



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO



Recuperação do Monoetilenoglicol (MEG)

Bolsista: *Gilian Chaves Moreira Torres (GRA)*

Orientador(a): *Oswaldo Chiavone Filho*

Fevereiro/2010

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	6
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3 – METODOLOGIA.....	6
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
5 – CONCLUSÕES.....	12
6 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO.....	13
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	14

1. INTRODUÇÃO

Este relatório descreve as atividades realizadas entre 01/09/2008 à 28/02/2009, onde o objetivo destas atividades foi à realização dos experimentos para determinação da pH no eletrodo DME-CV8 para os sistemas $H_2O + MEG + NaCl(1\%)$, conforme continuação dos trabalhos realizados no relatório nº 1. Entretanto, houve um atraso nas medições de pH por causa de ter novamente danificado o eletrodo DME-CV8 .

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dados sobre o monoetilenoglicol são raros porque há poucos estudos sobre os mesmos, principalmente em relação aos seus produtos de decomposição e efeitos sobre o meio ambiente. As publicações não dispõem de dados muito concretos, pois o MEG pode apresentar comportamento não linear em suas medidas em solução aquosa, como por exemplo para o pH, observado inclusive no laboratório FOTEQ (Fotoquímica e Equilíbrio de Fases) da UFRN.

3 – METODOLOGIA

A Figura 1 apresenta o aparato experimental utilizado na determinação das propriedades de condutividade elétrica e pH.

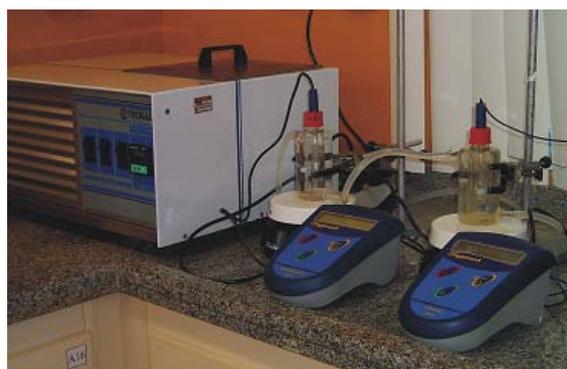
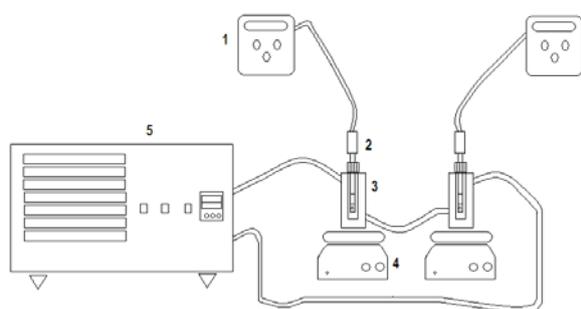


Figura 1. Esquema e ilustração do aparato experimental para determinação dos dados de condutividade e pH: (1) Condutivímetro ou pHmetro com indicação de temperatura; (2) Eletrodo de condutividade ou pH, com sensor de temperatura; (3) Célula de equilíbrio enjaquetada de vidro; (4) Agitador magnético; (5) Banho termostático

*MEDIDAS DE pH

Sistema $H_2O + MEG$

A metodologia utilizada para determinação do pH no sistema $H_2O + MEG$, consistiu na elaboração de soluções sintéticas desse sistema, onde foram preparadas soluções de 0,0; 21,13; 36,09; 59,56; 79,93 e 100% em massa de MEG com água destilada. O método gravimétrico foi utilizado para elaboração dessas concentrações, utilizando uma balança com precisão analítica. Depois de pesar as respectivas quantidades de cada constituinte, as soluções sintéticas foram agitadas para homogeneização. Em seguida, as referidas soluções foram colocadas em duas células enjaquetadas interconectadas em um banho termostático, onde as medições de condutividade elétrica e pH foram realizadas, variando a temperatura (5, 10, 25, 40, 70 e 90°C). As soluções nas células foram vedadas ao meio ambiente por causa do caráter higroscópico do MEG e também por causa do CO_2 contido no ar, ou na água, uma vez que o mesmo influencia nas propriedades da água, alterando sua condutividade

e pH. Assim como para o MEG, a água destilada foi armazenada cuidadosamente e suas propriedades de interesse monitoradas. A determinação da umidade do MEG foi realizada com o método titulométrico de Karl-Fischer (Skoog e West, 1992).

As medidas de pH em meio solvente requerem um eletrodo específico, como citado anteriormente, e também um procedimento de calibração, tendo em vista que o potencial elétrico varia com a concentração de MEG na solução aquosa. Portanto, apesar de todos os experimentos de medição de pH terem sido aferidos para a solução aquosa de referência, conforme procedimento IUPAC (Covington et al., 1985; Buck et al., 2002), foi também aplicado um procedimento de calibração para mistura de solventes, usando o sal tampão de referência ftalato de hidrogênio potássio (KHPH). As soluções de referência foram preparadas seguindo o procedimento proposto por Sandengen et al. (2007). Soluções aquosas de concentrações de MEG com 0,05 molar de KHPH foram preparadas para permitir a desejada calibração ou correção do meio solvente nas medidas de pH, vide equação (1).

$$\Delta\text{pH}_{\text{MEG}} = \text{pH}_{\text{ref}} - \text{pH}_{\text{obs}} \quad (1)$$

Onde o termo pH_{ref} é o valor de referência, ou o valor de pH real, obtido a partir da curva de calibração como função da concentração de MEG e temperatura (Sandengen et al., 2007). O termo pH_{obs} é o valor obtido experimentalmente com o sal tampão e o pHmetro a ser corrigido pelo processo de calibração através do termo $\Delta\text{pH}_{\text{MEG}}$. Os valores determinados experimentalmente de pH_{obs} para as soluções aquosas de MEG com 0,05 molar de KHPH foram determinados em toda faixa de concentração e para a faixa de temperatura entre 5 e 90°C. A figura 1 apresenta os resultados obtidos de calibração ($\Delta\text{pH}_{\text{MEG}}$) do pHmetro utilizado à 25°C, comparando com a calibração efetuada por Sandengen et al. (2007). Observa-se a coerência dos valores experimentais com o pHmetro DM-23 específico para solventes orgânicos em relação à literatura, validando o procedimento de calibração das medidas de pH em misturas de solventes (H₂O+MEG).

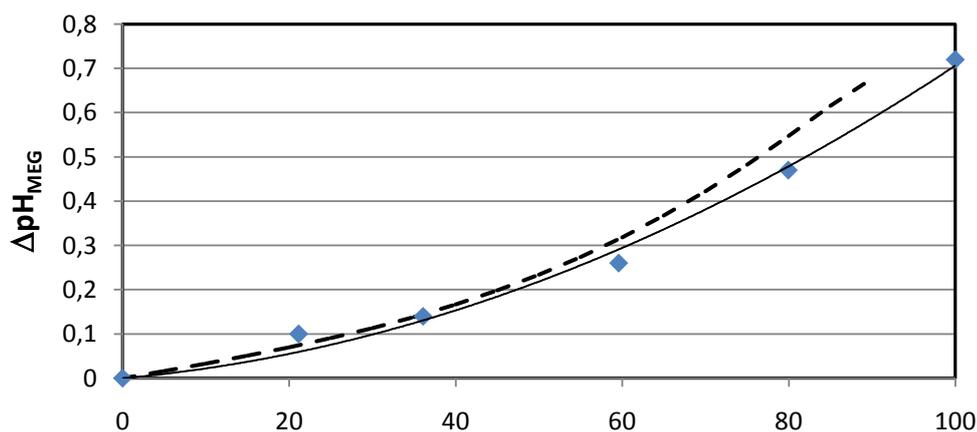


Figura 1. Curva de calibração do pHmetro como função da concentração de MEG em água. Valores da literatura obtidos em Sandengen et al. (2007).

Portanto, os valores de pH corrigidos são dados pela seguinte expressão.

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{obs}} + \Delta\text{pH}_{\text{MEG}} \quad (2)$$

A Figura 1 apresenta a série de medições de pH nas diferentes temperaturas para o sistema H₂O+MEG. Observa-se que o pH diminui com a concentração de MEG até um valor de 40%, onde atingem-se valores constantes. O efeito da temperatura também pode ser observado e assim como para a condutividade, o pH aumenta com a temperatura. Todas as determinações de valores de pH foram realizadas em duplicatas e são reportadas as médias desses valores. O desvio padrão de pH das seis isotermas para o sistema H₂O+MEG foi de 0,05, resultando em uma reprodutibilidade satisfatória. Para as seis isotermas de calibração com o sal tampão o desvio padrão foi de 0,02.

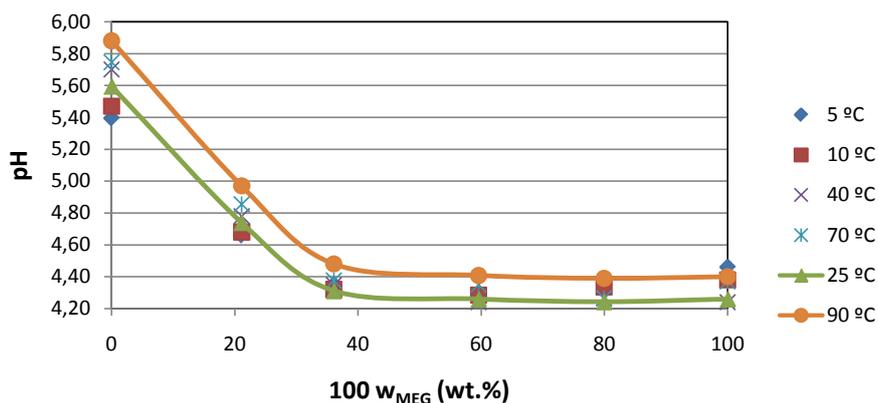


Figura 1. Dados de pH para o sistema H₂O+MEG nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C; w_{MEG} fração mássica de MEG na mistura de solventes

Sistema H₂O + MEG+ NaCl

Para o sistema H₂O+MEG+NaCl o pH foram medidos utilizando a mesma metodologia do sistema H₂O+MEG. Para este sistema foi fixado inicialmente 1% em massa de NaCl para todas as soluções sintéticas, de forma a garantir a dissolução do mesmo em todas as concentrações de solvente, baseado na solubilidade do sal no MEG. O sal foi submetido à secagem até peso constante para preparação das soluções sintéticas gravimetricamente. O procedimento utilizado para saturar o MEG com o sal foi realizado à 25°C, numa célula com agitador e logo após a temperatura era elevada até 30 °C (maturação dos cristais) e a parte do solvente saturado era retirada. A mesma foi levada a secagem em uma estufa a 120 °C. Assim, pode-se descobrir através do balanço de massa do sal que secou, a solubilidade do NaCl em MEG. As concentrações definidas para este sistema foram determinadas a 0,0;18,93; 38,95; 57,51; 78,98 e 98,99 em porcentagem mássica de MEG. Depois de preparadas, as soluções foram agitadas por 5 minutos através de um agitador magnético, a fim de facilitar a dissolução do sal. Em seguida, as soluções foram colocadas nas células enjaquetadas para realização das medições de pH. Os procedimentos, como tempo de dissolução, para preparar as soluções foram baseados nos experimentos de solubilidade (Chiavone-Filho e Rasmussen, 1993).

Não foi necessária a correção do pH por conta do efeito do sal neste caso, uma vez que a força iônica encontra-se próximo ao valor de 0,1, i.e., 0,171 molar, conforme recomenda a literatura (Sandengen, 2006).

Tabela 1. Valores de pH para o sistema H₂O + MEG

MEG W	Temp.5°C	Temp.10°C	Temp.25°C	Temp.40°C	Temp.70°C	Temp.90°C
0	5,95	5,91	5,85	5,85	5,95	6,75
0,2113	3,88	3,84	3,74	3,64	3,43	3,08
0,3609	3,83	3,78	3,7	3,66	3,58	3,23
0,5956	3,71	3,66	3,60	3,58	3,46	3,13
0,7993	3,58	3,53	3,49	3,47	3,39	3,11
1	3,09	3,03	2,88	2,77	2,45	2,32

W, fração mássica de MEG

*MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

CONDUTIVIDADE PARA O SISTEMA H₂O + MEG + NaCl

Novamente, para facilitar uma análise comparativa, na tabela 1 estão apresentados os resultados da condutividade para o sistema H₂O + MEG + NaCl, obtidos nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C, para a primeira rodada de experimentos, conforme apresentado no relatório de nº 1.

Tabela 1. Valores de condutividade elétrica para o sistema H₂O+MEG+NaCl (1%)

MEG	Temp. 5°C	Temp.10°C	Temp.25°C	Temp.40°C	Temp.70°C	Temp.90°C
W	σ	σ	σ	σ	σ	σ
0	14,904	17,014	23,690	30,71	45,35	54,35
0,189						
3	9,452	10,946	15,992	21,64	33,8	42,99
0,389						
5	5,959	7,038	10,719	15,033	25,12	32,11
0,575						
1	3,327	4,021	6,428	9,494	16,853	22,31
0,789						
8	1,6239	1,9823	3,442	5,387	10,331	13,923
0,989						
9	0,6791	0,8576	1,5787	2,617	5,525	7,876

W, fração mássica de MEG; σ, condutividade elétrica (mS/cm)

Na tabela 2 estão apresentados os dados de condutividade para o sistema H₂O + MEG + NaCl, obtidos nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C para a segunda rodada de experimentos.

Tabela 2. Valores de condutividade elétrica para o sistema H₂O+MEG+NaCl (1%) - (Repetição)

MEG	Temp.5°C	Temp.10°C	Temp.25°C	Temp.40°C	Temp.70°C	Temp.90°C
W	σ	σ	σ	σ	σ	σ
0	14,936	17,125	23,698	30,719	45,366	54,425
0,1893	9,459	10,977	15,992	21,666	33,825	43,025
0,3901	5,963	7,083	10,728	15,042	25,132	32,121
0,5852	3,345	4,036	6,444	9,502	16,864	22,325

0,7890	1,632	1,997	3,478	5,395	10,356	13,935
0,99	0,685	0,865	1,582	2,623	5,531	7,825

W, fração mássica de MEG; σ , condutividade elétrica (mS/cm)

Tabela 3. Desvio Padrão referente ao 1º e 2º experimentos para o sistema H₂O + MEG + NaCl.

W	Desvio Padrão 5°C	Desvio Padrão 10°C	Desvio Padrão 25°C	Desvio Padrão 40°C	Desvio Padrão 70°C	Desvio Padrão 90°C
0	0,023	0,078	0,006	0,006	0,011	0,053
0,1893	0,005	0,022	0,000	0,018	0,018	0,025
0,3901	0,003	0,032	0,006	0,006	0,008	0,008
0,5852	0,013	0,011	0,011	0,006	0,008	0,011
0,7890	0,006	0,010	0,025	0,006	0,018	0,008
0,99	0,004	0,005	0,002	0,004	0,004	0,036

W, fração mássica de MEG

No gráfico 2 estão apresentados os dados de condutividade para a segunda rodada de experimentos nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C:

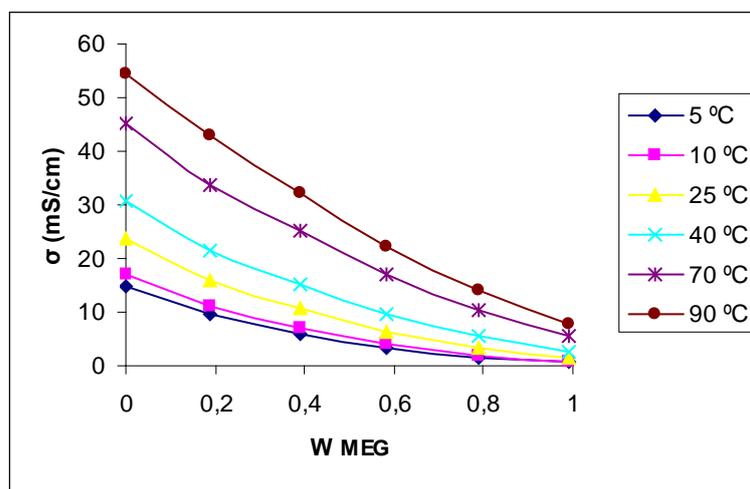
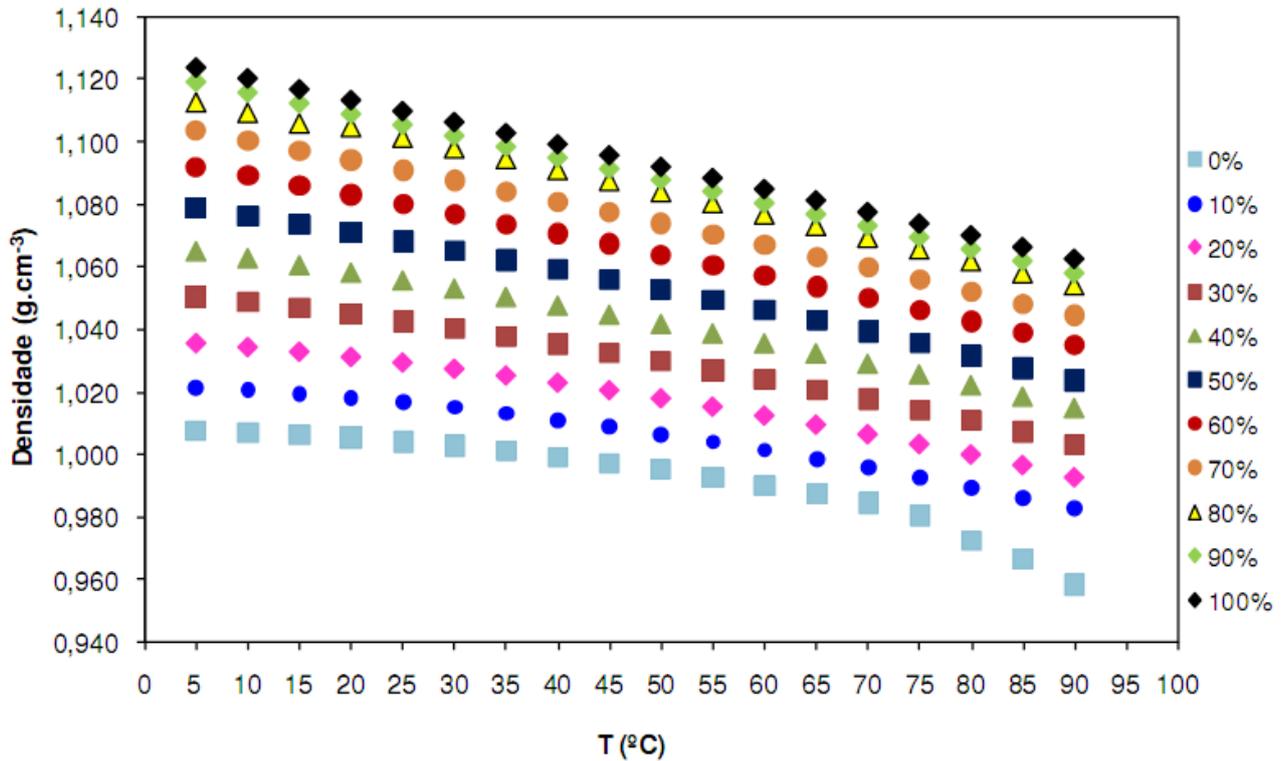


Gráfico 2. Condutividade obtida para o sistema H₂O + MEG + NaCl nas temperaturas 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C.

O comportamento do gráfico 2 apresentado para a segunda rodada de experimentos (repetição) é bastante similar ao gráfico da primeira rodada de experimentos, informado no relatório nº 1. Nota-se que o desvio padrão do sistema, apresentado na tabela 6, para o sistema H₂O + MEG + NaCl é bem menor que no sistema H₂O + MEG, isto deve-se pela presença do NaCl que minimiza a diferença de condutividade da água destilada utilizada na preparação dos experimentos.

***MEDIDAS DE DENSIDADE**

Conforme apresentado na Figura, na adição de NaCl (1%) ao sistema Água+MEG é observado um ligeiro deslocamento para cima dos resultados de densidade, como é esperado devido à maior densidade do sal. Até 70% de MEG o aumento da densidade é similar, porém acima desse valor há um acréscimo menos discreto em relação a [MEG].



Dados de densidade do sistema Água + MEG + NaCl nas temperaturas de 5 a 90°C.

[MEG] = 0 a 100% (m/m); [NaCl] = 1%.

Os dados de densidade serão reconciliados com a ajuda de uma correlação polinomial para obter os valores de densidade para uma concentração fixa de sal. Essa reconciliação será efetuada na próxima etapa do projeto.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5 estão apresentados os resultados das medidas de condutividade elétrica para o sistema H₂O+MEG+NaCl, obtidos nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C. Pode-se observar que os perfis das curvas para a condutividade do sistema H₂O+MEG+NaCl (1%) são similares. As medidas para o sistema salino foram determinadas com maior facilidade em relação ao sistema sem sal. Isto se deve ao fato de que as soluções salinas apresentam valores maiores de condutividade e, por conseguinte maior a facilidade de estabilização da leitura em função da resolução do dispositivo. Além disso, pode-se notar que a condutividade diminui no sistema com o aumento das concentrações de MEG e que a mesma, por outro lado, aumenta a medida que se aumenta a temperatura.

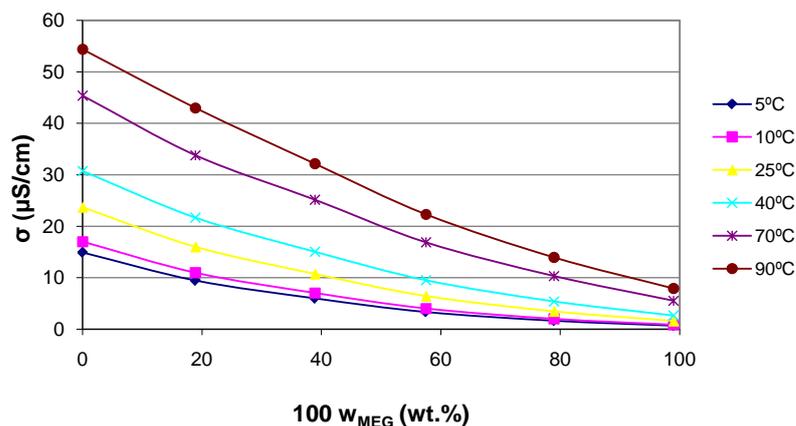


Figura 5. Condutividade elétrica (σ) obtida para o sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}+\text{NaCl}$ (1%) nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C; w_{MEG} fração mássica de MEG na mistura de solventes

Na figura 6 estão apresentadas as medidas de pH de duas isothermas (25 e 40°C) para o sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}+\text{NaCl}$ (1%). Para fins de comparação também foram plotados os valores de pH para o sistema sem sal. Pode-se observar que o efeito do sal sobre o pH foi praticamente desprezível a partir da concentração de 39% de MEG. Porém nos extremos foram detectadas diferenças do comportamento que também podem ser atribuídas às pequenas diferenças nos componentes puros entre os experimentos. O desvio padrão de pH das seis isothermas para o sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}+\text{NaCl}$ (1%) foi de 0,01, resultando em uma reprodutibilidade bastante satisfatória.

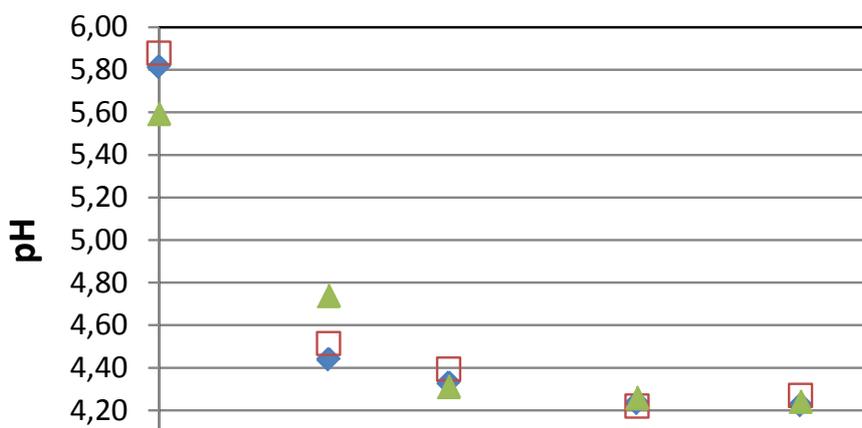


Figura 6. Dados de pH para o sistema $\text{H}_2\text{O}+\text{MEG}+\text{NaCl}$ nas temperaturas de 25 e 40°C; w_{MEG} fração mássica de MEG na mistura de solventes.

5 – CONCLUSÕES

Podemos concluir que os dados obtidos na segunda rodada de experimentos para o sistema ($\text{H}_2\text{O} + \text{MEG}$) apresentam uma reprodutibilidade razoável da condutividade, apesar de não termos conseguido um mesmo valor de condutividade nas águas que utilizamos em duas rodadas de experimento. Os gráficos de condutividade apresentam um comportamento similar à medida que as concentrações mássicas de MEG aumentam, nas faixas maiores que 40 % de MEG. Portanto a água utilizada para fazer os experimentos é de extrema importância para a reprodutibilidade dos experimentos.

No sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{MEG} + \text{NaCl}$ os resultados de condutividade apresentam um comportamento mais similar, onde observamos a diminuição do desvio padrão principalmente em relação ao sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{MEG}$. Identificamos que o sal diminuiu a interferência da água destilada utilizada nos experimentos.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUCK, R. P.; RONDININI, S.; COVINGTON, A. K.; BAUCKE, F. G. K.; BRETT, C. M. A.; CAMÕES, M. F.; MILTON, M. J. T.; MUSSINI, T.; NAUMANN, R.; PRATT, K. W.; SPITZER, P.; WILSON, G. S., *Measurement of pH Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002)* Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200 (2002).
- CHIAVONE-FILHO, O.; RASMUSSEN, P., *Solubilities of Salts in Mixed Solvents*. J. Chem. Eng. Data, 38, 367-369, 1993.
- COVINGTON, A.K.; BATES, R.G.; DURST, R.A. *Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology*, Pure Appl. Chem., 57, 531-542, 1985.
- MUSSINI, P. R.; MUSSINI, T.; RONDININI, S. *Reference Value Standards and Primary Standards for pH Measurements in D2O And Aqueous-Organic Solvent Mixtures: New Accessions And Assessments*, Pure and Appl. Chem., Vol. 69, No. 5, pp. 1007-1014 (1997).
- OLIVEIRA, H. N. M. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica*. Tese de doutorado. PPGEQ/DEQ, UFRN, Natal, 2003.
- SANDENGEN, K. *Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG (monoethylene glycol) Regeneration Plants*. Doctoral Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2006.
- SANDENGEN, K.; KAASA, B. *Estimation of monoethylene glycol (MEG) content in water + MEG + NaCl + NaHCO₃*. J. Chem. Eng. Data, v. 51, p. 443-447, 2006.
- SANDENGEN, K.; KAASA, B.; ØSTVOLD, T. *pH Measurements in Monoethylene Glycol (MEG) + Water Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 46, 4734-4739 (2007)
- SKOOG, D. A WEST, D. M. *Principles of Instrumental Analysis*, 4th Ed., Saunders College Publishing, USA, 1992.
- TSIERKEZOS, N. G.; MOLINO, I. E. *Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K*. J. Chem. Eng. Data, v. 43, p. 989-993, 1998.
- VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC editora, p. 283-452, 2000.