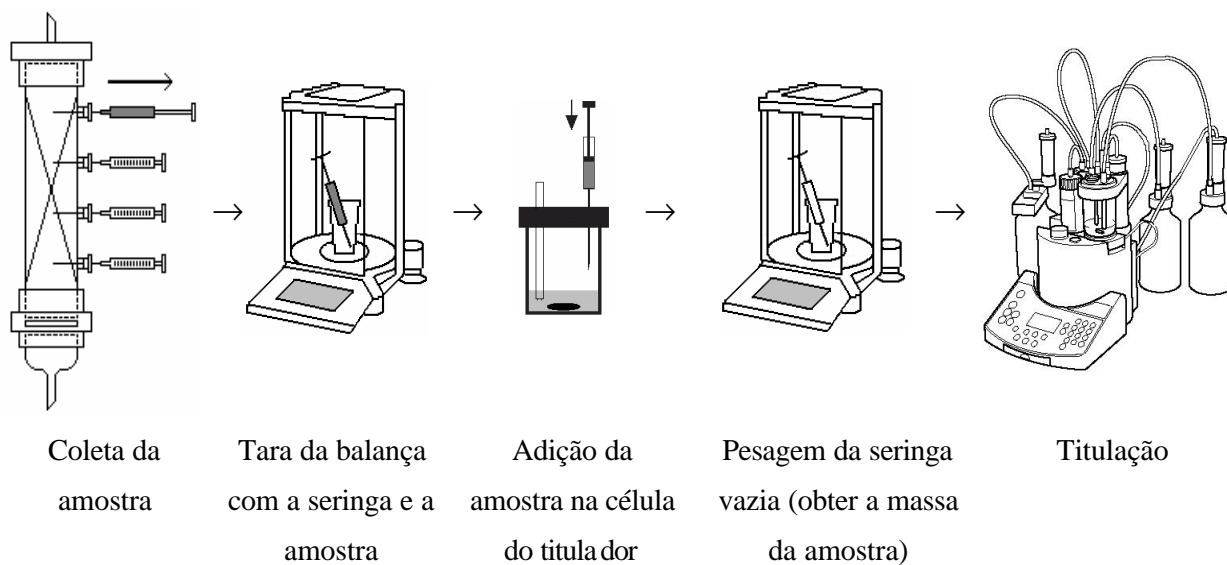


Figura 38. Dispositivo experimental para o *stripping* do líquido dessecante.

5.9. Análise da umidade via fase líquida

As análises de água foram realizadas através do método de Karl Fischer com o equipamento da Mettler Toledo DL38. A titulação realizada pelo método Karl Fischer utiliza um solvente (metanol secado – 0,005% de água) e uma solução única (isenta de piridina). Este equipamento fornece resposta rápida com tempo de análise de 1 a 2 minutos. As amostras de microemulsão foram coletas nos pontos de amostragem ao longo da coluna com seringa de 3 mL. Para o procedimento de análise foi obedecido o seguinte fluxograma.



5.10. Materiais utilizados

5.10.1. Reagentes e solventes

Aguarrás (Pólo de Guamaré)

Álcool butílico, P.A. (Synth)

Álcool iso-amílico, P. A. (Synth)

Álcool octílico, P. A. (Synth)

n-heptano, P.A. (Vetec)

n-hexano, P.A. (Vetec)

Óleo de babaçu (comercial)

Óleo de coco (comercial)

Óleo de girassol (comercial)

Óleo de mamona (comercial)

Peneira molecular, Grace Davison, 4A (4 a 12 mesh)

Reagentes Karl Fischer (Merck) – Metanol secado (0,005% de água) e Solução única

5.10.2. Tenssoativos

Amida 60 (Henkel)

Amida 60 (PBC-Brasil)

Comperlan KD (Henkel S.A)

Renex

Triton N 101 (Seppic)

5.10.3. Equipamentos utilizados

Agitador magnético, modelo M – 258 (Fanen)

Analizador de umidade WaterBoy 2 (Meeco)

Anéis de Rasching de vidro

Balança analítica digital com precisão 0,0001 gramas, modelo AG-200 (Gehaka)

Banho termostático, modelo TE-184 (Tecnal)

Centrífuga (Quimis)

Coluna de vidro (Pirex)

Fluxímetro Digital (Varian)

Funil de placa porosa – N° 3 - 5 ml

Medidor de vazão (Omel)

Seringa hipodérmica de 3 ml (Omega)

Termopar Salvterm 700K (Salcas)

Titulador Karl Fischer (Mettler Toledo DL38)

Vidrarias em geral

Capítulo VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. Resultados e Discussões

6.1. Introdução

Neste capítulo, estão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho, e discussões referentes à escolha do tensoativo, cotensoativo, fase apolar e região de microemulsão rica na fase apolar, importantes na escolha do líquido dessecante. Também são mostrados os resultados dos ensaios de absorção em coluna: estudo da vazão, concentração de tensoativo e eficiência necessários ao entendimento do processo de absorção por microemulsão.

6.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado

A escolha dos tensoativos partiu de tensoativos não-iônicos que são compatíveis com meios apolares, isto comparado aos tensoativos iônicos, pois além de serem de fácil aquisição, são de baixo custo por serem muito utilizados na indústria de domissanitários (Amida60-Henkel, Amida60-PBC, Comperlan KD, Nonilfenil etoxilado/Renex e Nonilfenol poli etoxilado/Triton N 101).

A seleção da fase apolar contempla dois grupos, aquele derivado do petróleo (hexano, heptano, aguarrás) bastante empregado na indústria, com ênfase na aguarrás, abundante no pólo de Guamaré, e óleos vegetais de baixo valor comercial também abundantes no mercado (óleo de babaçu, óleo de coco, óleo de girassol e óleo de mamona) e de baixa volatilidade.

Foram selecionados alguns cotensoativos utilizados no estudo de microemulsão, para facilitar a obtenção das regiões de miscibilidade nos diagramas de fase (álcool isobutílico, álcool isoamílico e álcool octílico).

6.2.1. Teste de miscibilidade frente à fase orgânica

No estudo de miscibilidade do tensoativo frente às fases orgânicas: hexano, heptano, aguarrás, óleo de babaçu, óleo de coco, óleo de girassol e óleo de mamona, foram avaliados quatro tensoativos não-iônicos: Amida60-PBC, Amida60-Henkel, Comperlan KD, Renex e Triton N 101. Os tensoativos foram classificados como miscível, parcialmente miscível e

imiscível nas fases orgânicas e, os resultados obtidos neste estudo, foram quantificados na forma gráfica (Figura 39).

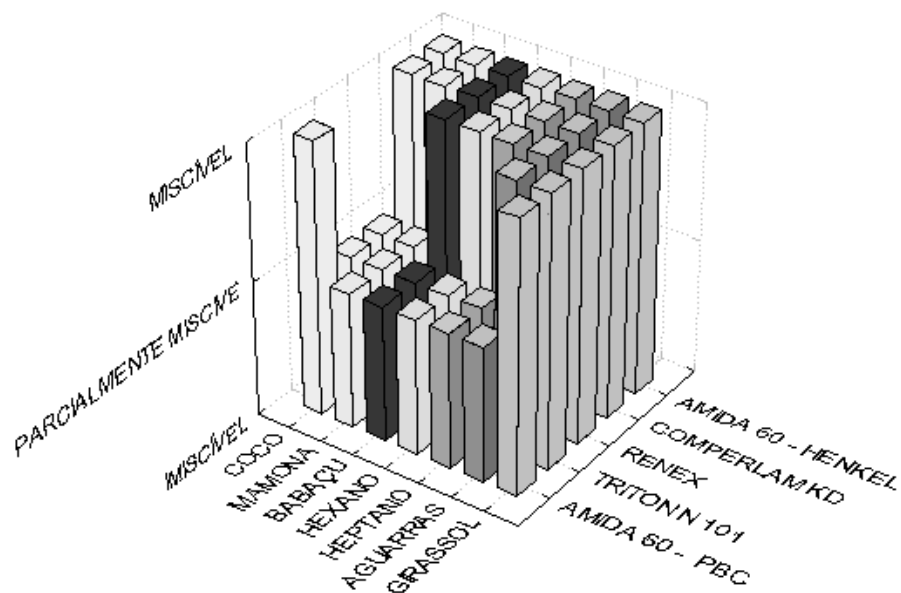


Figura 39. Solubilidade dos tensoativos com diversas fases orgânicas a 25°C.

Analisando a Figura 39 pode-se observar que os melhores resultados de miscibilidade foram para a Amida60-Henkel e Comperlam KD, pois os mesmos são miscíveis em todas as fases orgânicas testadas. Os tensoativos Renex, Triton N 101 e Amida60-PBC também apresentaram bons resultados.

6.2.2. Solubilidade na fase polar

O estudo da interação do tensoativo com a fase polar é importante para a obtenção de sistemas microemulsionados A/O. É necessário que o principal componente da microemulsão, o tensoativo, solubilize a água não totalmente, mas que tenha tendência a formar microemulsão A/O. De acordo com os testes de solubilidade, todos os tensoativos testados são miscíveis na fase polar, o que permite seu uso no desenvolvimento da microemulsão.

6.3. Diagramas de fases

Os diagramas de fases contendo sistemas microemulsionados, alvo deste estudo, devem apresentar uma boa região de microemulsão A/O, pois corresponde à região rica em óleo que interessa ao processo de absorção da água.

6.3.1. Sistemas com Comperlam KD

O Comperlam KD é um tensoativo muito utilizado na indústria e neste trabalho fez parte do estudo do cotensoativo e das fases orgânicas.

6.3.1.1. Influência da fase orgânica

O estudo do óleo vegetal foi realizado com razão C/T=0,5, como meio comparativo entre os óleos e também pelo fato de que os tensoativos utilizados são não-iônicos e não necessitam de grandes quantidades de cotensoativo para formar microemulsão.

6.3.1.1.1. Sistemas com álcool isoamílico

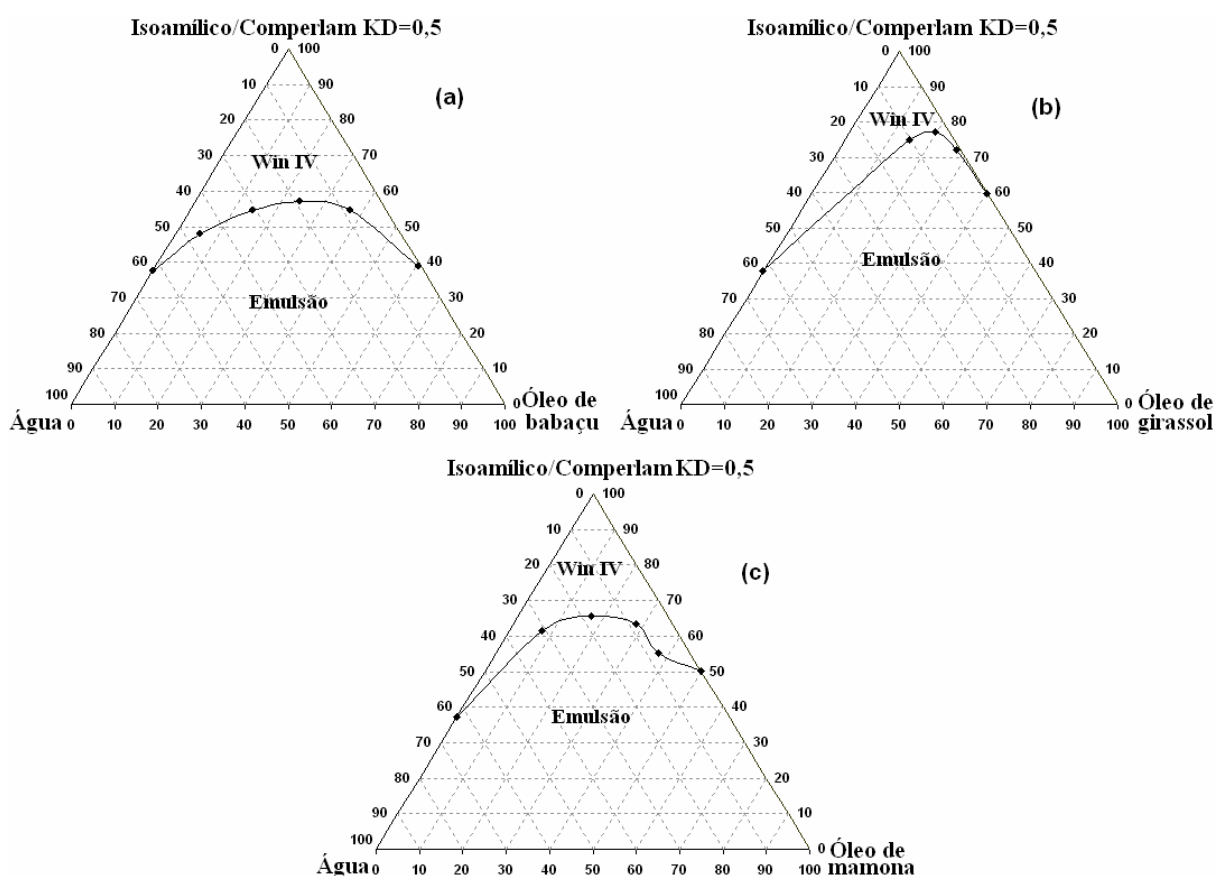


Figura 40. Influência da fase orgânica sobre a região de microemulsão, nos sistemas: Comperlam KD, álcool isoamílico e água, nas fases orgânicas: óleo de babaçu, girassol e mamona.

Analisando a Figura 40, conclui-se que o óleo de babaçu apresenta a melhor região de microemulsão, pois se trata de um triglicerídeo (ácido graxo láurico) sem ramificações o que facilita sua miscibilidade na microemulsão.

Observa-se ainda que não foi obtida uma região de microemulsão abaixo de 40% em matéria ativa (C/T) o que para este trabalho não é apropriado, pois o excesso de C/T forma sistemas viscosos e onerosos.

6.3.1.1.2. Sistemas com álcool isobutílico

A Figura 41 mostra os diagramas construídos para o estudo com o álcool isobutílico com razão C/T=0,5.

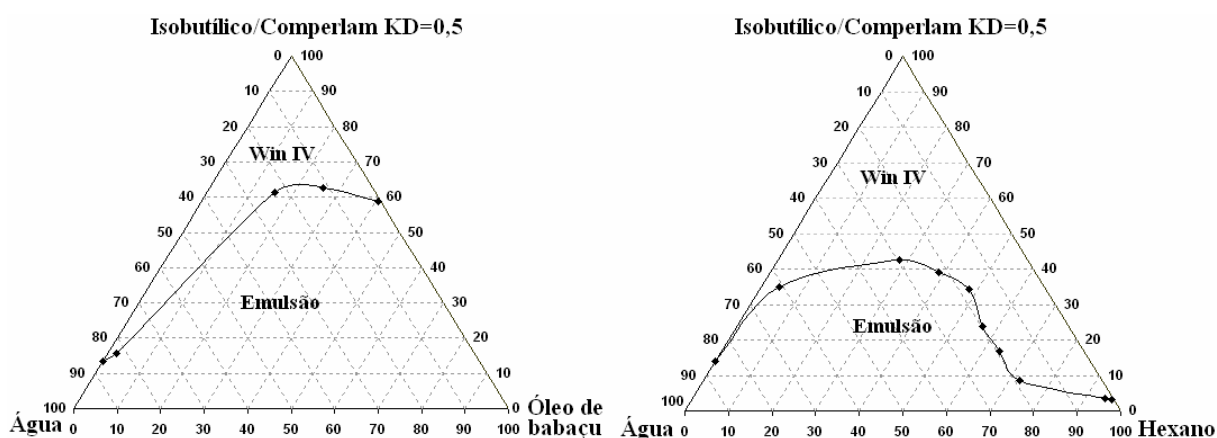


Figura 41. Influência da fase orgânica sobre a região de microemulsão, nos sistema: Comperlam KD, álcool isobutílico e água, nas fases orgânicas: óleo de babaçu e hexano.

Analisando a Figura 41, pode-se concluir que os hidrocarbonetos derivados de petróleo apresentam melhores regiões de microemulsão, isto devido ao fato dos óleos vegetais serem ésteres de ácidos graxos e apresentarem uma leve polaridade, por causa da presença do grupo COOR, e isto dificulta a formação de microemulsão a baixa concentração de tensoativo, evidência da formação de meios interfaciais mistos.

6.3.1.2. Influência do cotensoativo

Com a finalidade de observar as mudanças que podem ocorrer ao adicionar um cotensoativo, foi estudada a sua influência no domínio de microemulsão do tensoativo Comperlam KD. Como já foi mencionado, este trabalho busca amplas regiões de microemulsão A/O, como conseqüência disto, o estudo da influência do cotensoativo foi realizada a uma razão C/T=0,5 para três tipos de álcoois com cadeias que variavam entre 4 e 8 carbonos, sendo eles: álcool isobutílico, álcool isoamílico e álcool octílico. As Figuras 42 e 43 apresentam o comportamento dos domínios de microemulsão em função do álcool utilizado, como cotensoativo.

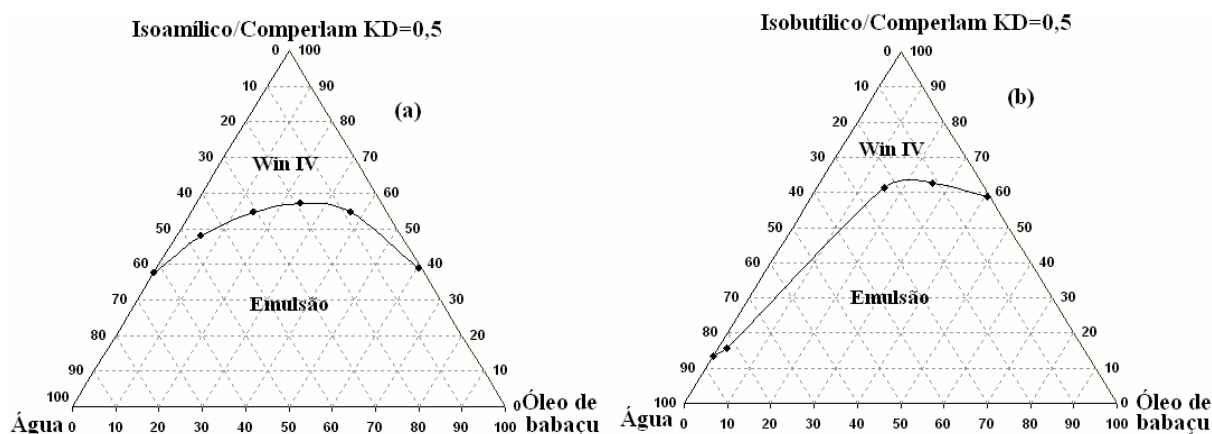


Figura 42. Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: Comperlam KD, óleo de babaçu e água, com os cotensoativos: álcool isoamílico e álcool isobutílico, ambos para a razão C/T = 0,5.

Analisando a Figura 42, observa-se que o sistema com álcool isoamílico, apresenta uma melhor região de microemulsão, pois a menor concentração C/T que limita a região de microemulsão é de 40%, enquanto que o sistema com isobutílico é de 60%, o que encarece o processo de desidratação com níveis maiores de C/T, ocasionando problemas como aumento da viscosidade e custo.

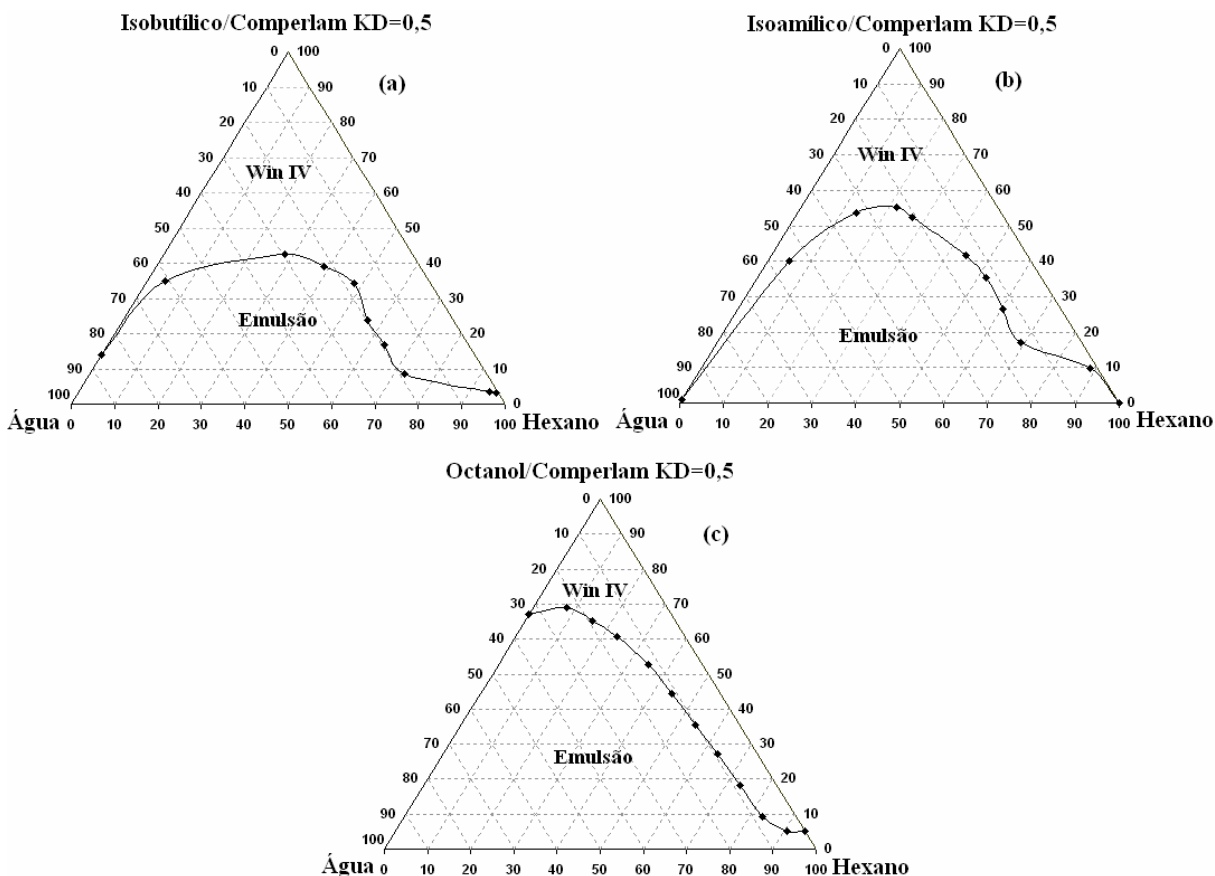


Figura 43. Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: Comperlam KD, hexano e água, com os cotensoativos: álcool isoamílico, isobutílico e octílico, ambos para a razão C/T = 0,5.

Analisando a Figura 43, observa-se que os álcoois de cadeia ramificada são mais eficientes que os de cadeia linear para a formação de domínios microemulsionados A/O para o Comperlam KD, tendo como fase orgânica o hexano, provavelmente devido às estruturas destes cotensoativos. O álcool isobutílico proporcionou melhor domínio na região A/O, isto porque ao penetrar na fase óleo, na micela inversa, ele proporciona um aumento na curvatura da região de microemulsão, aumentando assim a estabilidade das gotículas. Álcool de cadeia linear, como o octílico, diminui as interações entre as moléculas de tensoativos o que é importante para tensoativos iônicos. No caso dos tensoativos não-iônicos, isto não é tão importante, pois sua atuação é menos favorável e pode ser explicada pela sua penetração na fase orgânica ocupando um volume menor que os álcoois ramificados.

6.3.1.3. Influência da razão C/T

No estudo da influência da razão C/T, foram construídos seis diagramas de fases, representados nas Figuras 44 e 45. Com este estudo, também pretende-se obter uma boa faixa de miscibilidade a baixas concentrações de tensoativo.

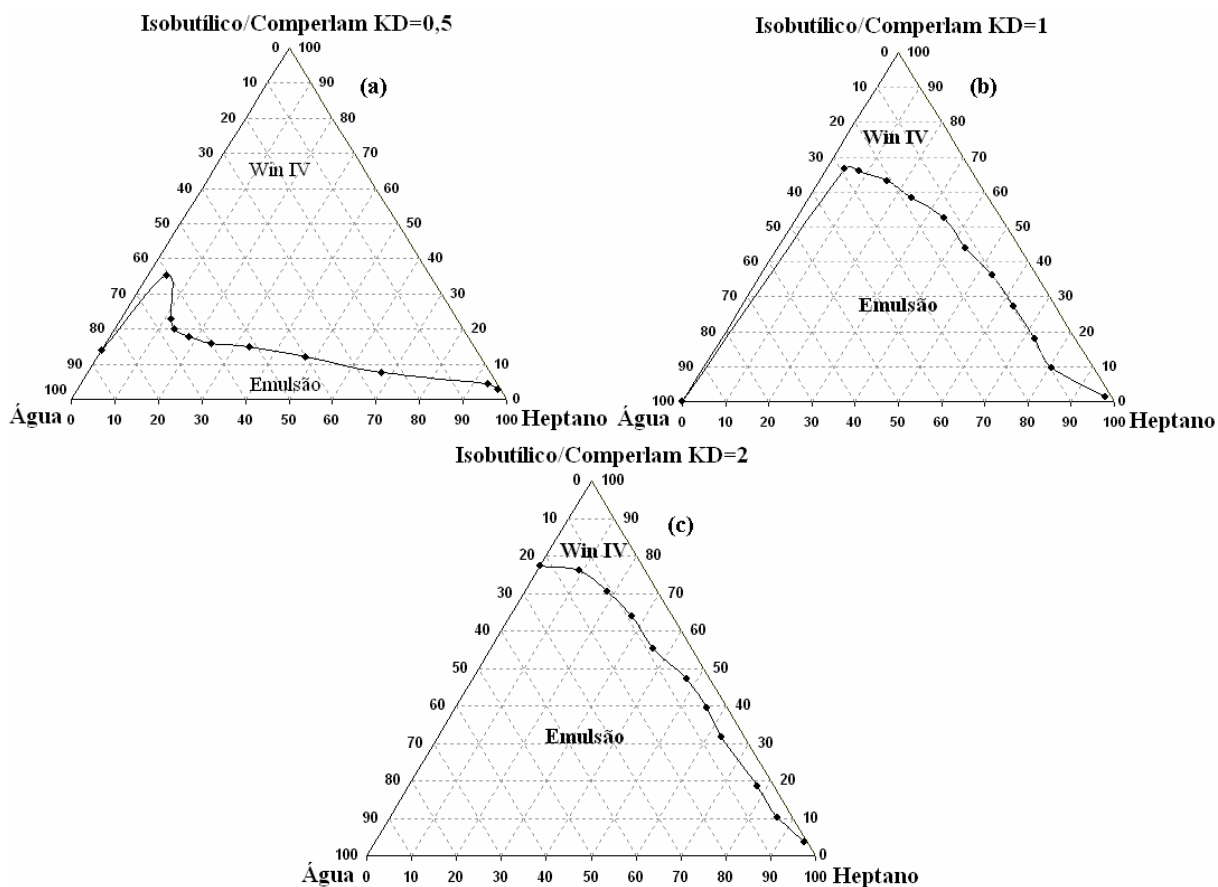


Figura 44. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: Comperlam KD, heptano e água, com álcool isobutílico nas razões 0,5, 1 e 2.

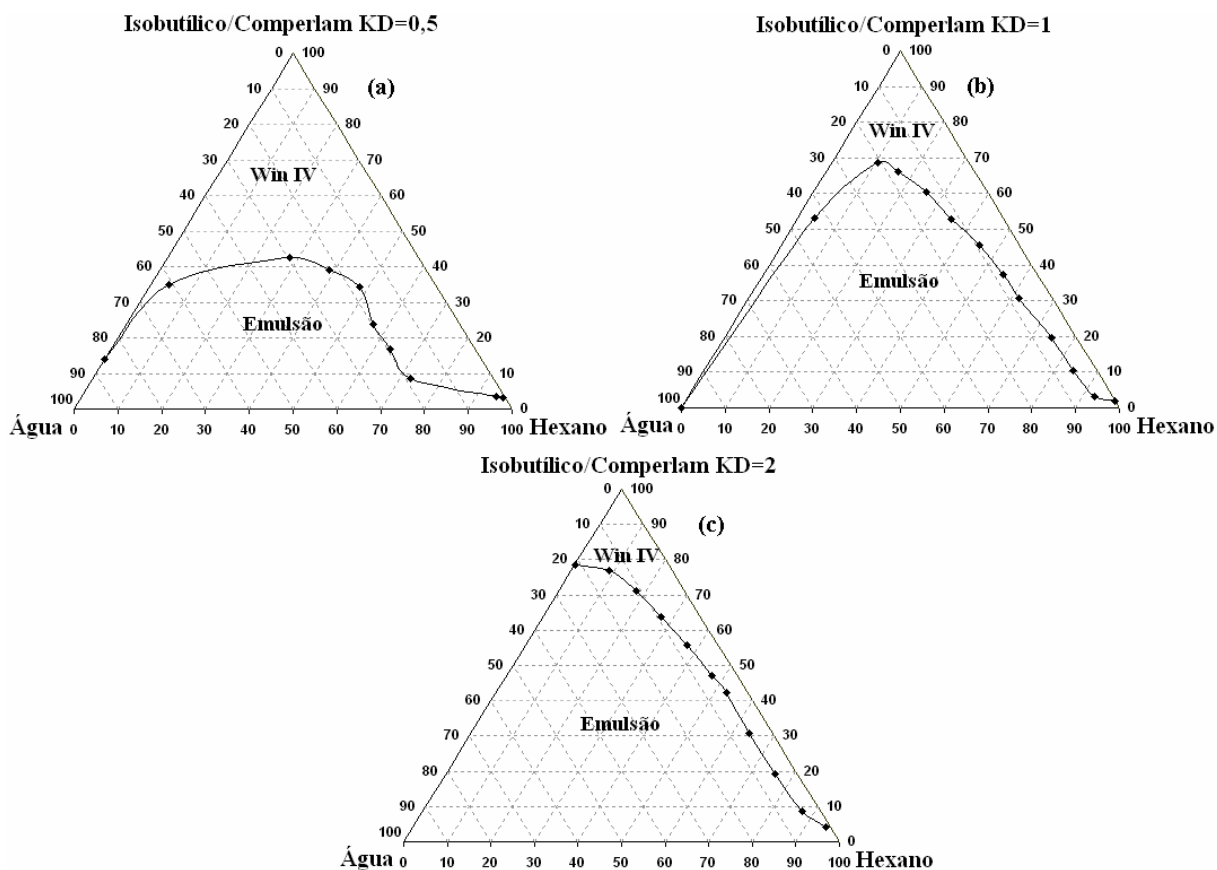


Figura 45. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: Comperlam KD, hexano com álcool isobutílico nas razões 0,5, 1 e 2.

Observa-se claramente que o aumento da razão C/T dificulta a formação da microemulsão o que já se esperava e foi citado anteriormente. Este fato ocorre devido ao tensoativo ser não-iônico e necessitar de pouco cotensoativo para formar microemulsão. A presença do cotensoativo provoca mais um impedimento estérico que um diminuidor de repulsões entre as cabeças dos tensoativos. Além disto, quantidades maiores de cotensoativo, (razão C/T alta) provocam a solubilização do mesmo nas fases aquosa e orgânica, dificultando o posicionamento do tensoativo na interface, fato que impede também a formação de microemulsão.

6.3.2. Influência do tensoativo

No estudo do tensoativo, foram construídos seis diagramas de fases (Figuras 46 e 47), sendo quatro com a presença do cotensoativo com razão C/T de 0,5.

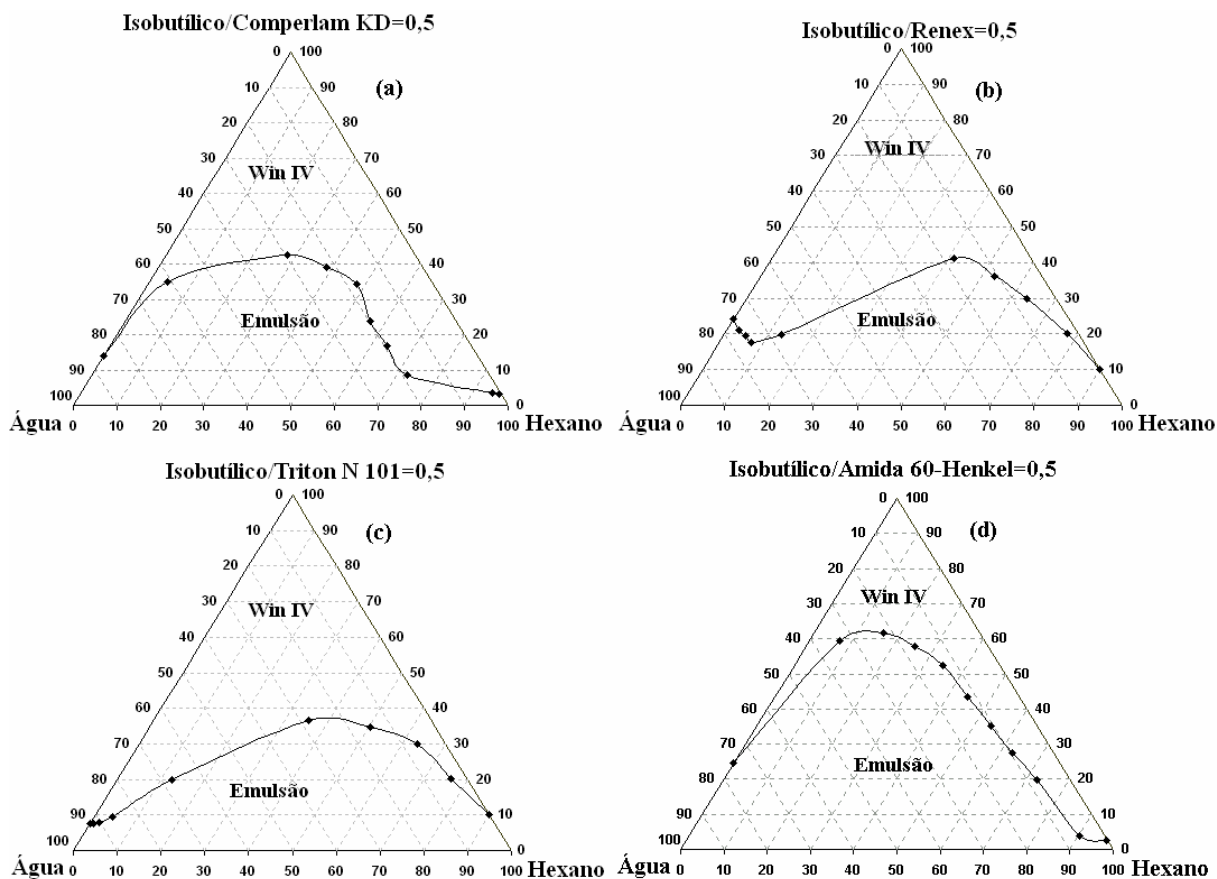


Figura 46. Influência do tensoativo na região de microemulsão para os sistemas: álcool isobutílico, hexano e água com os tensoativos: Comperlam KD, Renex, Triton N 101 e Amida60-Henkel, ambos com razão C/T=0,5.

Considerando a Figura 46 verifica-se que os diagramas de fases com Comperlam KD e Amida60-Henkel apresentaram maiores regiões de microemulsão, sendo mais favorável ao estudo da absorção da água, ou seja, microemulsão na região rica em óleo com baixa fração C/T. Além disso, também possuem BHL baixo e são lipofílicos, o que gera a formação de microemulsão do tipo A/O. Já o Renex e o Triton N 101 são mais hidrofílicos, ocasionando assim a região de microemulsão do tipo O/A.

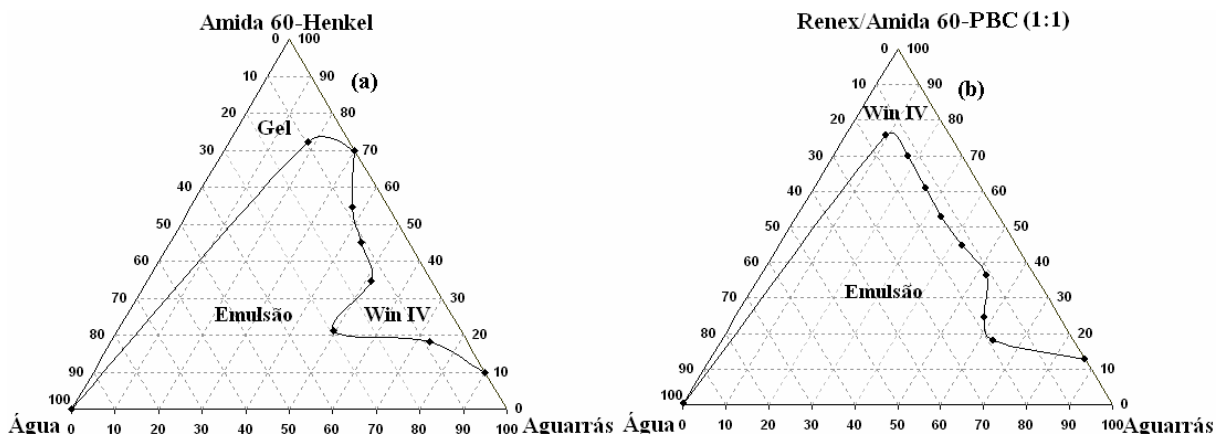


Figura 47. Influência do tensoativo na região de microemulsão para os sistemas: aguarrás e água, com os tensoativos: Renex, Amida60-Henkel e Amida60-PBC.

Entre os diagramas sem cotensoativo (Figura 47), ambos apresentam região de microemulsão voltada para o óleo. O sistema (a) apresenta região de microemulsão limitada entre 70 a 10% de tensoativo, o que favorece o uso deste sistema como líquido dessecante, por apresentar maior capacidade de absorção de água, na região em volta do ponto de 30% em tensoativo.

6.3.3. Escolha do sistema para absorção

Os melhores sistemas com maior região de microemulsão A/O estão representados na Figura 48.

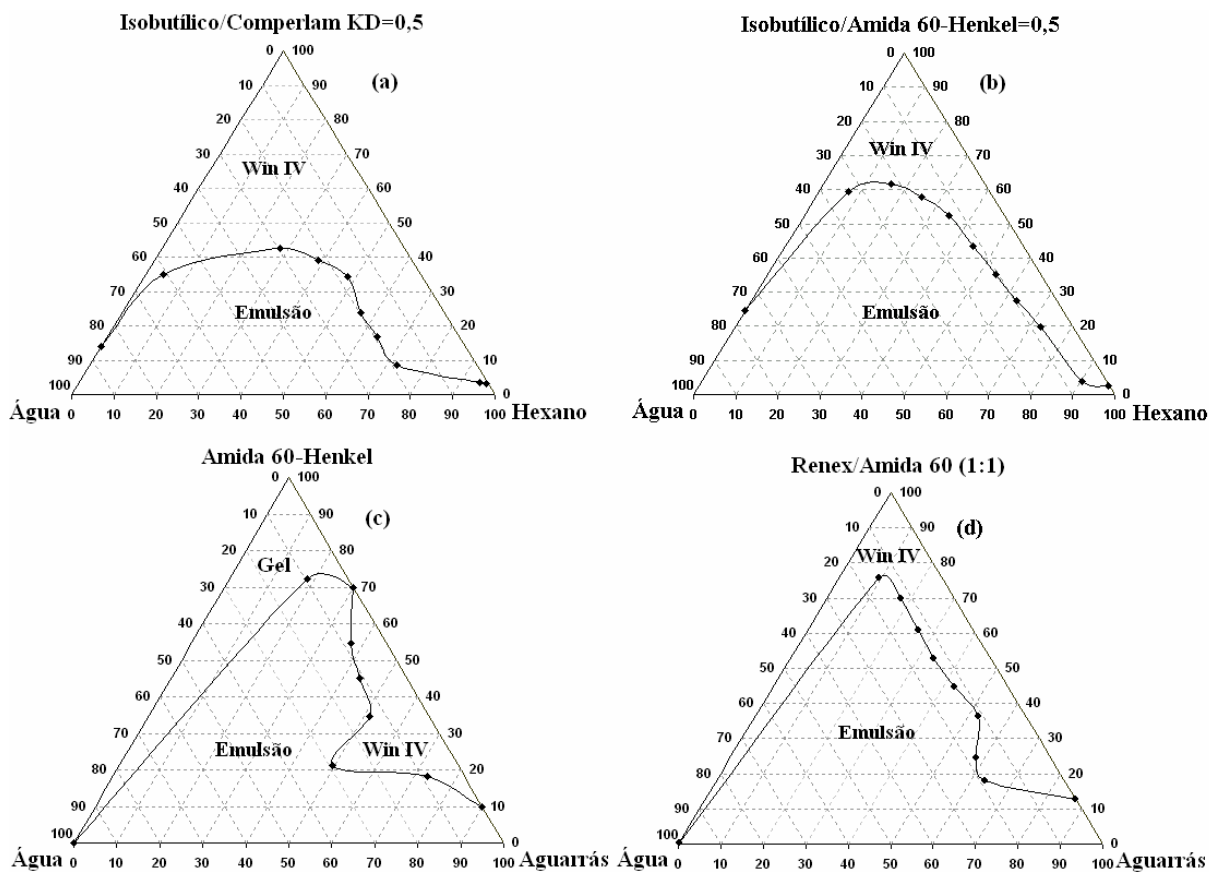


Figura 48. Melhores sistemas com região de microemulsão tipo A/O.

Os sistemas (a) e (b) apresentam ampla região de microemulsão tipo A/O, contudo quando comparados aos sistemas (c) e (d) são mais onerosos, pois apresentam em sua composição o álcool isobutílico e o hexano que tem um maior valor comercial que a aguarrás.

6.4. Umidificação do gás

Com o propósito de obter uma correlação da concentração da água no gás natural e a temperatura a qual está submetido o vaso de umidificação, foram realizados ensaios de umidificação do gás natural varrendo toda a escala do analisador de umidade de 0 a 5200 ppmV (*WaterBoy 2*). Para uma faixa de temperatura de 0 a 16 °C no vaso de peneira molecular úmida, foram obtidas concentrações da água em ppmV na corrente gasosa e construiu-se o seguinte gráfico (Figura 49).

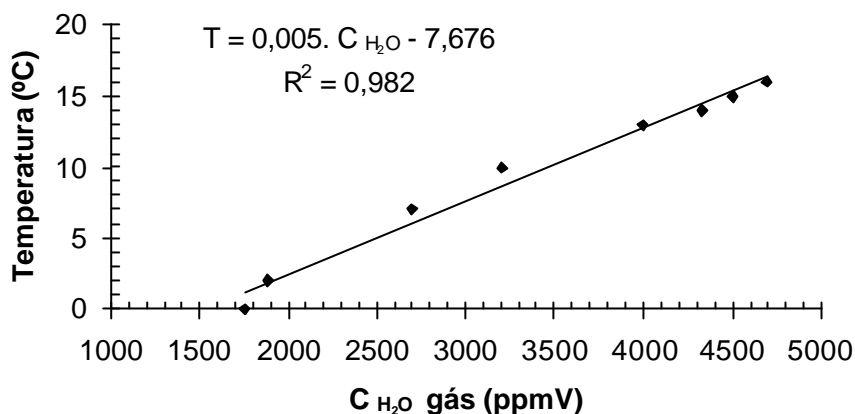


Figura 49. Concentração da água no gás natural em função da temperatura.

Para cada temperatura aplicada ao vaso de umidificação, foi monitorado a concentração da água por quatro horas, a fim de garantir que a peneira molecular úmida permaneceria com umidade constante com o passar de quatro horas, tempo médio para os experimentos de absorção. A equação que correlaciona a concentração no gás com a temperatura de resfriamento da peneira úmida permite realizar ensaios de umidificação sem a presença do analisador (*WaterBoy 2*), monitorando apenas a temperatura da peneira molecular úmida no vaso de adsorção.

6.5. Absorção da água

Dentre os diagramas construídos foram escolhidos dois sistemas para a absorção da água, sendo eles: sistema 1-Renex/Amida60-PBC/aguarrás/água (Figura 47 -b) e sistema 2-Amida60-Henkel/aguarrás/água (Figura 47- a), por apresentarem como constituinte apolar a aguarrás de fácil aquisição, visto que é produzida no Pólo de Guamaré e também por ter região de microemulsão voltada para a fase apolar sem a presença do cotensoativo, que, além de ser desfavorável a formação de microemulsão, é um interferente nas análises da água em fase líquida.

Apesar do sistema 1 apresentar na região de microemulsão o ponto de 30% de tensoativo, a maior capacidade de absorção de água, foi utilizado o ponto de 50% de tensoativo, pois a temperatura do laboratório de caracterização química (CTGAS) é de aproximadamente 20 °C e esta temperatura proporciona turbidez para concentrações abaixo do ponto de 50% de tensoativo. Isto porque o Renex, por ser polietoxilado, diminui sua solubilidade na fase orgânica com a diminuição da temperatura.

6.5.1. Pontos de amostragem

Os pontos de amostragem da coluna são importantes para fazer o acompanhamento da variação da concentração do adsorbato (perfil de concentração) ao longo do comprimento da coluna. Neste estudo foi realizado ensaio de absorção para o sistema 1, com vazão de 300 mL/min, com amostragem na base e no topo da coluna, a fim de observar o comportamento do gradiente de concentração na coluna (Figura 50).

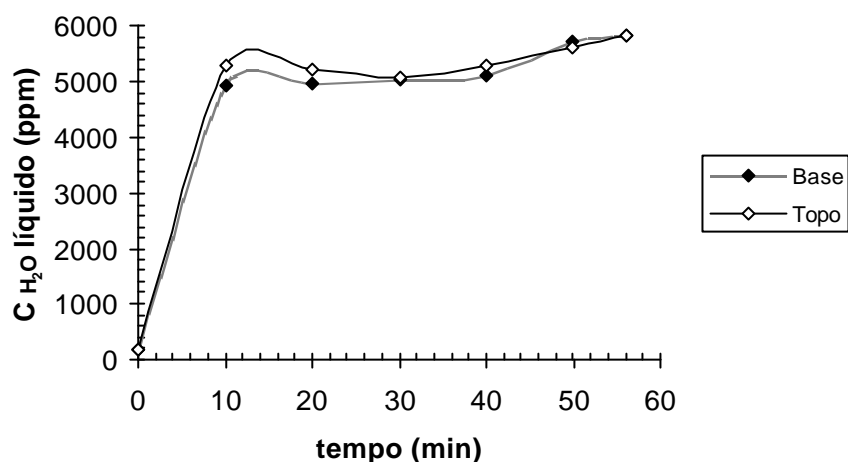


Figura 50. Influência dos pontos de amostragem: base e topo da coluna.

De acordo com a Figura 50, as concentrações entre a base e o topo não mudam significativamente, indicando a necessidade de uma altura útil maior para obter um gradiente de concentração na coluna. Entretanto, isto não significa que a altura utilizada não é suficiente para esta operação, visto que a concentração passa de 169 ppm para 4918,08 ppm, correspondendo a aproximadamente os primeiros 10 minutos de operação. Observa-se que após este tempo a concentração de água na microemulsão não muda significativamente, mostrando que a coluna opera em regime estacionário.

6.5.2. Absorção da água para o sistema 1 (Renex+Amida60-PBC, Aguarrás e Água)

Os dados experimentais obtidos no estudo da absorção da água para o sistema 1 (Renex/Amida60-PBC, aguarrás e água) são mostrados na Figura 51.

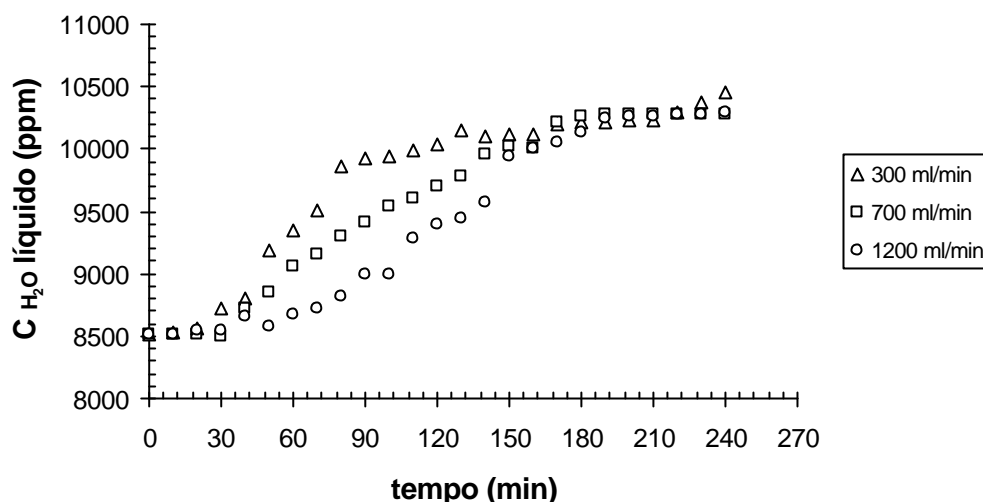


Figura 51. Ensaio de absorção para o sistema 1 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min.

Observa-se na Figura 51 que são necessários 240 minutos para que a concentração de água no líquido dessecante passe de 8512,63 para 10450,25 ppm, correspondente à maior absorção obtida para o experimento realizado com vazão de 300 mL/min.

O comportamento das curvas representadas na Figura 51 mostra que a concentração da água no líquido dessecante diminui com o aumento da vazão, pois o tempo de contato entre as fases diminui e também por se tratar de um líquido dessecante viscoso devido à alta concentração em tensoativo (50%). A viscosidade oferece resistência a passagem de gás com alta vazão. Estes fatores provocam uma redução na transferência de água do gás para o líquido.

Para quantificar a massa de água absorvida em função do tempo pelo líquido dessecante, foi utilizada a definição de concentração (equação 34).

$$C_{ld} = \frac{m_{H_2O}}{V_{ld}} \quad (34)$$

Onde:

C_{ld} : concentração da água no líquido dessecante

V_{ld} : volume de líquido dessecante

m_{H_2O} : massa de água

Logo, tem-se que:

$$m_{H_2O} = V_{ld} \cdot C_{ld} \quad (35)$$

O volume e a concentração do líquido dessecante variam com o tempo, o que implica que a massa é uma função do tempo. Para quantificar a massa de água absorvida pelo líquido dessecante, rearranjou-se a equação 35 para obter a equação 36.

$$m_{H_2O} = (V_i - V_{i+1}) \cdot (C_i - C_{i+1}) \quad (36)$$

Tabela 3. Massa de água absorvida para o sistema 1 com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 240 minutos de experimento.

Vazão (mL/min)	m_{H_2O} (mg)
300	352,30
700	319,95
1200	313,66

Para verificar a eficiência do processo foi construído o gráfico de m_{H_2O}/Volume de gás (mg/mL) em função da vazão (mL/min) a fim de verificar a quantidade de água transferida do gás natural para o líquido dessecante (Figura 52).

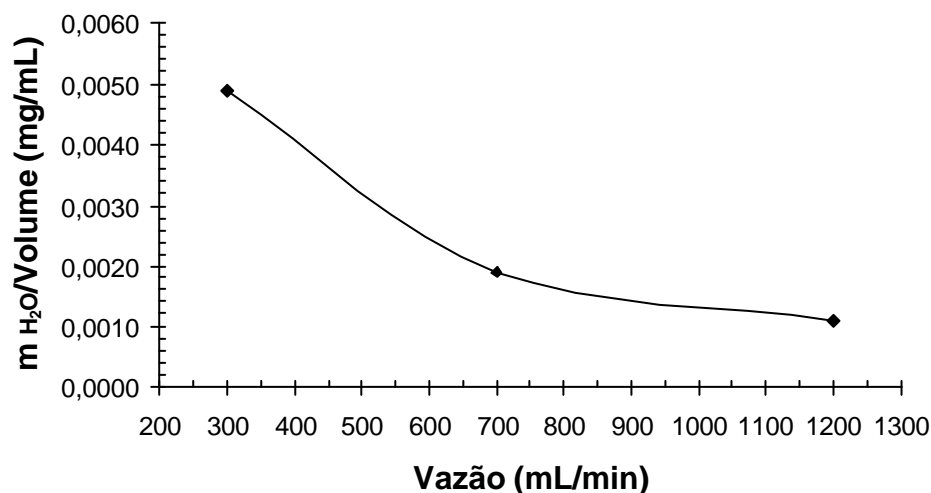


Figura 52. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 1.

De acordo com a Figura 52 o maior fluxo de gás é referente a vazão de 300 mL/min, por ter absorvido a maior massa de água (Tabela 3), ter utilizado menor volume de gás e por ter maior tempo de permanência do gás natural na coluna.

O *stripping* do líquido dessecante foi realizado nas mesmas vazões as quais o líquido foi submetido ao ensaio de absorção (Figura 53).

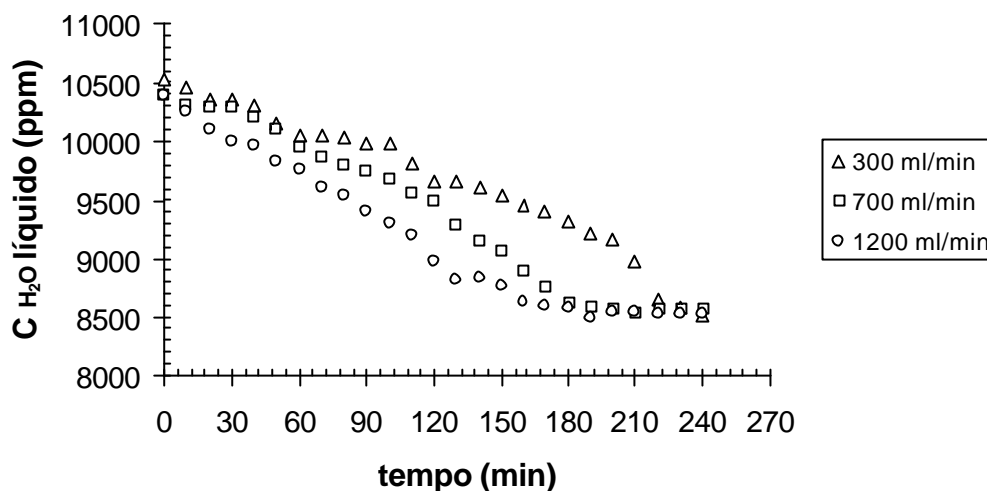


Figura 53. Ensaio de *stripping* para o sistema 1 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min.

Analisando a Figura 53 observa-se que o processo de *stripping* é favorecido pela maior vazão, pois há um aumento da solubilidade no gás com o aumento da temperatura, contribuindo para a difusão da água presente no líquido dessecante. Como a temperatura do gás é de 56,1 °C, o que não corresponde à temperatura de ebulição da água, não foi alcançada a regeneração completa do líquido dessecante. Assim como para o processo de absorção, a quantidade de água regenerada foi calculada através da equação 36, mostrada na Tabela 4.

Tabela 4. Massa de água regenerada para o sistema 1 com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 240 minutos de experimento.

Vazão (mL/min)	m_{H_2O} (mg)
300	240,29
700	230,91
1200	246,06

Para verificar a eficiência do processo de *stripping* foi construído o gráfico de $m_{H_2O}/Volume$ (mg/mL) em função da vazão (mL/min), ilustrado na Figura 54. O intuito é verificar a quantidade de água transferida do líquido dessecante para o gás (ar comprimido).

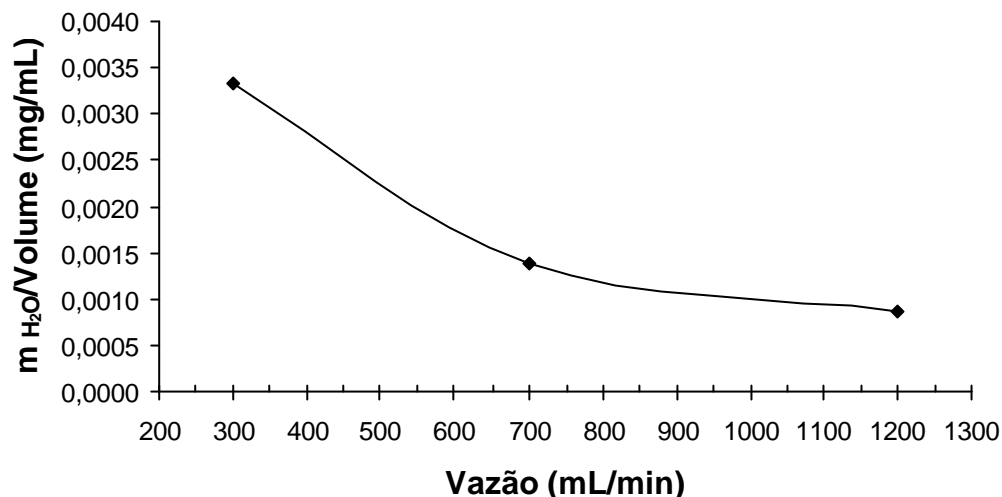


Figura 54. Quantidade de água regenerada para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 1.

Analisando a Tabela 4, verifica-se que a maior quantidade de água absorvida é referente a vazão de 1200 mL/min, contudo a Figura 54 mostra que a vazão que proporcionou maior fluxo foi a vazão de 300 mL/min, visto que o volume de gás utilizado é menor. Como no processo de absorção, o maior tempo de contato entre as fases favorece a transferência de água entre as fases.

Mesmo com a elevada concentração de água no líquido dessecante no início do experimento, ainda ocorre à transferência de massa, pois através da Figura 55 verifica-se que o líquido dessecante absorve água até aproximadamente 20000 ppm de concentração no líquido.

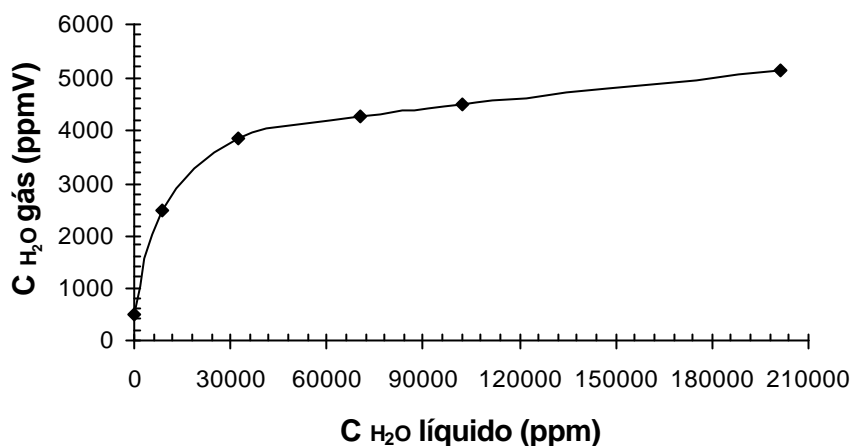


Figura 55. Variação da concentração de água no líquido e no gás.

Devido o tensoativo já conter água, foi necessário desidratar a solução (tensoativo/óleo) para realizar o estudo da transferência de massa da água da fase gasosa para o líquido dessecante, onde se acompanhou a concentração da água nas fases gasosa e líquida. Com isso, foram obtidos os seguintes resultados (Figura 56 e 57).

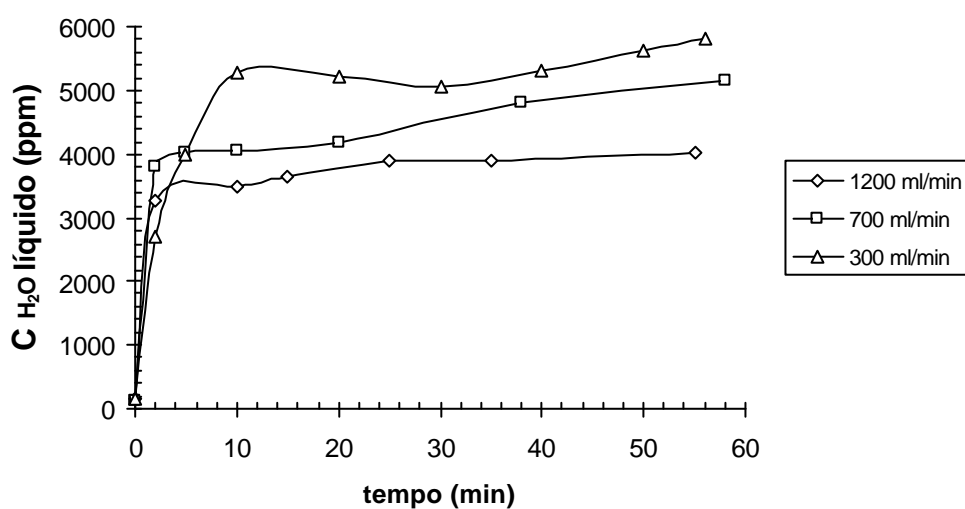


Figura 56. Ensaio de absorção para o sistema 1 desidratado para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min com análise em fase líquida.

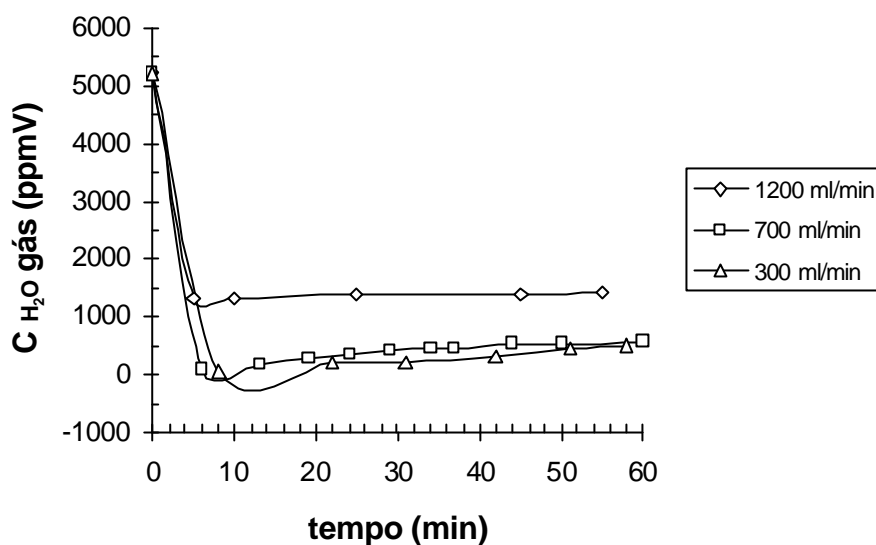


Figura 57. Ensaio de absorção para o sistema 1 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min com análise em fase gasosa.

A influência da vazão pode ser observada através da concentração de água retida na microemulsão, calculada pela equação 36 (Tabela 5). Conclui-se que, quanto menor a vazão, menor a concentração de água no gás e maior no líquido dessecante. Isto confirma a perda de eficiência com o aumento da vazão, devido ao tempo de contato entre as fases e a alta viscosidade do líquido dessecante. Mesmo o volume de gás sendo maior a quantidade de água transferida do gás natural para o líquido dessecante é menor. Analisando as Figuras 56 e 57 verifica-se que após 10 minutos a absorção é lenta, o que indica o regime estacionário. Após os 10 minutos a concentração de água aumenta lentamente, pois ainda não foi atingida toda a capacidade de carga do líquido dessecante.

Tabela 5. Massa de água absorvida para o sistema 1 desidratado, com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 60 minutos de experimento.

Vazão (mL/min)	m_{H_2O} (mg)
300	1113,49
700	978,03
1200	762,84

A eficiência da absorção do sistema 1 desidratado foi realizada através da forma gráfica com a relação de $m_{H_2O}/Volume$ (mg/mL) em função da vazão (mL/min) a fim de verificar a quantidade de água transferida do gás natural para o líquido dessecante (Figura 58).

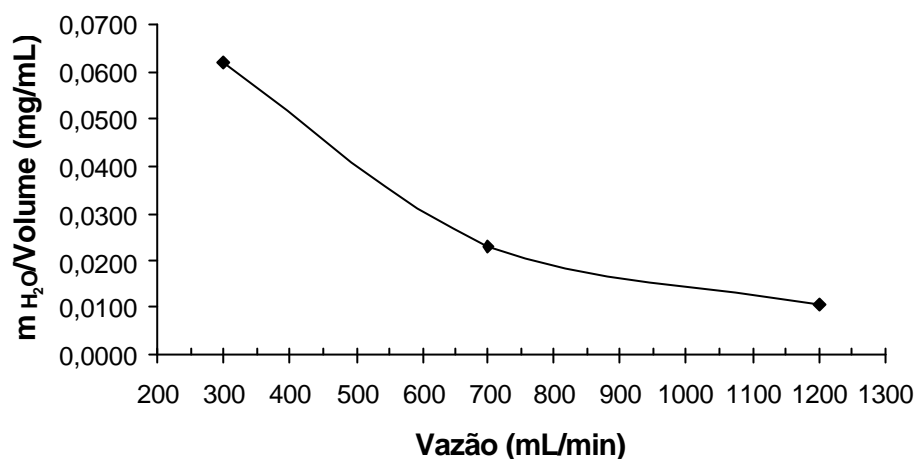


Figura 58. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 1 desidratado.

Com base na Figura 58 a vazão de 300 mL/min apresentou o maior fluxo de água do gás natural para o líquido dessecante, o que, juntamente com os valores de massa de água transferida presente da Tabela 5, comprova que o tempo de contato (vazão) e a viscosidade são os parâmetros responsáveis pela maior absorção da água para um menor volume de gás.

6.5.3. Absorção da água para sistema 2 (Amida60-Henkel, Aguarrás e Água)

Este estudo visa a absorção e *stripping* da água para três vazões: 300, 700 e 1200 mL/min correspondente ao sistema 2. Foram obtidos dados experimentais de concentração de água no líquido dessecante em função do tempo, mostrados na Figura 59, para a absorção e, na Figura 60, para o *stripping*.

De acordo com a Figura 59 observa-se que são necessários 260 minutos para que a concentração de água no líquido dessecante varie de 2547,14 ppm para 5437,89 ppm, correspondente à maior absorção obtida para o experimento realizado com vazão de 1200 mL/min.

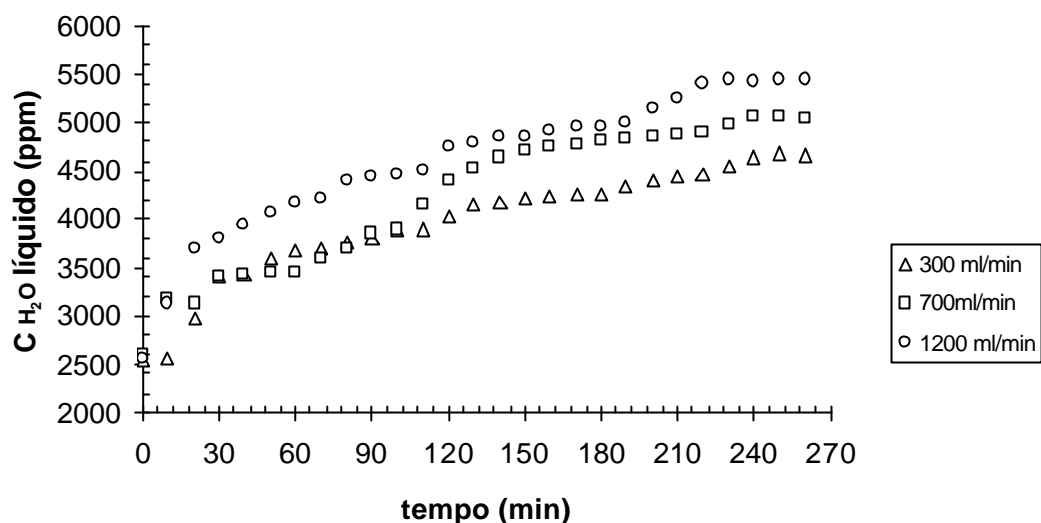


Figura 59. Ensaio de absorção para o sistema 2 para vazões de 300, 700 e 1200 mL/min.

A elevada concentração de água no líquido dessecante (2547,14 ppm) é oriunda do tensoativo, visto que o mesmo é comercial e, por isto, diluído. Analisando a Figura 59 observa-se que a concentração da água no líquido dessecante aumenta com o aumento da vazão, ao contrário do sistema 1. Isto pode ser explicado devido ao choque entre as bolhas de gás natural com o recheio da coluna, gerando bolhas com diâmetro menor, proporcionando uma maior área superficial e conseqüentemente uma maior transferência de massa.

A quantidade de água absorvida foi calculada através da equação 36, e está mostrada na Tabela 6.

Tabela 6. Massa de água absorvida para o sistema 2, com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 260 minutos de experimento.

Vazão (mL/min)	m_{H_2O} (mg)
300	392,49
700	449,76
1200	532,29

Para verificar a eficiência do processo foi construído o gráfico de $m_{H_2O}/Volume$ (mg/mL) em função da vazão (mL/min) a fim de verificar o fluxo de água transferida do gás natural para o líquido dessecante (Figura 60).

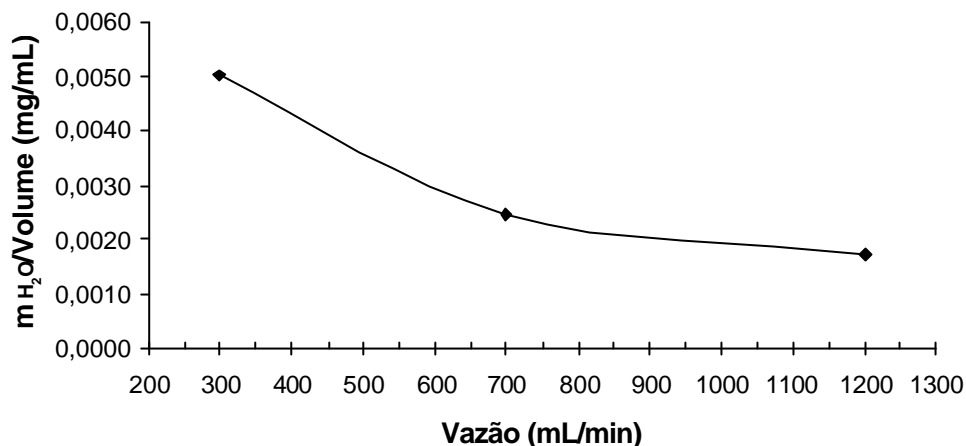


Figura 60. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 2.

Apesar da vazão de 1200 mL/min ter absorvido maior massa (Tabela 6), uma análise da Figura 60 mostra que a vazão de 300 mL/min apresentou maior fluxo, pois o volume de gás é menor.

O *stripping* do líquido dessecante foi realizado nas mesmas vazões as quais o líquido foi submetido no ensaio de absorção (Figura 61).

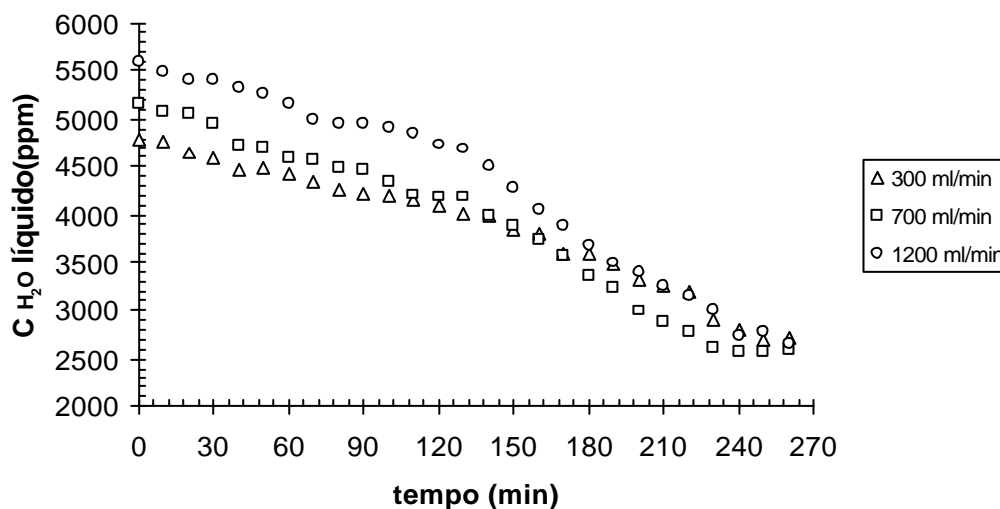


Figura 61. Ensaio de *stripping* para o sistema 2 para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min.

Analisando a Figura 61 observa-se que o processo de regeneração é favorecido com a maior vazão, pois o volume de gás aquecido é maior favorecendo a difusão da água presente no líquido dessecante. Assim como no sistema 1 a temperatura do gás é de 56,1 °C, o que não corresponde à temperatura de ebulição da água, e não foi conseguida a regeneração completa do líquido dessecante. A quantidade de água regenerada foi calculada através da equação 36, mostrada na Tabela 7.

Tabela 7. Massa de água regenerada para o sistema 2 com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 260 minutos de experimento.

Vazão (mL/min)	m_{H_2O} (mg)
300	327,46
700	317,84
1200	457,10

Para verificar a eficiência do processo foi construído o gráfico de m_{H_2O}/Volume de gás (mg/mL) em função da vazão (mL/min) a fim de verificar o fluxo de água transferida do líquido para o ar comprimido (Figura 62).

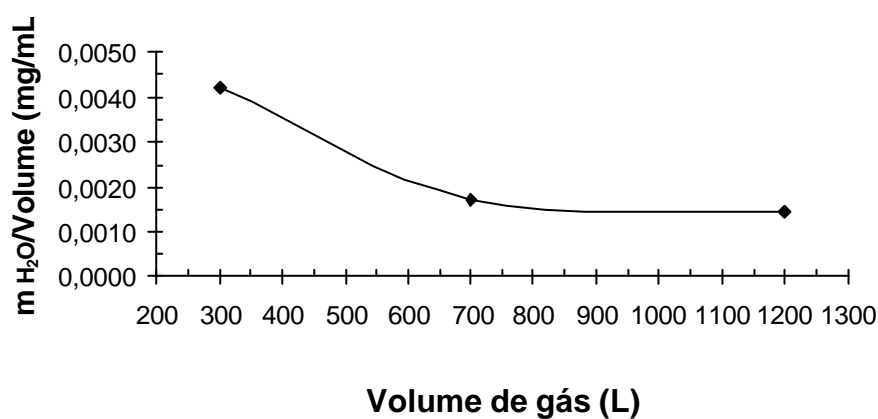


Figura 62. Quantidade de água regenerada para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 2.

Analisando a Tabela 7 e a Figura 62 verifica-se que a maior quantidade de água absorvida é referente à vazão de 1200 mL/min, contudo o maior fluxo de água do líquido para o ar comprimido é referente a vazão de 300 mL/min, pois o volume de gás

utilizado é menor. Apesar do líquido dessecante ter sido desidratado, não foi alcançada a sua regeneração completa, pois a temperatura do ar comprimido foi de aproximadamente 56,1 °C e esta temperatura não é a temperatura de ebulição da água.

Devido ao fato de o tensoativo já conter água, foi necessário desidratar a solução (tensoativo/óleo) para realizar o estudo da transferência de massa da água da fase gasosa para o líquido dessecante, onde se acompanhou a concentração da água na fase líquida. Com isso, foram obtidos os seguintes resultados apresentados na Figura 63.

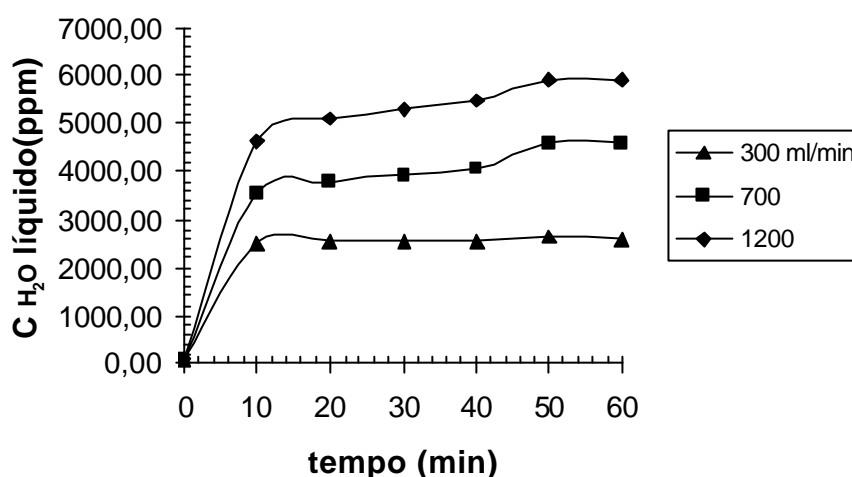


Figura 63. Ensaio de absorção para o sistema 2 desidratado para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min.

A influência da vazão pode ser observada através da concentração de água retida na microemulsão, calculada pela equação 36 (Tabela 8). Conclui-se que, quanto maior a vazão, maior a concentração de água no líquido dessecante. Isto comprova que a viscosidade é um parâmetro importante na transferência de massa, pois comparado com o sistema 1, o sistema 2 tem menor concentração de tensoativo (30%), o que torna o líquido dessecante menos viscoso e permite a passagem do gás com menos resistência. Analisando a Figura 63, verifica-se que após 10 minutos a absorção é lenta o que indica o regime estacionário, assim como no sistema 1 desidratado. Após os 10 minutos a concentração de água aumenta lentamente, pois ainda não foi atingida toda a capacidade de carga do líquido dessecante.

Tabela 8. Massa de água absorvida para o sistema 2 desidratado com as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min em 60 minutos de experimento.

Vazão (mL/min)	m_{H_2O} (mg)
300	503,75
700	880,48
1200	1140,07

Para verificar a eficiência do processo foi construído o gráfico de $m_{H_2O}/Volume$ de gás (mg/mL) em função da vazão (mL/min) a fim de verificar o fluxo de água transferida do líquido para o ar comprimido (Figura 64).

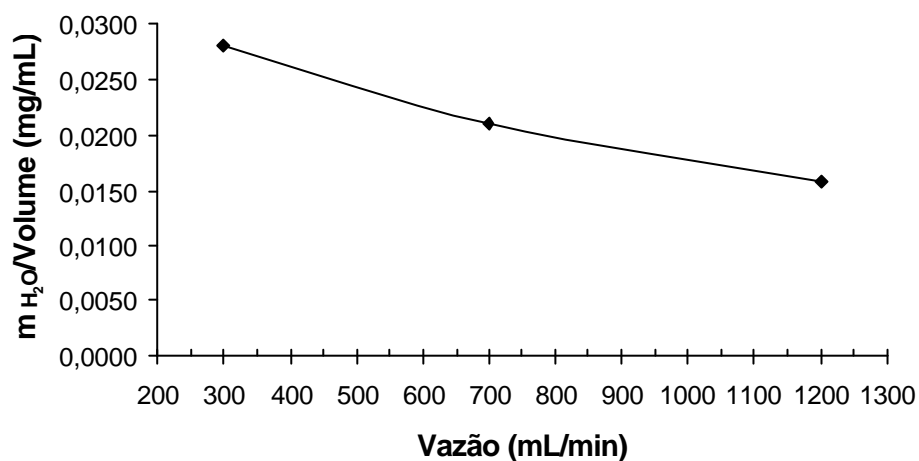


Figura 64. Quantidade de água absorvida para as vazões de 300, 700 e 1200 mL/min do sistema 2 desidratado.

Apesar da vazão de 1200 mL/min ter absorvido maior massa (Tabela 8), uma análise da Figura 64 mostra que a vazão de 300 mL/min apresentou maior fluxo, pois o volume de gás é menor. Isto evidencia que a transferência de massa é favorecida pelo maior tempo de contato entre as fases.

6.5.4. Comparação dos sistemas de absorção

Verifica-se através das Figuras 52, 58, 60 e 64 que a maior quantidade de água absorvida do gás para o líquido se dá através da vazão de 300 mL/min. Por isto, a título de comparação, a Tabela 9 apresenta as massas absorvidas em função do sistema utilizado.

Tabela 9. Massa de água absorvida com vazão de 300 mL/min em função do sistema.

Sistema	m_{H_2O} (mg)	
	Hidratado	Desidratado
1-Renex, Amida60-PBC, aguarrás e água	352,30	1113,49
2-Amida60-Henkel, aguarrás e água	392,49	503,75

Com base na Tabela 9 observa-se que o sistema 1 desidratado apresentou-se mais eficiente que o sistema 2. Isto ocorre devido ao gradiente de concentração entre as fases, que é essencial para a transferência de massa.

Capítulo VII

CONCLUSÃO

7. Conclusão

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um líquido dessecante, a base de microemulsão, capaz de absorver a água presente no gás natural, realizando experimentos de transferência de massa e estudo dos parâmetros, tais como, diagramas de fases e eficiência do processo de desidratação e regeneração. Com esses estudos, foram obtidas as seguintes conclusões:

Diagramas de fases

- Os melhores sistemas com região de microemulsão, rica em óleo, para a absorção da água do gás e adequados ao método de análise da fase aquosa (titulação Karl Fischer), foram os sistemas: 1-Renex+Amida 60-PBC/Aguarrás/Água e 2-Amida 60-Henkel/Aguarrás/Água. Além disso, eles tem como principal característica a fácil aquisição e o baixo custo do composto apolar (aguarrás).

Sistema de umidificação

- O sistema de umidificação construído atende as necessidades do experimento, pois mantém o vaso de umidificação resfriado com temperatura constante, possibilitando ajustar a concentração de água no gás natural, essencial ao bom desenvolvimento dos experimentos.

Pontos de amostragem

- A coluna de absorção construída não apresenta altura suficiente para promover um gradiente de concentração axial, impossibilitando o estudo da concentração em função da altura (pontos de amostragem). Por isso foi utilizado apenas um ponto de amostragem, com o intuito de minimizar o custo com as análises.

Absorção da água

- Apesar dos tensoativos utilizados para a absorção da água (Renex, Amida 60-PBC e Amida 60-Henkel) já conterem água e até mesmo, concentrações na ordem de 20%, o líquido dessecante ainda absorveu água do gás natural o que comprova a sua grande capacidade de absorção de água.

- A viscosidade é um parâmetro importante, pois foi concluído que a mesma oferece resistência a passagem do gás pelo leito diminuindo a transferência de massa, no caso do sistema 1 (50% de tensoativo), quando comparado ao sistema 2.
- No estudo das vazões, verificou-se em ambos os sistemas que a vazão de 300 mL/min é a que propicia a maior absorção de água por volume de gás tratado. Isto é comprovado pelo maior tempo de permanência do gás na coluna.
- Comparando os sistemas estudados, conclui-se que o sistema 1 desidratado proporcionar a maior quantidade de água absorvida (1113,49 mg) para a vazão de 300 mL/min. Isto ocorre porque o gradiente de concentração é maior favorecendo a força motriz de transferência de massa.
- As observações anteriores nos levam a concluir que tanto a vazão quanto a viscosidade do meio afetam diretamente a eficiência do processo.

Stripping da água

- Para o sistema 2, a maior quantidade de água regenerada foi 327,46 mg equivalente a vazão de 300 mL/min, correspondendo a 83% da água absorvida. Para o sistema 1, também com a vazão de 300 mL/min, a maior quantidade de água regenerada foi 240,29 mg o que corresponde a 68% da água absorvida. Isto mostra que o processo de stripping não foi eficiente, pois o interessante é que o líquido dessecante atingisse concentração de água inferior a concentração de água inicial. A temperatura do ar comprimido utilizado para os ensaios de stripping equivale a 56,1°C sendo considerada baixa, quando comparada a temperatura de ebulição da água (100°C), ou seja, o processo de stripping não apresenta melhores resultados devido a ineficiência do processo de aquecimento do ar comprimido utilizado na regeneração do líquido dessecante saturado. Vale salientar que o líquido dessecante foi desidratado a 100°C em batelada e sua umidade chegou a valores em torno de 100ppm, o que é um grande indicativo de que a regeneração é um processo que pode ser melhorado com o aumento da temperatura do gás de regeneração.

Conclusão final

- Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a desidratação por microemulsão é um processo factível e que apresenta grande potencial de aplicação no processo de tratamento do gás natural. Principalmente por sua grande capacidade de absorção de água quando comparada com a da peneira molecular, utilizada no pólo de Guamaré. Atualmente estas peneiras estão trabalhando em condições de saturação e é importante o uso de sistemas, como o proposto neste trabalho, que viabilizem economicamente sua utilização. Pois as peneiras têm sua eficiência garantida para baixas concentrações de água. Isto é, associando a desidratação por microemulsão para reduzir a umidade de 4000 ppm para 300 ppm e depois a peneira molecular que reduziria a níveis próximos de 0,5 ppm que é o recomendado pelas normas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. Membrane osmometry of solubilized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*. v.23, p. 77-84, 1971.

BACKLUND S.; SJOBLOM J.; MATIJEVIBB, E. Molecular packing of surfactants and co-surfactants on silica and in liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v, 79, p. 263-213, 1993.

BARROS NETO¹, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

BARROS NETO², E. L. *Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses: systemes phenol/tensio-actifs polyéthoxylés*. 1999. These (Doctor-Ingénieur), Institut National Polytechnique de Toulouse. França.

BHIDE, B. D.; STERN, S. A. Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions. *Journal of Membrane Science*. v. 81, p. 209-237, 1993.

BLANK, M. Monolayer permeability and the properties of natural membranes. *Journal of Physical Chemistry*. v.66, p.1911-1918, 1962.

BLANK, M.; ROUGHTON, W. The permeability of monolayers to carbon dioxide. *Journal Faraday Society*. v. 56, p. 1832-184, 1960.

BROCKMANN, T. J.; RICE, A. W. Pressure control for improved gas dehydration in systems which employ membrane dryers in intermittent service. United States Patent, 5,131,929, 1992.

CASKEY, J. A.; MICHELSEN, D. L.; TO, Y. P. The effect of surfactant hydrophilic group on gas absorption rates. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 42, p. 62-69, 1973.

CASTRO DANTAS, T. N. DE; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. DE A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Reseach*. v. 35, p. 2219-2224, 2001.

CASTRO DANTAS, T. N. DE; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. DE A.; PAIVA TELEMACO, E. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Langmuir*. v. 17, p. 4256-4260, 2001.

CAVALCANTE JR., C. L. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. Tese submetida a concurso público para professor titular, Universidade federal do Ceará. Fortaleza: DEQ, 1998.

CAVALCANTI NETO, A. Q. Análise do processo de adsorção de água na unidade de tratamento do gás natural de Guamaré. 2002. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

COIMBRA, J. *Purificação de ácido láctico em uma coluna de discos rotativos*. 1991. *Dissertação* (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Engenharia Química. Campinas.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Chemical Engineering: Particle technology and separation process**. 4 ed. Butterworth architecture, 1991.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Brasil, Editora Unicamp, 1998.

DUARTE, L. J. N. *Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais*. 2001. *Dissertação* (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

EVREN V.; ÖZDURAL A. R. A new technique for the determination of mass transfer coefficients in packed columns for physical gas absorption systems. *The Chemical*

Engineering Journal. v. 57, p. 67-71, 1995.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions. *Journal Physical Chemistry*. v.76, p. 1460-1466, 1972.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L. e ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2^a Edição. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.

FOWLER, A. E.; PROTZ, J. E. Gas dehydration with liquid desiccants and regeneration thereof. United States Patent, 4,005,997, 1977.

GAVLIN, G.; GOLTSIN, B. Gas dehydration process. United States Patent, 5,725,636, 1998.

GAVLIN, G.; GOLTSIN, B. Glycol solvents and method thereof. United States Patent, 5,853,458, 1997.

GEER, R. D.; EYLAR, E. H.; ANACKER, E. W. Dependence of micelle aggregation number on polar head structure. *Journal Physical Chemistry*. v.75, p. 369-374, 1971.

GRIFFIN, W. C. *Journal Society Cosmdic Chemical*. v. 1, p. 311, 1949. Em MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*. 1997. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

HAGG, M. B. Membranes in chemical processing: a review of applications and novel developments. *Separation and Purifications Methods*. v. 27, p. 51, 1998.

HALLMAN, J. H. Gas dehydration using membrane and potassium formate solution. United States Patent Application, 20020053285, 2002.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**. 1. ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 1981.

HOLT, S. L. Microemulsions: a contemporary overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*. v.4, p.423-464, 1980.

HONERKAMP, J. D.; EBELING, H. O. System of gas dehydration using liquid desiccants. United States Patent, 4,375,977, 1983.

IKOKU, C. U. **Natural Gas Reservoir Engineering**. John Wiley and Sons, 1984.

JULLIAN, S.; LEBAS, E.; THOMAS, M. Process for adsorbing and desorbing a solvent contained in a natural gas from a dehydration process. United States Patent, 6,251,165, 2001.

KAWASE, Y. Dispersed-phase holdup and mass transfer in a rotating disc contactor with perforated skins. *Journal Chemical Technology Biotechnology*. v. 48, p. 247-260, 1990.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Gas Purification**. Texas: 5 ed. Editora Gulf Publishing, 1997.

KOROS, W. J.; MAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *Journal of Membrane Science*. v. 175, p. 181–196, 2000.

KRELL A. O que são zeólitas? <http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm>. 2002. ACESSO julho de 2002.

KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*. v.66, p. 2239-2246, 1962.

LEITÃO, H.; GUERRA, C; ESTEVES, J. Misturas ternárias com um componente anfifílico. <http://cfmc.cii.fc.ul.pt/Research/TFC/ternary/ternary.pt-PT.html>. 1999. ACESSO março de 2002.

LEITE, R. H. L. *Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões*. 1995. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do

Norte. Natal.

LLORENS J.; MANS, C.; COSTA J. Discrimination of the effects of surfactants in gas absorption. *Chemical Engineering Science*. v. 43, n. 3, p. 443-450, 1988.

LUDWIG, E. E. **Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plant**. Vol. 2. Houston, Gulf Publishing Company, 1964.

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas**. V. 1. Ed. Pennwell Books, 1991.

MEHRA, A.; SHARMA, M. M. Absorption with Reaction in Microemulsions: Absorption of Olefins. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, p. 2455-2456, 1986.

MOO-YOUNG, M.; SHODA, M. Gas absorption rates at the free surface of a flowing water stream. Effect of a surfactant and of surface baffles. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. V.12, p. 410-414, 1973.

MURPHREE, E. V. Graphical Ratifying column calculations. *Industrial & Engineering Chemistry*. v. 17, p. 960-964, 1925.

NORTON. **Design Information for Packed Towers**. Bulletin DC-11, Akron, 1977.

PAIVA, J.W. *Condicionamento e Processamento de Gás Natural*. Apostila do Curso de Especialização *latu sensu* em Tecnologia do Gás Natural. Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS). Universidade Potiguar (UNP), 2000.

PASCHOAL, L. C. M. *Projeto e Construção de uma Coluna de Absorção Recheada para Recuperação de Etanol*. 1986. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

PELIZZETTI, E; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*. V.169, p.1-29, 1985.

POPP, V. V.; SUDITU, I.; NEAGU, P.; FOTESCU, L.; MIHALACHE, I.; TIRBOIU, D. Process for desalting and dehydration of crude oil including hot water washing and gas stripping. United States Patent, 4,180,457, 1979.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant - Mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 38, p.4150 – 4168, 1999.

RAMOS, A. C. S. *Extração de tungstênio utilizando microemulsões*. 1996. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

RAO, M. B.; SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C. Carbonaceous adsorbent membranes for gas dehydration. United States Patent, 6,004,374, 1999.

RICE, A. W.; MURPHY, M. K. Gas dehydration membrane apparatus. United States Patent, 4,783,201, 1988.

RUETER, C.O.; MURFF, M.C.; BEITLER, C.M. **Glycol Dehydration Operations, Environmental Regulations and Waste Stream Survey**. Radian International LLC, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHIEVELBEIN; V. H.; PIGLIA, T. J. Glycol dehydration apparatus for natural gas. United States Patent, 5,141,536, 1992.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Academy Science*. v. 92, p. 366, 1961.

SCRIVEN, L. E. Micelization, solubilization and microemulsions. 1976.

SHULMAN, H. L.; ULRICH, C. F.; WELLS, N. *AIChE Journal*. v. 1, p. 247-249, 1955. Em: PASCHOAL, L. C. M. *Projeto e construção de uma coluna de absorção recheada para recuperação de etanol*. 1986. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento

de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

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

SONIN, A. A.; PALERMO, T.; LUBEK, A. Effect of a dispersive surfactant additive on wetting and crystallization in a system: water-oil-metal substrate. Application to gas hydrates. *Chemical Engineering Journal*. V. 69, n.2, p.93-98, 1997.

TAYLOR, J. A. Closed loop gas dehydration process and apparatus. United States Patent, 4,961,759, 1990.

TREYBAL, R. E. **Mass Transfers Operations**. 3. ed. New York, McGraw-Hill, 1980.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 1994. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. *Journal of chromatography A*. v. 780, p. 93-102, 1997.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactans and subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*. V. 26, p.2324-2330, 1992.

WINSOR, P.A.. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. *Transactions Faraday Society*. V. 44, p. 376, 1948.

ZOLANDZ, R. R.; FLEMING, G. K. Design of gas permeation systems, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, p. 54–77, 1992.

ANEXO

Calibração do rotâmetro

Data: 14/01/2003

Centro de Tecnologias do Gás (CTGAS) - Laboratório de Caracterização Química (LCQ)

Instrumento de referência: Fluxímetro – Varian (Fluxo máximo 1 L/min)

Instrumento calibrado: Rotâmetro – Omel (Fluxo máximo 2L/min)

Gás: Gás natural

Tabela 10. Dados de calibração do rotâmetro – Omel utilizando como referência Fluxímetro – Varian.

Rot. – Omel (mL/min)	Flux. – Varian (mL/min)		Média (mL/min)
500	970	970	970,0
400	855	850	852,5
300	705	660	682,5
200	525	460	492,5
100	300	280	290,0

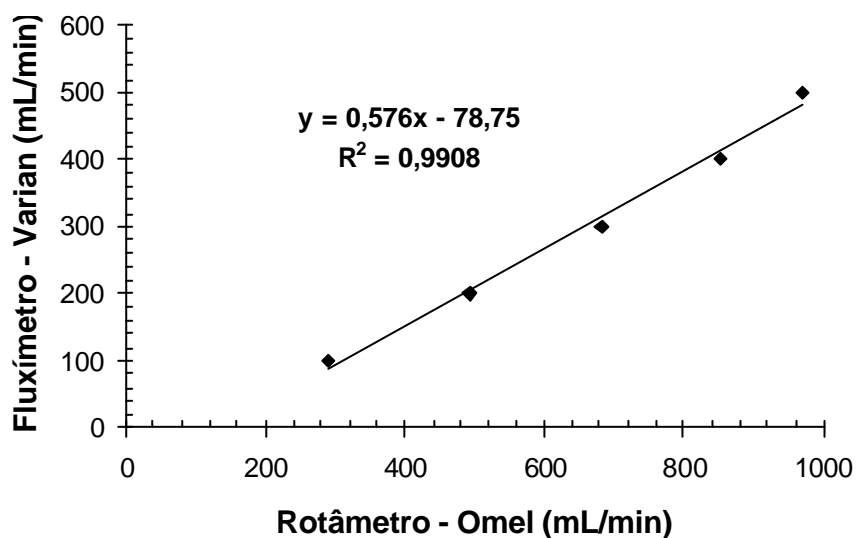


Figura 65. Calibração do rotâmetro – Omel tendo como referência fluxímetro – Varian.

Análise do gás natural

Data: 08/01/2003

Centro de Tecnologias do Gás (CTGAS) - Laboratório de Caracterização Química (LCQ)

Instrumento: Cromatógrafo CP3800 - VARIAN

Tabela 11. Análise do gás natural por cromatografia gasosa.

Composto	%
N ₂	1,224
CO ₂	1,574
Metano	87,745
Etano	9,162
Propano	0,208
n-Butano	0,001
i-Butano	0,000
n-Pentano	0,019
i-Pentano	0,011
Hexano (C6+)	0,055

Análise da aguarrás

Data: 24/04/2003

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Instrumento: Cromatógrafo Varian – 3400CX. Coluna DB-1 (Dimetil siloxona).

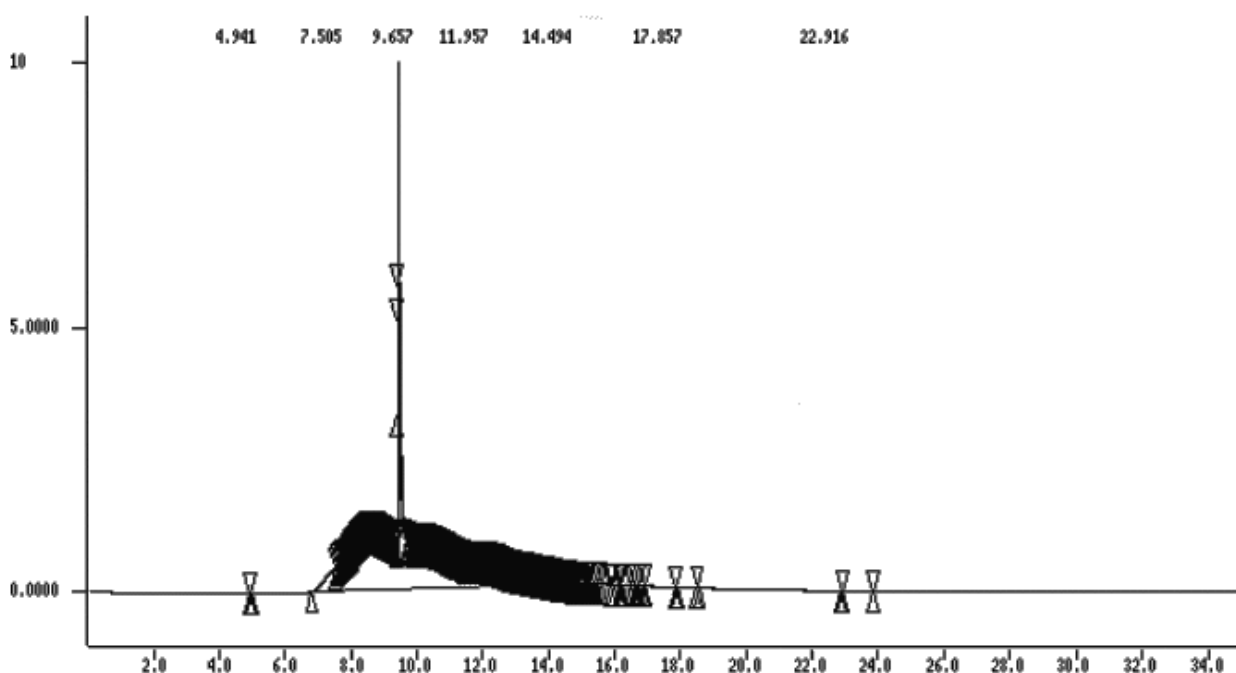
Comprimento: 30 m. D_{int}: 0,25 mm. Espessura do filme: 0,25 µm.

T_{inicial da coluna}: 50°C. T_{final da coluna}: 275 °C (permanece 24 minutos).

Taxa de aquecimento: 20 °C/min.

T_{injetor}: 250 °C. T_{detector}: 300 °C.

Volume da amostra: 0,5 µm L.



Tempo (min)	Dados da absorção para o sist. 1 hidratado			Dados do stripping para o sist. 1 hidratado		
	C H ₂ O (ppm)			C H ₂ O (ppm)		
	300 ml/min	700 mL/min	1200 mL/min	300 ml/min	700 mL/min	1200 mL/min
0	8512,63	8512,63	8512,63	10528,59	10392,39	10395,56
10	8534,27	8520,69	8505,87	10458,79	10305,24	10255,10
20	8569,04	8508,83	8539,41	10356,80	10294,53	10101,25
30	8724,34	8504,29	8547,89	10351,26	10283,61	9998,56
40	8794,15	8721,41	8653,69	10313,28	10200,82	9961,44
50	9194,37	8851,30	8579,24	10157,84	10103,98	9823,16
60	9354,86	9063,34	8669,15	10051,60	9951,48	9758,95
70	9514,65	9151,45	8722,12	10049,51	9870,73	9612,36
80	9860,43	9291,84	8820,59	10036,10	9801,26	9545,62
90	9920,07	9410,02	8990,48	9981,25	9754,11	9401,58
100	9940,45	9541,39	9001,56	9989,76	9684,92	9310,25
110	9991,69	9598,20	9286,04	9814,54	9552,67	9199,12
120	10035,16	9706,83	9401,58	9660,47	9499,69	8990,48
130	10152,83	9780,47	9445,28	9658,29	9294,85	8820,70
140	10102,97	9963,21	9577,52	9613,78	9151,45	8825,29
150	10115,84	10024,27	9941,24	9548,21	9063,34	8769,25
160	10113,54	10002,45	10012,25	9455,68	8900,15	8622,30
170	10205,43	10209,88	10056,96	9398,45	8771,15	8599,15
180	10217,69	10254,89	10141,48	9318,46	8622,36	8579,36
190	10218,13	10279,57	10251,26	9215,84	8598,83	8499,89
200	10229,80	10280,33	10265,35	9170,83	8581,47	8545,78
210	10231,43	10281,43	10269,58	8977,88	8543,61	8549,41
220	10291,36	10280,33	10274,59	8650,00	8571,21	8533,58
230	10370,81	10279,54	10284,56	8581,13	8569,82	8528,71
240	10450,25	10279,21	10298,25	8512,63	8580,16	8521,59

Dados da absorção para o sist. 1 desidratado					
Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)	Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)	Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)
	300 ml/min		700 mL/min		1200 mL/min
0	169,00	0	169,00	0	169,00
2	2726,06	2	3820,69	2	3285,93
5	4004,58	5	4037,94	10	3512,51
10	5283,11	10	4069,46	15	3670,42
20	5211,83	20	4172,10	25	3895,40
30	5063,73	38	4821,06	35	3905,48
40	5298,97	58	5157,69	55	4041,30
50	5621,92				
60	5819,13				

Dados da absorção para o sist. 2 hidratado				Dados do stripping para o sist. 2 hidratado		
Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)			C H ₂ O (ppm)		
	300 ml/min	700 mL/min	1200 mL/min	300 ml/min	700 mL/min	1200 mL/min
0	2526,41	2592,25	2547,14	4787,35	5168,25	5580,56
10	2550,92	3172,80	3137,41	4765,48	5080,54	5484,10
20	2987,00	3135,09	3709,52	4651,59	5047,89	5401,25
30	3398,15	3412,70	3802,99	4582,15	4951,48	5398,16
40	3415,17	3434,40	3937,57	4455,78	4732,69	5320,86
50	3587,12	3439,87	4055,23	4487,25	4702,54	5254,81
60	3681,82	3450,35	4179,09	4411,50	4612,89	5152,56
70	3704,59	3597,08	4212,56	4333,75	4581,26	4999,52
80	3761,22	3701,39	4412,07	4248,10	4501,84	4960,47
90	3805,29	3845,98	4445,95	4210,28	4491,28	4948,95
100	3891,59	3900,00	4471,78	4199,72	4357,81	4916,77
110	3899,78	4150,28	4518,25	4150,48	4217,84	4856,47
120	4016,01	4403,28	4740,81	4100,69	4201,45	4725,65
130	4151,25	4541,89	4785,61	4016,01	4198,99	4678,15
140	4171,23	4633,60	4853,62	3999,15	3998,45	4501,27
150	4210,56	4692,06	4856,28	3851,47	3884,59	4278,15
160	4243,51	4750,52	4916,77	3799,58	3741,85	4058,21
170	4251,86	4775,26	4948,95	3610,15	3589,57	3894,26
180	4260,28	4800,00	4960,47	3598,12	3368,47	3678,13
190	4335,89	4825,00	4999,52	3478,14	3257,84	3501,28
200	4411,50	4850,00	5152,56	3315,87	3005,87	3399,48
210	4443,38	4875,00	5254,81	3250,17	2890,48	3259,41
220	4475,25	4900,00	5397,16	3190,14	2784,59	3148,57
230	4553,27	4984,66	5436,19	2894,25	2614,87	2999,47
240	4631,29	5069,32	5431,65	2799,87	2583,94	2745,16
250	4687,25	5059,79	5440,78	2705,89	2584,58	2789,47
260	4665,00	5050,26	5437,89	2726,41	2592,25	2658,19

Dados da absorção para o sist. 2 desidratado					
Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)	Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)	Tempo (min)	C H ₂ O (ppm)
	300 ml/min		700 mL/min		1200 mL/min
0	111,71	0	111,71	0	111,71
10	2487,26	10	3551,18	10	4618,10
20	2535,92	20	3787,92	20	5089,92
30	2533,63	30	3905,04	30	5296,45
40	2550,60	40	4045,29	40	5509,98
50	2661,91	50	4579,84	50	5897,77
60	2608,83	60	4589,70	60	5900,85

Dados da concentração na base e topo – sist. 1			Dados da saturação do sistema 1 a 300 mL/min	
300 ml/min	C H ₂ O (ppm)		C H ₂ O (ppm) gás	C H ₂ O (ppm) líquido
Tempo (min)	Topo	Base		
0	169,00	169,00	500	169
10	5283,11	4918,09	2504	8512
20	5211,83	4963,51	3847	32104
30	5063,73	5022,21	4258	70256
40	5298,97	5114,91	4500	102008
50	5621,92	5729,48	5128	201060
56	5819,13	5816,61		