

Tese de Doutorado

Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

Natal, outubro de 2007

**Estudo de uma coluna de absorção recheada para
desidratação do gás natural utilizando microemulsão
como absorvente**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Nóbrega, Geraldine Angélica Silva da.

Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente / Geraldine Angélica Silva da Nóbrega. – Natal, RN, 2007.

138 f.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Co-orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Gás natural – Tese. 2. Solubilidade – Tese. 3. Coluna recheada – Tese. 4. Hidrodinâmica – Tese. 5. Microemulsão – Tese. Desidratação – Tese. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Barros Neto, Eduardo Lins. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 622.324.5(043.2)

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva – Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação de gás natural utilizando microemulsão como absorvente. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, 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 representa uma etapa fundamental, pois a combinação de hidrocarboneto e água propicia a formação de hidratos. O gás produzido na Bacia Potiguar apresenta altos teores de água (aproximadamente de 15000 ppmv) e para sua desidratação são utilizados processos de absorção e adsorção. Estes processos são utilizados na Unidade de Tratamento de Gás (UTG) em Guamaré (GMR), RN. São considerados 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 utilização como líquido dessecante em um processo de absorção desidrate o gás natural. As microemulsões foram escolhidas 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. Para a formulação do líquido dessecante foram construídos diagramas de fases com três tensoativos não-iônicos (RDG 60, UNTL L60 e AMD 60), e aguarrás (Petrobras-GMR). Diante dos diagramas construídos foram utilizados quatro formulações sendo elas: 30% RDG 60-70% aguarrás; 15%RDG 60-15%AMD 60-70% aguarrás; 30% UNTL L60-70% aguarrás; 15%UNTL L60-15%AMD 60-70% aguarrás. Como o gás natural comercializado é processado, foi necessário umidificá-lo, e para isto ele foi submetido a resfriamento (13°C), utilizando peneira molecular 4A de 8 a 12 mesh úmida, e assim obter elevada concentração de água (aproximadamente 15000 ppm). A determinação das curvas de equilíbrio foi realizada com base no método dinâmico, estando a fase líquida estagnada e fase gasosa com vazão de 200mL/min. O estudo hidrodinâmico foi realizado para determinar a queda de pressão e determinação do *hold-up* líquido dinâmico, que determinou que as vazões de trabalho deveriam ser 840 mL/min para a fase gasosa e 600 mL/min para a fase líquida. O estudo da transferência de massa indicou que o sistema formado por UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural apresentou o maior valor de *NUT*. Com base nos valores calculados para o *AUT* dos sistemas, foi possível observar que todos precisam da maior altura de coluna. Com relação ao coeficiente global de transferência de massa, todos os sistemas apresentaram valores próximos, com exceção do sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural que, dentre os sistemas, é o que necessita de uma altura maior na coluna. Dentre as quatro formulações, os sistemas com a presença de AMD 60 apresentaram os maiores valores de coeficiente global de transferência e eficiência, o que mais uma vez comprova a maior solubilização da água em presença da mistura de tensoativos.

Palavras Chaves

- Gás Natural

- Coluna recheada

- Microemulsão

- Solubilidade

- Hidrodinâmica

- Desidratação

Data da defesa: 11/10/2007

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr.– Osvaldo Chiavone Filho – UFRN (DEQ)

Prof. Dr.– Alfredo Ismael Curbelo Garnica – UFPB (DTQA)

Prof. Dr.– Alexandre Gurgel – UFV (DEQ)

ABSTRACT

During natural gas processing, water removal is considered as a fundamental step in that combination of hydrocarbons and water favors the formation of hydrates. The gas produced in the Potiguar Basin (Brazil) presents high water content (approximately 15000 ppm) and its dehydration is achieved via absorption and adsorption operations. This process is carried out at the Gas Treatment Unit (GTU) in Guamaré (GMR), in the State of Rio Grande do Norte. However, it is a costly process, which does not provide satisfactory results when water contents as low as 0.5 ppm are required as the exit of the GTU. In view of this, microemulsions research is regarded as an alternative to natural gas dehydration activities. Microemulsions can be used as desiccant fluids because of their unique properties, namely solubilization enhancement, reduction in interfacial tensions and large interfacial area between continuous and dispersed phases. These are actually important parameters to ensure the efficiency of an absorption column. In this work, the formulation of the desiccant fluid was determined via phases diagram construction, employing three nonionic surfactants (RDG 60, UNTL L60 and AMD 60) and a nonpolar fluid provided by Petrobras – GMR (Brazil) typically comprising low-molecular weight liquid hydrocarbons (a solvent commonly known as “aguarrás”). From the array of phases diagrams built, four representative formulations have been selected for providing better results: 30% RDG 60-70% aguarrás; 15% RDG 60-15% AMD 60-70% aguarrás, 30% UNTL L60-70% aguarrás, 15% UNTL L60-15% AMD 60-70% aguarrás. Since commercial natural gas is already processed, and therefore dehydrated, it was necessary to moisten some sample prior to all assays. It was then allowed to cool down to 13°C and interacted with wet 8-12 mesh 4A molecular sieve, thus enabling the generation of gas samples with water content (approximately 15000 ppm). The determination of the equilibrium curves was performed based on the dynamic method, which stagnated liquid phase and gas phase at a flow rate of 200 mL min⁻¹. The hydrodynamic study was done with the aim of establishing the pressure drop and dynamic liquid hold-up. This investigation allowed us to set the working flow rates at 840 mL min⁻¹ for the gas phase and 600 mL min⁻¹ for the liquid phase. The mass transfer study indicated that the system formed by UNTL L60-turpentine-natural gas has the highest value of NUT.

Key-words:

- | | | |
|---------------|-----------------|-----------------|
| - Natural gas | - Packed column | - Microemulsion |
| - Solubility | - Hydrodynamic | -Dehydration |

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 e apoio nos momentos difíceis, que tanto me encorajaram.

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus orientadores, Afonso Avelino Dantas Neto e Eduardo Lins de Barros Neto, agradeço a orientação, dedicação e confiança a mim depositada durante a realização deste trabalho.

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

Ao professor Osvaldo Chiavone Filho e Maria Carlenise de Paiva Alencar Moura pela atenção, sugestões e esclarecimentos prestados.

Aos professores Alexandre Gurgel e Alfredo Ismael Curbelo Garnica pela participação da banca examinadora e pelos excelentes conselhos.

A Diego Angelo pelo apoio, carinho e companheirismo.

À Flavia Chris e Mayara pela dedicação, comprometimento, empenho e principalmente pela amizade que construímos.

As minhas amigas, Roberta Luísa, que tanto me ajudaram e me compreenderam nos momentos difíceis.

Aos meus amigos do Laboratório de Pesquisa em Petróleo e Gás - NUPEG: Auberan, Douglas, Emanuelle, Hermano, Josinira, Leda, Manoel, Valdir, Raniere, Roseane, Shirlle.

A Marcílio, que além de ser um excelente profissional é um grande amigo.

A Chavier, Edson (Careca) e Praxedes, pelo suporte na montagem do sistema experimental.

Aos funcionários Mazinha e Medeiros pelo suporte.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (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.

ÍNDICE

Capítulo I.....	2
1. Introdução.....	2
Capítulo II.....	4
2. Aspectos teóricos.....	5
2.1. Aspectos teóricos sobre tensoativos.....	5
2.1.1. Introdução.....	5
2.1.2. Tensoativos.....	5
2.1.2.1. Carga dos tensoativos.....	6
2.1.2.1.1. Tensoativos aniônicos.....	6
2.1.2.1.2. Tensoativos catiônicos.....	6
2.1.2.1.3. Tensoativos não-iônicos.....	7
2.1.2.1.4. Tensoativos anfóteros.....	8
2.1.3. Micelas.....	8
2.1.4. Microemulsões.....	10
2.1.4.1. Formação das microemulsões.....	11
2.1.4.2. Estrutura das microemulsões.....	11
2.1.5. Diagrama de fases.....	12
2.1.5.1. Sistemas ternários.....	12
2.1.5.2. Sistemas pseudoternários.....	12
2.1.5.3. Sistemas de Winsor.....	13
2.1.5.4. Parâmetros que influenciam nas microemulsões.....	14
2.1.5.4.1. Influência do tensoativo.....	14
2.1.5.4.2. Influência da temperatura.....	14
2.1.5.4.3. Natureza do composto apolar.....	14
2.2. Aspectos teóricos sobre equilíbrio líquido-vapor.....	17
2.2.1. Introdução.....	17
2.2.2. Equilíbrio líquido-vapor.....	17
2.2.1. Equações de estado.....	17
2.2.1.1. Equação de van der Waals.....	18
2.2.1.2. Equação de Peng-Robinson.....	18
2.2.2. MHV2: uma regra de mistura.....	19
2.2.3. Modelo termodinâmico.....	19
2.2.4. Métodos para determinar dados de equilíbrio líquido-vapor.....	21
2.2.4.1. Método dinâmico.....	21
2.2.4.1.1. Método de saturação de gás.....	21
2.2.4.1.2. Recirculação das fases.....	21
2.2.4.1.3. Método de fluxo contínuo.....	22
2.2.4.2. Métodos estáticos.....	22
2.2.4.2.1. Método.....	22
2.3. Aspectos teóricos sobre transferência de massa.....	23
2.3.1. Introdução.....	23
2.3.2. Absorção.....	23
2.3.2.1. Modelo teórico para a transferência de massa na interface gás-líquido.....	23
2.3.2.1.1. Teoria da dupla resistência.....	23
2.3.2.2. Cálculo da altura efetiva de uma coluna para operação contínua em um sistema diluído.....	25
2.3.3. Colunas recheadas.....	27
2.3.3.1. Escolha do recheio.....	27
2.3.3.2. Grau de molhamento em colunas recheadas.....	28

2.3.3.3. Hidrodinâmica de colunas recheadas	29
2.3.3.3.1. Regimes de borbulhamento	29
2.2.3.4. Retenção da fase dispersa - <i>hold-up</i>	32
2.2.3.4.1. Tipos de <i>hold-up</i>	33
2.2.3.5. Ponto de carregamento – <i>loading point</i>	34
2.2.3.6. Capacidade de inundação - <i>flooding point</i>	35
2.2.4. Aplicação de tensoativos em processos de absorção	35
2.3. Aspectos teóricos sobre a desidratação do gás natural	36
2.3.1. Introdução	36
2.3.2. Água no gás natural	36
2.3.3. Desidratação do gás natural	37
2.3.3.1. Desidratação com líquido dessecante	38
2.3.3.1.1. Propriedades dos líquidos dessecantes	38
2.3.3.2. Desidratação com sólido dessecante	39
2.3.3.2.1. Propriedade do sólido dessecante	39
2.4. Princípio do processo de extração de água do gás natural por microemulsão	40
Capítulo III	42
3. Estado da arte	43
3.1. Desidratação do gás natural	43
Capítulo IV	47
4. Materiais e métodos	48
4.1. Materiais	48
4.1.1. Tensoativos	48
4.1.1.1. AMD 60	48
4.1.2. Tensoativos etoxilados	48
4.1.2.1. UNTL L	48
4.1.2.2. RDG	49
4.1.3. Aguarrás	49
4.1.4. Gás Natural	49
4.2. Metodologia	50
4.2.1. Formulação do líquido dessecante	50
4.2.2. Cálculo da área da região microemulsionada	51
4.2.3. Dados de equilíbrio	52
4.2.4. Hidrodinâmica	52
4.2.4.1. Medida de porosidade dos recheios	52
4.2.4.2. Queda de pressão	54
4.2.4.3. <i>Hold-up</i>	54
4.2.5. Transferência de massa	54
4.2.5.1. Medida da concentração de água na coluna de absorção	54
4.2.6. Projeto do sistema experimental	55
4.2.6.1. Sistema de umidificação	55
4.2.6.2. Sistema de absorção	57
4.2.6.2.1. Escolha do recheio	57
4.2.6.2.2. Velocidade de inundação	58
4.2.6.2.3. Distribuição da fase gasosa	58
Capítulo V	61
5. Resultados e Discussões	62
5.1. Introdução	62
5.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado	62
5.3. Diagramas de fases	62
5.3.1. Influência do grau de etoxilação do tensoativo RDG	63

5.3.2. Avaliação da mistura RDG/AMD na região de microemulsão	65
5.3.3. Influência do grau de etoxilação do tensoativo UNTL.....	68
5.3.4. Avaliação da mistura UNTL/AMD 60 na região de microemulsão	70
5.4. Dados de equilíbrio gás-líquido.....	73
5.4.1. Dados de equilíbrio Gás Natural-TEG-Aguarrás-Água	73
5.4.2. Dados de equilíbrio Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.....	75
5.4.3. Dados de equilíbrio Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.....	77
5.4.4. Dados de equilíbrio Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água	79
5.4.5. Dados de equilíbrio Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água	81
5.5. Modelagem termodinâmica	83
5.6. Hidrodinâmica	88
5.6.1. Queda de pressão	88
5.6.1.1. Queda de pressão em função dos recheios e da fase líquida	88
5.6.1.2. Determinação de correlações empíricas para a queda de pressão	91
5.6.2. <i>Hold-up</i> dinâmico em função dos recheios e da fase líquida	94
5.6.2.1. Determinação de correlações empíricas para <i>o hold-up</i> líquido dinâmico	102
5.6.3. Velocidade de inundação e ponto de carregamento	103
5.7. Escolha das condições de operação	106
5.8. Transferência de massa.....	106
5.8.1. Determinação do <i>NUT</i> , <i>AUT</i> e K_y	107
5.9. Avaliação econômica.....	109
Capítulo VI.....	111
6. Conclusão	112
7. Referências bibliográficas	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula anfifílica do tensoativo lauril éter sulfato de sódio.....	5
Figura 2. Formação do agregado micelar.....	8
Figura 3. Gráfico da tensão superficial versus o Log da concentração de tensoativo para determinação da CMC.....	9
Figura 4. Estrutura micelar direta e inversa.....	10
Figura 5. Estruturas de microemulsões direta e inversa.....	11
Figura 6. (a) representação de diagrama ternário, (b) representação de diagrama pseudoternário em 3 dimensões e (c) representação de diagrama pseudoternário em 2 dimensões.....	12
Figura 7. Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.....	13
Figura 8. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.....	13
Figura 9. Teoria da dupla resistência.....	25
Figura 10. Determinação gráfica do NUT_G	26
Figura 11. Regimes hidrodinâmicos em colunas de borbulhamento. (a) regime homogêneo, (b) regime heterogêneo e (c) regime pulsante.....	30
Figura 12. Comportamento da queda de pressão em colunas recheadas.....	31
Figura 13. ΔP e <i>hold-up</i> líquido, recheio Montz-Pak B1-250 em função da velocidade de gás, diâmetro da coluna 0,45 m e altura do recheio 2,0 m (Verschoof & Olujic, 1999).....	35
Figura 14. Mecanismo de transferência de água presente no gás para o interior das micelas.....	41
Figura 15. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor.....	51
Figura 16. Representação do cálculo integral da área microemulsionada.....	52
Figura 17. Sistema de análise de porosidade.....	53
Figura 18. Esquema do sistema experimental para umidificação do gás.....	56
Figura 19. Vista do sistema de umidificação do gás natural.....	56
Figura 20. Circulação do líquido na coluna.....	57
Figura 21. Vista do suporte do recheio e a formação das bolhas.....	59
Figura 22. Esquema experimental da coluna de absorção.....	59
Figura 23. Vista do sistema experimental montado para a determinação das curvas de equilíbrio.....	60
Figura 24. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18, (b) RDG 40, (c) RDG 60, (d) RDG 70, (e) RDG 95, (f) RDG 100, (g) RDG 110 e (h) RDG120 a 25 e 30°C.....	64
Figura 25. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18+AMD 60, (b) RDG 40+AMD 60, (c) RDG 60+AMD 60, (d) RDG 70+AMD 60, (e) RDG 95+AMD 60, (f) RDG 100+AMD 60, (g) RDG 110+AMD 60 e (h) RDG 120+AMD 60 a 25 e 30°C.....	67
Figura 26. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20, (b) UNTL L-30, (c) UNTL L-60, (d) UNTL L-70, (e) UNTL L-80, (f) UNTL L-90 E (g) UNTL L-100 a 25 e 30°C.....	69

Figura 27. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20+AMD 60, (b) UNTL L-30+AMD 60, (c) UNTL L-60+AMD 60, (d) UNTL L-7+AMD 60, (e) UNTL L-80+AMD 60, (f) UNTL L-90+AMD 60 E (g) UNTL L-100+AMD 60 a 25 e 30°C.	72
Figura 28. Curvas cinéticas para o sistema ternário: Gás Natural-TEG-Água.....	74
Figura 29. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-TEG-Água.	75
Figura 30. Curvas cinéticas para o sistema quaternário: Gás Natural-RDG60-Aguarrás-Água.	76
Figura 31. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.	77
Figura 32. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.	78
Figura 33. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema pseudoquaternário Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.....	78
Figura 34. Curvas cinéticas para o sistema quaternário Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água.	80
Figura 35. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água.....	80
Figura 36. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.	82
Figura 37. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema pseudoquaternário Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.	82
Figura 38. Curva de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas: (■) Água-Trietenoglicol-Gás Natural, (●) Água-RDG 60-Aguarrás-Gás Natural, (○) Água-RDG 60+AMD 60-Aguarrás-Gás Natural, (▲) Água-UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural e (Δ) Água-UNTL L60+AMD 60-Aguarrás-Gás Natural, 301,15 K e 0,40Mpa.	83
Figura 39. Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário Gás Natural-TEG-Água, a 301,15 K e 0,40Mpa.	84
Figura 40. Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário Água-RDG 60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.	85
Figura 41. Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário Água-RDG 60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.	85
Figura 42. Curva de equilíbrio líquido vapor para o sistema ternário Água-UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.	86
Figura 43. Curva de equilíbrio líquido vapor para o sistema pseudoquaternário Água-UNTL L60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.	86
Figura 44. Queda de pressão versus velocidade do gás para os anéis de Raschig de (a) cerâmica, (b) vidro e (c) inox tendo como fluido a água.....	89
Figura 45. Medida de ângulo de contato da água com anel de Raschig de: (a) cerâmica, (b) vidro e (c) inox.	90

Figura 46. Queda de pressão versus velocidade do gás para os anéis de Raschig de (a) cerâmica, (b) vidro e (c) inox tendo como fluido a aguarrás.....	91
Figura 47. Queda de pressão experimental e obtido pela correlação da Equação 43.....	93
Figura 48. Comparação dos valores experimentais e calculados da queda de pressão a partir da correlação de Ford (1960), para (a) recheio cerâmico, (b) recheio de vidro, (c) recheio de inox, tendo como fase líquida a água.....	93
Figura 49. Comparação dos valores experimentais e calculados da queda de pressão a partir da correlação de Ford (1960), para (a) recheio cerâmico, (b) recheio de vidro, (c) recheio de inox, tendo como fase líquida a aguarrás.....	94
Figura 50. Relação entre <i>hold-up</i> líquido dinâmico e a velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio cerâmico e como fase líquida a água. ..	95
Figura 51. Relação entre <i>hold-up</i> líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de vidro e como fase líquida a água.	96
Figura 52. Relação entre <i>hold-up</i> líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de inox e como fase líquida a água.	97
Figura 53. Relação entre o <i>hold-up</i> líquido dinâmico e a velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de cerâmica e como fase líquida a aguarrás.....	99
Figura 54. Relação entre <i>hold-up</i> líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de vidro e como fase líquida a aguarrás.	100
Figura 55. Relação entre <i>hold-up</i> líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de inox e como fase líquida a aguarrás.	101
Figura 56. <i>Hold-up</i> experimental e calculado pela correlação da Equação 46.....	103
Figura 57. Queda de pressão, <i>hold-up</i> líquido dinâmico e ponto de inundação em função da velocidade do gás e do líquido utilizando recheio (a) cerâmico, (b) vidro e (c) inox, tendo água como fase líquida.	104
Figura 58. Queda de pressão, <i>hold-up</i> líquido dinâmico e ponto de inundação em função da velocidade do gás e do líquido utilizando recheio (a) cerâmico, (b) vidro e (c) inox, tendo como fase líquida a aguarrás.	105
Figura 59. Determinação do <i>NUT</i> pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema RDG 60-Aguarrás-Gás Natural.	107
Figura 60. Determinação do <i>NUT</i> pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema RDG 60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural.....	107
Figura 61. Determinação do <i>NUT</i> pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural.....	108
Figura 62. Determinação do <i>NUT</i> pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicação dos tensoativos de acordo com os valores de BHL.	16
Tabela 2. Correlações sugeridas para a predição da queda de pressão utilizando números adimensionais.	32
Tabela 3. Correlações sugeridas para a predição do <i>hold-up</i> líquido utilizando números adimensionais.	34
Tabela 4. Especificação do gás natural - Portaria ANP N° 104, DE 8.7.2002-DOU 9.7.2002.37	
Tabela 5. Dados dos anéis de Raschig.....	53
Tabela 6. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.	65
Tabela 7. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG _n +AMD 60, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.	67
Tabela 8. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.	70
Tabela 9. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL+AMD 60, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.	73
Tabela 10. Parâmetros dos componentes puros usados na modelagem termodinâmica.	83
Tabela 11. Dados de equilíbrio para os sistemas estudados a 301,15 K e 0,40Mpa: resultado experimental e modelados.	87
Tabela 12. Valores de velocidade de inundação (V_{gf}) e <i>hold-up</i> líquido dinâmico (h_L) em função da velocidade de líquido (V_L), tendo como fase líquida a água.	98
Tabela 13. Valores de velocidade de inundação (V_{gf}) e <i>hold-up</i> (h_L) em função da velocidade de líquido (V_L) tendo como fase líquida a aguarrás.	102
Tabela 14. Variáveis de operação utilizadas no estudo da transferência de massa.	106
Tabela 16. Valores do NUT , AUT , K_y e E_G	109
Tabela 17. Preço dos reagentes.....	109

NOMENCLATURA

A/O	Água em óleo
AEs	Tensoativos etoxilados de álcool
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
C/T	Razão contensoativo/tensoativo
CMC	Concentração micelar crítica
DEG	Dietilenoglicol
EAS	Alquil Éter Sulfatos
EG	Etilenoglicol
GMR	Guamaré
LAS	Alquibenzeno Linear Sulfonado
O/A	Óleo em água
P	Pressão
PR	Peng- Robinson
ppm	Parte por milhão
ppmv	Parte por milhão em volume
SRK	Soave-Redlich-Kwong
T	Temperatura
T ₄ EG	Tetraetilenoglicol
TEG	Trietilenoglicol
UPGN	Unidade de processamento de gás natural
UTG	Unidade de tratamento de gás
VDW	Van der Waals
WI	Estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica
WII	Estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa
WIII	Sistema trifásico com a fase microemulsão em equilíbrio com as fases aquosa e oleosa
WIV	Sistema microemulsionado

Símbolos em Latim

a	Área superficial específica – m^2/m^3
AUT	Altura de unidade de transferência – m
d_p	Diâmetro da partícula – m
Em	Erro médio absoluto
g	Aceleração da gravidade – m/s^2
m, a, b	Constantes
N_A	Taxa molar por unidade de área da interface do componente A- $Kgmol/m^2 s$
NUT	Número de unidades de transferência
k_{x_c}	Coefficiente de transferência individual relativo à fase líquida – $Kgmol/m^2 s$
k_y	Coefficiente de transferência individual relativo à fase gasosa - $Kgmol/m^2 s$
K_G	Coefficiente global de transferência de massa na fase gasosa - $Kgmol/m^2 s$
K_L	Coefficiente global de transferência de massa na fase líquida - $Kgmol/m^2 s$
x_{Ai}	Fração molar, na fase líquida, da espécie A na interface i
x_A	Fração molar, na fase líquida, da espécie A
x_A^*	Fração molar, na fase líquida, da espécie A no equilíbrio
X_A	Fração molar absoluta, na fase líquida, da espécie A
X_a^*	Fração molar absoluta, na fase líquida, da espécie A no equilíbrio

y_A	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_a	Fração molar absoluta, na fase gasosa, da espécie A
Y_a^*	Fração molar absoluta, na fase gasosa, da espécie A no equilíbrio
w_h	Fração do peso do grupo hidrofílico do tensoativo
w_l	Fração do peso do grupo lipofílico do tensoativo
WR	Razão de molhabilidade – $m^3/m \cdot s$
z	Distância na direção da transferência de massa – m
Z	Altura da seção recheada – m

Letras gregas

ΔP	Queda de pressão – bar
ε	Porosidade
μ	Viscosidade dinâmica – Pa s – Kg/m s
μ_E	Região de microemulsão
ρ	Densidade – Kg/m ³
σ	Tensão superficial – N/m – Kg/s ²
ψ	Fator de fricção

Subscrito

F	Relativo à inundação
G, y	Relativo à fase gasosa
L, x	Relativo à fase líquida

Números adimensionais

$Ca = \frac{\mu_L u_L}{\sigma_L}$	Número de Capilaridade
$Fr = \frac{u^2}{gd_0}$	Número de Froude
$Mo = \frac{g\mu_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}$	Número de Morton
$Re = \frac{\rho u d}{\mu}$	Número de Reynolds

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

O gás natural é geralmente explorado juntamente com petróleo, e possui quantidades significantes de contaminantes, como CO_2 , N_2 , H_2S e H_2O . Pelo aspecto ambiental, ele é o combustível fóssil de queima mais limpa, e por isso, representa uma alternativa para a ampliação da matriz energética. Da sua combustão resultam quantidades menores de óxidos de enxofre, responsáveis pelas chuvas ácidas, bem como de CO_2 , que está na origem do efeito de estufa. Para ser utilizado como fonte de energia, o gás natural precisa ser tratado e processado em Unidades de Tratamento de Gás (UTG). 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.

A composição do gás natural pode variar de campo para campo, pelo fato de estar ou não associado ao petróleo. Ele é composto predominantemente por metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular.

O Rio Grande do Norte é o terceiro maior produtor de petróleo e gás natural do Brasil, responsável por 9% da produção brasileira de gás natural. No processamento deste gás, a remoção da água é uma etapa fundamental, visto que a combinação de moléculas de água com moléculas de hidrocarbonetos propicia a formação de meio corrosivo e de hidratos. Os hidratos são compostos cristalinos formados por ponte de hidrogênio, que bloqueiam linhas, válvulas e equipamentos. O gás produzido na Bacia Potiguar apresenta altos teores de água (aproximadamente 15000 ppmv) e, para a sua desidratação, são utilizados processos como absorção e adsorção, na UTG em Guamaré (GMR), sendo a água parcialmente eliminada. O objetivo maior da remoção da água é evitar a formação de hidratos no processo *turbo-expander*. Este processo 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/cm^2 para 26,5 kgf/cm^2 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 a jusante possui traços de concentração de água, provocando paradas operacionais na UTG, este trabalho visa o estudo da desidratação do gás natural através da formulação de um líquido

dessecante e de sua utilização no processo de absorção, utilizando os princípios de formação das microemulsões e transferência de massa para sua aplicação no processo de purificação do gás natural, assim como definir as condições de projeto. Para isto, foi necessário fazer a escolha do tensoativo e da fase orgânica para determinação do sistema microemulsionado, construir um sistema de umidificação do gás natural, escolher o método de análise de umidade adequada para o sistema, projetar e construir uma coluna piloto de absorção e *stripping*, definir as condições de operação através do estudo hidrodinâmico, realizar experimentos de determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor, transferência de massa e regeneração do líquido dessecante.

Desta forma, este trabalho torna-se relevante não só pela disponibilidade de dados experimentais que viabilizam a redução da concentração de H₂O no gás natural, mas também pela sua contribuição no desenvolvimento da área em estudo.

Esta tese foi dividida em seis capítulos. No Capítulo I foi apresentada uma introdução geral, bem como o objetivo da tese.

O Capítulo II abrange a revisão da literatura, compreendendo tópicos teóricos relativos a tensoativos, equilíbrio líquido-vapor, transferência de massa e desidratação do gás natural.

O Capítulo III contempla uma descrição detalhada dos estudos que foram realizados no campo da desidratação do gás natural, ou seja, o estado da arte relacionado à área de atuação do trabalho.

O Capítulo IV descreve a metodologia experimental que inclui os materiais, os equipamentos, as condições, as técnicas e os procedimentos experimentais empregados nesta tese.

Os resultados e discussões referentes ao estudo estão mostrados no Capítulo V e, finalmente, no capítulo VI, são apresentadas as conclusões.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1. Aspectos teóricos sobre tensoativos

2.1.1. Introdução

As pesquisas na área de extração e recuperação de efluente (gasoso ou líquido) e solo estão se desenvolvendo devido à exigência do mercado e constante busca de um padrão de qualidade, que cada dia vem sendo mais rigoroso. O alto poder solubilizante dos meios microemulsionados vem acompanhado este desenvolvimento, visto que é utilizado para extrair e recuperar efluentes e solos, trazendo grandes perspectivas na retirada de água do meio gasoso formado pelo gás natural. Os tensoativos, em princípio, modificam as propriedades de um sistema gás-água-óleo, evitando a formação de cristais de hidrato de gás natural (Sonin; Palermo; Lubek, 1997).

2.1.2. Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, as quais têm a característica de possuírem solubilidade diferente quando presentes em meio aquoso. Por serem anfifílicos, os tensoativos sempre contêm pelo menos dois grupos funcionais, um grupo hidrofílico (com afinidade por componente polar) ligado a um grupo hidrofóbico (com afinidade por componente apolar); ver Figura 1 (Lange, 1999).

Estes grupos se comportam de maneira distinta e são usados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade. Ainda podem promover um novo meio e 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 da forma da micela (Pelizzetti & Pramauro, 1985).

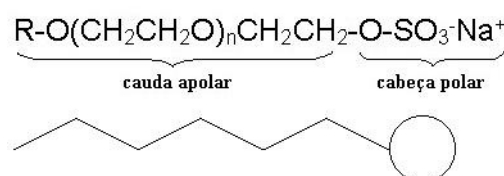


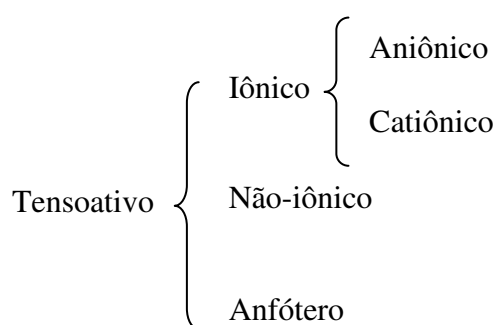
Figura 1. Molécula anfifílica do tensoativo lauril éter sulfato de sódio.

Quando dissolvido em água, os tensoativos apresentam a tendência de se adsorverem na interface água-ar 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. Em concentrações mais elevadas forma agregados moleculares denominados micelas que serão explicados mais tarde.

2.1.2.1. Carga dos tensoativos

A carga dos tensoativos apresenta força eletrostática e interações do tipo íon-emparelhado quando dissolvidos em solução, se agregam como micelas ou são adsorvidos na interface. A afinidade química dos íons tensoativos para vários contra íons representa um papel significativo na determinação na solubilização (Lange, 1999). Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga do grupo polar da molécula, e por isso são divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.



2.1.2.1.1. Tensoativos aniônicos

São tensoativos aniônicos aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons carregados negativamente na superfície ativa (parte polar). Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados (Moura, 1997).



Dodecilbenzeno sulfonato de sódio – SDBS



Dodecilsulfato de sódio – SDS

Dentre os tensoativos aniônicos, os mais utilizados são aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) com metais alcalinos ou alcalino-terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Geer; Eylar; Anacker, 1971).

2.1.2.1.2. Tensoativos catiônicos

São classificados como tensoativos catiônicos aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os tensoativos catiônicos mais importantes são formados por nitrogênio quaternário. Halexto de alquilamônio e halexto de tetra-alquilamônio

são os mais numerosos nesta classe. Haleto de alquilamônio, assim como dodecilamônio de bromo, são excelentes doadores para formar ligações de pontes de hidrogênio e podem interagir fortemente com água.

Em geral sua fórmula 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 polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, linear ou ramificada. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e 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.



2.1.2.1.3. Tensoativos não-iônicos

Muitos tensoativos não-iônicos têm estrutura análoga aos aniônicos e catiônicos. Contudo, quando em soluções aquosas, não formam íons. Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos tensoativos não-iônico são dominadas por impedimento estérico. A contribuição da solubilização pode ser promovida por uma cadeia de grupos de óxido de etileno a uma cadeia geralmente lipofílica (Lange, 1999).

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). Porém, devido à pobre biodegradabilidade, os tensoativos não-iônicos com fenol em sua cadeia são freqüentemente substituídos por tensoativos etoxilados de álcool (AES) (Matthijs & Hennes, 1991).

Este tipo de tensoativo é usado mundialmente como detergente, emulsificante e em algumas formulações de pesticidas (Aranda & Burk, 1998). Por não formar íons, os tensoativos não-iônicos geralmente não apresentam repulsão entre as cabeças e, assim, à presença do cotensoativo (geralmente um álcool), que tem por finalidade dar estabilidade ao tensoativo, é facultativa.



2.1.2.1.4. Tensoativos anfóteros

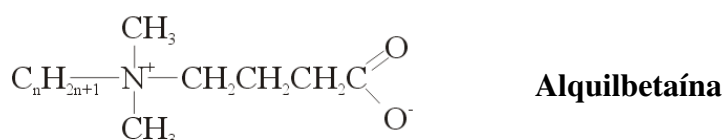
São tensoativos que contêm em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Esses compostos, quando em solução aquosa, exibem características aniônicas ou catiônicas dependendo das condições de pH da solução. A combinação de qualquer grupo aniônico e catiônico em um agrupamento, em uma única molécula anfifílica confere o caráter anfótero e é levado para constituir um tensoativo anfótero (Lange, 1999).

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

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

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

O verdadeiro tensoativo anfótero pode ser ionizado por transferência protônica intramolecular. As betaínas representam uma classe muito importante de tensoativos anfóteros, e nelas estão as alquilbetaínas, amidoalquilbetaínas, como também álcool amino fosfatidil e ácidos (Kurz, 1962).



2.1.3. Micelas

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes 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 certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. São as micelas responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras. 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).

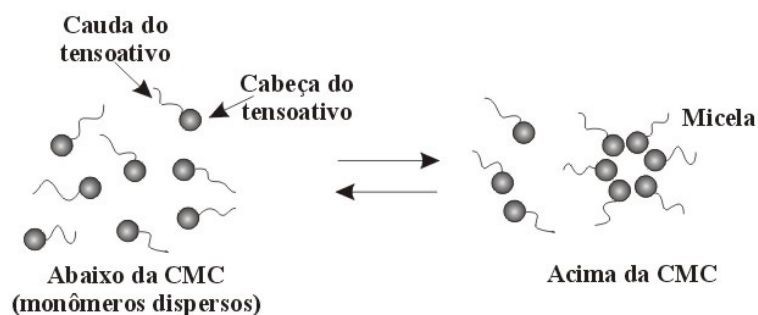


Figura 2. Formação do agregado micelar.

O processo de micelização em água resulta de um delicado balanço de forças intermoleculares, impedimento estérico, ligações de hidrogênio, e interações de van der Waals. A principal força de atração é o resultado do efeito hidrofóbico, associado à cauda apolar do tensoativo, e a força repulsiva principal é o resultado do efeito estérico e interações eletrostáticas (no caso de tensoativo iônico e anfótero) entre as cabeças polares dos tensoativos. A micelização acontece quando as forças de atração e repulsão se equilibram (Israelachvili, 1991; Tanford, 1980).

As micelas são termodinamicamente estáveis, facilmente reproduzíveis e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo atinge valores abaixo da CMC (Pelizzetti & Pramauro, 1985). A concentração na qual a micelização começa e a solubilidade das micelas são os dois maiores parâmetros de caracterização da fase isotrópica em misturas binárias de tensoativo e solvente. A CMC pode ser determinada por diferentes técnicas. Apenas alguns experimentos sensíveis ao estado de agregação do tensoativo determinam os valores da CMC. A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (Akhter, 1997). Quase todas estas técnicas envolvem medidas a serem traçadas em função da concentração do tensoativo ou em função do logaritmo da concentração do tensoativo (Lange, 1999). A CMC é então deduzida pelo ponto de quebra, como mostrado na Figura 3.

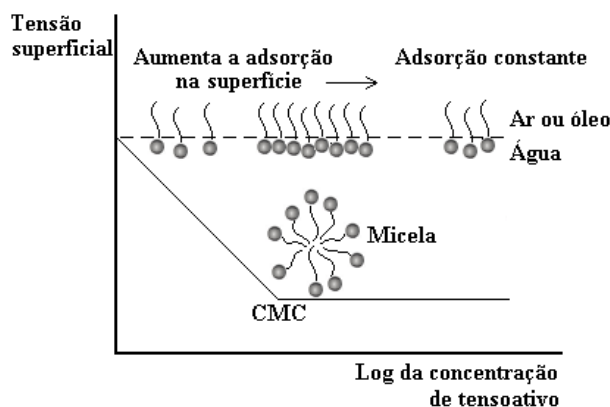


Figura 3. Gráfico da tensão superficial versus o Log da concentração de tensoativo para determinação da CMC.

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 não-iônicos (Moura, 1997).

Quando mais diluídas, esses sistemas organizados possuem duas 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).

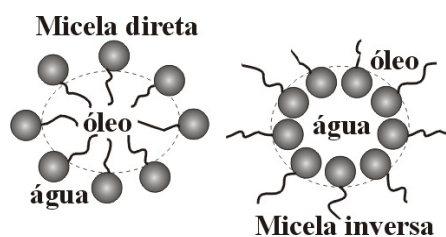


Figura 4. Estrutura micelar direta e inversa.

Pode-se destacar o emprego de ambientes micelares principalmente sob dois aspectos. O primeiro se refere à exploração das características do ambiente micelar, formado no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, com ênfase em reações catalíticas, e o segundo se relaciona às etapas 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 este denominado “*cloud point*” –ponto de turbidez (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 propriedades de diminuir a tensão interfacial produzem interação entre a água e o óleo. As microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, transparentes e geralmente compostas por quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar. Segundo Holt (1980) a fase dispersa consiste em micro-gotículas com diâmetros de tamanho de 10 a 100 nm.

As microemulsões são fisicamente diferenciadas das emulsões pelo tamanho das partículas, sendo maior que 0,1 μm , o que confere as emulsões à cor branco-leitosa e ausência de transparência. As microemulsões podem ser 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 com ou sem 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 (Moura, 2001).

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 às 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 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 estes tipos de estruturas.



Figura 5. Estruturas de microemulsões direta e inversa.

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 pode-se observar uma estrutura do tipo lamelar.

2.1.5. Diagrama de fases

2.1.5.1. 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 (Duarte, 2001).

Sua representação é feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo, como mostrado na Figura 6(a), um diagrama com região de microemulsão, formado por tensoativo, água e óleo. O diagrama triangular é uma maneira de 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.

2.1.5.2. Sistemas pseudoternários

Sistemas com quatro constituintes necessitam de uma representação tridimensional do tipo tetraédrica, assim como a representação da Figura 6(b). Contudo, esta representação oferece uma difícil construção, visualização e interpretação ao estudo de sistemas de quatro constituintes. Para facilitar a representação destes sistemas microemulsionados (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), se agrupam dois constituintes, que são representados como um só, e diz-se que estes formam um “pseudoconstituente” puro, exemplificado na Figura 6(c).

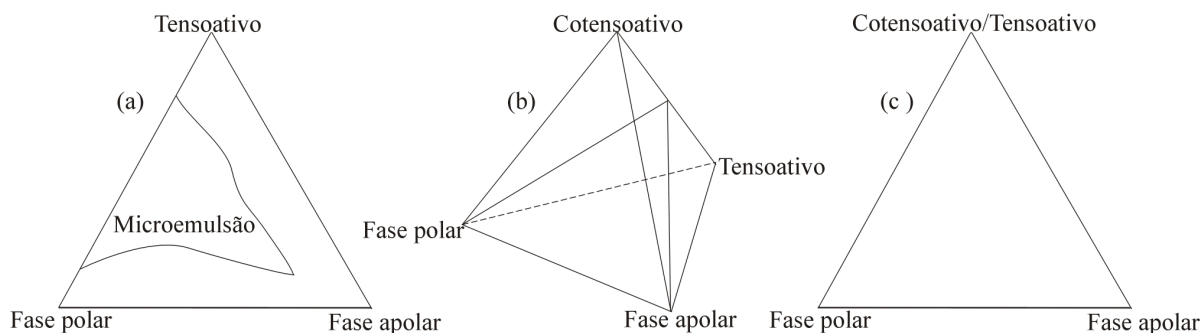


Figura 6. (a) representação de diagrama ternário, (b) representação de diagrama pseudoternário em 3 dimensões e (c) representação de diagrama pseudoternário em 2 dimensões.

A região de microemulsão dentro de um diagrama pseudoternário apresenta estruturas diferentes em determinadas posições. De acordo com a Figura 7 podemos verificar estas estruturas.

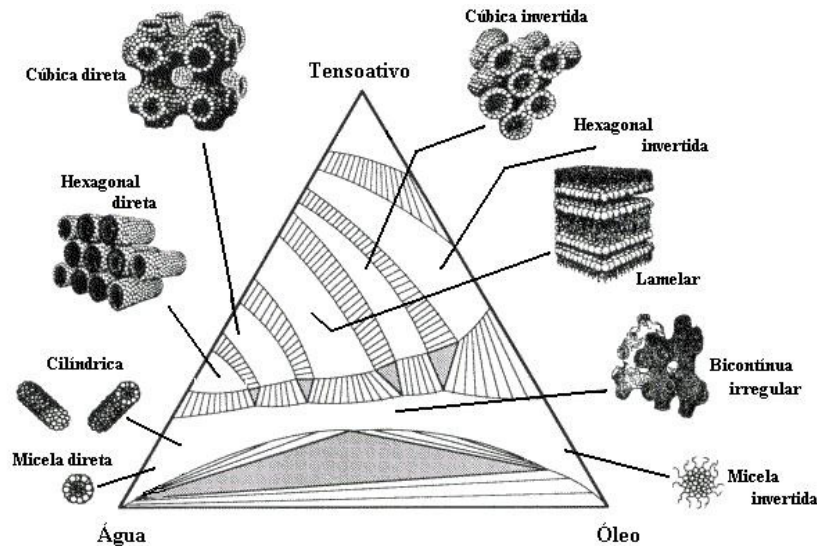


Figura 7. Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.

2.1.5.3. Sistemas de Winsor

O pesquisador Winsor (1948) descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões, que em 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 O/A coexistindo com uma fase óleo e uma microemulsão A/O 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 8 estão descritos os sistemas classificados por Winsor.

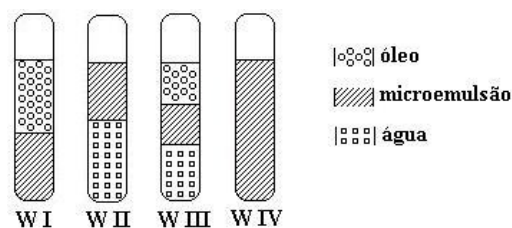


Figura 8. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

Sendo:

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, em escala macroscópica, constituído por uma fase única microemulsionada.

2.1.5.4. Parâmetros que influenciam nas 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.

2.1.5.4.1. Influência do tensoativo

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

2.1.5.4.2. 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, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica aumentada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente à água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.1.5.4.3. 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.

2.1.5.4.4. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

O balanço hidrofílico-lipofílico foi introduzido por Griffin em 1949, e foi empiricamente derivado para prover uma descrição semiquantitativa da eficácia de tensoativo com respeito à emulsificação de sistemas com água e óleo. Esta escala foi introduzida para caracterizar tensoativos não-iônicos utilizando oligômeros de óxido de etileno como grupo hidrofílico. O BHL de uma mistura de tensoativo é calculado por uma regra linear baseada na porcentagem peso de cada tensoativo. Esta escala empírica do BHL, que é baseada no desempenho do tensoativo não-iônico, tem sido estendida ao tensoativo iônico.

Um tensoativo não-iônico com BHL igual a 1 tem a mesma fração de óxido de etileno e cadeia lipofílica, por isso considera-se que tem afinidade aproximadamente igual por óleo e água. Emulsificadores A/O têm BHL na faixa de 4 a 8, enquanto que emulsificadores de O/A a faixa de BHL é de 12 a 16. Davies & Rideal (1963), propuseram a seguinte aproximação,

$$BHL = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (01)$$

sendo H_i e L_i são os números de grupos hidrofílico e lipofílico, respectivamente. Enquanto que o modelo de Griffin restringe os números de BHL a uma escala de 0 a 20, os números calculados por Davies & Rideal podem ser menores que zero e são relacionados à energia livre de transferência do tensoativo da água ao óleo.

Um outro modelo para determinação do número de BHL foi desenvolvida por Mashall (1973), com uma escala logarítmica baseada nas frações do peso de grupos hidrofílico (w_h) e lipofílico (w_l) do tensoativo.

$$BHL = 11,7 \cdot \log \frac{w_h}{w_l} + 7 \quad (02)$$

Becher (1984) sugeriu que o número de BHL fosse relacionado linearmente com a energia livre de micelização. A contribuição do grupo lipofílico é computada de forma semelhante à equação de Davies & Rideal.

$$BHL = \left(\sum_i H_i^2 \right)^{1/2} - \sum_i L_i + 7 \quad (03)$$

O BHL é característico de cada tensoativo e determina a região de aplicação. A Tabela 1 mostra algumas aplicações dos tensoativos com base nos seus valores de BHL.

Tabela 1. Aplicação dos tensoativos de acordo com os valores de BHL.

Comportamento da Solubilidade do Tensoativo em Água	Número do BHL	Aplicação
	0	Solubilizante A/O, mas em pequenas quantidades de água.
Sem Dispersibilidade	2	
	4	Emulsificante A/O
Pouca Dispersibilidade	6	
Disperção Leitosa; instável.	8	Agente de Molhamento
Dispersão Leitosa; estável.	10	
Solução Translúcida à transparente	12	
	14	Detergente
	16	Emulsificante
Solução Transparente	18	O/A

2.2. Aspectos teóricos sobre equilíbrio líquido-vapor

2.2.1. Introdução

Os dados de equilíbrio líquido-vapor são informações fundamentais na engenharia química, particularmente no projeto, otimização e operação de processos, principalmente os processos de separação. Além da enorme gama de aplicações, as propriedades do equilíbrio líquido-vapor contribuem para o entendimento do comportamento complexo das soluções, sendo a qualidade dos dados experimentais em termos de precisão extremamente importante.

2.2.2. Equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) para um sistema isolado é definido na termodinâmica quando os potenciais mecânico, térmico e químico são iguais nas duas fases. As quantidades intensivas observadas de um sistema líquido-vapor para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições molares das fases líquida e vapor. Aplicando a termodinâmica de soluções através da equação de Gibbs-Duhem, pode-se relacionar estas quantidades observadas, reduzindo-se, assim, o número de propriedades medidas, por exemplo, pressão, temperatura e composição molar da fase líquida P , T , x_i , ao invés de P , T , x_i e y_i .

Vários estudos exigem as relações de ELV. Os dados exigidos podem ser obtidos através de experimentos, mas tais medidas raramente são fáceis, até mesmo para sistemas binários. À medida que aumenta o número de componentes, a obtenção dos dados de equilíbrio ficam mais difíceis. Este é o incentivo para aplicação da termodinâmica para o cálculo de relações de equilíbrio de fase. O problema geral do ELV envolve sistemas multicomponentes (N espécies constituintes) para as quais as variáveis independentes são T , P , $N-1$ frações molares da fase líquida, e $N-1$ frações molares da fase vapor.

2.2.1. Equações de estado

O estado mecânico de uma substância é conhecido quando a pressão, volume molar e temperatura são fixadas. É dita equação de estado quando estas três propriedades estão relacionadas, $f(P, V, T) = 0$, contudo, somente duas destas são independentes. Uma equação de estado pode ser usada para avaliar muitas propriedades importantes de substâncias puras e misturas, inclusive: densidade da fase líquida e vapor, pressão de vapor, propriedade crítica de misturas, relações de equilíbrio líquido-vapor, derivação da entalpia a partir da idealidade, derivação da entropia a partir da idealidade.

2.2.1.1. Equação de van der Waals

Desde que a equação dos gases foi reconhecida como inadequada para a necessidade de trabalhos científicos, foram propostas muitas outras equações de mérito variado durante os anos. A mais famosa e uma das mais frutíferas equações de estado é a de van der Waals (1873).

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (04)$$

Sendo a e b constantes positivas; quando elas são nulas, a equação do gás ideal é obtida. Com valores fornecidos de a e b para um determinado fluido, pode-se calcular P como uma função de \bar{V} para vários valores de T .

2.2.1.2. Equação de Peng-Robinson

Vários objetivos foram estabelecidos através de Peng & Robinson (1976), desenvolvendo uma nova equação de estado cúbica com dois parâmetros em volume:

1. Os parâmetros devem ser expressos em termos de P_c (pressão crítica), T_c (temperatura crítica) e w (fator acêntrico).
2. O modelo deve resultar num melhor desempenho obtido em função do ponto crítico, particularmente para cálculos de z_c (fator de compressibilidade) e densidade líquida.
3. A regra de mistura não deve empregar mais de um parâmetro de interação binária, e deve ser independente de temperatura, pressão e composição.
4. A equação deve ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades fluidas em processos de gás natural.

Eles propuseram a equação

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (05)$$

No ponto crítico,

$$a(T_c) = 0,4572R^2T_c^2 / P_c, \quad (06)$$

$$b(T_c) = 0,07780RT_c / P_c \quad (07)$$

2.2.2. MHV2: uma regra de mistura

Huron & Vidal (1979) formularam a como parâmetro de uma equação de estado com função dependente da composição por energia livre de Gibbs em excesso. Nesta formulação, a pressão infinita foi derivada de uma equação de estado cúbica, sendo igual ao modelo de coeficiente de atividade líquido. Várias novas regras de mistura foram desenvolvidas pela extensa aplicabilidade de equações de estado cúbica na predição do comportamento de fase a alta temperatura para sistemas não ideais. Entre essas novas regras de mistura, atenção foi focalizada na regra de mistura proposta por Wong & Sandler (1992). A derivação de Wong-Sandler está baseada na comparação do excesso da energia livre de Helmholtz sob pressão infinita de uma equação de estado cúbica e um modelo de coeficiente de atividade que usa a mesma forma funcional para a energia livre em excesso de Helmholtz a pressão infinita, como o usado para a energia livre em excesso de Gibbs a baixa pressão. Ao mesmo tempo, Wong e Sandler também formularam a sua regra de mistura para satisfazer a segunda condição de coeficiente de virial. Um teste rígido desta nova regra de mistura foi a habilidade em reproduzir a função de excesso da energia livre através de um modelo de coeficiente de atividade incorporado.

A regra de mistura de Wong-Sandler, apesar de suas limitações quando aplicada a sistemas simples e assimétricos (Coutsikos, *et al.*, 1995; Voros & Tassios, 1993), é uma das poucas regras de mistura que mostraram a habilidade para predizer o comportamento de fase a alta temperatura e pressão.

Assim, Dalai e Michelsen, Michelsen (1990), derivaram o MHV2 como regra de mistura. O MHV2 é um programa para cálculo *flash* e ponto de bolha multicomponente.

2.2.3. Modelo termodinâmico

Todos os cálculos são baseados na equação de estado modificada de SRK (Soave, 1972).

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (08)$$

Sendo o parâmetro de mistura b derivado da regra de mistura linear convencional.

$$b = \sum_1^{N_c} z_i b_i \quad (09)$$

Sendo N_c o número de componentes. O correspondente parâmetro de componente puro, b_i é dado por:

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (10)$$

Onde o subscrito c refere-se à condição crítica. O parâmetro de componente puro é dado por a_i .

$$a_i = 0,4286 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} [f(T_{ri})]^2 \quad (11)$$

Onde T_{ri} corresponde a temperatura reduzida, dada por T/T_c e $f(T_r)$ é dado por (Mathias & Copeman, 1983):

$$f(T_r) = \begin{cases} 1 + C_1(1 - T_r^{1/2}) + C_2(1 - T_r^{1/2})^2 + C_3(1 - T_r^{1/2})^3, T_r < 1 \\ 1 + C_1(1 - T_r^{1/2}), T_r > 1 \end{cases} \quad (12)$$

O parâmetro a da equação de estado para uma mistura é calculado por uma expressão para a energia de excesso de Gibbs por meio da regra de mistura MHV2.

$$q_1[\alpha - \sum z_i \alpha_i] + q_2[\alpha^2 - \sum z_i \alpha_i^2] = \frac{g_0^E}{RT} + \sum z_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (13)$$

Os valores recomendados de q_1 e q_2 são, respectivamente, -0,478 e -0,0047 (Michelsen, 1990). Com esta regra de mistura o coeficiente de fugacidade, φ_i , é determinado pela Equação 14 (Dahl & Michelsen, 1990).

$$\ln \varphi_i = \ln \left[\frac{RT}{p(v-b)} \right] + \left(\frac{1}{v-b} - \frac{\alpha}{v+b} \right) b_i - \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \left[\frac{\partial(n\alpha)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \quad (14)$$

onde n é o número de moles, e a composição derivada de α é calculada por:

$$(q_1 + 2\alpha q_2) \frac{\partial(n\alpha)}{\partial n_i} = q_1 \alpha_i + q_2 \alpha_i^2 + \ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \quad (15)$$

e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i .

O MHV2 é um dos métodos mais aceitos e extensamente usados tendo como modelo EoS/ G^E com zero de pressão como referência. Kalospiros *et al.* (1995) e Orbey & Sandler (1997) concluíram que a diferença de tamanho entre componentes presentes na mistura leva a predição de equilíbrio líquido-vapor por uso do MHV2 como progressivamente mais pobre. Porém, o modelo é aplicado para sistemas com componentes que não diferem apreciavelmente em tamanho entre si. Qualquer modelo apropriado para o excesso de energia de Gibbs pode ser usada com relação à regra de mistura acima mencionada.

Dahl & Michelsen (1990) mostraram a habilidade do MHV2 em predizer equilíbrio de fase a alta pressão, quando usado em combinação com a Tabela de parâmetro do UNIFAC modificado (Larsen; Rasmussen; Fredenslund, 1987). Subseqüentemente, Dahl, Rasmussen e

Fredenslund (1991) mostraram que o modelo MHV2 pode ser usado para prever equilíbrio líquido-vapor para misturas com fluidos supercríticos e hidrocarbonetos de baixo peso molecular a altas pressões.

2.2.4. Métodos para determinar dados de equilíbrio líquido-vapor

Dois métodos são descritos na literatura, usados para obtenção de dados equilíbrio líquido-vapor: método dinâmico e estático.

2.2.4.1. Método dinâmico

São métodos onde correntes de fluidos são circuladas continuamente numa célula de equilíbrio. São usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das fases, tendo como desvantagem a necessidade de utilização de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes.

2.2.4.1.1. Método de saturação de gás

Nos métodos de saturação de gás, só uma fase é escoada enquanto a outra fase fica na célula de equilíbrio. Às vezes, esses métodos são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de semi-fluxo ou métodos de circulação de gás puro (Christov & Dohrn, 2002). Para a medida de ELV, uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica é passada através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas.

2.2.4.1.2. Recirculação das fases

Nesse aparato, a recirculação pode ser feita por uma fase (líquida ou vapor) ou pelas duas fases (líquida e vapor) através da célula de equilíbrio. O princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes são alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e pressão da mistura são mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto qualquer uma das fases ou ambas são re-circuladas.

As desvantagens de uma recirculação são a necessidade de temperaturas uniformes para evitar a condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação e a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão (quando for o caso). Então, métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico, onde pequenas mudanças na temperatura e pressão têm uma influência forte no comportamento das fases (Nagahama, 1996). Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio.

2.2.4.1.3.Método de fluxo contínuo

Este método foi desenvolvido especificamente para permitir medidas de ELV em altas temperaturas e altas pressões onde a degradação térmica de hidrocarbonetos poderia acontecer. Num projeto típico de um método de fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador (freqüentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente combinada passa numa célula de equilíbrio onde ocorre a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas, e analisadas, normalmente depois do experimento, e a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase vapor. Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (Christov & Dohrn, 2002).

2.2.4.2.Métodos estáticos

Compreendem os métodos nos quais o sistema é deixado alcançar o equilíbrio sem haver recirculação das fases, ainda que haja agitação do sistema. Nesse caso, em geral, a amostragem das fases acarreta perturbações significativas no sistema. Cada substância é colocada numa célula de volume constante ou variável e, em seguida, temperatura e pressão são ajustadas para provocar uma separação de fase (Nagahama, 1996). O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, pois uma vez estabilizada a temperatura do sistema (fechado), a pressão conseqüentemente se estabiliza e o equilíbrio fica então caracterizado naquelas condições (Chiavone-Filho, 1988). Para chegar ao estado de equilíbrio são usados agitadores magnéticos ou equipamento oscilante.

2.2.4.2.1.Método Sintético

O método sintético envolve a determinação do limite de estabilidade de fases, não havendo amostragem. Nesses tipos de aparato pode-se determinar ponto de bolha e orvalho e outros limites de solubilidade. A idéia do método sintético consiste em preparar uma mistura de composição global conhecida e então observar o comportamento de fase em uma célula de equilíbrio. Valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. Então, a temperatura ou pressão é variada até a observação da formação de uma nova fase. O método sintético pode ser usado onde o método analítico falha, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido (Christov & Dohrn, 2002).

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 se faz valer desses princípios para realizar diversos processos de transferência de massa.

2.3.2. Absorção

A absorção é uma operação básica na engenharia química, que estuda 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 contracorrente 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 uma 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).

2.3.2.1. Modelo teórico para a transferência de massa na interface gás-líquido

2.3.2.1.1. Teoria da dupla resistência

Proposta por Lewis & Whitman, de 1924 até hoje, a teoria da dupla resistência é a mais aceita e conceitua a altura de uma unidade de transferência. Existem outros modelos que tratam de explicar a transferência de massa, um deles proposto por Higbie, chamado modelo de penetração, e outro por Danckwerts, conhecido como modelo da superfície renovada; contudo o mais utilizado é o modelo da dupla resistência.

A clássica teoria da dupla resistência (Figura 09) foi usada para explicar o mecanismo de transferência de massa de um soluto entre o gás e o líquido. Isto sugere que as duas fases estejam em equilíbrio na interface, o que faz com que não exista resistência na interface e que toda a transferência de massa aconteça nas duas camadas finas nos dois lados da interface. As

concentrações no seio das fases são admitidas como uniformes, resultado da difusão molecular (Maddox & Hines; 1986).

Considerando a velocidade de transferência de massa de um soluto A desde o seio de uma solução, podem-se escrever as seguintes equações:

$$N_A = k_x(x_{Ai} - x_A) = K_x(x_A^* - x_A) \quad (16)$$

$$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) = K_y(y_A - y_A^*) \quad (17)$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m \cdot k_y} + \frac{1}{k_x} \quad (18)$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m^*}{k_x} \quad (19)$$

Sendo:

N_A : Velocidade de fluxo molar do componente A

k_x : Coeficiente de transferência individual relativo à fase líquida.

k_y : Coeficiente de transferência individual 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

x_{Ai} : Fração molar, na fase líquida, da espécie A na interface i

x_A : Fração molar, na fase líquida, da espécie A

x_{Ai}^* : Fração molar, na fase líquida, da espécie A no equilíbrio

y_A : 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

m e m^* : Constantes. No caso da curva de equilíbrio ser uma reta: $m = m^*$.

O mecanismo exato da transferência de massa em uma coluna é muito mais complicado que o descrito neste texto. A velocidade de transferência de massa está influenciada pela complicada hidrodinâmica da turbulência interfacial e da coalescência e redispersão das bolhas. Além de tudo isso, a teoria da dupla resistência é aplicável para interpretar os parâmetros que regem a velocidade de transferência de massa. Para os equipamentos onde não se pode medir diretamente a área interfacial, estas equações modificam-se, incluindo o termo de área, obtendo-se o coeficiente volumétrico de transferência de massa (Garnica, 1999).

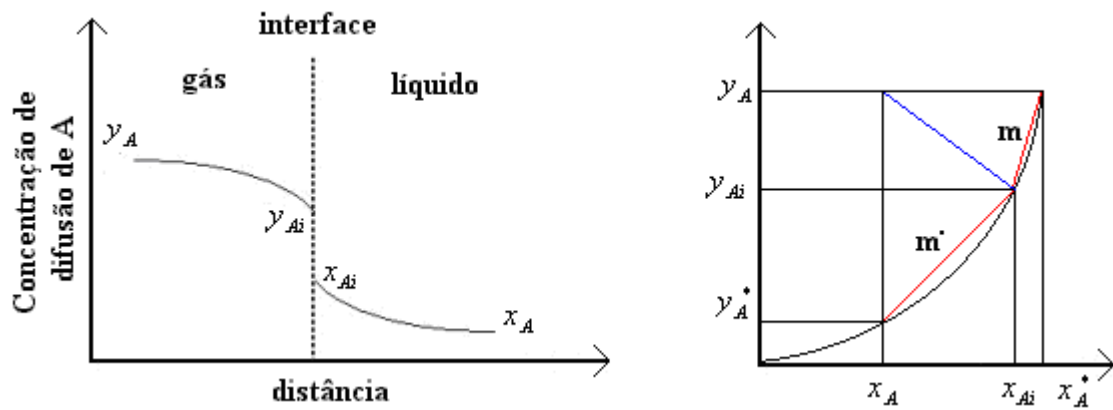


Figura 9. Teoria da dupla resistência.

2.3.2.2. 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 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:

$$N_A = K_y (Y_A - Y_A^*) \quad (20)$$

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

$$N_A \cdot a = K_y \cdot a (Y_A - Y_A^*) \quad (21)$$

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

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

Através do balanço para o contato contracorrente 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*, nos é permitido fazer:

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

Em função de dz , temos:

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

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:

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

Denominando:

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

e

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

Analogamente para técnica de separação L→G:

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

e

$$NUT_L = \int_{X_{A2}}^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(X_A - X_A^*)} \quad (30)$$

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).

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

Uma outra maneira de determinar o NUT é por meio do método gráfico, sendo este por meio de integração gráfica. A Figura 10 mostra que a força motriz $Y-Y^*$ é determinada ponto a ponto, após conhecidas as retas de operação e de equilíbrio.

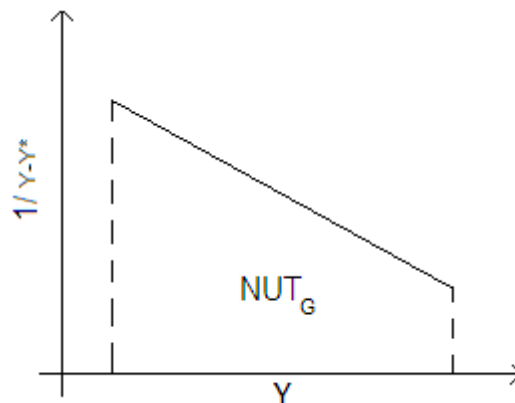


Figura 10. Determinação gráfica do NUT_G .

Dessa forma, obtém-se o NUT por integração da área representada na Figura 10. A área nessa Figura pode ser calculada numericamente, por exemplo, via regra de Simpson.

$$NUT = \frac{h}{3} \cdot [f_o + 4f_{(2j+1)} + 2f_{(2j)} + f_n] \quad (32)$$

Sendo $h = \frac{y_2 - y_1}{n}$, n é o número de intervalos entre y_2 e y_1 e $f = \frac{1}{y - y^*}$. O método gráfico pode ser estendido para soluções concentradas. A força motriz a ser empregada, nessa situação, é a diferença da fração molar do soluto, além de se utilizar k_y no cálculo da AUT para $G \rightarrow L$.

2.3.3. Colunas recheadas

Normalmente as colunas recheadas são especificadas para o uso quando a coluna de pratos não é possível por causa de características fluidas indesejáveis ou alguma exigência de configuração especial.

Condições que favorecem a escolha de colunas recheadas são:

- Colunas com diâmetro menor que 0,6 m, o recheio é normalmente mais barato que pratos, a menos que sejam requeridos recheios de metal.
- Ácidos e muitos outros materiais corrosivos podem ser controlados dentro de colunas recheadas porque a construção pode ser de cerâmica, carbono, ou outros materiais resistentes.
- Os recheios exibem, freqüentemente, características de eficiência-queda de pressão desejáveis para destilações a vácuo.
- Líquidos que tendem a espumar podem ser controlados mais prontamente dentro de colunas recheadas por causa do relativamente baixo grau de agitação líquida pelo gás.
- O *Hold-up* líquido pode ser bastante baixo em colunas recheadas, uma vantagem quando o líquido é de modo termicamente sensível (Perry, 1997).

2.3.3.1. Escolha do recheio

À medida que a dimensão do recheio aumenta, a capacidade máxima e a altura equivalente a um prato teórico são também aumentadas, mas o custo por unidade de volume e perda de carga são reduzidos. Então, para um determinado serviço, o tamanho do recheio influencia no diâmetro e na altura da coluna, na perda de carga total e no custo do recheio.

Um aumento na altura da torre é, frequentemente, menos oneroso do que um aumento no diâmetro, devido às construções, às estruturas internas, às tubulações e aos suportes.

A eficiência, a perda de carga e a capacidade dos recheios são funções da área superficial e da porosidade dos recheios. As qualificações importantes são: percentagem de molhabilidade da área total e formato aerodinâmico. Dessa forma, anéis de Raschig e anéis de Pall têm área específica e porosidade aproximadamente equivalentes, mas comportamentos diferentes.

O tamanho nominal de um recheio não deve ser maior que 1/8 do diâmetro da coluna (Treybal, 1980), com sérios riscos de má distribuição do líquido. Na prática, um recheio com a metade desta dimensão é frequentemente vantajoso, desde que a vazão de líquido seja compatível. O recheio deve apresentar algumas qualidades, tais como: alta porosidade e alta área específica, baixa perda de carga, resistência química e mecânica, formato irregular de modo a evitar escoamento preferencial, baixo custo e baixo peso específico.

A escolha do tipo de recheio que deve ser usado é, na maioria das vezes, determinada pela natureza do líquido envolvido no processo. Nos sistemas de absorção, solventes com solutos altamente corrosivos e em temperaturas um pouco elevadas são normalmente empregados. Isto implica que o material mais interessante economicamente seja o cerâmico ou, quando as condições e a temperatura permitirem, o plástico (Caldas *et al.*, 2003).

2.3.3.2. Grau de molhamento em colunas recheadas

A transferência de massa está diretamente relacionada com a “molhabilidade” apresentada pelo recheio no interior da coluna. Esta, por sua vez, condiciona-se à distribuição do líquido pelo recheio. No topo da coluna, o líquido é despejado em certas posições, com baixo coeficiente de transferência de massa. À medida que o líquido desce pela coluna, vai se distribuindo mais uniformemente pelo recheio e o coeficiente de transferência de massa aumenta atingindo um valor máximo onde o recheio está mais perfeitamente molhado. A partir deste ponto, os efeitos de canalização começam a aparecer, distribuindo irregularmente o líquido pelo recheio, e o coeficiente começa a decrescer. À medida que se aumenta a altura do recheio, favorece-se a distribuição irregular do líquido devido às canalizações, com conseqüente aumento no valor da altura equivalente a um prato teórico. A utilização mais eficiente do recheio está condicionada ao fato de a razão de líquido não ser inferior a certo limite. A razão de molhamento é dada por (Caldas *et al.*, 2003):

$$WR = \frac{V_L}{a_p} \quad (33)$$

Na qual:

V_L : velocidade superficial da fase líquida, m/s;

a_p : área específica do recheio, m²/m³;

WR : razão de molhamento, m³/m·s.

2.3.3.3. Hidrodinâmica de colunas recheadas

A otimização da operação de absorção de gás em uma coluna recheada requer uma completa compreensão dos parâmetros hidrodinâmicos, como queda de pressão e retenção da fase dispersa (*hold-up*). Estes parâmetros são função de muitas variáveis, como a velocidade das fases, características dos fluidos e condições operacionais (temperatura, pressão, propriedades físico-química) juntamente com o tipo de coluna recheada (tamanho, forma, porosidade do leito). Um grande número de estudos nesta área está trazendo muita informação para as diferentes colunas, bem como modelos semiteóricos ou relações totalmente empíricas (Heymes *et al.*, 2006).

Vários autores tentaram explicar os resultados experimentais por uma aproximação fenomenológica. Através destes estudos foram identificados três diferentes regimes hidrodinâmicos dentro de uma coluna recheada com fluxo contracorrente.

(i) regime abaixo do ponto de carregamento (*loading point*), onde o fluxo de gás e líquido não tem uma considerável interação (neste caso o *hold-up* líquido não é dependente da velocidade do gás); (ii) regime na zona de carregamento, onde a tensão de cisalhamento entre o gás e o líquido aumenta lentamente no início e depois aumenta rapidamente até atingir o ponto de inundação (onde o *hold-up* líquido aumenta com a taxa de fluxo do gás) e; (iii) regime no ponto de inundação (*flooding point*) que corresponde a um estado hidrodinâmico crítico, pois a um determinado processamento líquido, a taxa de fluxo de gás fica alta bastante de maneira que ocorre o transbordamento do líquido da coluna.

De um ponto de vista industrial, é de interesse predizer a queda de pressão por unidade de altura $\Delta P/Z$ (Pa/m) e o *hold-up* líquido total (h_L). Além disso, é importante calcular o ponto de inundação (definido pelos valores de velocidade do gás que inunda a coluna (v_G) para cada velocidade de líquido (v_L) que não deve ser alcançado durante operação normal.

2.3.3.3.1. Regimes de borbulhamento

O escoamento ascendente de uma dispersão gás/líquido conduz ao aparecimento de diferentes regimes de borbulhamento, traduzindo o modo de contato e a forma de interação entre as fases. Estes regimes e seus respectivos limites estão intimamente ligados às condições

operacionais (vazões do gás e do líquido, pressão e temperatura), às propriedades físico-químicas do líquido e do gás e também às dimensões da coluna. Têm, em consequência, uma forte influência sobre os parâmetros hidrodinâmicos, de transporte de massa e calor e de mistura. Segundo a classificação de Wallis (1969), existem três regimes de borbulhamento que aparecem à medida que a velocidade superficial do gás aumenta (Figura 11).

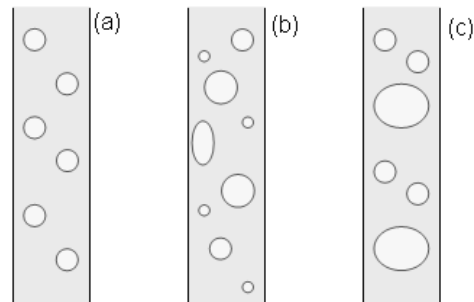


Figura 11. Regimes hidrodinâmicos em colunas de borbulhamento. (a) regime homogêneo, (b) regime heterogêneo e (c) regime pulsante.

O regime de dispersão homogênea (*bubbly flow*) é caracterizado pela uniformidade do tamanho das bolhas ao longo da seção e da altura da coluna. O regime de dispersão heterogênea (*churn-turbulent flow*) é identificado quando começa a apresentar uma heterogeneidade espacial entre as bolhas. O crescimento da população das bolhas conduz a uma interação entre as bolhas vizinhas através de suas caudas (*wakes*). Ao se atingir uma densidade de população de bolhas, qualificada como “crítica”, esta interação leva a um início do processo de aglutinação (*clustering*) das bolhas. Estas sobem ao longo do eixo central da coluna com velocidades de ascensão maiores que as das bolhas individuais, provocando assim uma recirculação do líquido. À medida que a velocidade do gás aumenta, a densidade das bolhas aumenta e as bolhas aglutinadas começam a coalescer formando os primeiros “*slugs*”, bolhas de gás do tamanho do diâmetro da coluna. O regime pulsante (*slug flow*) descreve o estado estável de formação dos “*slugs*” com uma frequência quase constante. Existe ainda uma mistura de bolhas bem agitadas e do líquido entre os “*slugs*” adjacentes (Wallis, 1969).

2.3.3.3.2. Queda de pressão

A queda de pressão é o mais importante critério de configuração para coluna recheada, pois quantifica a dispersão das fases e é um fator decisivo para a estimativa da eficiência (Heyouni, Roustan, Do-Quang, 2002).

A queda de pressão depende dos seguintes fatores: velocidade da fase líquida e gasosa, tipo do fluido e tipo do recheio.

A análise da queda de pressão leva às seguintes observações: (i) um aumento na área superficial do recheio ou a diminuição da porosidade conduzem a uma maior queda de pressão, (ii) o aumento da densidade do gás aumenta a queda de pressão, (iii) a queda de pressão é insensível a baixas velocidades de gás, assim como a viscosidade do líquido é para o *hold-up* líquido; enquanto que para alta velocidade de gás, aumenta a queda de pressão (Figura 12).

Para uma determinada velocidade do gás a queda de pressão aumenta com o aumento da velocidade do líquido devido, principalmente, a reduzida seção transversal livre, disponível para o fluxo de gás, em razão da presença do líquido. A região abaixo da linha (B-B'), a retenção líquida, isto é, a quantidade de líquido contida no recheio, é razoavelmente constante com a variação na velocidade do gás, embora aumente com o fluxo do líquido. Na região cruzada (B'-C'-C-B) a retenção líquida aumenta rapidamente com o regime de gás, a área livre de fluxo do gás torna-se menor aumentando a queda de pressão. Esta região é conhecida como zona de carga. Na medida em que o regime do gás aumenta até (C'-C) para um regime fixo de líquido ocorrem algumas mudanças: (i) pode aparecer na parte superior do recheio uma camada de líquido, através da qual borbulha o gás; (ii) o líquido pode encher a coluna, começando do fundo, já que se produz uma mudança gás-líquido contínuo-disperso a líquido-gás contínuo-disperso (inversão); (iii) através do recheio pode rapidamente subir espuma. Logo depois, aumenta rapidamente a retenção do líquido pelo gás e assim a coluna esta inundada, aumentando a queda de pressão (Perry, 1997).

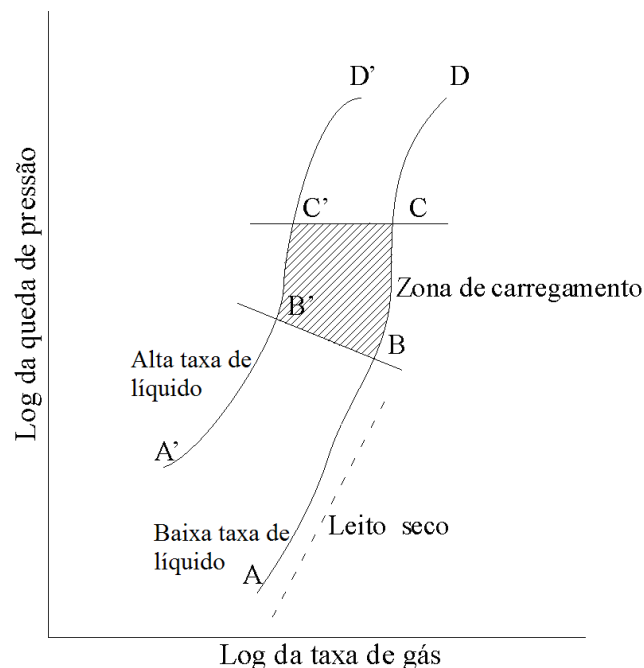


Figura 12. Comportamento da queda de pressão em colunas recheadas.

2.2.3.3.3. Correlações empíricas para a queda de pressão

Várias correlações empíricas existem para prever teoricamente como a queda de pressão comporta em função da velocidade dos fluidos, propriedades físicas dos fluidos, porosidade e geometria do leito, tamanho de partícula, e distribuição de tamanho de partícula. Uma das equações mais utilizadas é a de Ergun (1952). Ela ganhou destaque, pois seu modelo abrange qualquer condição de fluxo (turbulento, laminar, ou transitivo).

$$\frac{\Delta P}{L} = av + b^2 v^2 \quad (34)$$

Sendo os coeficientes

$$a = 150 \frac{u}{d^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad b = \sqrt{1,75 \frac{\rho}{d} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right)} \quad (35)$$

sendo v a velocidade do fluido, ε a porosidade e u a viscosidade do fluido.

O primeiro termo da equação corresponde à contribuição do fluxo laminar e a segunda ao fluxo turbulento (Felice & Gibilaro, 2004).

Outro modelo geralmente utilizado foi desenvolvido por Leva (1947).

$$\Delta P = C_2 \cdot 10^{C_3 \cdot v_L} \cdot \rho_l \cdot v_L^2 \quad (\text{coluna irrigada}) \quad (36)$$

$$\Delta P = C_2 \cdot \rho_g \cdot v_L^2 \quad (\text{coluna molhada}) \quad (37)$$

sendo C_2 , C_3 , coeficientes de empacotamento para o recheio utilizado (Perry, 1997).

Além de modelos que utilizam parâmetros como velocidade, viscosidade e porosidade, modelos foram propostos utilizando os números adimensionais (Tabela 2).

Tabela 2. Correlações sugeridas para a predição da queda de pressão utilizando números adimensionais.

Referência	Correlação
Ford (1960)	$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{0,0407 g \rho_l \mu_l}{\mu_g} Re_l^{0,29} Re_g^{0,57}$
Saada (1972)	$\frac{\Delta P}{Z} = 0,027 g \rho_l Re_g^{0,51} Re_l^{0,35}$

2.2.3.4. Retenção da fase dispersa - hold-up

A retenção da fase dispersa (*hold-up*) é um dos parâmetros mais importantes no *scale-up* de colunas recheadas. Definida como a percentagem de volume de gás na mistura bifásica gás/líquido ou trifásica gás/líquido/sólido, ela pode ser determinada por várias técnicas, sendo mais usadas as seguintes: (i) técnica de medição de deslocamento de altura inicial do líquido

após sofrer uma expansão devido ao borbulhamento do gás (Merchuk *et al.*, 1994); (ii) técnica manométrica, que se baseia na medição do perfil da pressão ao longo da coluna em regime permanente (Shetty *et al.*, 1992); (iii) método de drenagem, que se baseia na medição do volume de líquido escoado em função da velocidade da fase gasosa aplicada na coluna (Urrutia *et al.*, 1996). Este método é bastante utilizado para obtenção de medidas de *hold-up*, pela sua simplicidade e particularmente para os poros dos recheios.

Muitos estudos experimentais realizados mostram que a retenção da fase dispersa está intimamente ligada às condições operacionais, às propriedades físico-químicas do gás e do líquido, às dimensões da coluna e ao diâmetro médio das bolhas.

O *hold-up* líquido pode ser considerado como a variável dependente do líquido na operação de coluna recheada. O *hold-up* tem influência direta na transferência de massa da fase líquida, no ponto de inundação, no gradiente de pressão da fase gasosa, e na transferência de massa. O *hold-up* é o parâmetro que define o comportamento instável da coluna.

Muitos trabalhos têm medido o *hold-up*, com ou sem fluxo de gás, e têm produzido descrições empíricas dos seus resultados. Somente a correlação de Otake e Okada tem a forma adimensional e pode proporcionar alguma generalização. Esta correlação ajusta muito bem dados experimentais disponíveis, mas é derivada através de métodos essencialmente empíricos.

2.2.3.4.1. Tipos de *hold-up*

Três tipos de *hold-up* têm sido discutidos na literatura, sendo eles:

- *Hold-up* dinâmico: o total de líquido no recheio da coluna a uma determinada condição de operação.
- *Hold-up* estático: a quantidade de líquido que permanece no recheio depois que este foi completamente molhado e escoado o líquido por muito tempo.
- *Hold-up* operacional: é a diferença entre o *hold-up* dinâmico e o estático.

O *hold-up* estático é claramente uma função das propriedades estáticas. De um modo semelhante é considerado normalmente que taxas de fluxo e propriedades dinâmicas afetam apenas o *hold-up* operacional. Esta suposição insinua que o *hold-up* estático permanece estagnado e abaixo das condições de operação. A alta taxa de líquido não altera significativamente o *hold-up* estático, ou seja, traz somente uma pequena contribuição para o total (Buchanan, 1967).

2.2.3.4.2. Correlações empíricas para o *hold-up*

Diversos autores tentaram desenvolver numerosos modelos para a hidrodinâmica de colunas por meio de parâmetros adimensionais. Estes parâmetros levam em conta as propriedades do sistema juntamente com a velocidade de gás e líquido. Estas relações são indispensáveis para o *scale-up* da coluna. A Tabela 3 resume uma lista de representativos trabalhos em hidrodinâmica de colunas recheadas.

Tabela 3. Correlações sugeridas para a predição do *hold-up* líquido utilizando números adimensionais.

Referência	Correlação
Saada (1975)	$h_l = 0,32 \cdot (Re_l / Re_g)^{0,07}$
Akita & Yoshida (1974), Hikita <i>et al.</i> (1980)	$h_l = 0,672 \cdot Ca^{0,578} \cdot Mo^{-0,131} \cdot (\rho_l / \rho_g)^{0,062} \cdot (\mu_g / \mu_l)^{0,107}$
Miyahara <i>et al.</i> , (1992)	$h_l = \frac{0,000153}{d_p^{1,2}} + 0,0000142 \varepsilon^{0,66} (\mu_l / \mu_{H_2O})^{0,75} d_p^{-1,2} + 411 (Z / d_p)^{-0,35}$ $Ca^{0,8} Mo^{-0,16} Fr_g$
Sivakumar <i>et al.</i> (2005)	$h_l = 1,15 \cdot Fr_g^{0,3} \cdot Fr_l^{-0,05} \cdot \varepsilon^{2,1}$

2.2.3.5. Ponto de carregamento – *loading point*

O ponto de carregamento, também conhecido como *loading point*, é normalmente definido em termos do gradiente de pressão da fase gasosa pelo gráfico da queda de pressão versus a velocidade da fase gasosa para diferentes velocidades de líquido (Buchanan, 1967). Quando os dados experimentais são plotados desta forma a maioria dos pontos formam uma curva com um ponto de inflexão. Este ponto de discordância na curva indica o *loading point*. Quando trabalhamos com coluna transparente é possível através de uma observação visual perceber que o aumento da velocidade do gás altera o fluxo líquido até que a região de carregamento seja alcançada. A partir deste momento o padrão começa a mudar e uma formação de líquido no recheio pode ser observada. Este fenômeno dá origem ao *loading point*. Medidas de *hold-up* e da queda de pressão numa faixa de velocidade das fases líquida e gasosa confirmam uma íntima relação destes parâmetros na determinação do *loading point* (Figura 13).

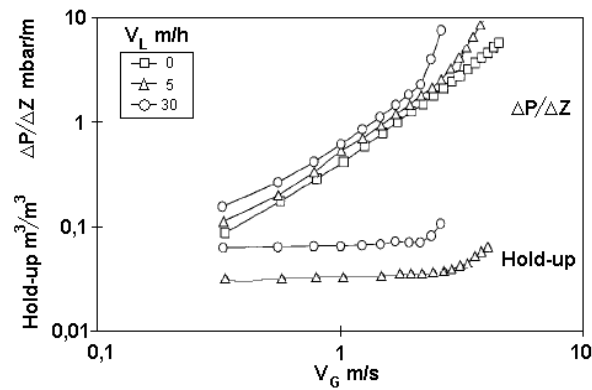


Figura 13. ΔP e *hold-up* líquido, recheio Montz-Pak B1-250 em função da velocidade de gás, diâmetro da coluna 0,45 m e altura do recheio 2,0 m (Verschoof & Olujic, 1999).

Acima do *loading point*, o fluxo da fase líquida é impedido pelo fluxo da fase gasosa, com um aumento acentuado do *hold-up* líquido, e conseqüentemente da queda de pressão.

2.2.3.6. Capacidade de inundação - *flooding point*

A capacidade de inundação, também conhecido como *flooding point*, corresponde a um estado hidrodinâmico crítico na operação de uma coluna recheada. É atingido quando, em um determinado processamento líquido, a velocidade do gás é alta o suficiente para interferir no fluxo do líquido. Leva (1947) através da análise de seus resultados de *flooding* e *loading point* mostrou que estes parâmetros mostram as seguintes tendências: (i) alta densidade de gás promove mais baixa velocidade de gás no *flooding point* e a transição no *loading point* para uma determinada velocidade da fase líquida, (ii) alta porosidade do recheio e baixa área superficial induz a um maior *flooding point*, (iii) a viscosidade do líquido não interfere no *flooding point* e *loading point*, (iv) a porosidade de recheio produz pouco efeito no início do *loading point*, mas um aumento na área superficial do recheio diminui a zona *pre-loading point* (Piché *et al.*, 2001)

2.2.4. Aplicação de tensoativos em processos de absorção

Quando são acrescentados tensoativos a um sistema 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).

2.3. Aspectos teóricos sobre a desidratação do gás natural

2.3.1. 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 19, 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 implicações devido à presença de contaminantes, tais como CO_2 , H_2S , N_2 e H_2O , logo houve a necessidade de regenerá-lo. Deste então, o estudo para a desidratação do gás natural tem crescido bastante, seja com sólido dessecante ou com líquido dessecante. Assim, para a compreensão sobre a desidratação do gás natural faz-se necessário um estudo sobre os processos utilizados.

2.3.2. Água no gás natural

O gás natural é definido como sendo uma mistura de compostos inorgânicos, hidrocarbonetos e alguns contaminantes. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, 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, e não-associado, que está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo (Paiva, 2000). 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 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 de água 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 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: (i) 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; (ii) Evitar formação de meio ácido corrosivo, decorrente da presença de água livre em contato com gases ácidos, que podem estar presentes no gás; (iii) Impedir a formação de hidratos.

2.3.3. Desidratação do gás natural

O gás natural é um combustível 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. Considerado como combustível o gás natural contém alguns contaminantes, dos quais a impureza indesejável mais comum é a 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 ANP (Tabela 4).

Tabela 4. Especificação do gás natural - Portaria ANP N° 104, DE 8.7.2002-DOU 9.7.2002.

Característica	Unidade	Limite			Método	
		Norte	Nordeste	Sul,Sudeste,Cento-Oeste	ASTM	ISSO
Poder calorífico superior	kJ/m^3	34.000 a 38.400 9,47 a 10,67	35.000 a 42.000 9,72 a 11,67		D 3588	6976
	kWh/m^3	40.500 a 45.000	46.500 a 52.500			
Índice de Woobe	kJ/m^3	40.800 a 47.300	49.600 a 56.000		-	6976
Metano, mín.	% vol.	68,0	86,0		D1945	6974
Etano, máx.	% vol.	12,0	10,0			
Propano, máx.	% vol.	3,0				
Butano e mais pesados, máx.	% vol.	1,5				
Oxigênio, máx.	% vol.	0,8	0,5			
Inertes ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$), máx.	% vol.	18,0	5,0	4,0		
Nitrogênio, máx.	mg/m^3	Anotar	2,0			
Enxofre, máx.	% vol.	70			D5504	6326-5 6326-5
Gás sulfídrico (H_2S), máx.	mg/m^3	10,0	15,0	10,0	D5504	6326-2 6326-5
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	$^{\circ}\text{C}$	-39	-39	-45	D5454	-

Visto que -39°C 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 técnicas diferentes empregadas para desidratar o gás natural, mas só dois tipos de equipamentos de desidratação estão em uso atualmente: absorção por líquidos dessecantes e adsorção com sólidos dessecantes.

2.3.3.1. Desidratação com líquido dessecante

Vapor de água pode ser removido do gás natural por borbulhamento contracorrente do gás por líquidos que tem afinidade pela água. Esta operação é chamada de absorção. Entre os vários líquidos que podem ser usados para absorver água do gás natural, temos como exemplo 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 outros processos específicos de desidratação (Manning & Thompson, 1991).

2.3.3.1.1. Propriedades dos líquidos dessecantes

Visto que o líquido dessecante mais utilizado é o glicol, seguem algumas características como também sua operação.

O glicol é o dessecante líquido mais efetivo em uso atualmente, desde que ele tenha higroscopicidade alta, baixa pressão de vapor, ponto de ebulição alto e baixa solubilidade no gás natural. Para desidratar o gás natural, quatro tipos de glicóis são usados, sendo eles: etilenoglicol (EG), dietilenoglicol (DEG), trietilenoglicol (TEG) e tetraetilenoglicol (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. Líquidos (por exemplo, água, hidrocarbonetos leves) em gás podem requerer a instalação de um separador eficiente à frente do absorvente. Soluções de glicol altamente concentradas tendem a ficar viscosas a baixas temperaturas e com isso dificultam o bombeamento. Linhas de glicol podem solidificar completamente a baixas temperaturas quando a planta não está em operação. O problema mais significativo é o problema ambiental, devido a emissões de voláteis e contaminação de solo. Esforços são feitos para determinar a extensão de emissões associada ao processo e desenvolvimento de maneira a reduzir estas emissões (Rueter; Murff; Beitler, 1996).

2.3.3.2. 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. A 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 de superfície. O processo de adsorção, em oposição ao processo de absorção, não envolve nenhuma reação química. Adsorção é puramente um fenômeno de superfície. O grau de adsorção é uma função de temperatura e pressão de operação; a adsorção aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. A desidratação de quantidades muito pequenas de gás natural a baixo custo pode ser alcançada utilizando dessecante sólido.

2.3.3.2.1. Propriedade 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 o componente a ser removido, e devem ser fáceis e economicamente regenerados. Devem possuir resistência mecânica devido ao fluxo gasoso que atravessa o leito de sólido, para que não haja produção de finos, e não ser esmagado. Eles devem ter preços acessíveis, não serem corrosivos, não tóxicos e quimicamente inertes. Não deve haver nenhuma mudança apreciável no volume durante adsorção e 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 $-73,33^{\circ}\text{C}$. 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 reduzem sua afinidade por água e podem conduzir à perda de valiosos componentes de hidrocarboneto ao gás de combustível, e reidratação, que destrói sua atividade (Kohl & Nielsen, 1997).

Peneira molecular: são cristais formados por alumino-silicato e sua característica é a uniformidade na dimensão de seus poros. A peneira molecular produz gás seco com concentração de 1 ppm (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, 1998).

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, a 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 tendência a quebrar quando em contato com água líquida (Manning; Thompson, 1991).

Zeólitas: por definição, zeólitas são 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 o são 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).

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

2.4. Princípio do processo de extração de água do gás natural por microemulsão

Nos sistemas convencionais de tratamento do gás são utilizados sólido ou líquido dessecante. Em ambos os sistemas o soluto se encontra dissolvido no diluente (gás natural) e a transferência de massa ocorre devido às condições de equilíbrio e, conseqüentemente, ao gradiente de concentração que se forma na interface.

Os sistemas contendo misturas de tensoativos e óleos são pré-dispostos a solubilizarem água em seu leito, caracterizando assim a formação de um sistema microemulsionado. A solubilização da água por este sistema pode ser aproveitada para promover a remoção da umidade do gás natural.

O processo consiste em fazer entrar em contato com o gás, um sistema tensoativo/óleo que seja propício à solubilização de uma grande quantidade de água (Figura 14). Neste caso

deve-se selecionar um sistema onde a região de microemulsão seja bem abrangente para assim possibilitar que a interação entre a parte hidrofílica do tensoativo e a água supere as interações entre o gás e as moléculas de água (Dantas Neto *et al.*, 2004).

Este processo pode ser comparado com um sistema de absorção onde a mistura tensoativo/óleo entra no sistema como a fase líquida que vai purificar a corrente gasosa (gás natural).

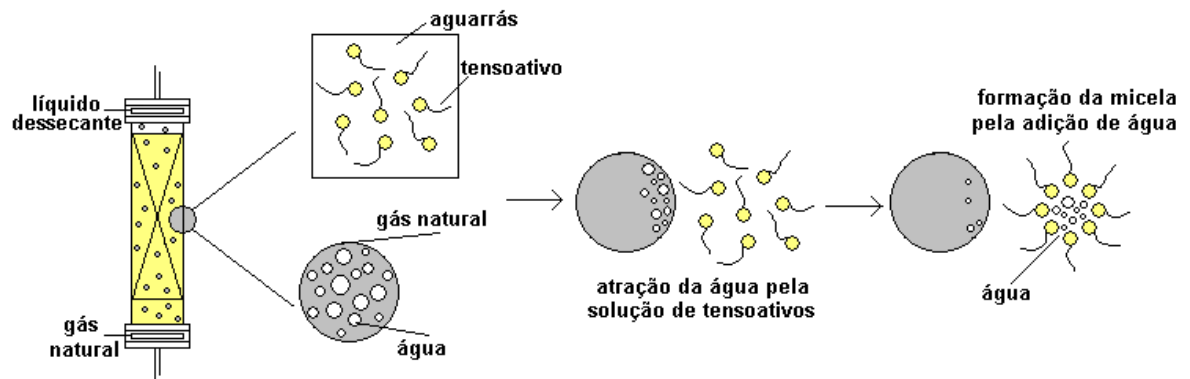


Figura 14. Mecanismo de transferência de água presente no gás para o interior das micelas.

Capítulo III

ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

3.1. 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 dietilenoglicol. 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 *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, direcionaram 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 refulvedor 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, fornecendo 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.

Pesquisas realizadas por Rice e Murphy, em 1988, permitiram o desenvolvimento de membranas assimétricas para o processamento de desidratação de gases. As membranas são formadas por 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, absorvem 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, Gavlin e Goltsin, em 1998, adicionaram à 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 frequentemente presentes em gás natural. Além disso, a presença 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%.

Em 1999, Rao, Sircar e Golden 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.

Eimer e Andersson, em 1995, desenvolveram o processo de purificação do gás natural para fazer com que o mesmo satisfaça as especificações de gás ou de tubulação de maneira que o gás tenha um ponto de orvalho entre 0 e 18°C e um teor de H₂S abaixo de 4 ppmv. H₂S e H₂O são removidos simultaneamente do gás natural em uma coluna de absorção onde o gás é posto em contato com uma solução de amina-glicol. A solução de glicol é aquecida, evaporada instantaneamente e posta em contato com um gás de extração. Depois que o gás de extração, que contém H₂S, é queimado com ar, o H₂S é convertido a SO₂ e subsequentemente é absorvido em uma unidade de contato à qual é fornecida água do mar e posto em contato

com o gás de exaustão proveniente da unidade de combustão. A solução de absorção é de preferência uma mistura de uma alcanol amina primária e/ou secundária em mono-, di- e/ou trietilenoglicol.

Jullian, Lebas e Thomas, em 2001, 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.

Em 2004, as membranas voltaram a ser alvo de estudos no que diz respeito à desidratação do gás. Wijmans, Ng e Mairal utilizaram membranas aquecidas com solução de glicol no processo de desidratação. A unidade de separação utilizava membrana poliméricas ou membranas inorgânicas, com um apoio cerâmico coberto com uma camada seletiva de zeólita ou sílica.

A ocorrência de gás natural também abrange os ambientes aquáticos. Muitas reservas de gás natural estão localizadas no subsolo do assoalho oceânico. Por estarem submetidos a alta pressão e baixa temperatura, estes reservatórios apresentam grande chance de estarem na forma hidrato. Com o objetivo de utilizar estas reservas, Amin, em 2006, publicou uma patente, na qual é descrito um procedimento para desidratação do gás natural específico para áreas aquáticas. O processo de desidratação consiste na troca de calor de 30 linhas de gás.

Em 2007, Minkinen, Rojey e Lecomte, publicaram um processo de desidratação do gás natural associado à dessulfurização, através do contato com soluções de amina. Neste processo, o gás natural é dessulfurizado por meio de 3 colunas contendo solução aquosa de amina. Em seguida, o gás é então desidratado em 4 colunas com solvente rico em amina. Depois das operações, o solvente contendo H₂S e água é levado para regeneração. Parte do solvente regenerado é enviada de volta para o processo. Outra parte do solvente regenerado é levado para coluna de destilação com 18 estágios a fim de produzir um solvente rico em amina.

3.2. Desidratação do gás natural na UTG/GMR

A UTG/GMR é formada basicamente pelo *Slug Catcher*, unidade de dessulfurização e desidratação e compressores. O gás natural proveniente dos campos de produção de Pescada, Arabaiana e Ubarana é levado ao *Slug catcher*, aos vasos de desidratação, para então ser levado às UPGNs.

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, composto com grande área superficial que possui características higroscópicas. O sistema de secagem em Guamaré é composto de três colunas, no qual duas operam adsorvendo água do gás natural à pressão de alimentação de 69,5 kgf/cm² e à 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 o 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 passa de 50 °C para 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 a parte gasosa segue novamente para secagem junto com o gás de carga da peneira molecular (Cavalcanti Neto, 2002).

Capítulo IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

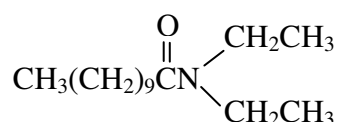
4.1.1. Tensoativos

4.1.1.1. AMD 60

A dietanolamina do ácido graxo do coco, também conhecida como AMD 60, é um tensoativo não-iônico compatível com a maioria dos tensoativos aniônicos, catiônicos e anfotéricos. É indicada na fabricação de detergentes líquidos em geral, proporcionando espessamento, ação emoliente, devolvendo a oleosidade natural da pele. Em concentrações normais de uso, promove e estabiliza a espuma.

Em misturas com Alquibenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Alquil Éter Sulfatos (EAS), exerce ação sinérgica potencializando a detergência.

Por apresentar característica levemente alcalina, ajuda na neutralização do ácido sulfônico (Tebras, 2005). A amida 60 pode ser representada pela seguinte fórmula geral:



4.1.2. Tensoativos etoxilados

Os tensoativos etoxilados são obtidos da reação de um álcool ou ácido graxo com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL, permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

Os produtos etoxilados são tensoativos não-iônicos, cuja parte hidrofóbica da molécula é proveniente de nonilfenol ou álcool láurico e a parte hidrofílica da cadeia é formada de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula, alterando-se sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsificantes, detergentes, solubilizantes, umectantes e desengraxantes. Estes produtos apresentam inúmeras aplicações, de acordo com o grau de etoxilação, desde a área petrolífera até aplicações na indústria têxtil, atuando como emulsionante na lavagem de fibras artificiais e sintéticas.

4.1.2.1. UNTL L

Os produtos da linha UNTL L são obtidos pela reação de álcool laurílico, de origem natural, com óxido de eteno. A linha UNTL L é representada pela seguinte fórmula geral:

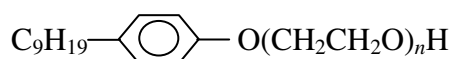


sendo: x = número médio de moles de óxido de eteno (grau de etoxilação).

Os produtos da linha UNTL L apresentam em sua molécula caráter lipófilo, proveniente da cadeia carbônica do álcool de partida, e hidrófilo, resultante da cadeia de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula (maior BHL) alterando, como conseqüência, sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua detergência e molhabilidade, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, fixadores de essência e intermediários de síntese na obtenção de tensoativos sulfatados (Oxiten, 2004).

4.1.2.2. RDG

Os tensoativos da linha RDG são obtidos através da reação de nonilfenol com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL, permitindo a escolha de um produto para cada aplicação. A família RDG pode ser representada pela seguinte fórmula geral:



sendo: n o grau de etoxilação (Oxiten, 2004).

4.1.3. Aguarrás

A aguarrás é uma mistura de hidrocarbonetos obtida da destilação atmosférica do petróleo com faixa de destilação aproximadamente entre 71,7 a 210°C. Possui coloração variada, de incolor ou amarelo, com odor penetrante, similar ao querosene.

Apresenta aplicação muito diversificada nos segmentos industriais, tanto como insumo direto da produção, onde se exige maior rigor em sua performance de qualidade, neste caso na fabricação de ceras, graxas e tintas, como também em outros usos onde o produto desempenha função não qualificada, como desengordurante de couros e na “limpeza em geral” na indústria. A aguarrás também é amplamente usada no processo de lavagem a seco (Refap, 2005).

4.1.4. Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que, em condições normais de temperatura e pressão, encontra-se em estado gasoso. É inodoro, incolor e não-tóxico. Na natureza, é encontrado em acumulações de rochas porosas (terrestre ou marinha),

acompanhado de petróleo ou não. Sua composição consiste predominantemente de metano e quantidades menores de etano, propano e outros hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Quanto à origem, o gás natural pode ser classificado como gás associado – quando há predominância do petróleo na exploração da jazida e é separado durante o processo de produção, passando a ser um co-produto – e como gás não-associado, quando é obtido em grande quantidade diretamente do reservatório, sendo pequena a quantidade de petróleo produzida, o que caracteriza o inverso da situação anterior, passando o petróleo a ser um co-produto (Vieira *et al.*, 2005).

4.2. Metodologia

4.2.1. Formulação do líquido dessecante

A primeira etapa do trabalho consiste na formulação do líquido dessecante. Este deve ser formado por uma mistura de tensoativo e composto apolar. O tensoativo utilizado deve ser não-iônico, para que não seja necessária a adição de um cotensoativo (álcool) na formulação, visto que sua presença causa interferência na análise de água ocasionada pela presença do radical OH.

A escolha do composto apolar pode ser determinada pelo teste de miscibilidade, que corresponde a um fator importante na preparação de sistemas microemulsionados. Este teste deve ser feito à temperatura ambiente, a fim de se verificar o comportamento solúvel, parcialmente solúvel ou insolúvel do tensoativo no composto apolar. Os testes qualitativos de miscibilidade são feitos através de titulação volumétrica do tensoativo no composto apolar. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) é determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação, ou vice-versa.

Para determinar as regiões de microemulsão, é necessária a construção de diagramas de fases. O método de construção 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, varrendo a curva A, representada na Figura 15(a), e em cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições WIV+sólido→WIV→WII→WIII→WI apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor (Figura 15b), as quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos sob a curva A.

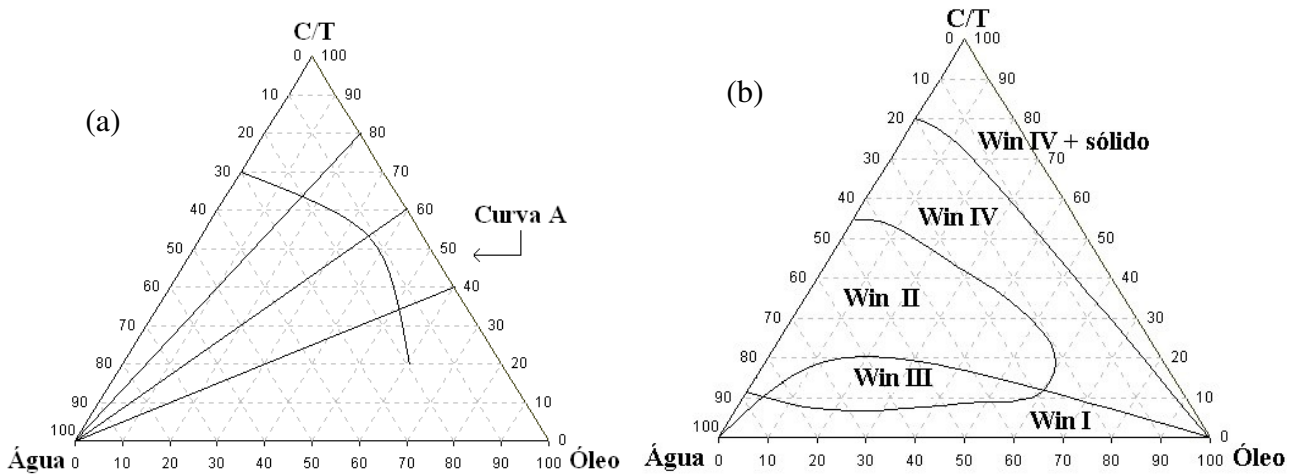


Figura 15. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor.

De posse dos diagramas de fases, realizou-se o cálculo integral para obter a maior região de microemulsão (área) do tipo A/O. Para isso transformamos os diagramas ternários em diagramas retangulares, obtendo-se a equação que melhor representa a curva de microemulsão, integramos com limites de 90 a 60% de aguarrás e, assim, por comparação entre todos os sistemas obteve-se a melhor composição para o líquido dessecante.

4.2.2. Cálculo da área da região microemulsionada

Para a determinação da área da região microemulsionada é preciso efetuar o cálculo integral da curva que delimita a região de miscibilidade, visto que a região não tem forma geométrica definida.

O primeiro passo é transformar o diagrama ternário em um diagrama retangular. Por meio de regressão linear obtém-se a equação que representa a curva - $f(x)$. Os limites de integração são as concentrações da fase orgânica.

A subtração da área do triângulo da área da sob a curva equivale à região microemulsionada (Equação 38).

$$S = S_{\text{triângulo}} - \int_a^b f(x) dx \quad (38)$$

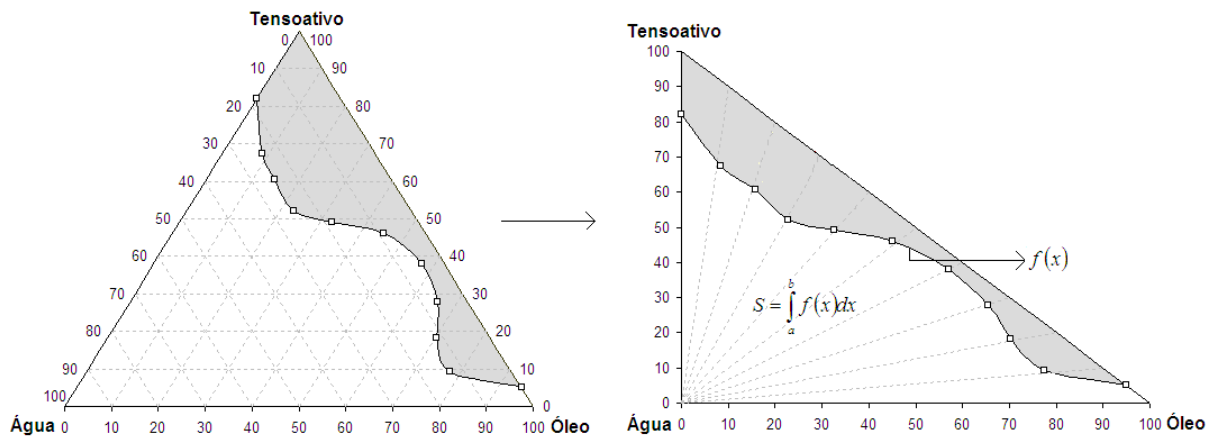


Figura 16. Representação do cálculo integral da área microemulsionada.

4.2.3. Dados de equilíbrio

A metodologia para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor está baseada no método dinâmico. O princípio do método dinâmico consiste em fluir a fase gasosa (gás natural) no seio da fase líquida (líquido dessecante) durante um determinado intervalo de tempo. Este intervalo de tempo é função do equilíbrio, ou seja, quando o equilíbrio é alcançado a concentração de água na fase gasosa permanece constante (Battino, 1982).

Primeiramente é passado gás em toda a linha do sistema para limpeza, de forma a remover a umidade residual presente na tubulação (vazão 200mL/min). Em seguida são feitas medidas de umidade do gás original a fim determinar a concentração inicial do gás. O segundo passo consiste na injeção do líquido dessecante na coluna de absorção. Esta operação é feita com o auxílio de uma bomba volumétrica. O volume de líquido injetado na coluna foi fixado em 500 mL para todos os experimentos. A partir deste momento o gás natural flui no líquido e a concentração de água é monitorada com o tempo a fim de obter a concentração de equilíbrio (concentração de água no gás constante).

4.2.4. Hidrodinâmica

4.2.4.1. Medida de porosidade dos recheios

A curva de calibração do sistema de avaliação da porosidade dos recheios (porosímetro) foi obtida pela medida de pressão utilizando-se três padrões cilíndricos (c_1 , c_2 e c_3), de material, massa e volume sólido conhecidos. O procedimento de medidas de pressão obedece à seguinte seqüência com base na Figura 17 (Paulino, 2007).

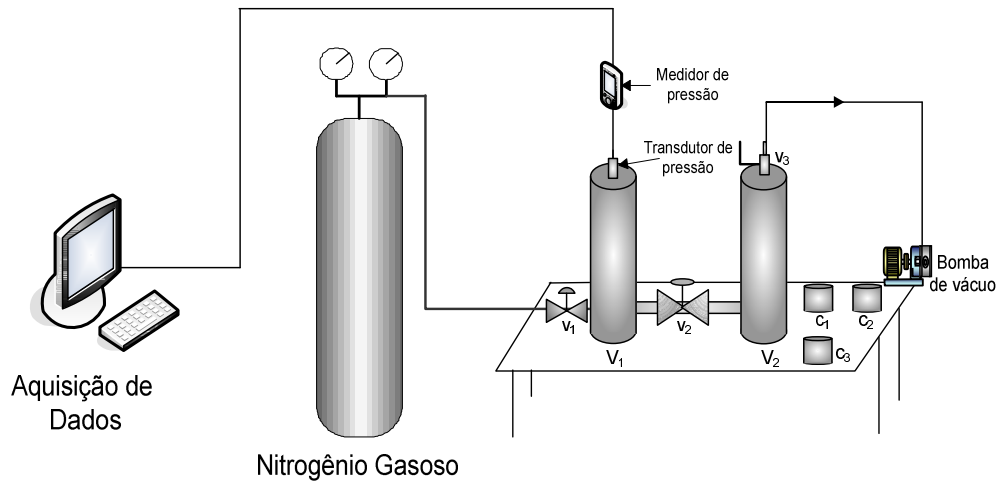


Figura 17. Sistema de análise de porosidade.

1. Verificar se V_1 encontra-se fechado e sem vazamentos.
2. Colocar o padrão c_1 dentro de V_2 e fechar este.
3. Ligar o medidor de pressão e conectá-lo ao computador.
4. Verificar se a válvula v_1 está totalmente fechada e v_2 aberta.
5. Com v_3 aberta, realizar vácuo em V_1 e V_2 .
6. Fechar v_2 e depois v_3 .
7. Abrir v_1 até que o gás nitrogênio (gás inerte) ocupe o espaço de V_1 e alcance a pressão inicial estabelecida.
8. Fechar v_1 , abrir v_2 e aguardar que a pressão se estabilize. Anotar este valor de pressão.
9. Repetir o mesmo procedimento para os padrões c_2 e c_3 .

A determinação da curva de calibração foi realizada com os valores conhecidos do volume dos cilindros-padrão em função das pressões inicial e exercida após a estabilização.

Na determinação da porosidade dos recheios, foi realizado o mesmo procedimento da curva de calibração, substituindo-se os padrões pelos recheios.

Tabela 5. Dados dos anéis de Raschig.

	Cerâmica	Vidro	Inox
Comprimento (mm)	11,6	10,5	10,0
Diâmetro (mm)	9,45	8,40	9,4
Massa (mg)	1,2804	0,8049	3,9615
Volume (cm ³)	155,21	116,09	155,21
Espessura (mm)	2,12	1,01	2,25
Porosidade (%)	53,72	39,67	51,54
Área específica do leito (m ² /m ³)	930,55	1714,28	794,28

4.2.4.2. Queda de pressão

As primeiras medidas de queda de pressão são feitas com leito seco, ou seja, sem a presença de fase líquida. Apenas a fase gasosa flui no leito recheado. A velocidade do gás é aumentada de zero ao ponto fixo desejado. Após atingir a velocidade de gás desejada, um intervalo de aproximadamente 10 minutos é esperado a fim de alcançar o regime permanente, para assim medir a queda de pressão. A pressão é medida através dos transdutores de pressão em dois pontos da coluna. Estes transdutores ficam localizados a montante e jusante da coluna recheada. Este procedimento é repetido para toda a faixa de velocidade de gás (0,0008 – 0,0425 m/s).

Para as medidas de queda de pressão com leito molhado, primeiramente é adicionada à fase líquida na coluna sem a fase gasosa. Em seguida, a fase líquida é circulada por meio de uma bomba centrífuga e neste momento é definida a velocidade de líquido (0,0011 – 0,0483 m/s). Com a fase líquida já na coluna e recirculando, a fase gasosa é então adicionada a coluna seguindo o mesmo procedimento para as medidas de queda de pressão com leito seco.

Para as medidas de queda de pressão a velocidade de gás é sempre aumentada e nunca diminuída. A razão para isto é que a velocidade de gás mais alta pode ter um efeito na distribuição do líquido e os resultados obtidos podem diferir significativamente.

4.2.4.3. Hold-up

As medidas de *hold-up* líquido foram feitas com base no método de drenagem. Inicialmente é esperada a circulação das fases por 10 minutos aproximadamente, a fim de que todo o recheio esteja completamente molhado e que seja atingido o regime permanente. Em seguida, as alimentações da fase líquida e gasosa são interrompidas ao mesmo tempo. Com isso, todo o volume líquido que escorre da coluna é coletado e medido. Durante um intervalo de 20 minutos, aproximadamente, é esperado que todo o líquido escorra. De posse deste volume é feito o cálculo do *hold-up* líquido dinâmico através da Equação 39. O *hold-up* estático é obtido pela passagem na coluna após a medida de *hold-up* dinâmico.

$$h_l = \frac{(V_t - V_e)}{V_c} \quad (39)$$

4.2.5. Coluna de absorção e transferência de massa

4.2.5.1. Medida da concentração de água na coluna de absorção

Os ensaios de absorção foram conduzidos com base no seguinte procedimento: inicialmente o gás natural úmido, proveniente do sistema de umidificação, é passado na

coluna recheada sem o líquido dessecante, com a velocidade estabelecida no estudo hidrodinâmico. Este procedimento é utilizado para limpar o sistema e garantir que toda a coluna e tubulações estejam com a mesma umidade. Em seguida, o líquido dessecante é injetado na coluna por meio da bomba centrífuga, também com velocidade estabelecida pelo estudo hidrodinâmico. Quando todo o volume de líquido estiver no interior da coluna inicia-se a circulação em contracorrente das fases. Neste momento é iniciada o monitoramento da concentração de água do gás por meio do analisador de umidade Karl Fischer- Mettler DL39. Antes de injetar o líquido dessecante na coluna e no fim do ensaio, deve-se medir a concentração de água para os cálculos de balanço de massa.

4.2.6. Projeto do sistema experimental

O sistema experimental adequado ao processo de desidratação do gás natural é composto por duas unidades, sendo: sistema de umidificação do gás natural e um sistema de absorção e *stripping*.

4.2.6.1 Sistema de umidificação

A fim de simular as condições operacionais das UTGs, é necessário umidificar o gás natural para que ele tenha alto teor de água em sua composição (aproximadamente 15000 ppm). O processo de umidificação do gás natural segue o procedimento descrito na ASTM-4178/82 (revisada em 1999) que visa à calibração de analisadores de umidade, baseado em padrões de quantidade de água conhecida. Esta norma segue o princípio de que o gelo tem uma pressão de vapor manométrica de 0,611 kPa ($8,66 \cdot 10^{-2}$ psig) a uma temperatura de 0°C. Para o procedimento de saturação do gás natural é utilizado um sistema composto por dois vasos de adsorção recheados com peneira molecular (tipo 4A de 8 a 12 mesh), sendo um de desidratação e outro de umidificação.

O vaso de adsorção úmido deve ser recheado com aproximadamente 100 mg de peneira molecular úmida. Para promover a umidade da peneira molecular, este volume deve ser colocado em contato com água e deixado em repouso por 12 horas. Em seguida deve-se escoar toda a água em excesso. No vaso de adsorção de desidratação, são adicionados aproximadamente 300 mg de peneira molecular. Misturando volumes diferentes do gás úmido com gás seco, padrões de gás de concentrações conhecidas podem ser preparados. A Figura 18 ilustra o esquema do sistema de umidificação do gás e a Figura 19 mostra o sistema construído.

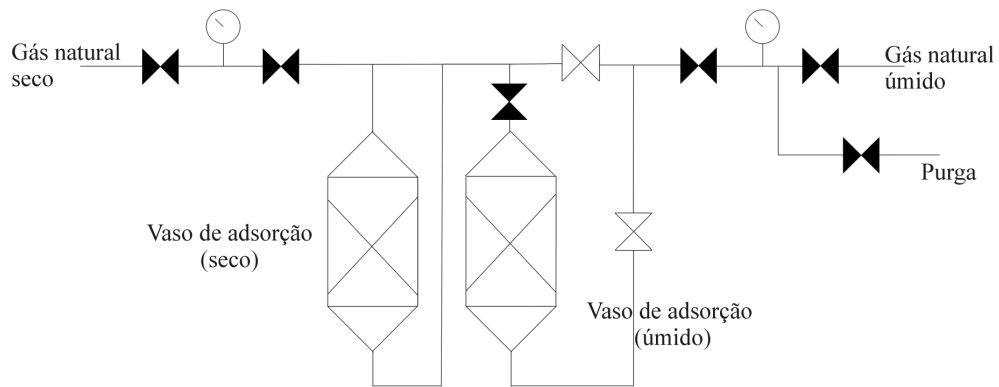


Figura 18. Esquema do sistema experimental para umidificação do gás.

A concentração de água no gás é calculada em função da pressão, temperatura e vazão do gás (Equações 40 e 41).

$$C_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} \cdot 10^6}{P_{total}} \quad (40)$$

$$CT_{H_2O} = \frac{V_{úmido} \cdot C_{H_2O}}{V_{total}} \quad (41)$$

Sendo:

P_{H_2O} : pressão de vapor da água a uma determinada temperatura;

P_{total} : pressão total aplicada ao sistema;

C_{H_2O} : volume da mistura no fluxo úmido (cm^3/m^3);

CT_{H_2O} : mistura do fluxo total (cm^3/m^3);

$V_{úmido}$: vazão de gás úmido;

V_{total} : vazão total de gás aplicado ao sistema.



Figura 19. Vista do sistema de umidificação do gás natural.

4.2.6.2. Sistema 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.

4.2.6.2.1. 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 adotou o diâmetro médio de colunas em escala de bancada, visto que os valores de vazão da fase líquida e gasosa são inferiores aos utilizados para gerar a equação de correlação generalizada da queda de pressão.

A coluna construída para o estudo tem 5 cm de diâmetro interno. É interessante estabelecer a altura do recheio em 30 cm de maneira que haja um espaço livre (sem recheio) para que o líquido possa circular, visto que a altura da coluna é 50 cm (Figura 20).

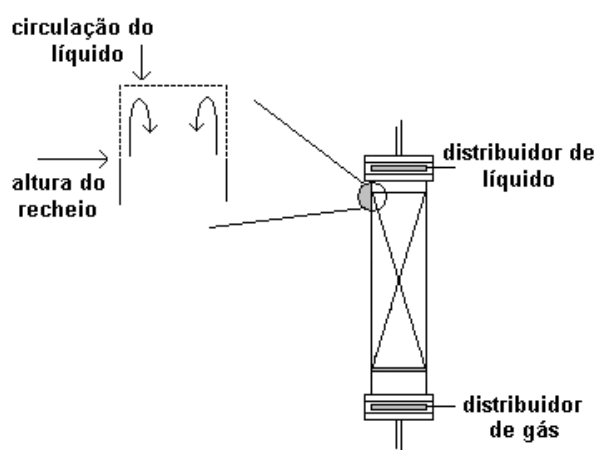


Figura 20. Circulação do líquido na coluna.

4.2.6.2.1. Escolha do recheio

Segundo Henley & 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 30 cm. Para colunas com

diâmetro entre 30 a 91 cm, recheios de 2,5 a 3,8 cm são aconselhados. Colunas maiores devem receber recheios de 5 a 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:

$$D_{recheio} = \frac{D_{coluna}}{8} \quad \rightarrow \quad D_{recheio} = \frac{5}{8} \quad \rightarrow \quad D_{recheio} = 0,625 \text{ cm}$$

A fim de adequar o tamanho nominal (diâmetro) calculado com os diâmetros tabelados, utilizou-se 0,9 cm de tamanho nominal.

4.2.6.2.2. 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, estas correlações são aplicadas, na sua grande maioria, a colunas em escala industrial, o que significa dizer que não se aplica a coluna de laboratório. Com isso a velocidade de inundação deverá ser determinada experimentalmente utilizando o parâmetro da queda de pressão e *hold-up* líquido dinâmico. De acordo com Treybal (1980), a velocidade de trabalho de uma coluna deve ser 70% da velocidade de inundação.

4.2.6.2.3. Distribuição da fase gasosa

Existem distribuidores de gás com várias porosidades e a sua escolha vai de acordo com o tamanho das bolhas com que se deseja trabalhar. Neste trabalho optou-se por um filtro de placa porosa de número 3, com malha grossa 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 21).

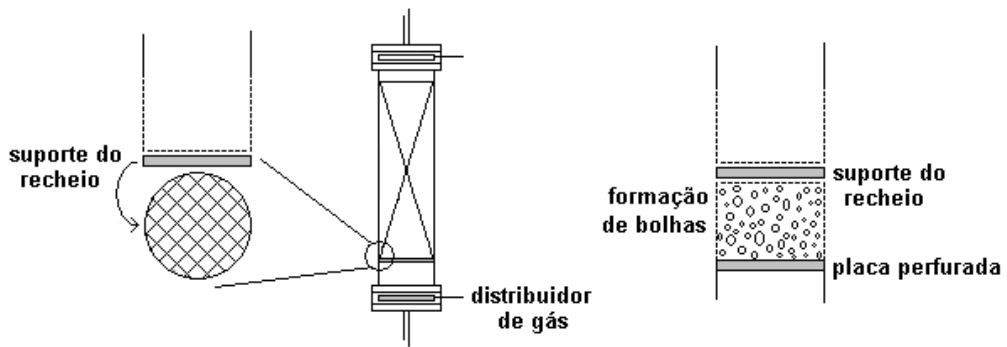


Figura 21. Vista do suporte do recheio e a formação das bolhas.

O sistema de absorção é composto por uma coluna de absorção recheada, onde o líquido dessecante é disperso no topo da coluna através da ação de um distribuidor de líquido, escoando na forma de um filme na superfície dos elementos de recheio. A seção transversal da coluna é completamente ocupada por esses elementos, formando um leito poroso através do qual o líquido dessecante e o gás natural escoam em contracorrente.

Para a seção recheada foram utilizados anéis de Raschig, pois são de fácil construção, baixo custo e oferecem uma boa resistência mecânica. A fim de evitar a formação de caminhos preferenciais, foi obedecida a regra de que o diâmetro do recheio deve ser 1/8 do diâmetro da coluna (Treybal, 1980). A coluna com circulação das fases atende ao esquema ilustrado na Figura 22.

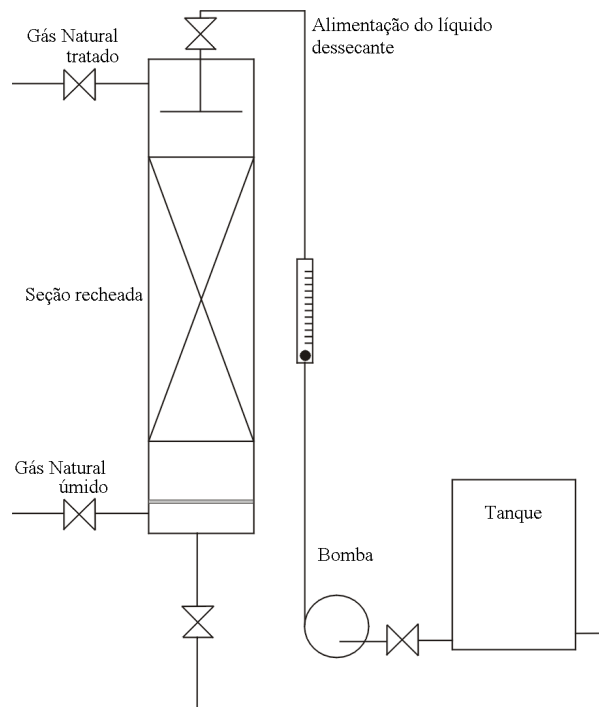


Figura 22. Esquema experimental da coluna de absorção.

Durante os experimentos, amostras da fase gasosa e líquida foram analisadas em função do tempo, ambas no titulador Karl Fischer (Mettler modelo DL39). A Figura 23 mostra todo o sistema experimental.



Figura 23. Vista do sistema experimental montado para a determinação das curvas de equilíbrio.

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e Discussões

5.1. Introdução

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho, bem como discussões referentes aos métodos escolhidos.

Inicialmente, foram escolhidos os tensoativos para a formulação do líquido dessecante. A partir daí, foram obtidos os diagramas de fases para a identificação e delimitação das regiões de microemulsão (Winsor IV) rica na fase apolar (aguarrás). A escolha do sistema microemulsionado a ser utilizado como líquido dessecante partiu do cálculo da área, sendo a maior área de microemulsão rica na fase apolar a escolhida para o processo de desidratação do gás natural.

Utilizando o método dinâmico foram obtidos dados de equilíbrio e, a partir destes, a modelagem termodinâmica. Com base no método de drenagem foi estudado o *hold-up* líquido dinâmico, bem como a queda de pressão na coluna de absorção.

A última etapa do estudo foi a determinação dos coeficientes de transferência de massa, *NUT*, *AUT* e *z*, bem como a avaliação econômica.

5.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado

A escolha dos tensoativos partiu do princípio de que tensoativos não-iônicos não geram impedimento estérico na formação de micelas e com isso, exclui-se a necessidade da adição de cotensoativo. A presença do cotensoativo, que geralmente é um álcool, causa interferência na análise de água devido à presença do radical OH. Este tipo de tensoativo é compatível com o meio apolar, isto quando comparado aos tensoativos iônicos, além de serem de fácil aquisição, são de baixo custo por sua grande utilização na indústria de domissanitários (AMD 60-PBC, Nonilfenil polietoxilado/RDG-Oxitenó e Álcool laurílico etoxilado/UNTL L-Oxitenó).

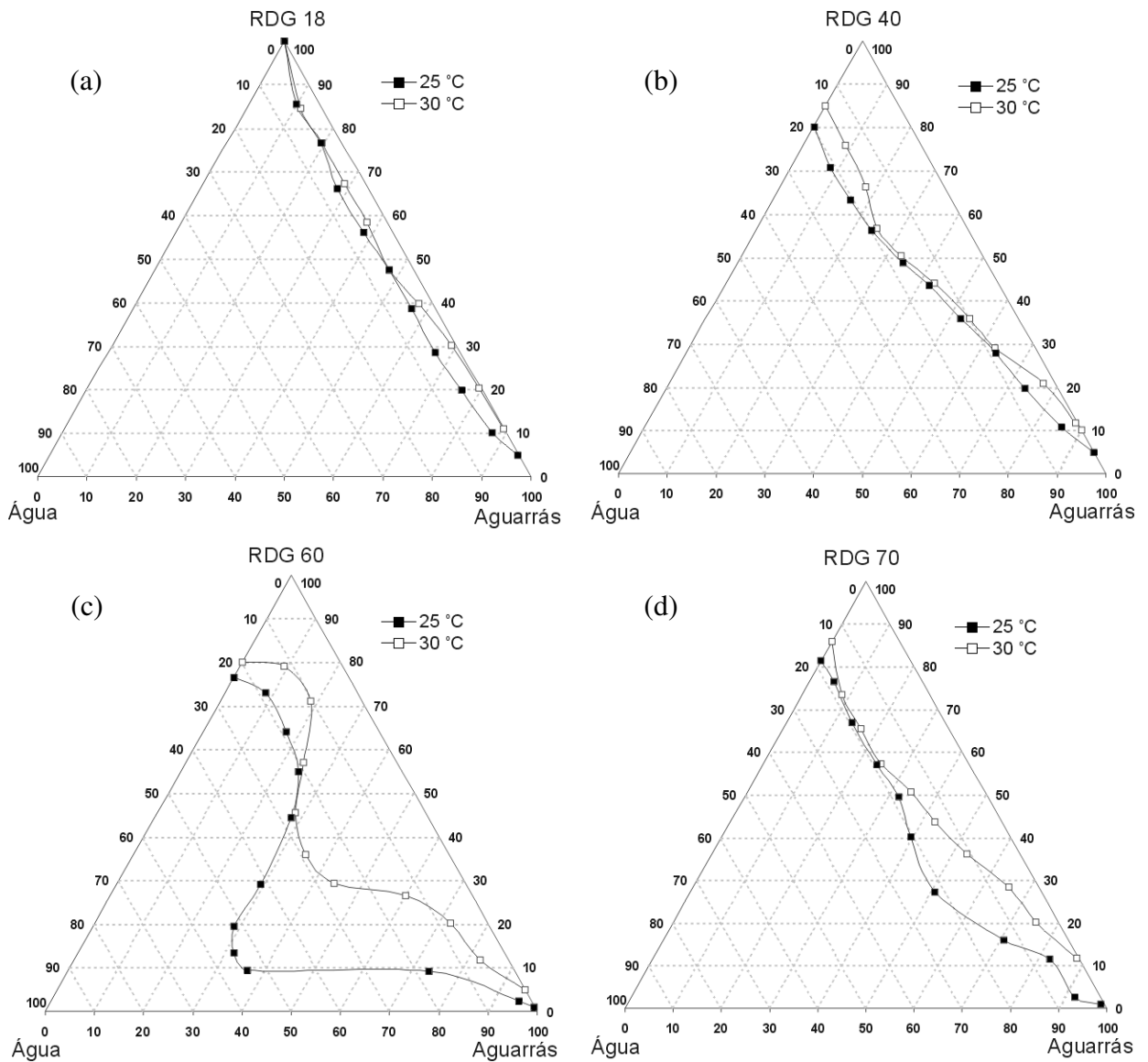
A seleção da fase apolar contempla solvente derivado do petróleo, a aguarrás, bastante empregado na indústria e produzida no pólo de Guamaré (RN).

5.3. Diagramas de fases

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

5.3.1. Influência do grau de etoxilação do tensoativo RDG

A fim de estudar o comportamento dos sistemas microemulsionados em função do grau de etoxilação dos tensoativos RDG, foram construídos oito diagramas de fases (Figura 24) para as temperaturas de 25 e 30°C. A região acima das curvas apresentadas nos diagramas representa a região de microemulsão (WIV) e abaixo região bifásica.



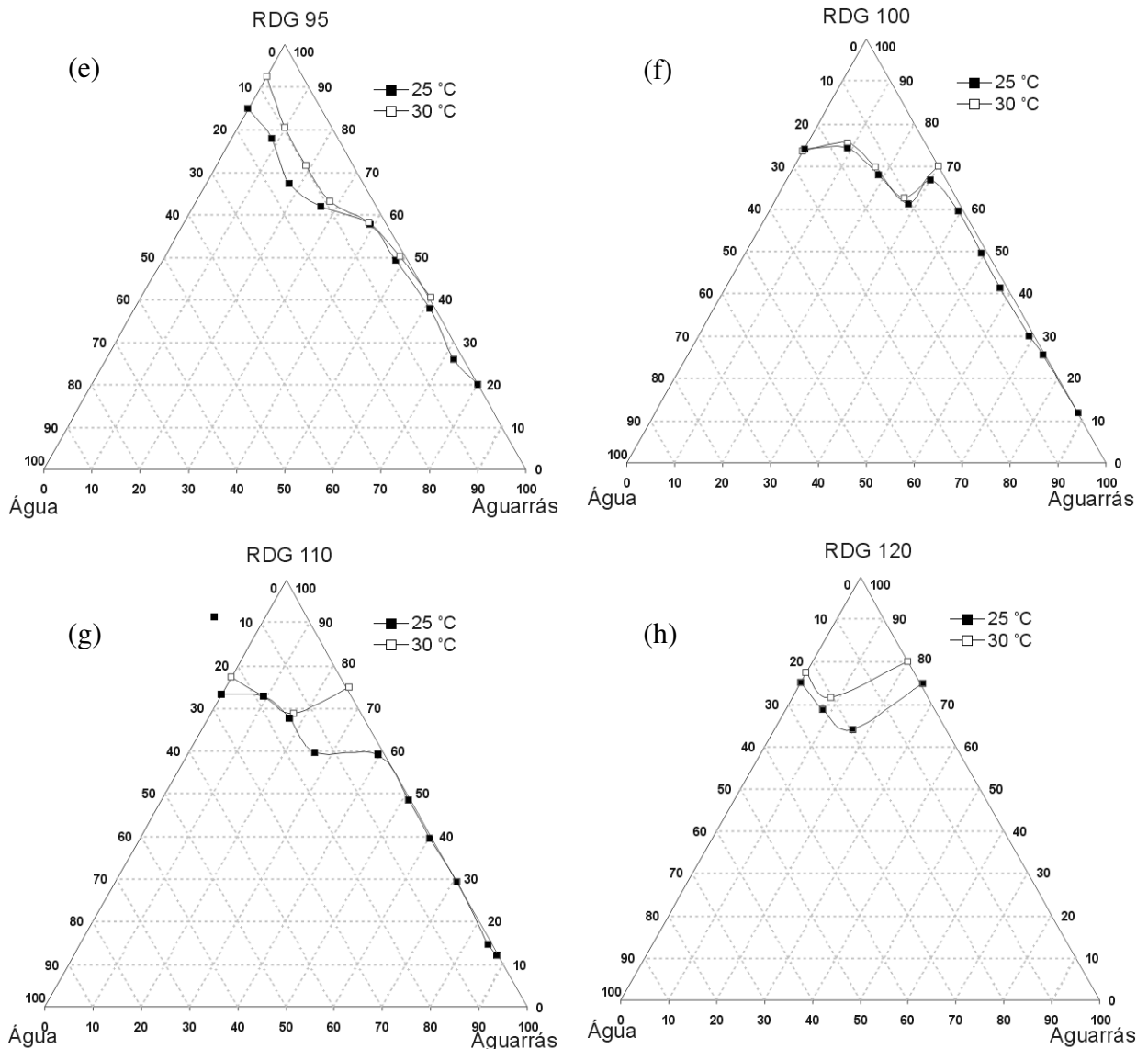


Figura 24. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18, (b) RDG 40, (c) RDG 60, (d) RDG 70, (e) RDG 95, (f) RDG 100, (g) RDG 110 e (h) RDG120 a 25 e 30°C.

Analisando a Figura 24, pode-se observar que a região de microemulsão (μE) é influenciada pelo grau de etoxilação do tensoativo. A região microemulsionada aumenta do sistema com RDG 18 ao RDG 60. Isto é devido à alta solubilidade em aguarrás e baixa solubilidade em água do tensoativo RDG 18 que tem baixo grau de etoxilação, que provoca a baixa capacidade de solubilização da água na região de microemulsão do tipo A/O. Por outro lado, com o aumento do grau de etoxilação (18→40→60), tem-se o aumento de capacidade do tensoativo em solubilizar água, por consequência há um aumento da região de μE .

Ainda analisando a Figura 24, podemos observar que do RDG 60 ao RDG 120 a região de μE diminui na fase rica em aguarrás até o ponto de desaparecer no sistema contendo RDG

120. Isto ocorre devido ao aumento do grau de etoxilação dos tensoativos (60→70→95→100→110→120), diminuindo a afinidade dos mesmos pela aguarrás, o que compromete a formação de μE A/O. Pode-se ainda observar que a região rica em tensoativo permanece praticamente estável, isto porque as estruturas bicontínuas desta região permitem uma boa interação e estabilidade entre as moléculas do tensoativo, melhorando assim a capacidade de interagir com as fases aquosa e oleosa.

A influência do aumento da temperatura promove a diminuição da afinidade dos tensoativos pela fase aquosa, provocando uma pequena diminuição da região de μE . Outro fato importante é o aumento da afinidade do tensoativo pela aguarrás, o que garante a formação de μE A/O.

Como o objetivo é obter como líquido dessecante uma solução de aguarrás com baixa concentração de tensoativo, foram realizados cálculos relativos à área da região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás. O objetivo deste estudo da área é escolher o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O. Na Tabela 6, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

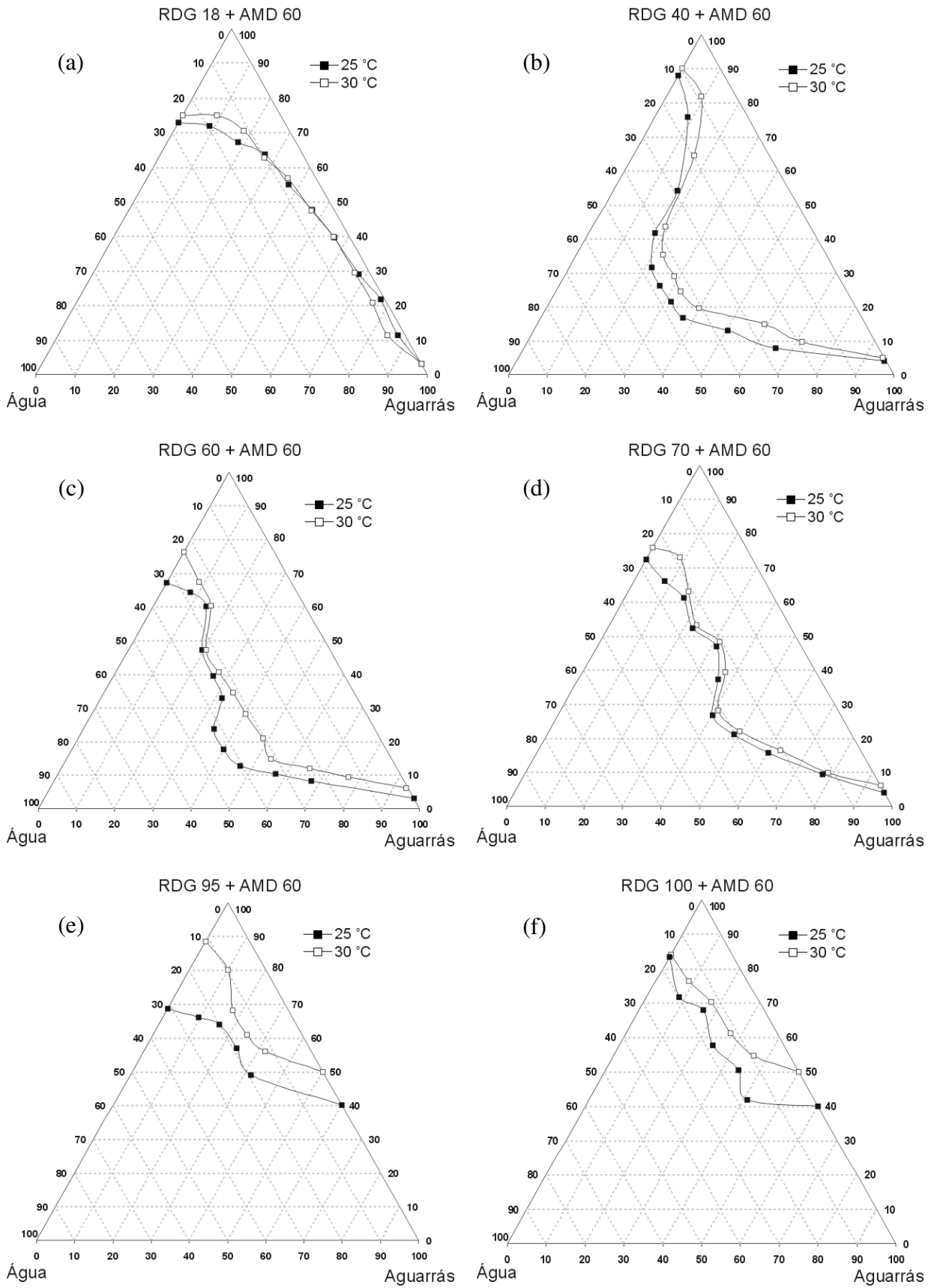
Tabela 6. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

Água-RDG <i>n</i> -Aguarrás	18	40	60	70	95	100	110	120
25°C	123,14	180,18	499,51	156,80	14,10	25,13	2,96	0
30°C	21,36	128,49	226,62	126,42	0	0	0	0

Com base na Tabela 6, o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O é o sistema Água-RDG 60-Aguarrás. Isso mostra que o grau de etoxilação 6, em ambas as temperaturas (25 e 30°C), representa a máxima solubilização da água na região de alta concentração em aguarrás.

5.3.2. Avaliação da mistura RDG/AMD na região de microemulsão

Visando avaliar a mistura dos tensoativos RDG e AMD, numa razão 1:1, na formação de μE , foram construídos oito diagramas de fases (Figura 25) nas temperaturas de 25 e 30°C. Este estudo é justificado pelo aumento da solubilização dos tensoativos na fase aquosa. As regiões acima das curvas apresentadas nos diagramas representam as regiões de μE e abaixo regiões bifásicas.



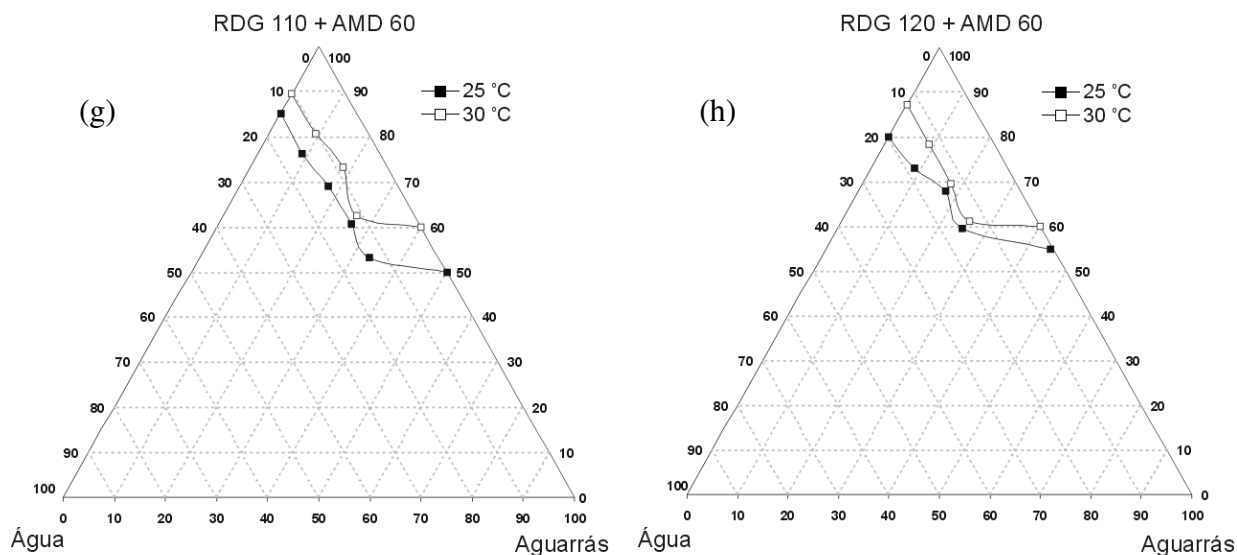


Figura 25. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18+AMD 60, (b) RDG 40+AMD 60, (c) RDG 60+AMD 60, (d) RDG 70+AMD 60, (e) RDG 95+AMD 60, (f) RDG 100+AMD 60, (g) RDG 110+AMD 60 e (h) RDG 120+AMD 60 a 25 e 30°C.

Os diagramas representados na Figura 25 mostram a interação da mistura dos tensoativos RDG e AMD 60, na presença de aguarrás e água. É possível verificar que à adição do AMD 60 aos sistemas provoca o aumento da região de μE , quando comparado com os sistemas com apenas RDG (Figura 24). A maior solubilidade do AMD 60 na fase orgânica que na fase aquosa favorece o aumento da região de μE rica em aguarrás.

A região de μE dos diagramas da Figura 25 aumenta com o aumento do grau de etoxilação até o grau de etoxilação 6 (RDG 60) e diminui com o aumento do grau de etoxilação para os demais sistemas. Isso se deve ao fato de que a mistura de tensoativo (RDG+AMD 60) continua sendo regida pelas características do RDG, que é o mesmo caso do estudo da temperatura onde seu aumento evidencia a diminuição da interação com a água.

Através do cálculo integral, foram determinadas as áreas de região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás, com o intuito de verificar qual o sistema apresenta maior região de microemulsão rica em óleo. Na Tabela 7, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

Tabela 7. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG n +AMD 60, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

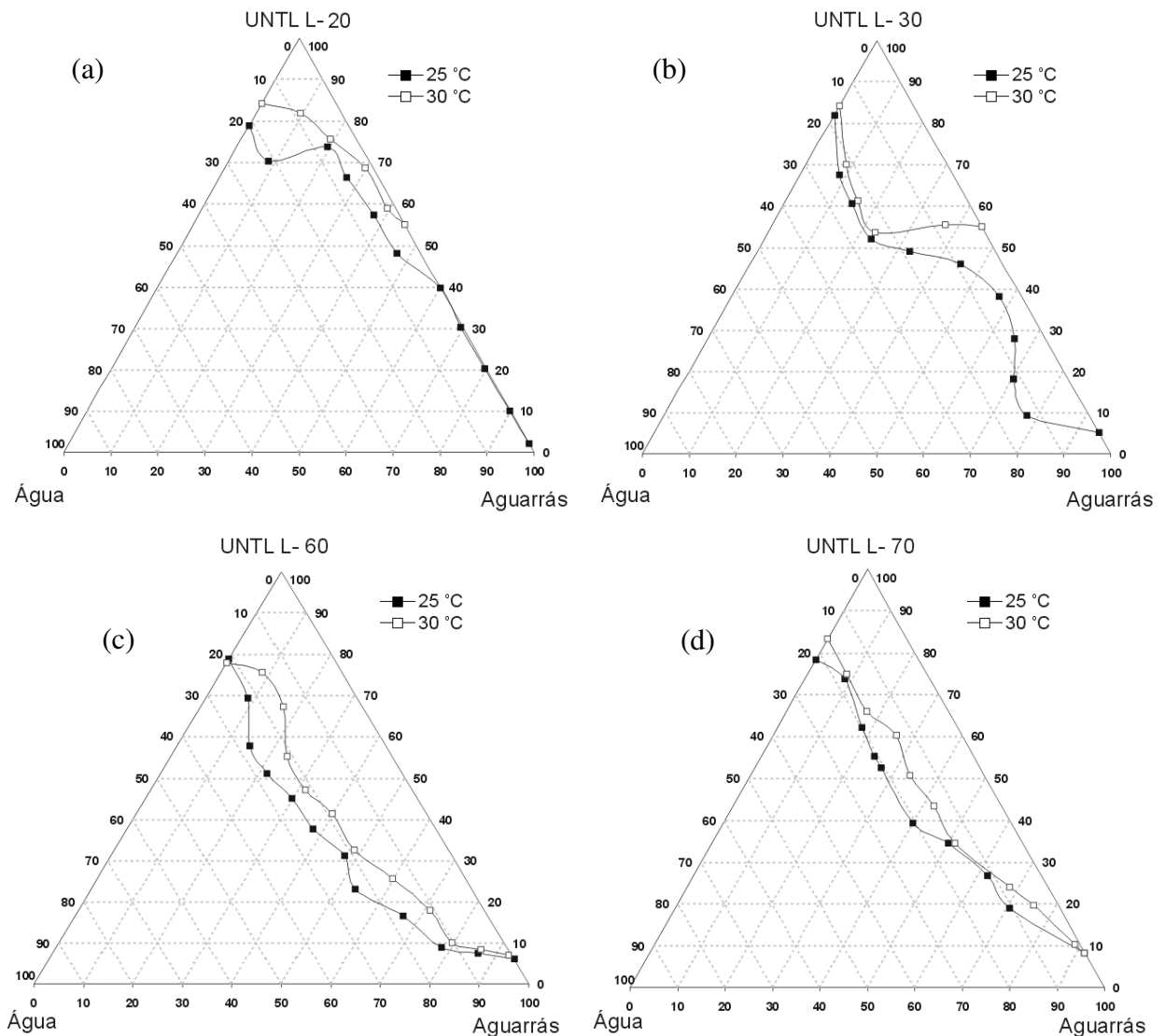
Água-RDG n +AMD 60-Aguarrás	18	40	60	70	95	100	110	120
25°C	126,45	529,30	538,61	324,00	0	0	0	0
30°C	57,67	402,10	469,81	361,88	0	0	0	0

Com base nas Tabelas 6 e 7 observamos que a presença do AMD 60 favorece a microemulsão A/O.

Deste estudo podemos concluir que a etoxilação do RDG provoca uma sinergia na região de μE , isto pela contribuição de dois fatores, solubilização de A/O e por imiscibilidade na fase orgânica.

5.3.3. Influência do grau de etoxilação do tensoativo UNTL

A fim de estudar o comportamento dos sistemas microemulsionados em função do grau de etoxilação dos tensoativos UNTL, foram construídos sete diagramas de fases (Figura 26) nas temperaturas de 25 e 30°C.



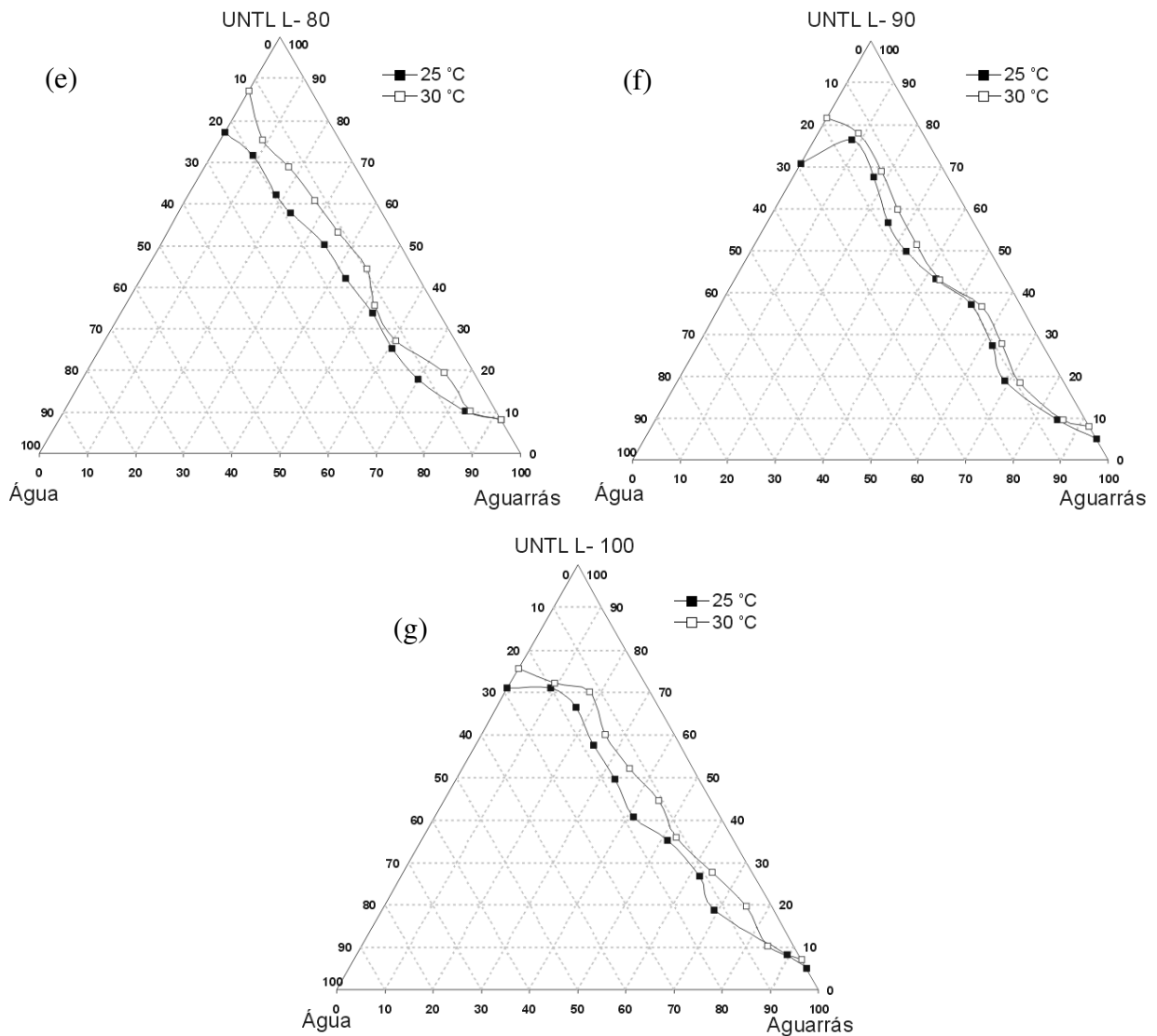


Figura 26. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20, (b) UNTL L-30, (c) UNTL L-60, (d) UNTL L-70, (e) UNTL L-80, (f) UNTL L-90 E (g) UNTL L-100 a 25 e 30°C.

Com base na Figura 26, é possível visualizar as regiões de μE para os tensoativos da família UNTL, que tem grau de etoxilação variável (2 a 10 mols de óxido de eteno). Através destes diagramas podemos afirmar que com o aumento do grau de etoxilação do UNTL há um aumento da região de μE até um limite máximo de solubilidade, que corresponde ao sistema Água-UNTL L-60-Aguarrás. Os tensoativos UNTL L-20 e L-30 possuem baixo BHL e por isso não solubilizam grandes quantidades de água. Com o aumento do BHL, há uma maior solubilização da fase polar. Isto pode ser visualizado com o sistema com UNTL L-60. Com isso, a formação de microemulsão fica favorecida com o aumento do BHL, pois o tensoativo tem maior afinidade pela a água.

O efeito da temperatura evidenciado nos sistemas com RDG também é observado para os sistemas com UNTL. Com a Figura 26 pode-se verificar a diminuição da região de microemulsão com o aumento da temperatura. Isto porque o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do tensoativo na fase apolar.

A fim de obter uma formulação de líquido dessecante à base de aguarrás e com baixa concentração de tensoativo, foram realizados cálculos relativos à área da região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás, a fim de verificar qual dos sistemas apresenta maior região de μE A/O. Na Tabela 8, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

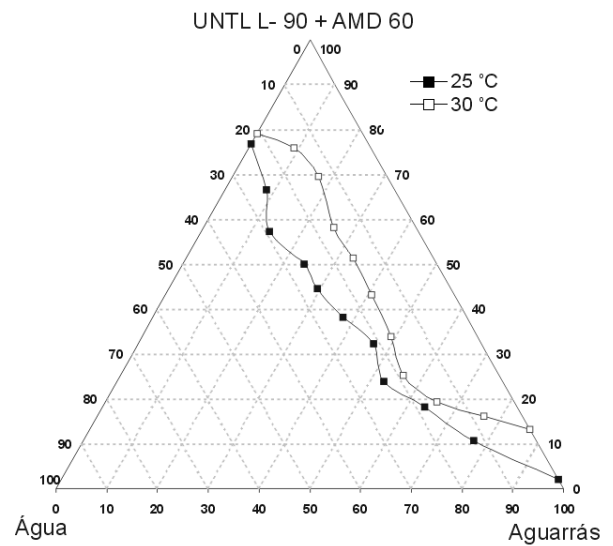
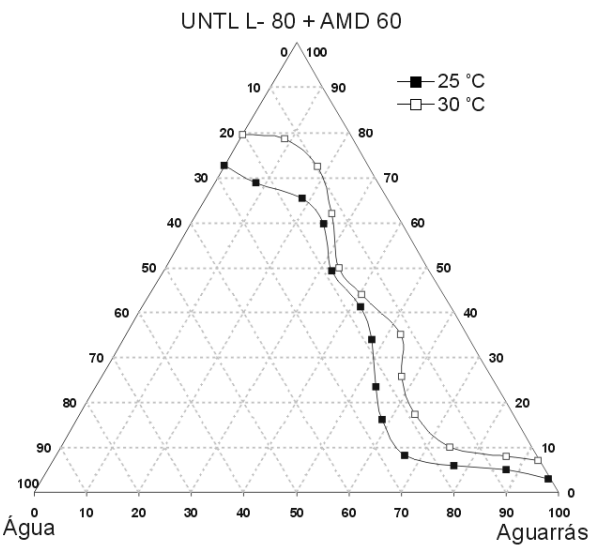
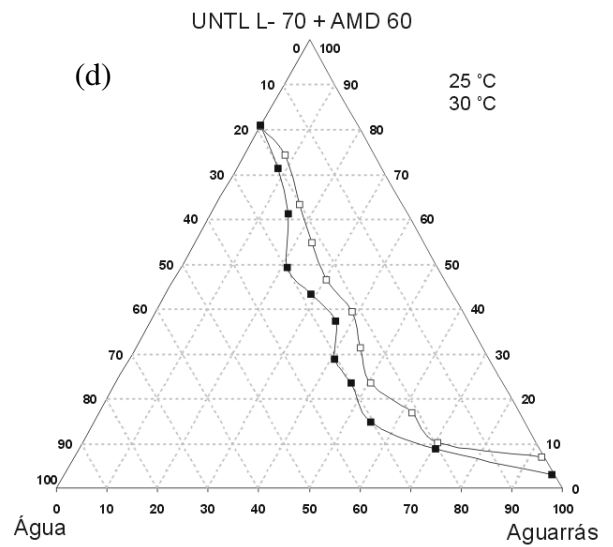
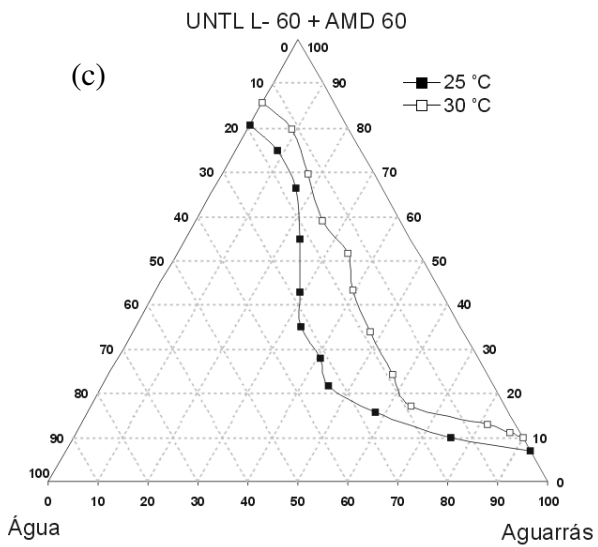
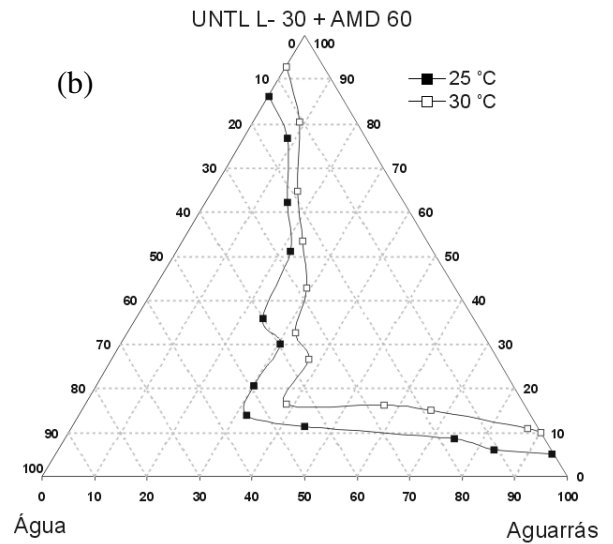
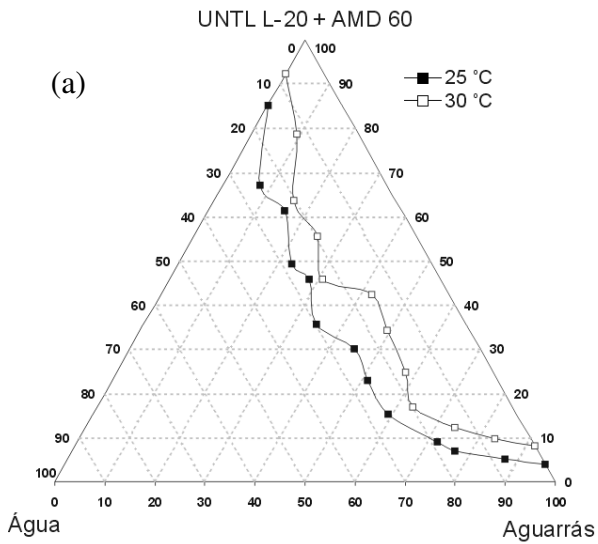
Tabela 8. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

Água-UNTL Ln-Aguarrás	20	30	60	70	80	90	100
25°C	3,56	297,38	402,94	221,04	287,32	295,28	248,06
30°C	0	0	303,30	142,25	217,88	226,27	186,14

Com base na Tabela 8, o sistema que apresenta maior região de microemulsão rica em aguarrás é o sistema com UNTL L-60. Isso mostra que o grau de etoxilação 6, em ambas as temperaturas (25 e 30°C), representa a máxima solubilização do UNTL na região de alta concentração de aguarrás e baixa concentração de água.

5.3.4. Avaliação da mistura UNTL/AMD 60 na região de microemulsão

Foi observado que a adição do tensoativo AMD 60 ao RDG provocou um aumento na região de microemulsão, por isso o mesmo estudo foi realizado com o tensoativo UNTL, utilizando a mesma razão de 1:1. Para isso, foram construídos sete diagramas de fases (Figura 27) nas temperaturas de 25 e 30°C. As regiões acima das curvas apresentadas nos diagramas representam as regiões de microemulsão e abaixo regiões bifásicas.



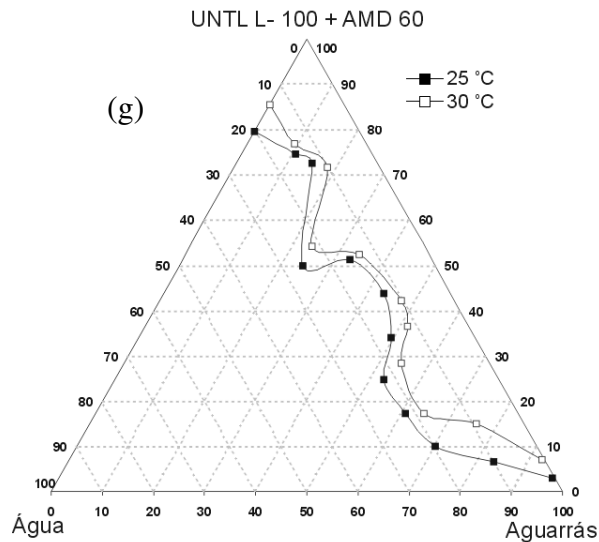


Figura 27. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20+AMD 60, (b) UNTL L-30+AMD 60, (c) UNTL L-60+AMD 60, (d) UNTL L-7+AMD 60, (e) UNTL L-80+AMD 60, (f) UNTL L-90+AMD 60 E (g) UNTL L-100+AMD 60 a 25 e 30°C.

Os diagramas de fases mostrados na Figura 27 mostram o comportamento da mistura UNTL e AMD 60 para os sistemas com água e aguarrás. Com bases nestes diagramas é possível verificar um sensível aumento na região de μE . Este aumento é devido a uma maior solubilidade gerada pela presença do tensoativo AMD 60, visto que este é mais solúvel na fase orgânica que na fase aquosa, favorecendo assim o aumento da região de microemulsão rica em aguarrás.

A região de microemulsão, como no caso dos diagramas da Figura 26, aumenta com o aumento do grau de etoxilação até o grau de etoxilação 6 (UNTL L-60) e diminui com o aumento do grau de etoxilação para os demais sistemas. Isso se deve ao fato de que a mistura de tensoativo continua sendo regida pelas características do UNTL, que é o mesmo caso do estudo da temperatura onde seu aumento evidencia a diminuição da interação com a água.

Através do cálculo integral, foram determinadas as áreas de região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás, com o intuito de verificar qual sistema apresenta maior região de microemulsão rica em óleo. Na Tabela 9, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

Tabela 9. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL+AMD 60, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

Água-UNTL Ln+AMD 60-Aguarrás	L-20	L-30	L-60	L-70	L-80	L-90	L-100
25°C	386,32	521,39	528,47	513,06	444,15	475,62	430,23
30°C	120,30	333,84	453,06	411,22	325,13	340,50	266,77

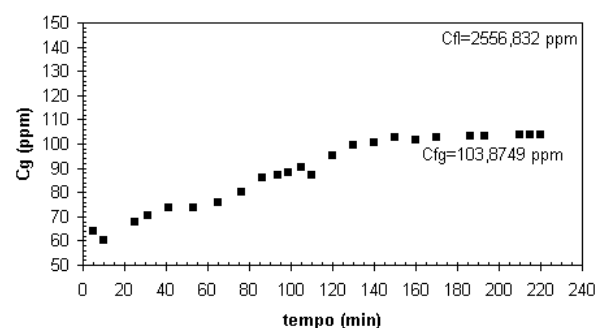
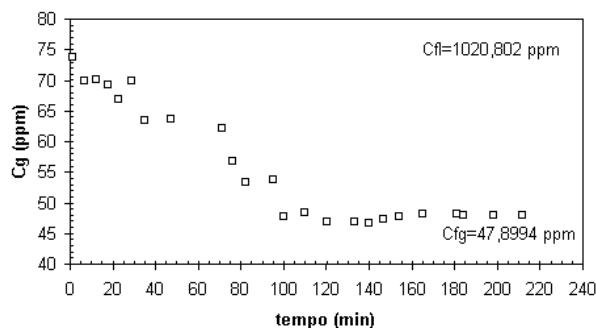
Com base na Tabela 9, o sistema que apresenta maior região de microemulsão rica em aguarrás é o sistema com UNTL L-60+AMD 60. Isso mostra que o grau de etoxilação 6, em ambas as temperaturas (25 e 30°C), representa a máxima solubilização do UNTL na região de alta concentração de aguarrás e baixa concentração de água.

5.4. Dados de equilíbrio gás-líquido

A obtenção dos dados de equilíbrio foi realizada utilizando o princípio de saturação das fases (líquido e gás), que corresponde ao método dinâmico. Para isto, foi necessário realizar vários experimentos, a fim de obter a saturação da fração de água no gás natural pelo seu contato com a fase líquida (Água-TEG, Água-RDG 60-Aguarrás, Água-RDG 60+AMD 60-Aguarrás, Água-UNTL L60-Aguarrás e Água-UNTL L60+AMD 60-Aguarrás). A concentração de saturação equivale a um ponto de equilíbrio gás-líquido.

5.4.1. Dados de equilíbrio Gás Natural-TEG-Aguarrás-Água

Na Figura 28 estão apresentadas às curvas cinéticas (concentração de água na fase gasosa em função do tempo) dos experimentos para os sistemas, a 305,15 K e 0,40 Mpa para o sistema Gás Natural-TEG--Água.



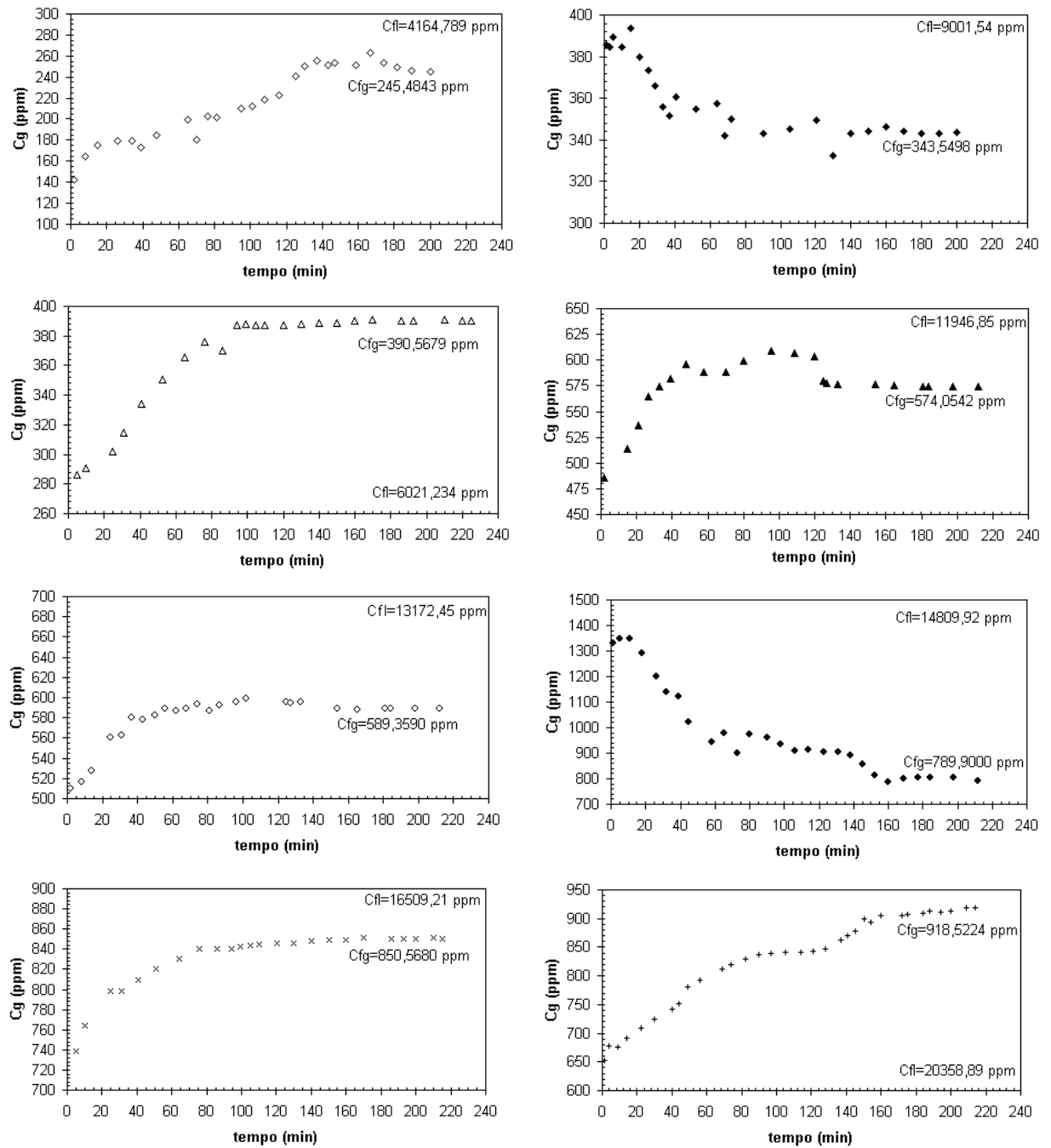


Figura 28. Curvas cinéticas para o sistema ternário: Gás Natural-TEG-Água.

Cada curva mostrada na Figura 28 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa (C_{fg}). A concentração da fase líquida (C_{fl}) é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.

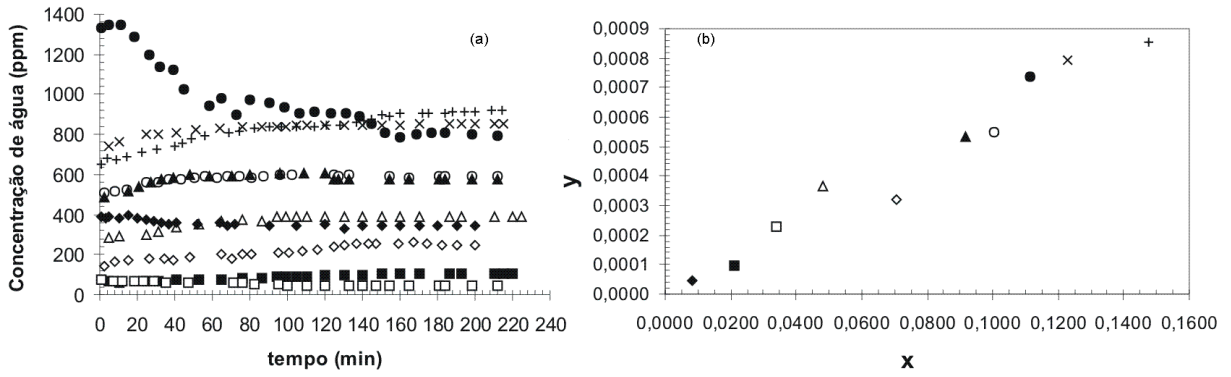


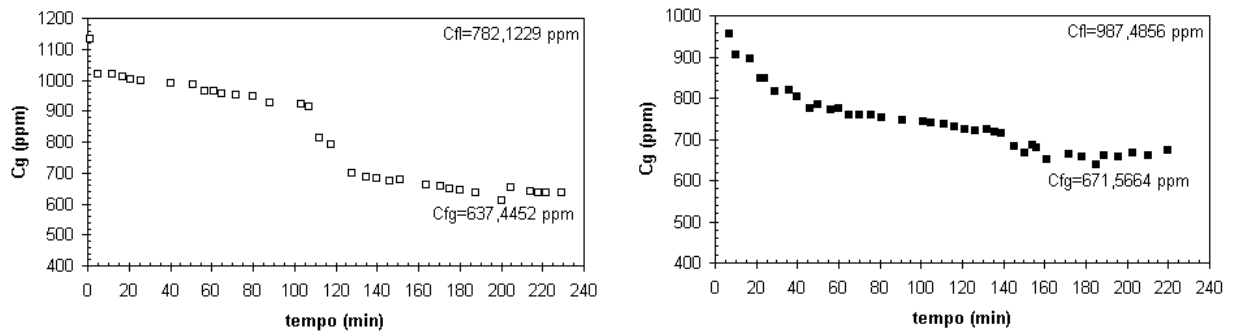
Figura 29. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-TEG-Água.

A Figura 29(a) mostra todas as curvas de saturação juntas. Como cada curva tem valores de escala diferente não é possível observar a saturação. O objetivo de mostrar as curvas da Figura 28 juntas é indicar que cada símbolo da curva de saturação esta representando, respectivamente, seu valor em forma de fração molar da fase gasosa, na Figura 29(b).

Com base na Figura 29(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que confirma a capacidade do TEG de remover a água presente no gás natural.

5.4.2. Dados de equilíbrio Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água

Na Figura 30 estão apresentadas as curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15 K e 0,40 MPa para o sistema Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.



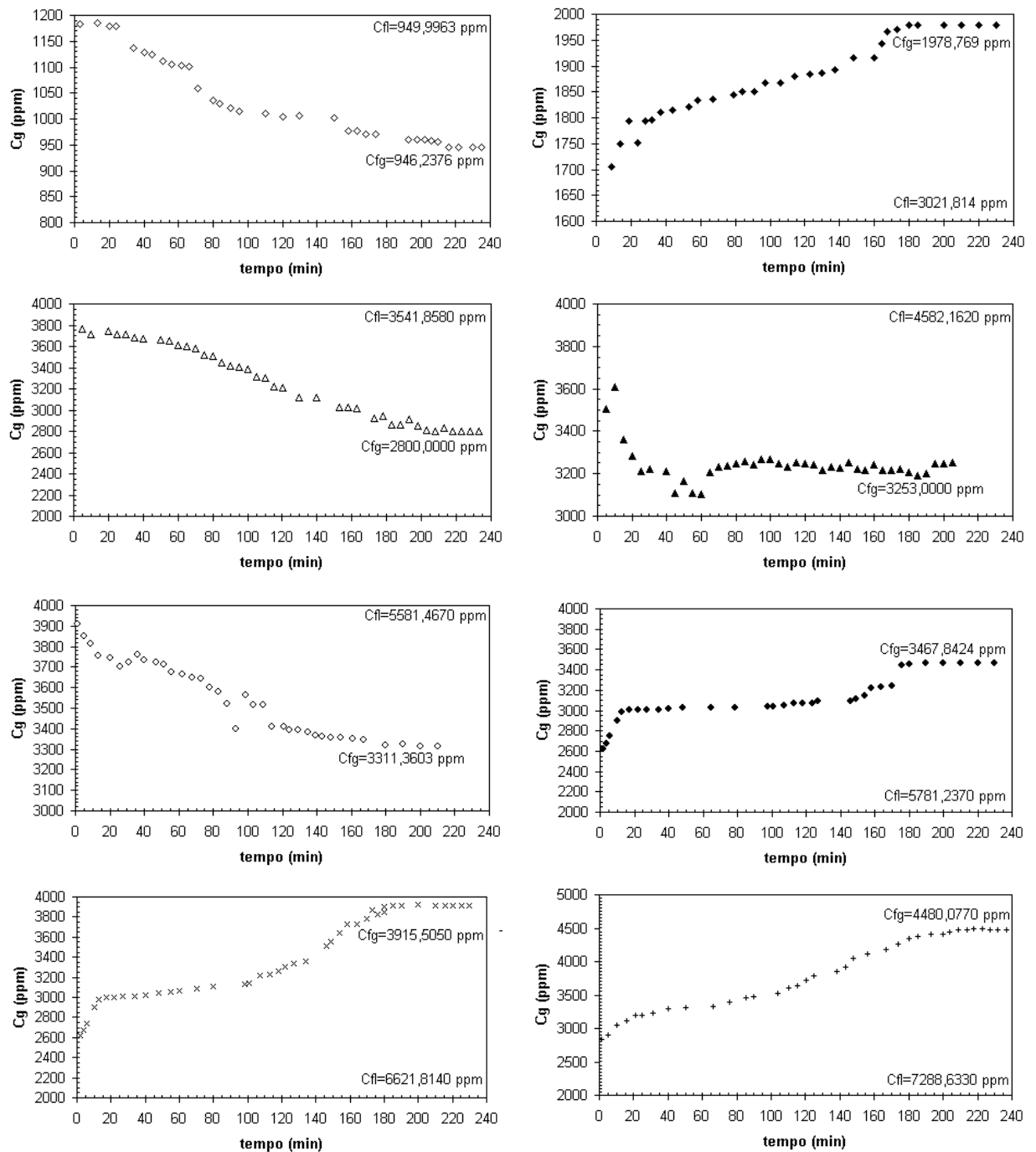


Figura 30. Curvas cinéticas para o sistema quaternário: Gás Natural-RDG60-Aguarrás-Água.

Analogamente, cada curva mostrada na Figura 30 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.

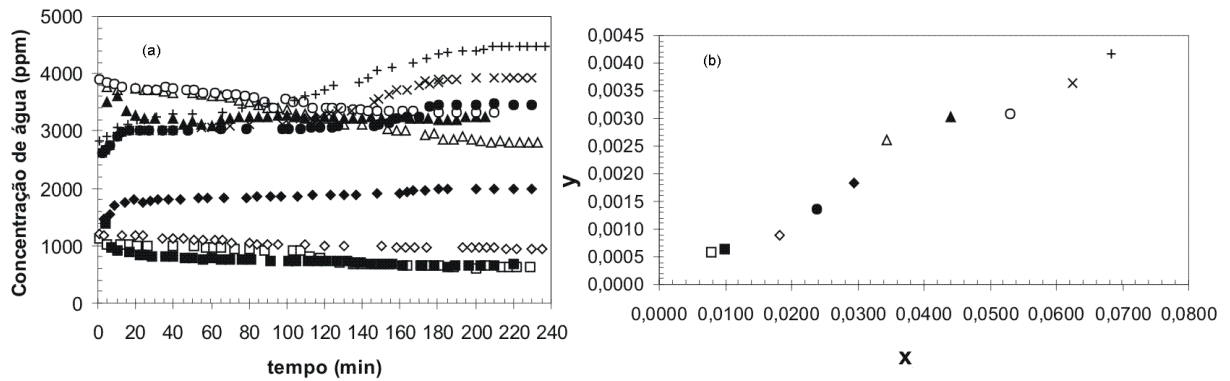
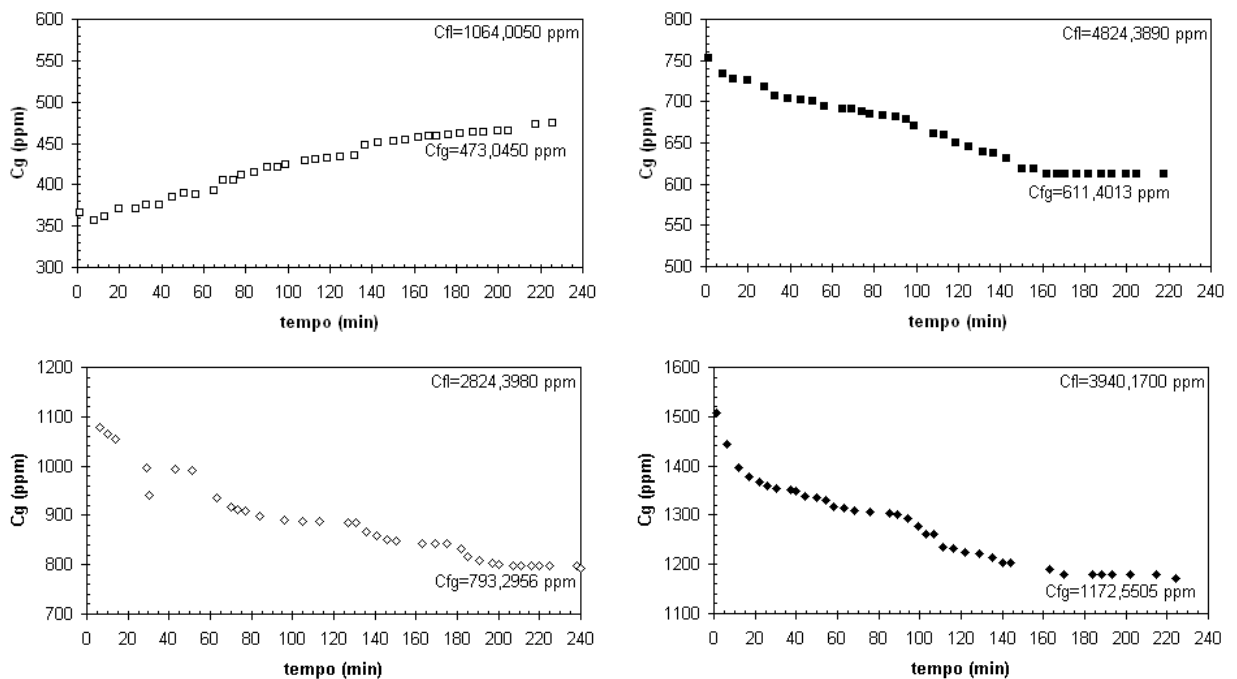


Figura 31. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.

Com base na Figura 31(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante a base de RDG 60 de remover a água presente no gás natural.

5.4.3. Dados de equilíbrio Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água

Na Figura 32 estão apresentadas as curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15 K e 0,40 Mpa para o sistema Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.



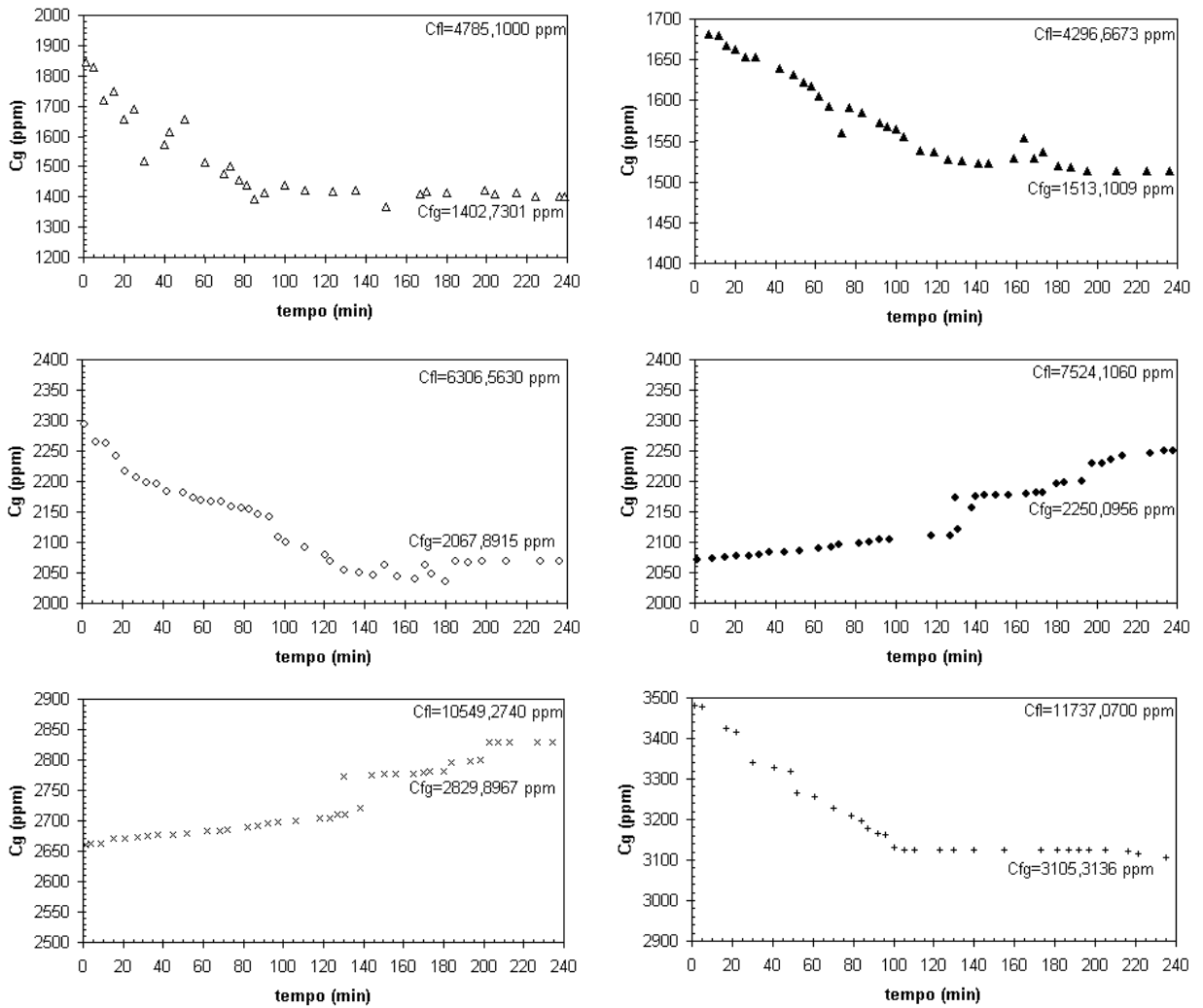


Figura 32. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.

Com o intuito de verificar o comportamento das curvas cinéticas foram plotadas todas as curvas da Figura 32 na Figura 33.

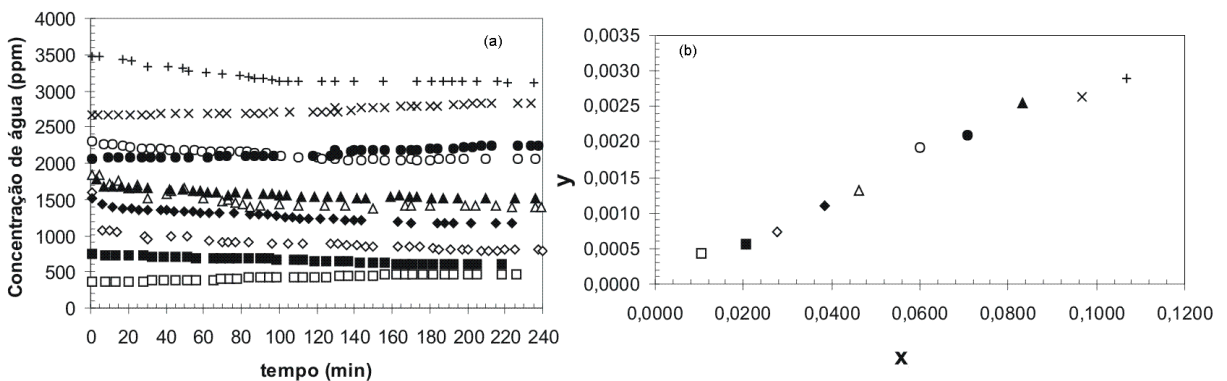
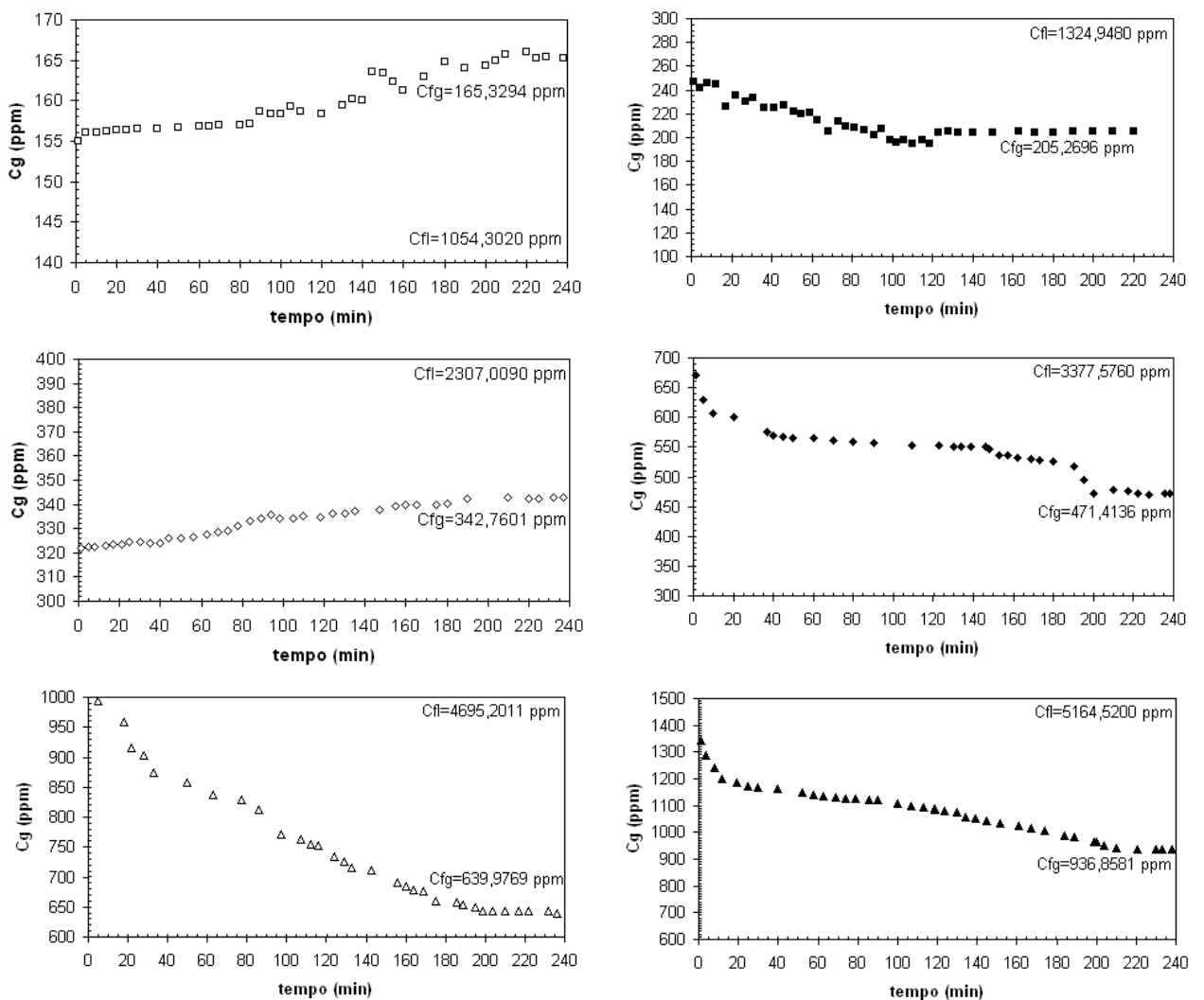


Figura 33. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema pseudoquaternário Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.

Com base na Figura 33(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa. Quando comparamos a Figura 31(b) com a 33(b) podemos verificar a diminuição na faixa de fração molar de água na fase gasosa. Esta diminuição nos valores de y_a é devida à adição do tensoativo AMD 60 na formulação do líquido dessecante.

5.4.4. Dados de equilíbrio Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água

Na Figura 34 estão apresentadas as curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15 K e 0,40 Mpa para o sistema Gás Natural-UNTL L 60-Aguarrás-Água.



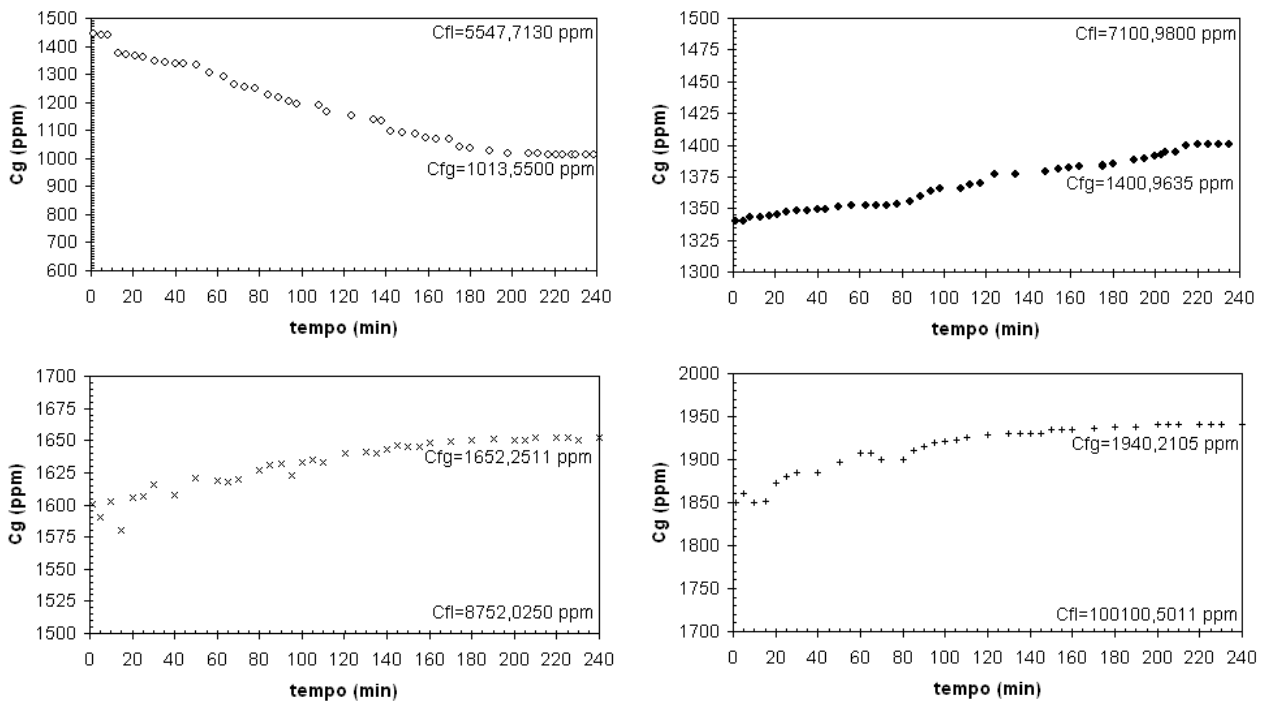


Figura 34. Curvas cinéticas para o sistema quaternário Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água.

Cada curva mostrada na Figura 34 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.

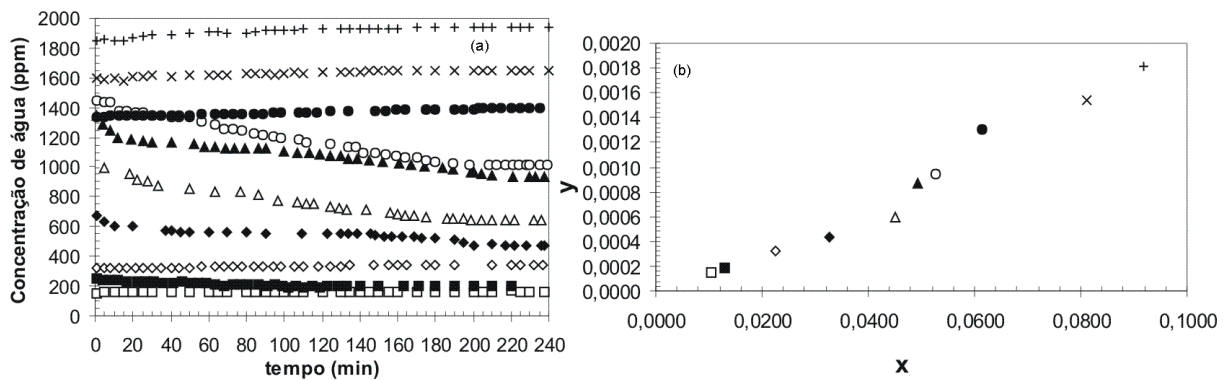


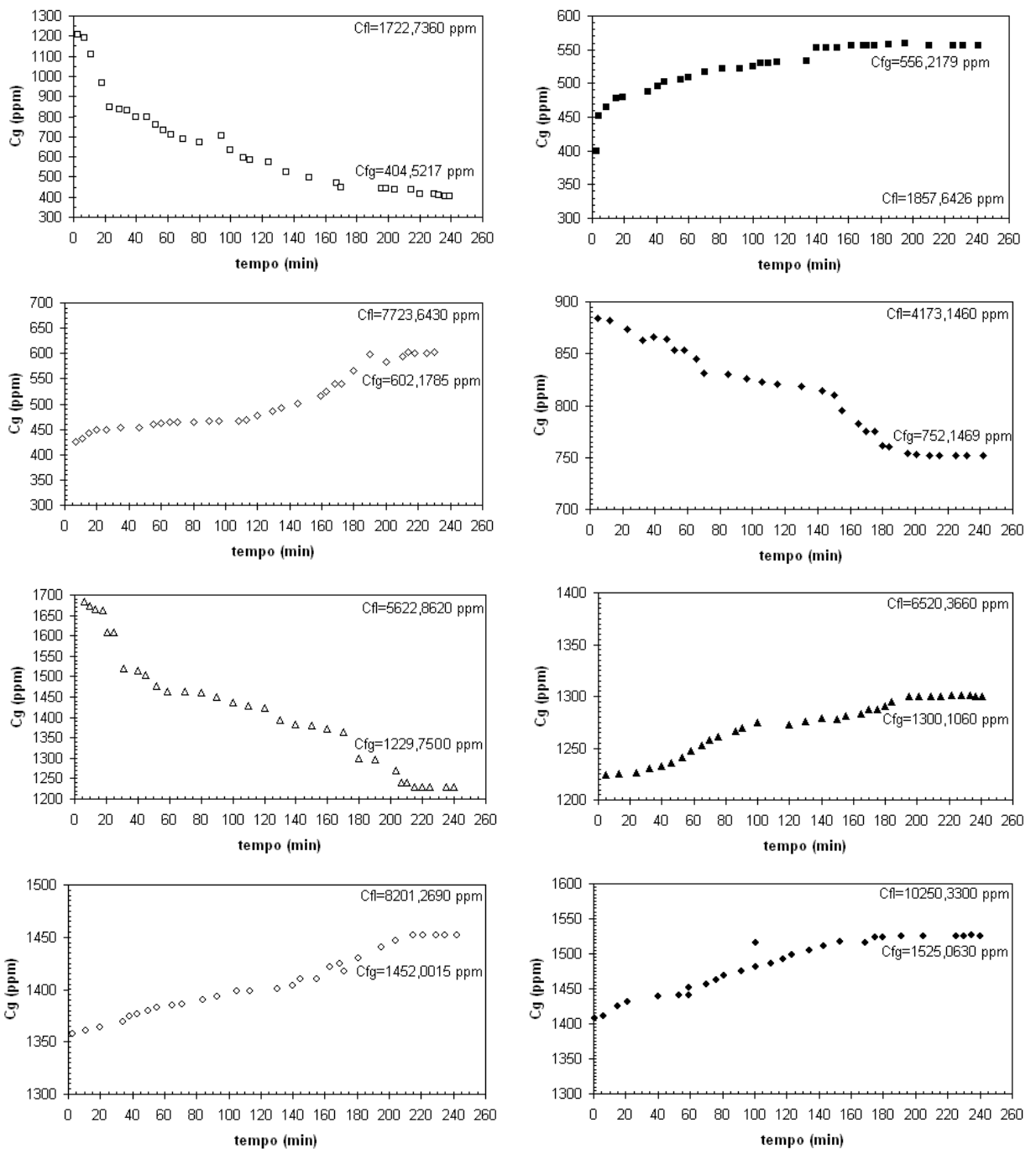
Figura 35. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água.

Com base na Figura 35(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante à base de UNTL L60 em remover a água presente no gás natural. Quando comparamos as Figuras 31(b), 33(b)

e 35(b) verificamos que a formulação com UNTL L60 proporciona menor faixa de fração molar de água na fase gasosa. A presença do tensoativo UNTL L60 na formulação favorece a desidratação do gás natural.

5.4.5. Dados de equilíbrio Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15 K e 0,40 Mpa para o sistema Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.



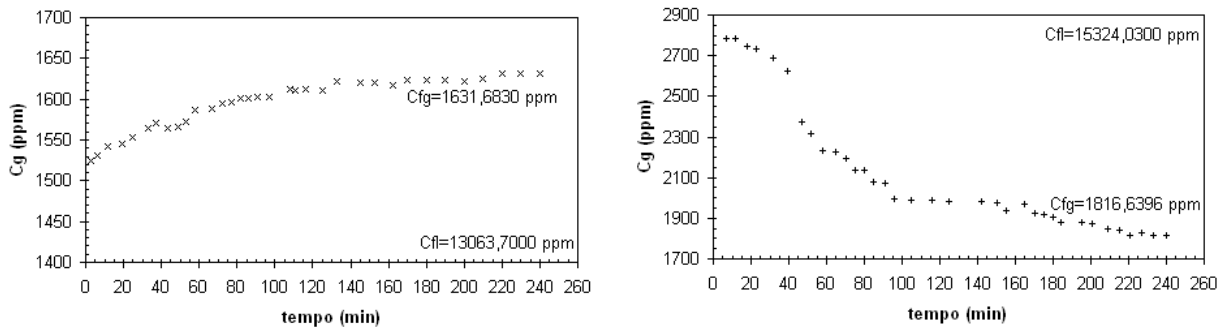


Figura 36. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.

Cada curva mostrada na Figura 36 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.

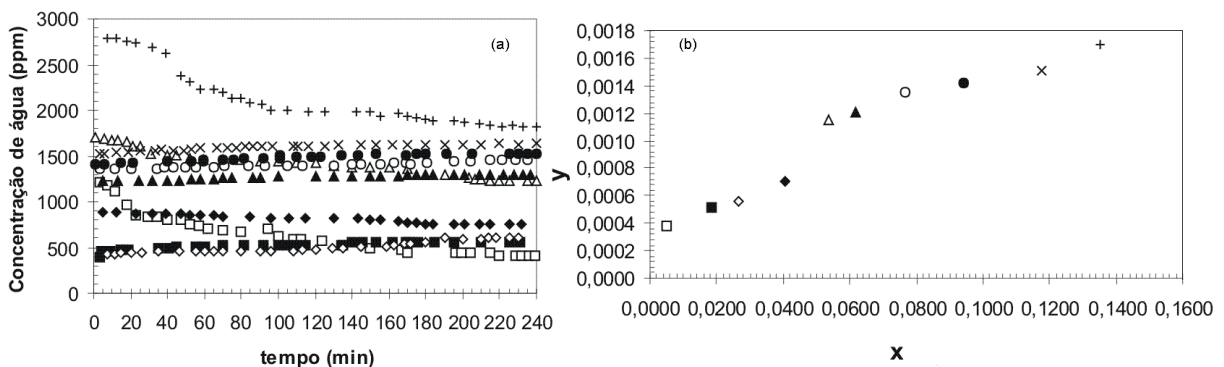


Figura 37. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema pseudoquaternário Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.

A Figura 37(a) mostra todas as curvas de saturação juntas, como cada curva tem valor de escala diferente não é possível notar a saturação. Mas o objetivo de mostrar as curvas da Figura 36 juntas é indicar que cada símbolo da curva de saturação está representando, respectivamente, seu valor em forma de fração molar na Figura 37(b).

Com base na Figura 37(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante, a base de UNTL L60/AMD 60, em remover a água presente no gás natural. Quando comparamos as Figuras 31(b), 33(b), 35(b) e 37(b) verificamos que a formulação com UNTL L60/AMD 60 proporciona menor faixa de fração molar de água na fase gasosa. Isso pode ser observado na Figura 38, onde estão representadas as curvas de equilíbrio em fração molar das fases líquida (x) e gasosa (y), para todos os sistemas.

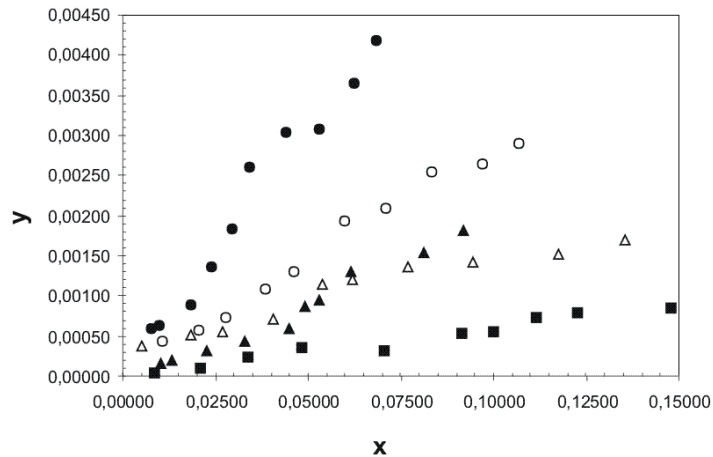


Figura 38. Curva de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas: (■) Água-Trietilenoglicol-Gás Natural, (●) Água-RDG 60-Aguarrás-Gás Natural, (○) Água-RDG 60+AMD 60-Aguarrás-Gás Natural, (▲) Água-UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural e (△) Água-UNTL L60+AMD 60-Aguarrás-Gás Natural, 301,15 K e 0,40Mpa.

O objetivo maior em construir a curva de equilíbrio utilizando o TEG foi de validar o método, visto tem a literatura indica que o TEG apresenta resultado diminuição do teor de água da fase gasosa.

5.5. Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fase foi feita utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976). A clássica regra de mistura foi utilizada através do MHV2-UNIFAC (Dahl, 1991; Sandler, 1989). As propriedades críticas para os tensoativos RDG 60, UNTL L60 e AMD 60 foram calculados pelo método de Lydersen que também é um método de contribuição de grupo (Reid & Prausnitz, 1987). Foram calculados parâmetros Alfa para os componentes puros usando a expansão de Mathias & Copeman (1983), com parâmetros calculados baseado em dados de pressão de vapor (Chiavone-Filho *et al.*, 2001). A Tabela 10 mostra os parâmetros para os componentes puros que são necessários para utilizar a equação de estado de Peng-Robinson.

Tabela 10. Parâmetros dos componentes puros usados na modelagem termodinâmica.

Parâmetros ^(a)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	z_c	C_1	C_2	C_3
Compostos							
Metano ^b	190,58	45,44	0,0108	0,2880	0,5741	-0,4501	0,6338
Etano ^b	305,42	48,16	0,0990	0,2840	0,6968	-0,3094	0,4073

TEG ^b	700,00	32,77	1,3863	0,2530	2,4920	-1,4627	-2,6260
Decano (Aguarrás) ^b	618,45	20,95	0,4842	0,2490	1,1778	0,5121	-1,2714
Água ^b	647,30	217,60	0,3440	0,2330	1,1221	-0,7092	0,7179
RDG 60 ^c	743,15	8,63	0,5348	0,1189	0	0	0
UNTL L60 ^c	872,79	8,01	0,6486	0,1652	0	0	0
AMD 60 ^c	775,35	7,90	0,4077	0,1103	0	0	0

^a T_c é a temperatura crítica; P_c é a pressão crítica; w é o fator acêntrico; Z_c é o fator de compressibilidade; e C_1 , C_2 , C_3 são os parâmetros alfa de Mathias & Coperman (1983).

^b Valores reportados, ^c Valores calculados.

Os dados experimentais e teóricos estão apresentados na Tabela 11 e plotados nas Figuras 39-43.

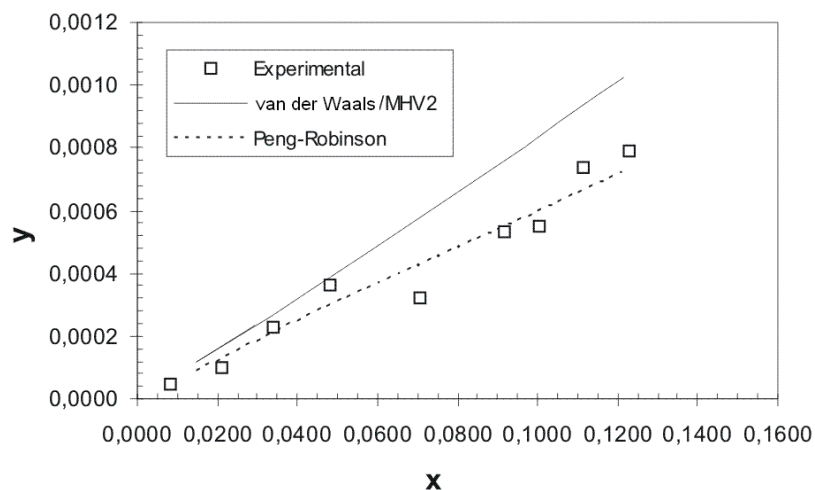


Figura 39. Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário Gás Natural-TEG-Água, a 301,15 K e 0,40Mpa.

De acordo com a Figura 39, os dados experimentais se aproximam dos modelos de PR e VDW/MHV2 a baixos valores de fração molar (0,04;0,004). Com o aumento dos valores das frações o modelo PR/MHV2 sofre uma sensível afastamento.

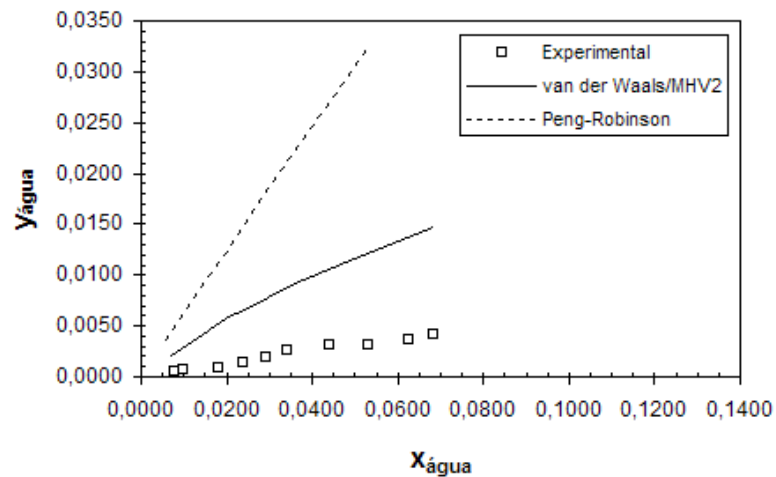


Figura 40. Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário Água-RDG 60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.

Os dados experimentais do sistema formulado com RDG 60-Aguarrás, ao contrário do TEG, apresenta afastamento das curvas mostrados pelos modelos termodinâmicos. Isso pode ser atribuído à complexidade da mistura e tamanho da molécula do tensoativo que afetam diretamente na contribuição de grupo. Apesar do afastamento entre as curvas, o modelo VDW/MHV2 é o que mais se aproxima dos dados experimentais.

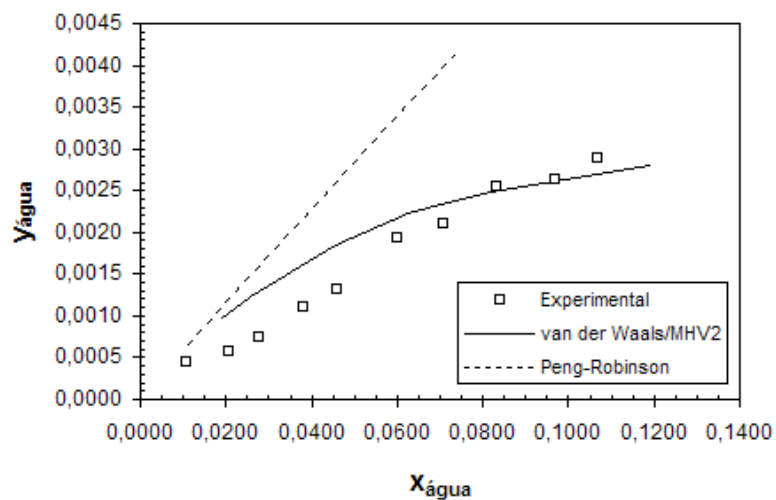


Figura 41. Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário Água-RDG 60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.

Com a adição do tensoativo AMD 60 à formulação do líquido dessecante, houve uma aproximação das curvas. Esta aproximação esta mais evidenciada para o modelo de VDW/MHV2.

A mesma ordenada foi fixa para todos os diagramas, a fim de avaliar a capacidade de desidratação. Pode ser observado que o líquido dessecante a base de tensoativo e aguarrás

apresenta um comportamento satisfatório, visto que a fração de água na fase gasosa é menor que a fração de água na fase líquida, fato que indica a diminuição do teor de água no gás natural.

Analisando as Figuras 40 e 41 podemos observar a influencia da presença de AMD 60 na formulação do líquido dessecante com RDG 60 e Aguarrás. Comparando estes dois sistemas observamos que, para a máxima fração de água na fase gasosa, ocorre uma diminuição de 0,0042 para 0,0029. A formulação com AMD 60 apresenta maior capacidade de absorção da água do gás natural, isso pode ser devido a maior solubilidade do AMD 60 na fase orgânica que na fase aquosa favorecendo a formação de microemulsão rica em aguarrás. A adição de AMD 60 nas formulações aumenta a capacidade de desidratação significativamente.

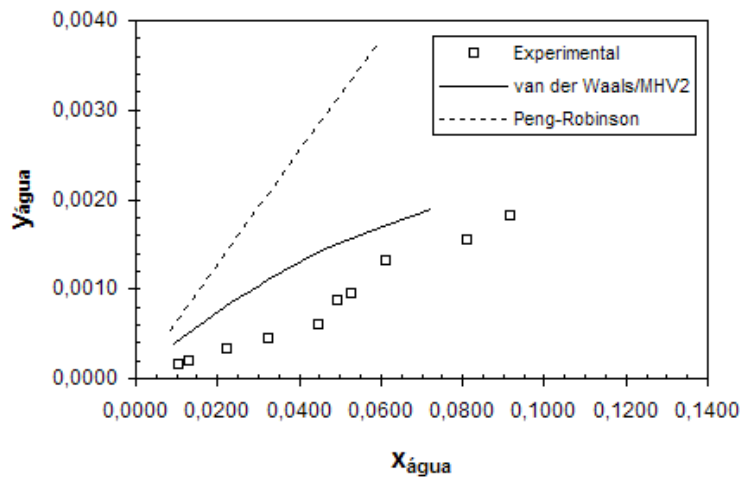


Figura 42. Curva de equilíbrio líquido vapor para o sistema ternário Água-UNTLL60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.

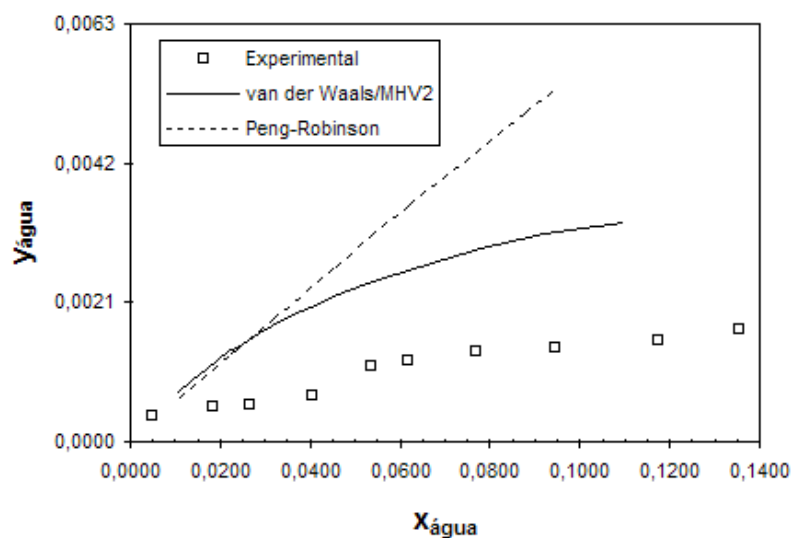


Figura 43. Curva de equilíbrio líquido vapor para o sistema pseudoquaternário Água-UNTLL60/AMD60-Aguarrás-Gás Natural a 301,15 K e 0,40Mpa.

Analisando as Figuras 42 e 43 observamos uma sensível diminuição na máxima fração de água na fase gasosa de 0,0018 para 0,0014, não tão expressiva quanto as formulações com RDG 60 e RDG60/AMD 60.

As formulações de líquido dessecante propostas mostraram que reduzem quantidades significativas de água frente ao TEG concentrado, podendo ser estas formulações úteis para a desidratação de gás natural e também mais econômica. Além disso, estas formulações apresentam outras vantagens atraentes como estabilidade e flexibilidade em termos da quantidade de água que pode ser absorvida, como os limites de miscibilidade que foram demonstrados nos diagramas de fases.

Tabela 11. Dados de equilíbrio para os sistemas estudados a 301,15 K e 0,40Mpa: resultado experimental e modelados.

Sistema	Experimental		Peng-Robinson		van der Waals/MHV2	
	x	y	X	y	x	y
Gás Natural-TEG- Água	0,070431	0,000320	0,043104	0,000346	0,043100	0,000270
	0,020938	0,000097	0,014613	0,000115	0,014500	0,000090
	0,008453	0,000045	0,029216	0,000232	0,029200	0,000180
	0,033715	0,000229	0,033383	0,000266	0,033700	0,000210
	0,048107	0,000364	0,057879	0,000469	0,058000	0,000360
	0,091632	0,000535	0,114623	0,000963	0,113900	0,000680
	0,100203	0,000550	0,096640	0,000803	0,097100	0,000580
	0,111437	0,000737	0,105562	0,000882	0,105700	0,000630
	0,122841	0,000793	0,113490	0,000953	0,113400	0,000675
	0,147761	0,000856	0,121418	0,001024	0,121100	0,000720
Sistema	Experimental		Peng-Robinson		van der Waals/MHV2	
	x	y	X	y	x	y
Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água	0,007761	0,000594	0,006872	0,002083	0,005700	0,003600
	0,009780	0,000626	0,010834	0,003205	0,009000	0,005700
	0,018244	0,000882	0,021055	0,006037	0,014900	0,009300
	0,023848	0,001364	0,023390	0,006408	0,019600	0,012200
	0,029396	0,001845	0,099422	0,009871	0,037900	0,023400
	0,068350	0,004178	0,047622	0,011309	0,040800	0,025200
	0,034299	0,002611	0,029779	0,007843	0,026400	0,016400
	0,043993	0,003034	0,034941	0,008932	0,029800	0,018500
	0,053106	0,003088	0,136844	0,008764	0,037450	0,023150
	0,062449	0,003652	0,238746	0,008596	0,045100	0,027800
Sistema	Experimental		Peng-Robinson		van der Waals/MHV2	
	x	y	X	y	x	y
Gás Natural- RDG60+AMD60- Aguarrás-Água	0,010603	0,000441	0,019010	0,000977	0,011200	0,000650
	0,020572	0,000570	0,025217	0,001220	0,018700	0,001090
	0,027708	0,000740	0,025588	0,001234	0,024600	0,001430
	0,038276	0,001100	0,045651	0,001849	0,025000	0,001450
	0,046143	0,001308	0,052302	0,002001	0,041800	0,002370
	0,060022	0,001929	0,062679	0,002228	0,048600	0,002770

	0,070870	0,002099	0,071738	0,002348	0,057600	0,003270
	0,083392	0,002551	0,082051	0,002487	0,065300	0,003690
	0,096878	0,002639	0,100707	0,002648	0,069450	0,003910
	0,106738	0,002914	0,119363	0,002808	0,073600	0,004130
Sistema	Experimental		Peng-Robinson		van der Waals/MHV2	
	x	y	X	y	x	y
Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás- Água	0,010436	0,000154	0,009505	0,000385	0,008600	0,000550
	0,013083	0,000191	0,012616	0,000498	0,011300	0,000730
	0,022584	0,000320	0,023322	0,000853	0,020300	0,001300
	0,032755	0,000444	0,030360	0,001053	0,023950	0,001470
	0,045015	0,000600	0,032222	0,001103	0,028100	0,001800
	0,049324	0,000899	0,040805	0,001320	0,033700	0,002150
	0,052800	0,000971	0,047375	0,001463	0,039400	0,002510
	0,061372	0,001306	0,057019	0,001649	0,047800	0,003030
	0,081072	0,001541	0,064650	0,001772	0,053700	0,003395
	0,091767	0,001809	0,072280	0,001895	0,059600	0,003760

Sistema	Experimental		Peng-Robinson		van der Waals/MHV2	
	x	y	X	y	x	y
Gás Natural-UNTL L60+AMD60- Aguarrás-Água	0,004970	0,000377	0,010540	0,000739	0,011200	0,000670
	0,018381	0,000519	0,021773	0,001356	0,022600	0,001320
	0,026743	0,000561	0,023108	0,001399	0,023600	0,001400
	0,040457	0,000701	0,031648	0,001759	0,031800	0,001870
	0,053830	0,001147	0,047289	0,002262	0,045800	0,002650
	0,061943	0,001212	0,048389	0,002285	0,053800	0,003115
	0,076807	0,001354	0,066992	0,002683	0,062400	0,003580
	0,094366	0,001422	0,086854	0,003052	0,088200	0,004980
	0,117525	0,001514	0,098227	0,003171	0,091700	0,005175
	0,135380	0,001695	0,109600	0,003290	0,095200	0,005370

5.6. Hidrodinâmica

A caracterização hidrodinâmica básica para a operação de colunas recheadas é através da determinação da queda de pressão e *hold-up* líquido dinâmico.

5.6.1. Queda de pressão

A queda de pressão é um dos principais parâmetros de configuração de uma coluna de absorção. Ela deve ser quantificada para dizer o quanto de energia foi dissipada e, também, para estimar a eficiência da coluna. Ela depende da velocidade da fase líquida e gasosa, como também da geometria interna da coluna.

5.6.1.1. Queda de pressão em função dos recheios e da fase líquida

Neste estudo, a queda de pressão foi medida para 3 recheios com diferentes velocidades das fases líquida e gasosa. O primeiro passo do estudo de queda de pressão foi à determinação do ΔP com o leito seco, ou seja, $v_L=0$ m/s, para uma faixa de velocidade do gás de 0,0008 a

0,0425 m/s. Alcançada a velocidade de gás foi esperado um intervalo de tempo de aproximadamente 10 minutos a fim de atingir as condições estáveis de pressão. Após este intervalo, foram registradas leituras de pressão através dos transdutores instalados na alimentação e saída da corrente de gás da coluna. Este procedimento foi repetido para todas as velocidades de gás a cada velocidade de líquido (Figuras 44 e 46). Para os experimentos, as velocidades de gás foram sempre aumentadas e nunca diminuídas. A razão para isto é que para alta velocidade de gás pode ter um efeito na distribuição do líquido e os resultados obtidos poderiam diferir significativamente. A fim de observar a influência da densidade e tensão superficial, foram utilizados dois líquidos, aguarrás e água (Figura 44 e 46).

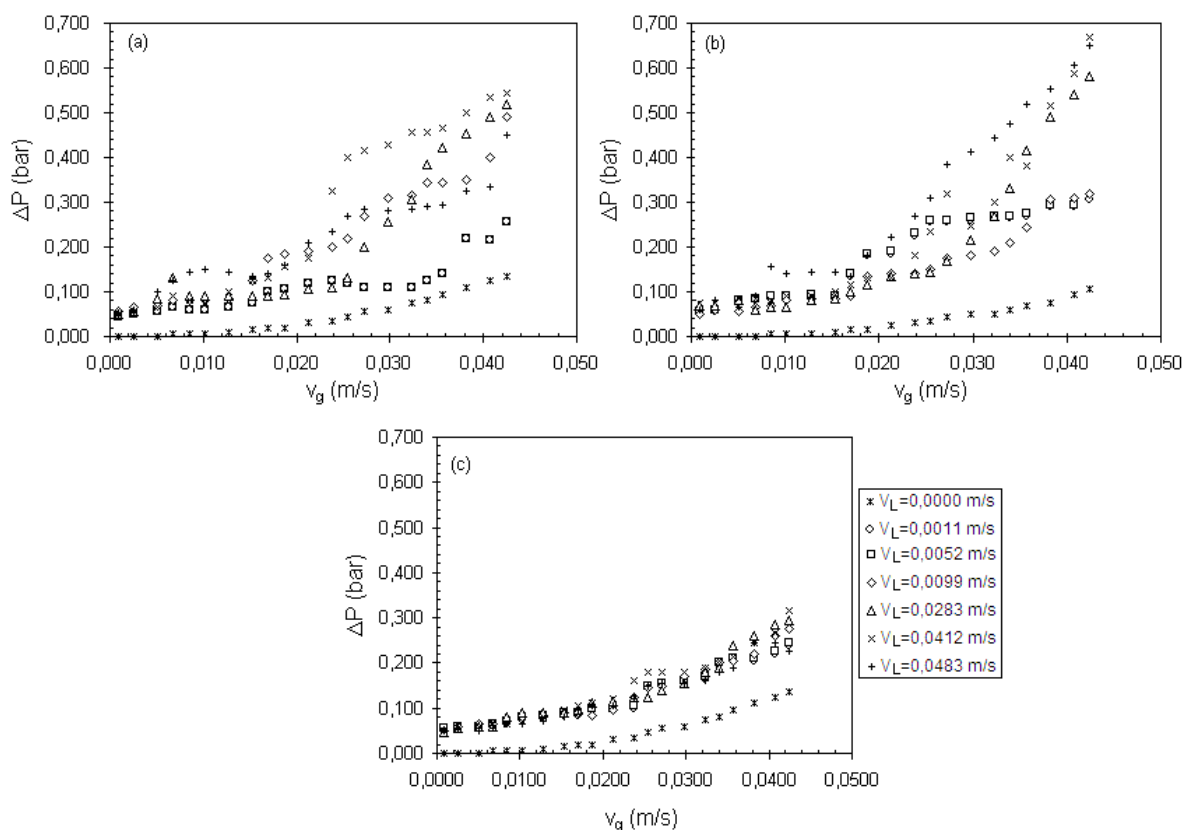


Figura 44. Queda de pressão versus velocidade do gás para os anéis de Raschig de (a) cerâmica, (b) vidro e (c) inox tendo como fluido a água.

Os resultados experimentais mostram que a queda de pressão não é função apenas da velocidade da fase líquida, mas também da velocidade da fase gasosa. Analisando a Figura 44, verifica-se que para um mesmo fluido, sob uma definida faixa de velocidade das fases líquida e gasosa, as medidas de queda de pressão mostram alterações significativas em função dos diferentes materiais utilizados nos recheios.

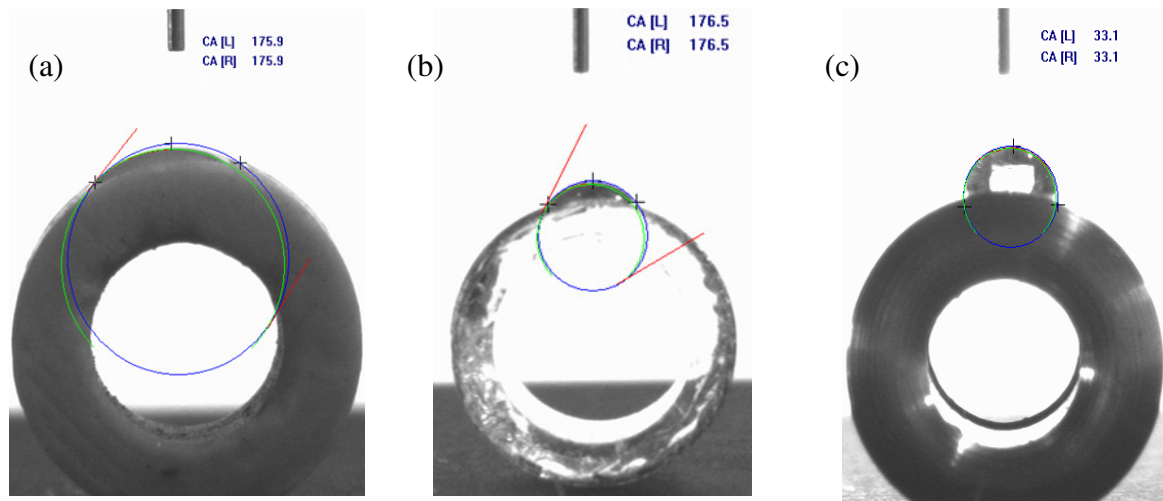


Figura 45. Medida de ângulo de contato da água com anel de Raschig de: (a) cerâmica, (b) vidro e (c) inox.

Ainda analisando a Figura 44, o recheio de inox apresentou menores valores de queda de pressão, comparado com os recheios de cerâmica e vidro. Este fato se deve à baixa molhabilidade do inox, proporcionando menor interação entre as fases. Em uma análise do ângulo de contato da água com os recheios, verificou-se que o ângulo de contato gerado diminui na seguinte ordem: vidro, cerâmica e inox (Figura 45). Através da Figura 44 é possível observar que a maior queda de pressão é apresentada ao sistema com recheio de vidro. Já o recheio de cerâmica, por ser poroso apresenta, ângulo de contato intermediário, assim como os valores de queda de pressão.

Os resultados experimentais mostrados na Figura 46 mostram que a queda de pressão tendo como fluido a aguarrás também é influenciada pela velocidade da fase líquida e gasosa. O recheio cerâmico, por ser poroso, apresentou maior queda de pressão quando comparado com os demais recheios que são menos rugosos.

Em uma análise do ângulo de contato da aguarrás com os recheios foi possível observar um alto grau de molhabilidade. Por ser muito molhável, a aguarrás se agrega à agulha do equipamento de medida de ângulo de contato de forma a não formar a gota e por consequência, não se desprender da agulha. Ao ser liberado um determinado volume de aguarrás pela seringa, este volume ascende pela agulha e não forma uma gota. Este fato impede a análise de ângulo de contato, visto que o equipamento precisa lançar uma gota na superfície do recheio para então medir o ângulo de contato formado pelo líquido no corpo sólido.

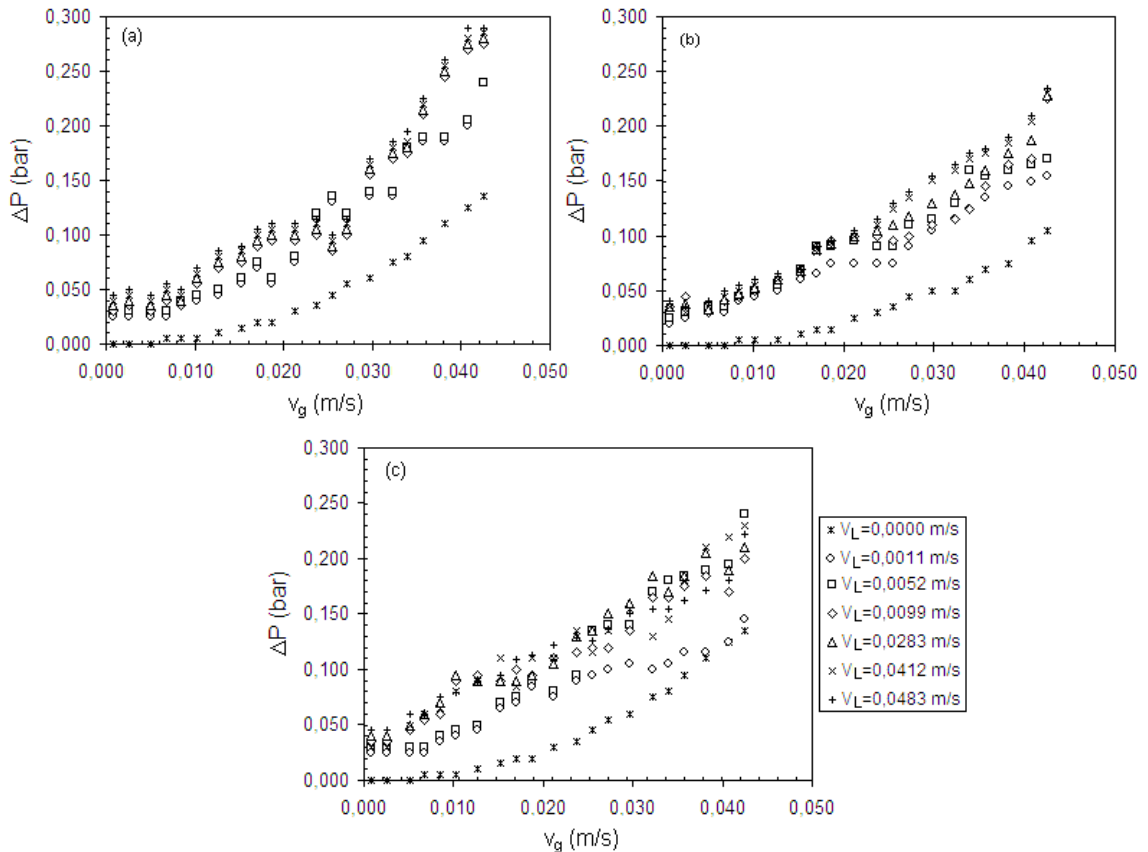


Figura 46. Queda de pressão versus velocidade do gás para os anéis de Raschig de (a) cerâmica, (b) vidro e (c) inox tendo como fluido a aguarrás.

Através de um comparativo entre as Figuras 44 e 46, observa-se que a água apresentou maiores valores de queda de pressão. Isto pode ser explicado pela tensão superficial da água, que é maior que a da aguarrás, gerando assim uma barreira na molhabilidade do recheio e, por conseqüência, aumentando o atrito entre as fases, resultando numa maior queda de pressão.

5.6.1.2. Determinação de correlações empíricas para a queda de pressão

O estudo experimental mostrou que a queda de pressão não é somente função da velocidade da fase gasosa, mas também da velocidade da fase líquida e do tipo de recheio. Por isso, este estudo teve como objetivo principal desenvolver uma correlação empírica para a queda de pressão, válida para toda a faixa de velocidade da fase líquida e gasosa estudada, bem como os diferentes materiais dos anéis de Raschig. A técnica de regressão não-linear, implementada através do software *Statistica* versão 6.0 – 2001, foi utilizada no tratamento de 756 pontos de dados experimentais.

Alguns autores, como Ludwing (1979) e Leva (1947), propuseram correlações para a queda de pressão em colunas recheadas. Estão presentes nestas correlações a velocidade da fase gasosa e algumas propriedades físico-químicas, como a densidade da fase gasosa e a

viscosidade da fase líquida. Em 1989, Stichlmair utilizou em sua correlação a porosidade, acrescentando assim uma característica física do sistema, bem como o número de Fr da fase líquida. A presença do número de Re em correlações de queda de pressão foi marcada por Ford (1960) e Saada (1972). Com base nestas informações, foram estabelecidas duas correlações empíricas, que traduzem a relevância de cada parâmetro variável sobre a queda de pressão. O valor de ΔP nas correlações esta em bar.

Para o ΔP , a primeira correlação proposta (Equação 42) contém o número de Fr da fase gasosa e líquida e porosidade do leito.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{\Delta P_0}{Z} + 0,5013 \cdot \frac{Re_L^{3,1474} \cdot Re_g^{2,3622} \cdot Ca^{1,0031}}{Fr_L^{1,9743} \cdot Fr_g^{0,7631} \cdot Mo^{0,0426} \cdot \epsilon^{0,8920}} \quad (42)$$

Analisando a Equação 42, observa-se que o efeito do número de Mo é praticamente desprezível em comparação aos outros números adimensionais. Isso significa dizer que a atuação das forças viscosas, da tensão superficial em conjunto com a aceleração da gravidade não interfere significativamente na queda de pressão. A diferença de pressão esta relacionada com a resistência sofrida pelas fases ao saírem da coluna, logo as velocidades das fases são parâmetros importantes na definição da correlação, e isto é observado através dos números de Re e Fr .

Através de um estudo comparativo dos dados experimentais com as correlações encontradas na literatura, foi observado que a correlação proposta por Ford se aproximou significativamente dos resultados experimentais. Por isso, uma correlação foi feita utilizando às mesmas variáveis (Equação 43).

$$\frac{\Delta P}{Z} = 0,3033 \cdot \frac{g \cdot \rho_L \cdot \mu_L}{\mu_g} \cdot Re_L^{0,1507} \cdot Re_g^{1,0925} \quad (43)$$

A Equação 43 não apresenta o termo de queda de pressão com leito seco, ao contrário da Equação 42. Uma tentativa foi feita adicionando o termo da queda de pressão com leito seco, contudo o R^2 não foi superior a 0,9. Isto indica que a soma do termo ΔP_0 na correlação não é expressivo. Depois de encontrada a correlação, foram feitas comparações entre os valores da queda de pressão experimentais e os calculados pela Equação 43, apresentados na Figura 47. A diagonal com ângulo de 45° , representa a igualdade entre os valores experimentais e calculados pela correlação. Os afastamentos com relação a diagonal foram limitados por uma região que varia de $\pm 20\%$. Por último, foi calculado erro médio absoluto (Em) para a correlação, obtendo-se um erro de 11,03% para a correlação da queda de pressão (Equação 43). O erro é baixo, o que comprova a eficiência da correlação proposta.

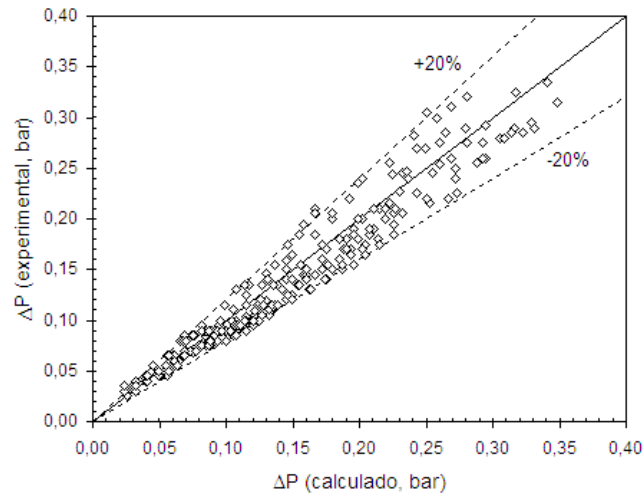


Figura 47. Queda de pressão experimental e obtido pela correlação da Equação 43.

Através das Figuras 48 e 49, observa-se que os dados experimentais se adéquam a correlação proposta por Ford, dentre de uma margem de erro de $\pm 20\%$.

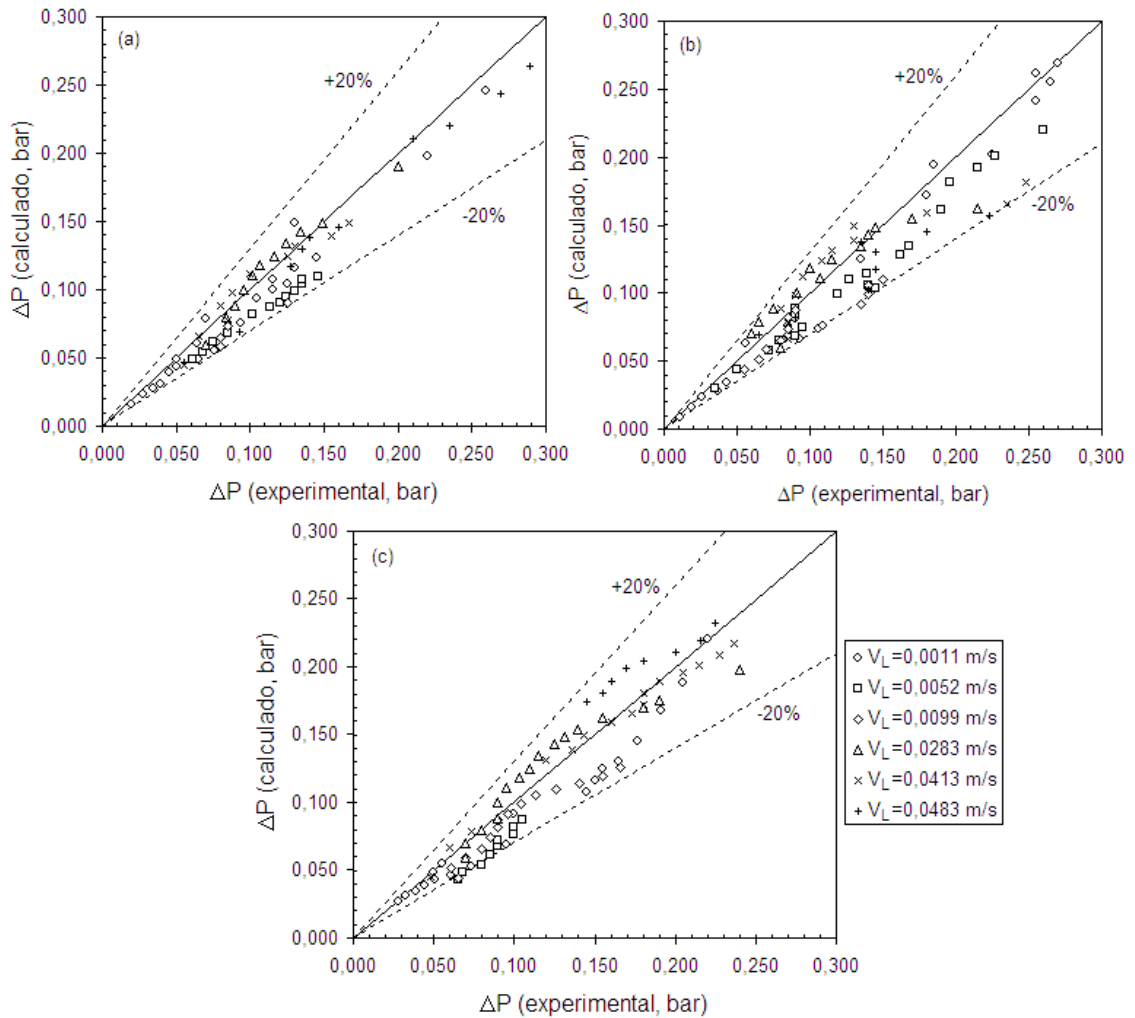


Figura 48. Comparação dos valores experimentais e calculados da queda de pressão a partir da correlação de Ford (1960), para (a) recheio cerâmico, (b) recheio de vidro, (c) recheio de inox, tendo como fase líquida a água.

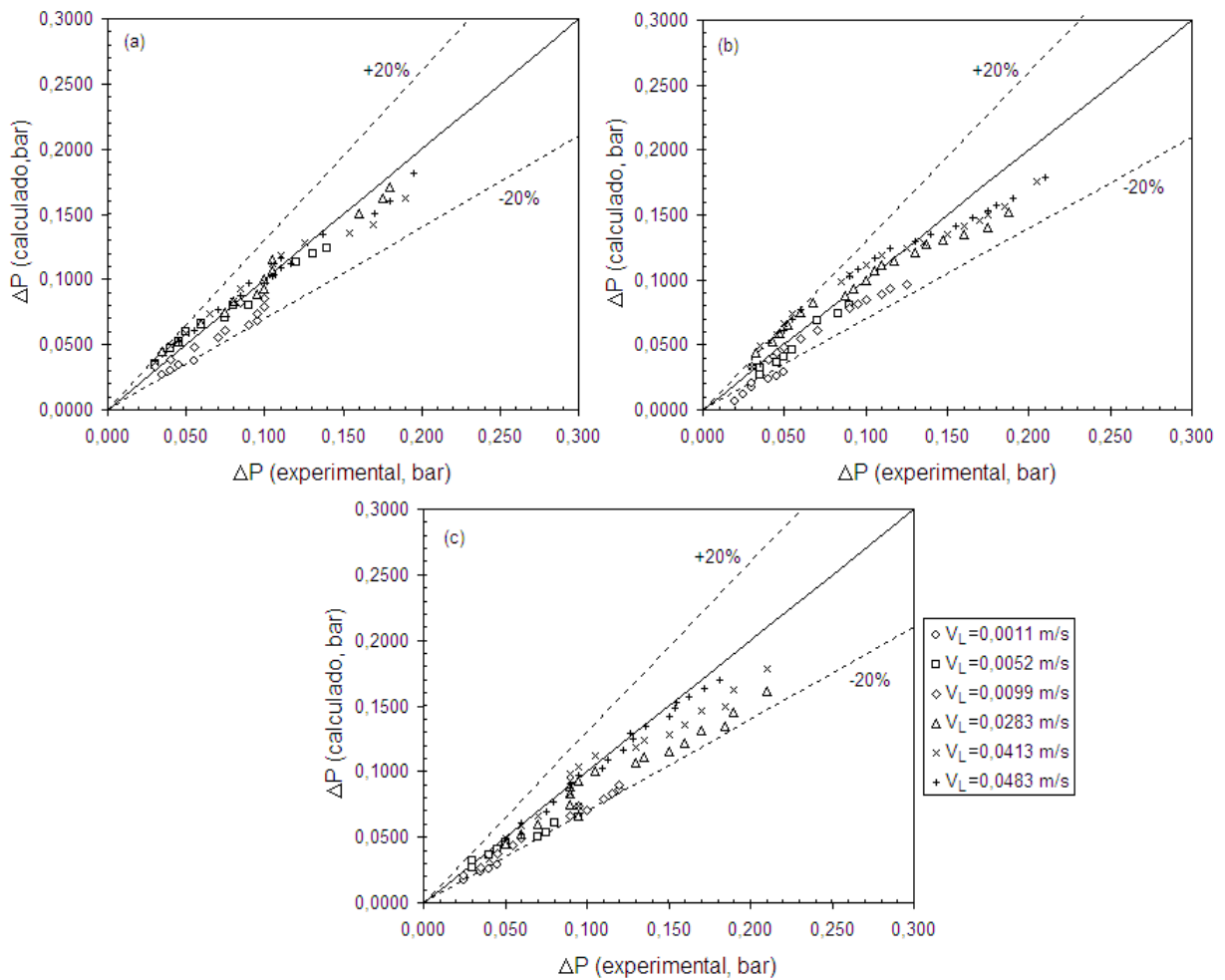


Figura 49. Comparação dos valores experimentais e calculados da queda de pressão a partir da correlação de Ford (1960), para (a) recheio cerâmico, (b) recheio de vidro, (c) recheio de inox, tendo como fase líquida a aguarrás.

5.6.2. *Hold-up* dinâmico em função dos recheios e da fase líquida

A relação entre o *hold-up* líquido dinâmico e a velocidade do gás para diferentes velocidades de líquido estão mostradas nas Figuras 50, 51 e 52 para os recheios: cerâmico, vidro e aço inox, respectivamente, tendo como fase líquida água destilada e Figura 53, 54 e 55, aguarrás. Através da análise das Figuras 50 a 52, é possível verificar um ponto de inflexão nas curvas, o que caracteriza uma mudança de comportamento dos fluidos na coluna. Esta mudança no comportamento significa que há uma inversão de fases. Antes do ponto de inflexão dizemos que o regime é de carregamento (*loading*), onde o gás natural está disperso na água destilada. Após o ponto de inflexão o regime é de inundação (*flooding*), nesta condição a fase gasosa passa a ser a fase contínua e o líquido, que sofre dificuldade em fluir pela coluna, é a fase dispersa.

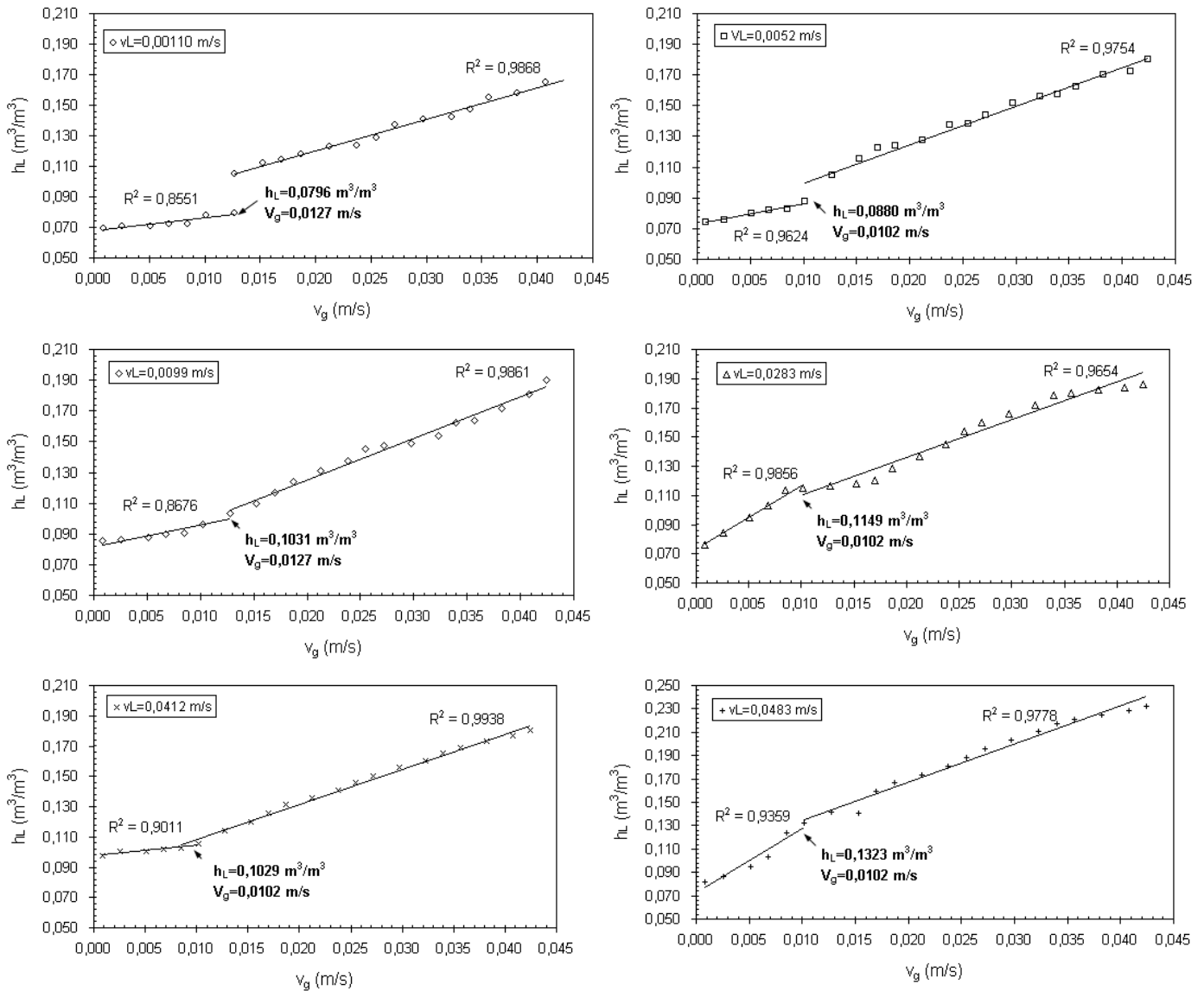


Figura 50. Relação entre *hold-up* líquido dinâmico e a velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio cerâmico e como fase líquida a água.

Com base na Figura 50 é possível observar que o *hold-up* líquido dinâmico aumenta com o aumento da vazão de líquido. Contudo, há uma diminuição na velocidade da fase gasosa no ponto de inflexão. Isso se deve ao fato de que com o aumento da velocidade da fase líquida há uma maior resistência da fase gasosa em fluir pelo leito e assim chegar ao topo da coluna.

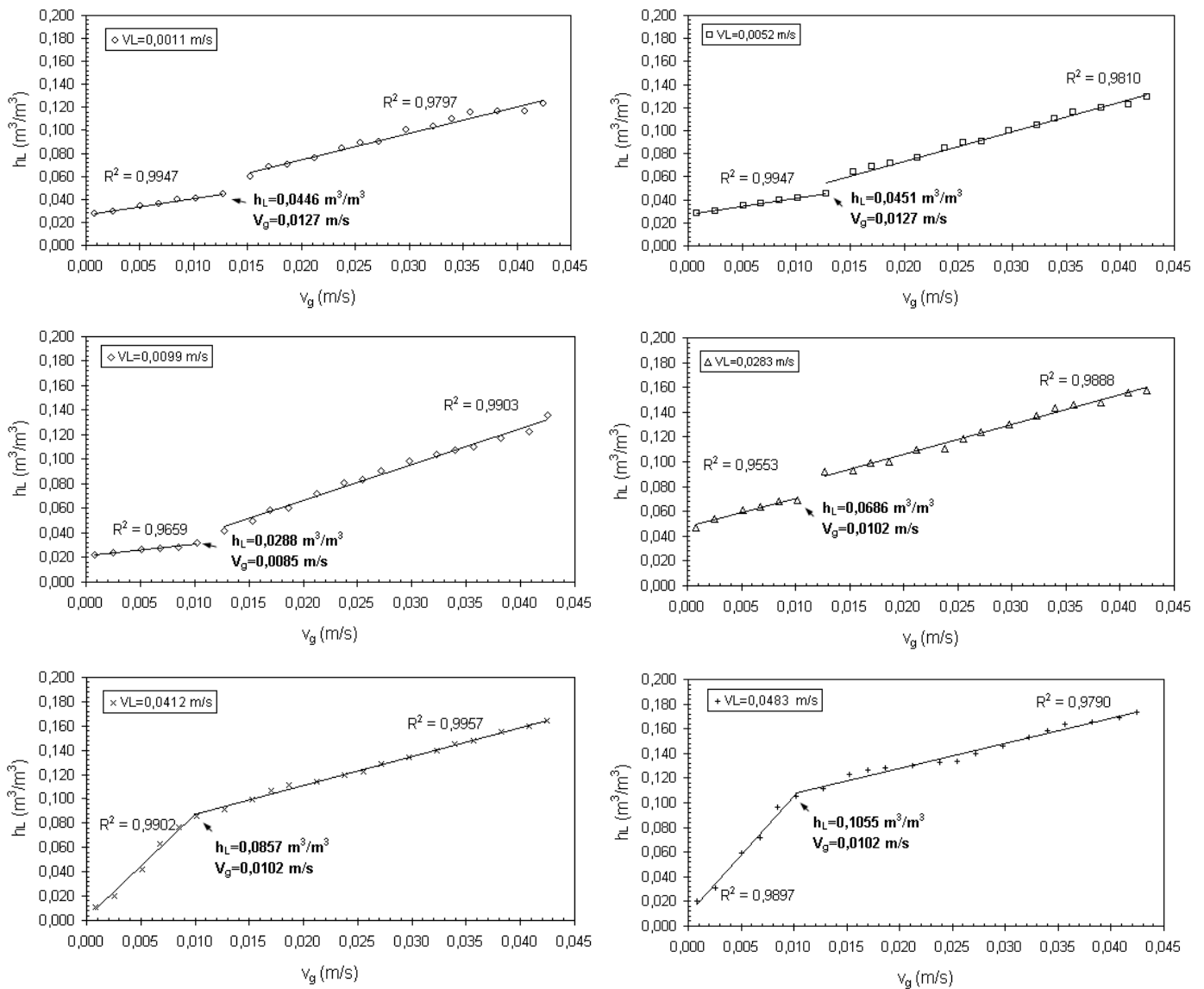


Figura 51. Relação entre *hold-up* líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de vidro e como fase líquida a água.

Sabendo que o *hold-up* líquido dinâmico significa o quanto da fase líquida esta dispersa na fase gasosa, é possível afirmar que o *hold-up* líquido dinâmico para o recheio de vidro apresenta valores menores quando comparado com o recheio de cerâmica, visto que o recheio cerâmico é poroso e assim retêm a fase líquida, ao contrário do recheio de vidro que favorece uma menor retenção de líquido.

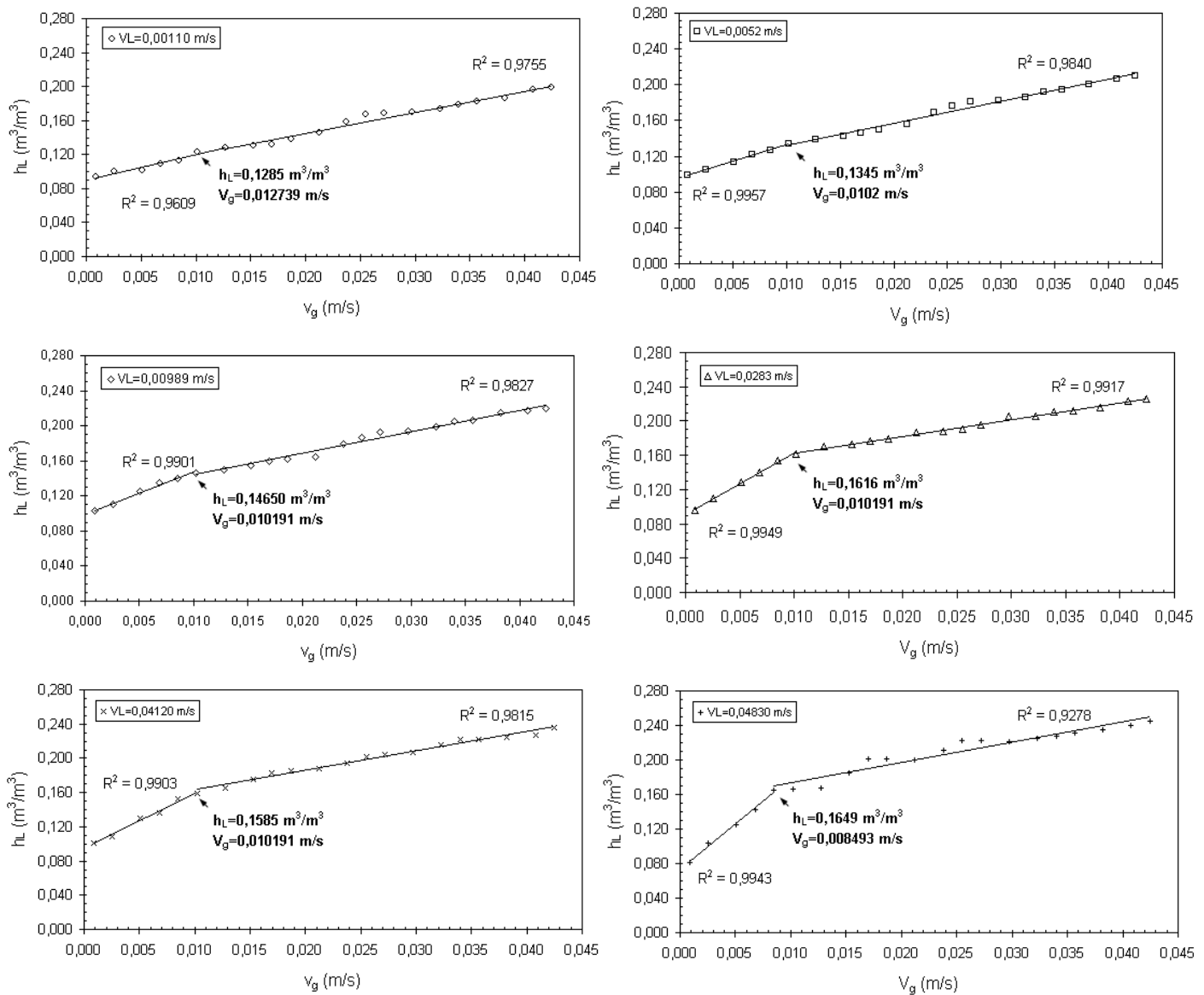


Figura 52. Relação entre *hold-up* líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de inox e como fase líquida a água.

Com relação ao recheio de inox é possível afirmar que este apresenta valor de *hold-up* líquido dinâmico ainda maior que para o recheio de cerâmica. Este fato pode ser explicado pela não aderência da fase líquida ao recheio, uma vez que o recheio de inox não apresenta boa molhabilidade quando comparado aos demais recheios.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 50, 51 e 52, é possível observar que o *hold-up* líquido dinâmico aumenta com o aumento da velocidade do gás, considerando a velocidade do líquido constante. O *hold-up* líquido dinâmico aumenta sensivelmente com o aumento da velocidade de gás até o ponto de inflexão, após este ponto aumenta linearmente, contudo com maior intensidade. Ou seja, do ponto de inflexão em diante, o aumento da velocidade de gás proporciona uma mudança abrupta no sistema devido à interação entre as

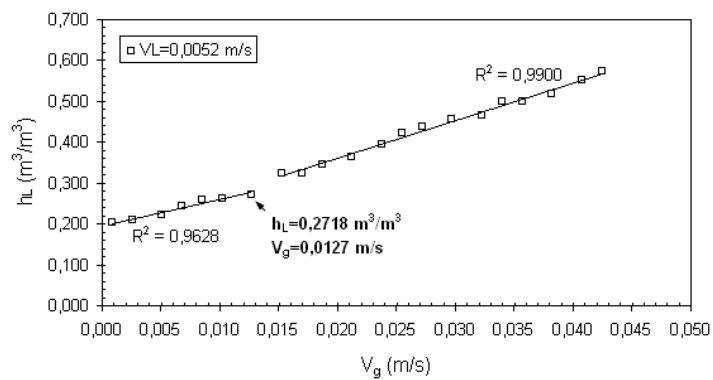
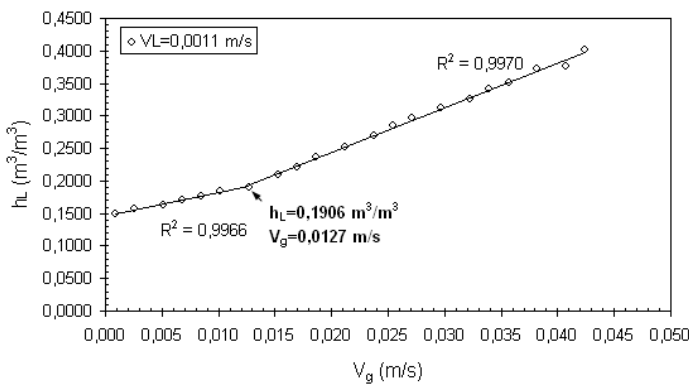
fases, alterando o regime de borbulhamento. Através da Tabela 12 é possível fazer uma análise do *hold-up* líquido dinâmico em função da velocidade do líquido.

Tabela 12. Valores de velocidade de inundação (V_{gf}) e *hold-up* líquido dinâmico (h_L) em função da velocidade de líquido (V_L), tendo como fase líquida a água.

V_L (m/s)	Cerâmica		Vidro		Inox	
	V_{gf} (m/s)	h_L (m^3/m^3)	V_{gf} (m/s)	h_L (m^3/m^3)	V_{gf} (m/s)	h_L (m^3/m^3)
0,0011	0,0127	0,0796	0,0127	0,0446	0,0127	0,1285
0,0052	0,0102	0,0880	0,0127	0,0451	0,0102	0,1345
0,0099	0,0127	0,1031	0,0102	0,0324	0,0102	0,1460
0,0283	0,0102	0,1149	0,0102	0,0686	0,0102	0,1616
0,0412	0,0102	0,1029	0,0102	0,0857	0,0102	0,1586
0,0483	0,0102	0,1323	0,0102	0,1055	0,0085	0,1649

O aumento da velocidade da fase líquida implica num maior valor do *hold-up* líquido dinâmico, isso é devido a uma menor fração de líquido que fica retido na coluna. Além da ação da sucção da bomba, a fase gasosa também dificulta a permanência da fase líquida no interior da coluna.

Sabendo que a viscosidade e a tensão superficial afetam o *hold-up* líquido dinâmico, foram feitas medidas de *hold-up* e queda de pressão utilizando como fase líquida a aguarrás, para a mesma faixa de velocidade da fase líquida e gasosa. As Figuras de 53 a 55 apresentam o comportamento do *hold-up* líquido dinâmico tendo como fase líquida a aguarrás.



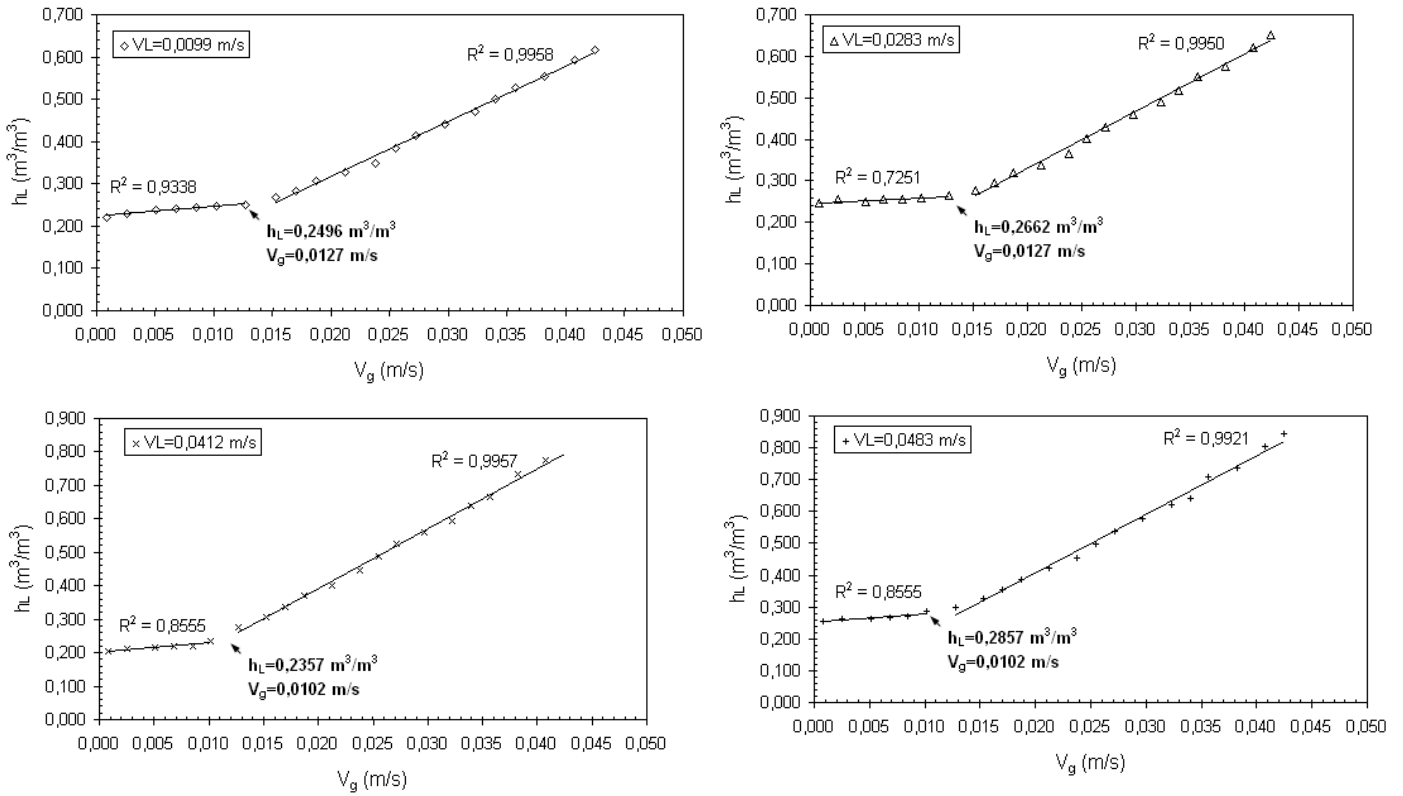
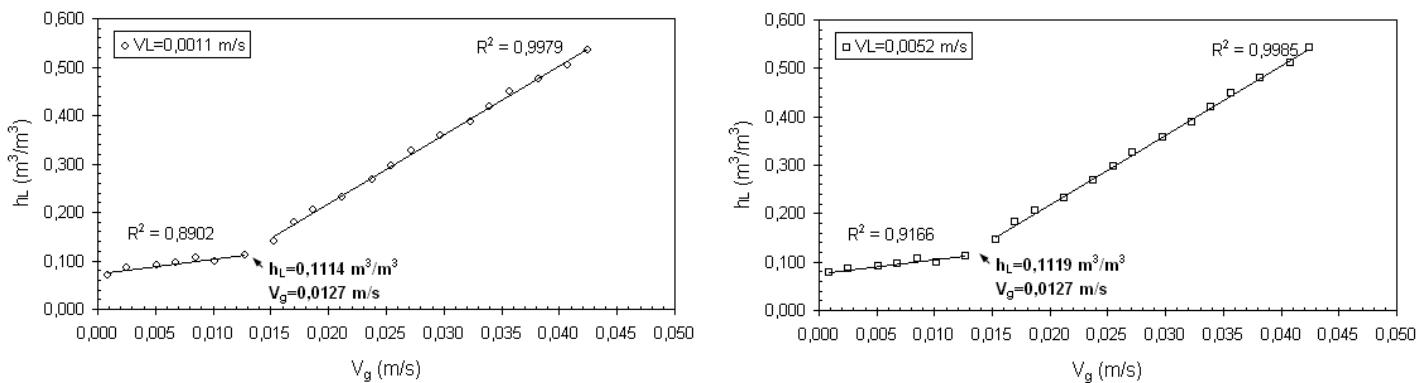


Figura 53. Relação entre o *hold-up* líquido dinâmico e a velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de cerâmica e como fase líquida a aguarrás.

O *hold-up* líquido dinâmico para o recheio cerâmico, tendo como fase líquida a aguarrás, apresenta valores maiores quando comparados a valores da água (Figura 50). Apesar de se tratar de um recheio poroso, o recheio cerâmico retém menos aguarrás, pois esta apresenta viscosidade inferior a da água. Essa diferença de viscosidade interfere no *hold-up* líquido dinâmico, ou seja, o *hold-up* líquido dinâmico é afetado pela viscosidade e de forma inversa para um mesmo tipo de recheio.



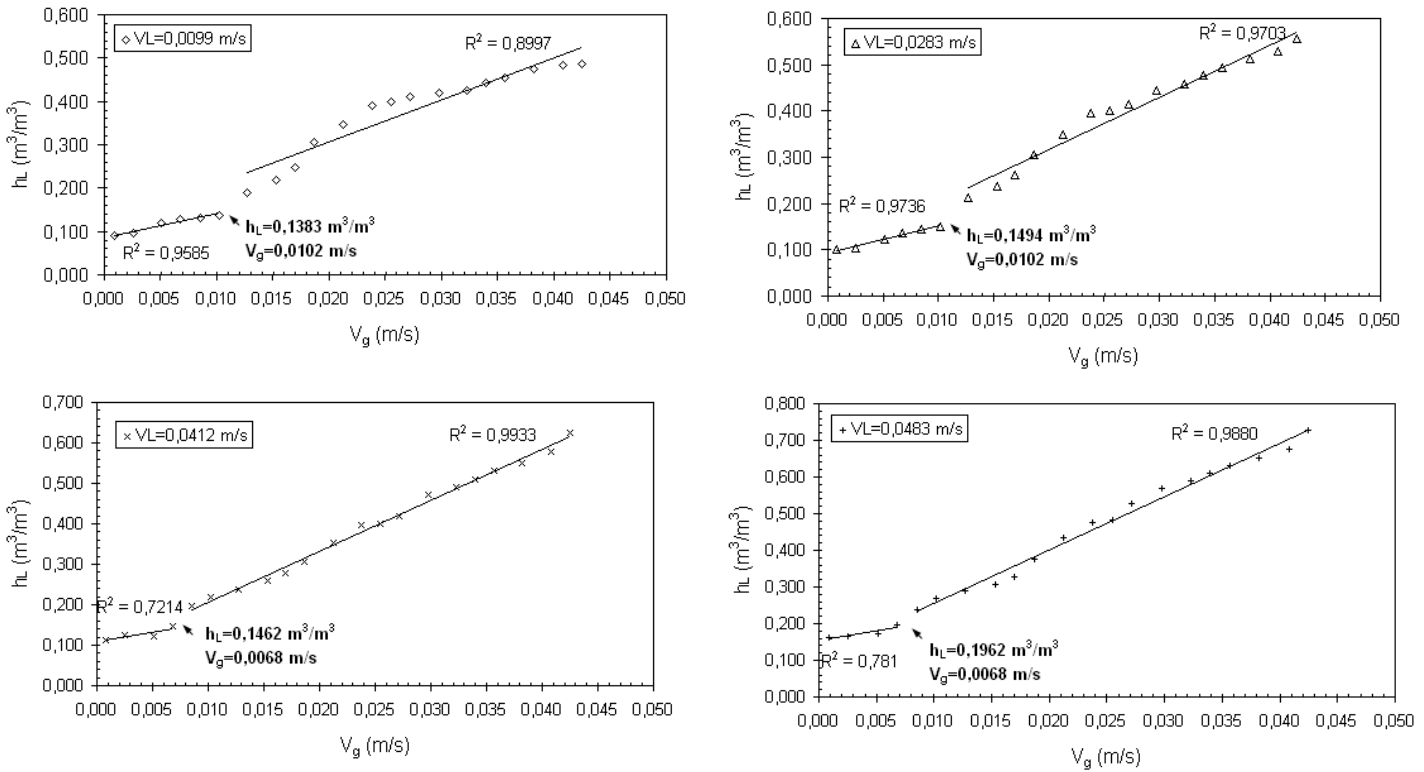
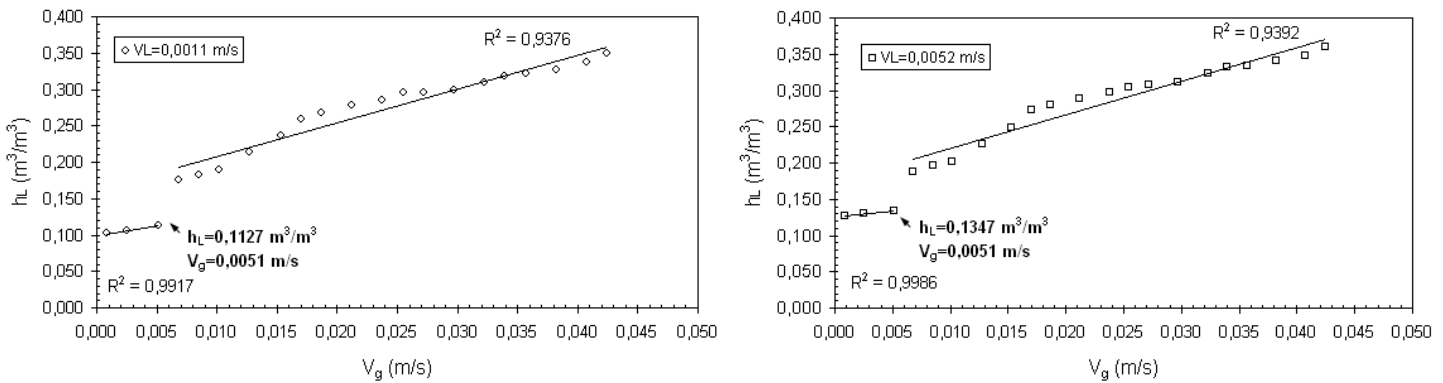


Figura 54. Relação entre *hold-up* líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de vidro e como fase líquida a aguarrás.

O *hold-up* líquido dinâmico observado para o recheio de vidro apresenta valores menores quando comparados aos com o recheio de cerâmica. Isto evidencia a influencia do grau de molhabilidade do recheio, pois o recheio cerâmico retém mais líquido que o recheio de vidro.



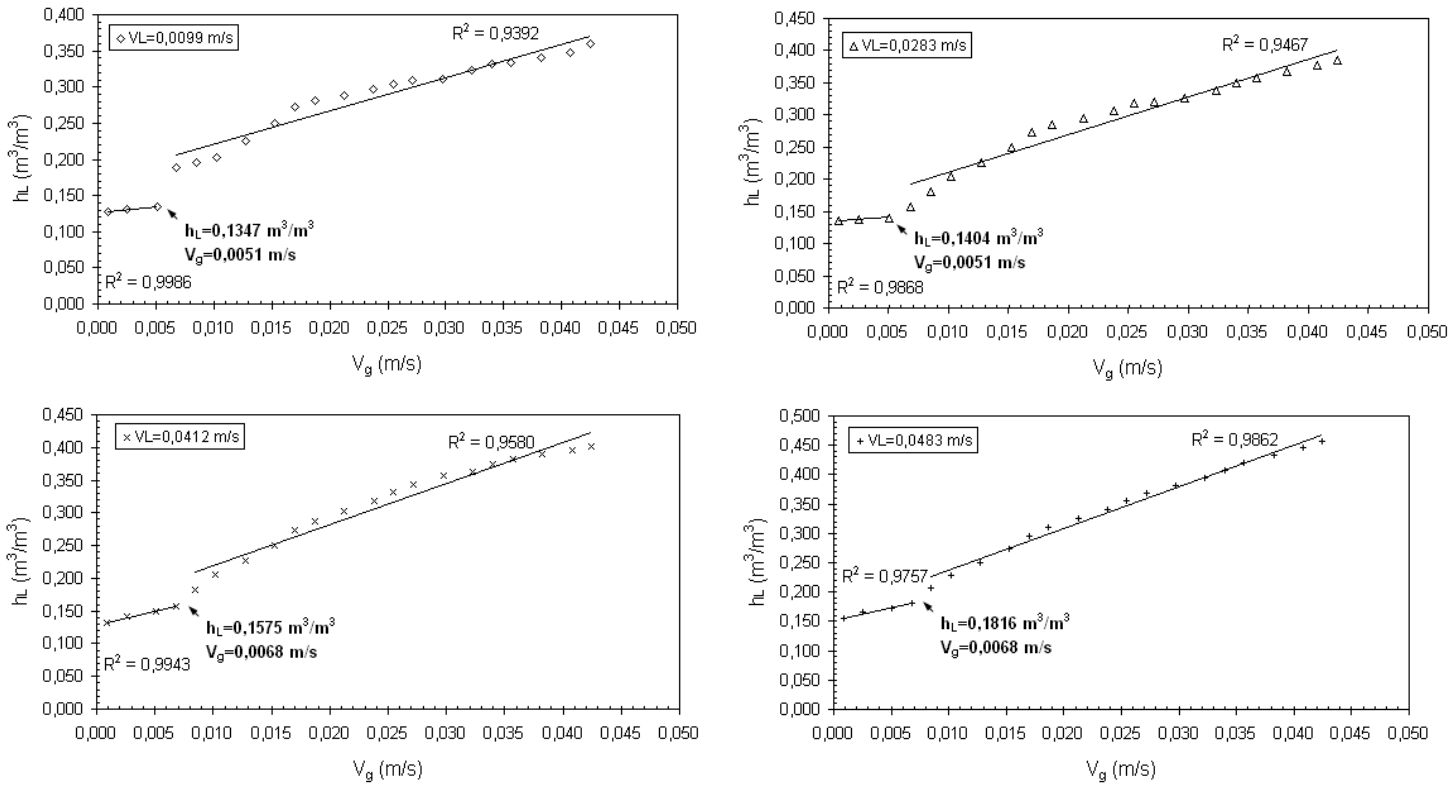


Figura 55. Relação entre *hold-up* líquido dinâmico e velocidade superficial do gás para diferentes velocidades de líquido, utilizando recheio de inox e como fase líquida a aguarrás.

Assim como os resultados de *hold-up* líquido dinâmico da água, os resultados para a aguarrás também sofreram influencia da velocidade das fases. Este fato pode ser ressaltado através da Tabela 13, onde estão apresentados os valores de *hold-up* líquido dinâmico para a aguarrás para toda a faixa de velocidade da fase líquida e gasosa estudada.

Observamos através de um estudo comparativo, que os resultados de *hold-up* líquido dinâmico da aguarrás é significativamente maior que o *hold-up* líquido dinâmico da água. Esta diferença pode ser atribuída a menor tensão superficial da aguarrás, o que gera coalescência. Esta característica dificulta a geração de bolhas de menor diâmetro no interior da coluna e este fato foi observado durante o procedimento experimental, visto que os experimentos conduzidos com aguarrás apresentavam bolhas maiores.

Tabela 13. Valores de velocidade de inundação (V_{gf}) e *hold-up* (h_L) em função da velocidade de líquido (V_L) tendo como fase líquida a aguarrás.

V_L (m/s)	Recheio		Cerâmica		Vidro		Inox	
	V_{gf} (m/s)	h_L (m ³ /m ³)	V_{gf} (m/s)	h_L (m ³ /m ³)	V_{gf} (m/s)	h_L (m ³ /m ³)	V_{gf} (m/s)	h_L (m ³ /m ³)
0,0011	0,0127	0,1906	0,0127	0,1114	0,0051	0,1127		
0,0052	0,0102	0,2718	0,0127	0,1119	0,0051	0,1347		
0,0099	0,0127	0,2496	0,0102	0,1383	0,0051	0,1347		
0,0283	0,0127	0,2662	0,0102	0,1494	0,0051	0,1404		
0,0412	0,0102	0,2357	0,0068	0,1464	0,0068	0,1575		
0,0483	0,0102	0,2857	0,0068	0,1962	0,0068	0,1816		

5.6.2.1. Determinação de correlações empíricas para o *hold-up* líquido dinâmico

Este estudo teve como objetivo principal desenvolver uma correlação empírica para o *hold-up* líquido dinâmico, válido para toda a faixa de velocidade da fase líquida e gasosa estudada, bem como os diferentes materiais dos anéis de Raschig. A técnica de regressão não-linear, implementada através do software *Statistica* versão 6.0 – 2001, foi utilizada no tratamento de 756 pontos de dados experimentais. Foram estabelecidas três correlações empíricas, que traduzem a relevância de cada parâmetro variável sobre o *hold-up* líquido dinâmico. O valor de h_d nas correlações está em m³/m³.

Para o h_d , a primeira correlação proposta (Equação 44) contém o número de Fr da fase gasosa e líquida e a porosidade do leito.

$$h_d = 1,3579 \cdot Fr_g^{0,2464} \cdot Fr_L^{0,0396} \cdot \varepsilon^{0,2205} \quad (44)$$

A presença do número de Fr na equação é importante, pois este quantifica a resistência da fase gasosa que se movimenta no seio da fase líquida, e compara recheios de tamanhos diferentes. A fim de comparar as relações do número de Fr com o número de Re , foi obtida a Equação 45.

$$h_d = 0,0371 \cdot Re_g^{0,4928} \cdot Re_L^{0,0505} \cdot \varepsilon^{0,2512} \quad (45)$$

Fazendo um comparativo entre os coeficientes dos adimensionais das Equações 44 e 45, verifica-se a mesma ordem de grandeza, o que indica uma relação entre o Fr e o Re , assim como descrito por Stockfleth e Brunner (2001). Em trabalho publicado por Akira e Yoshida (1974) e Hikita *et al.* (1980), a equação proposta para o h_d é baseada nas propriedades físicas das fases e no diâmetro da coluna. Para isto, eles utilizaram o número de Ca e Mo . A fim de obter uma equação para o h_d que descreve não só as propriedades físicas mas também a

porosidade do leito e a velocidade das fases, foi então gerada a Equação 46 fazendo uso de todos os parâmetros.

$$h_d = 0,4601 \cdot Re_g^{0,5409} \cdot Re_L^{0,0516} \cdot \epsilon^{-0,0132} Ca^{0,0491} Mo^{0,2720} \quad (46)$$

O número de Ca foi adicionado na análise, pois este representa o efeito relativo de forças viscosas versus a tensão superficial que age na interface entre um líquido e o gás. O número do Mo , assim como o número de Capilaridade, emprega as forças viscosas e a tensão superficial, contudo a aceleração da gravidade não se faz presente no número de Ca . Também é possível observar que o número de Mo sugere um maior efeito sobre o *hold-up* líquido dinâmico em comparação com o número de Ca . Possivelmente, a aceleração da gravidade é a responsável por este efeito. Analisando o número de Re é possível afirmar que a fase gasosa atribui mais influencia no *hold-up* dinâmico que a fase líquida.

Após encontrada a correlação, foram feitas comparações entre os valores experimentais do *hold-up* líquido dinâmico os valores calculados pela Equação 45, apresentados na Figura 56. A diagonal com ângulo de 45° , representa a igualdade entre os valores experimentais e calculados pela correlação. Os afastamentos com relação a diagonal foram limitados por uma região que varia de $\pm 20\%$. Por último, foi calculado erro médio absoluto (Em) para a correlação, obtendo-se um erro de 8,54% para a correlação do *hold-up* (Equação 46). O erro é baixo, o que comprova a eficiência da correlação proposta.

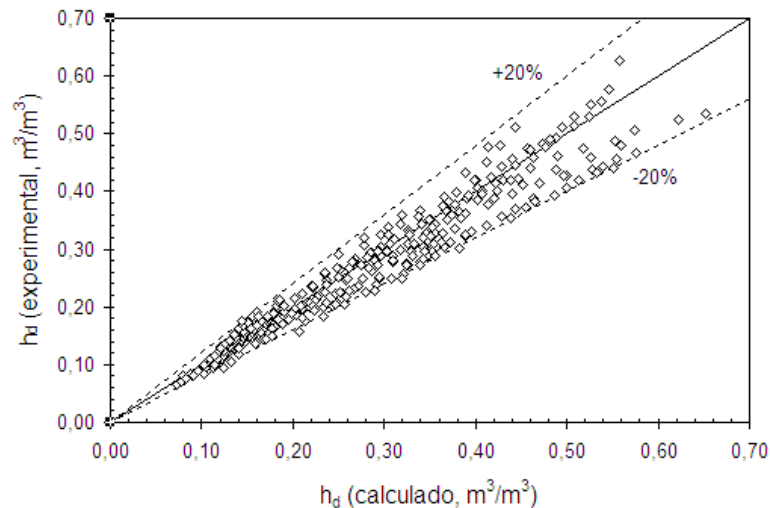


Figura 56. *Hold-up* experimental e calculado pela correlação da Equação 46.

5.6.3. Velocidade de inundação e ponto de carregamento

Este estudo teve como objetivo principal determinar a velocidade de trabalho tanto para a fase líquida quanto para a gasosa. Isto porque as velocidades das fases definem a condição

de operação. Para isto, foram plotados os gráficos de queda de pressão e *hold-up* a fim de observar o comportamento característico, que corresponde a um ponto de inflexão nas curvas. Esta inflexão é definida como a velocidade de inundação da coluna para um determinado processamento líquido.

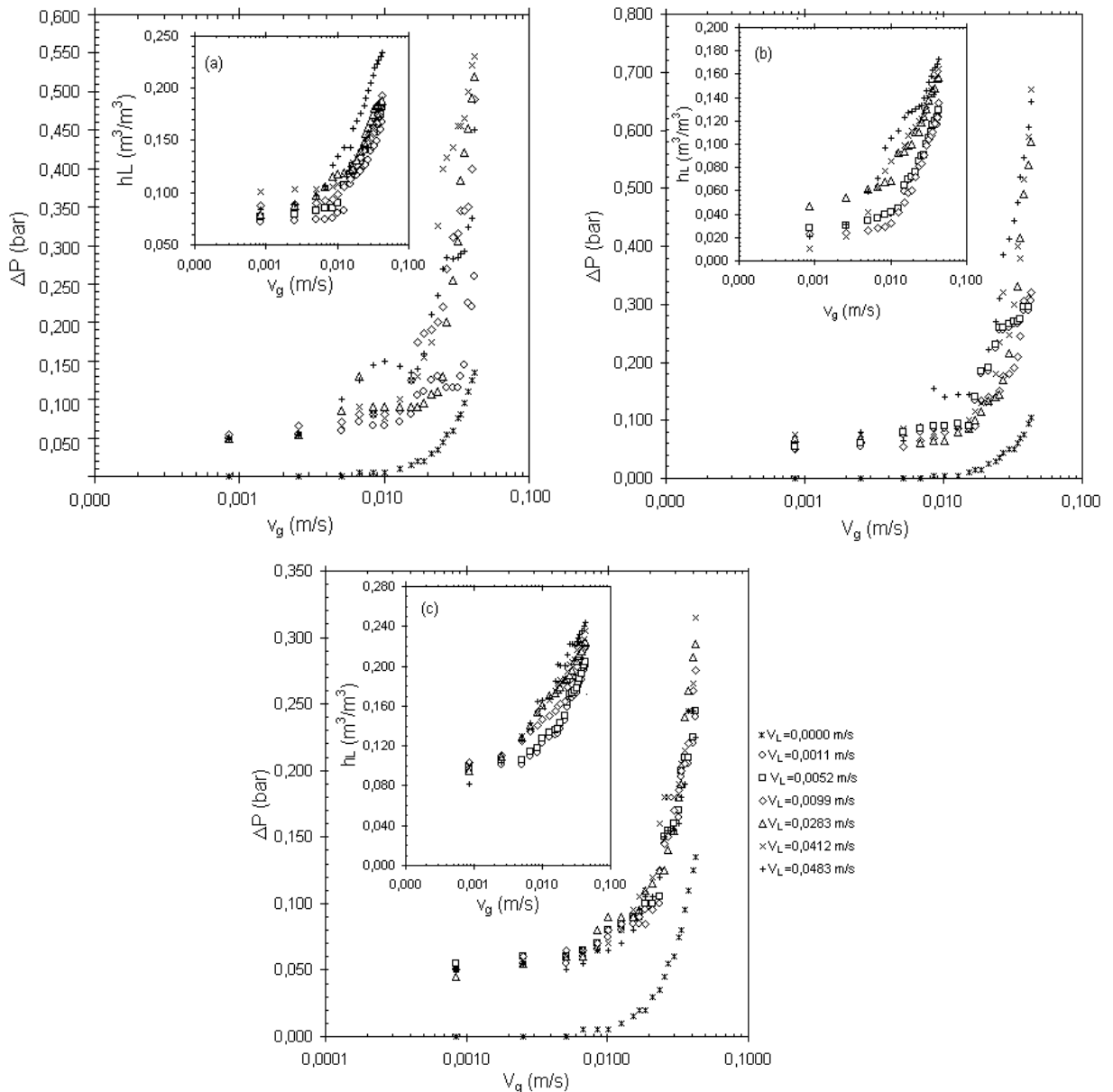


Figura 57. Queda de pressão, *hold-up* líquido dinâmico e ponto de inundação em função da velocidade do gás e do líquido utilizando recheio (a) cerâmico, (b) vidro e (c) inox, tendo água como fase líquida.

Com base nos gráficos da Figura 57 e 58, é possível visualizar a íntima relação existente entre a queda de pressão e o *hold-up* líquido dinâmico numa faixa de velocidade das fases líquida e gasosa. O ponto de inflexão das curvas indica a inversão de fases e nos permite

predizer a velocidade de inundação. Contudo, a velocidade de inundação, indicada nos gráficos da Figura 57 e 58, não deve ser usada como a velocidade de trabalho. De acordo com Treybal (1980), a velocidade de trabalho de uma coluna deve ser 70% da velocidade de inundação.

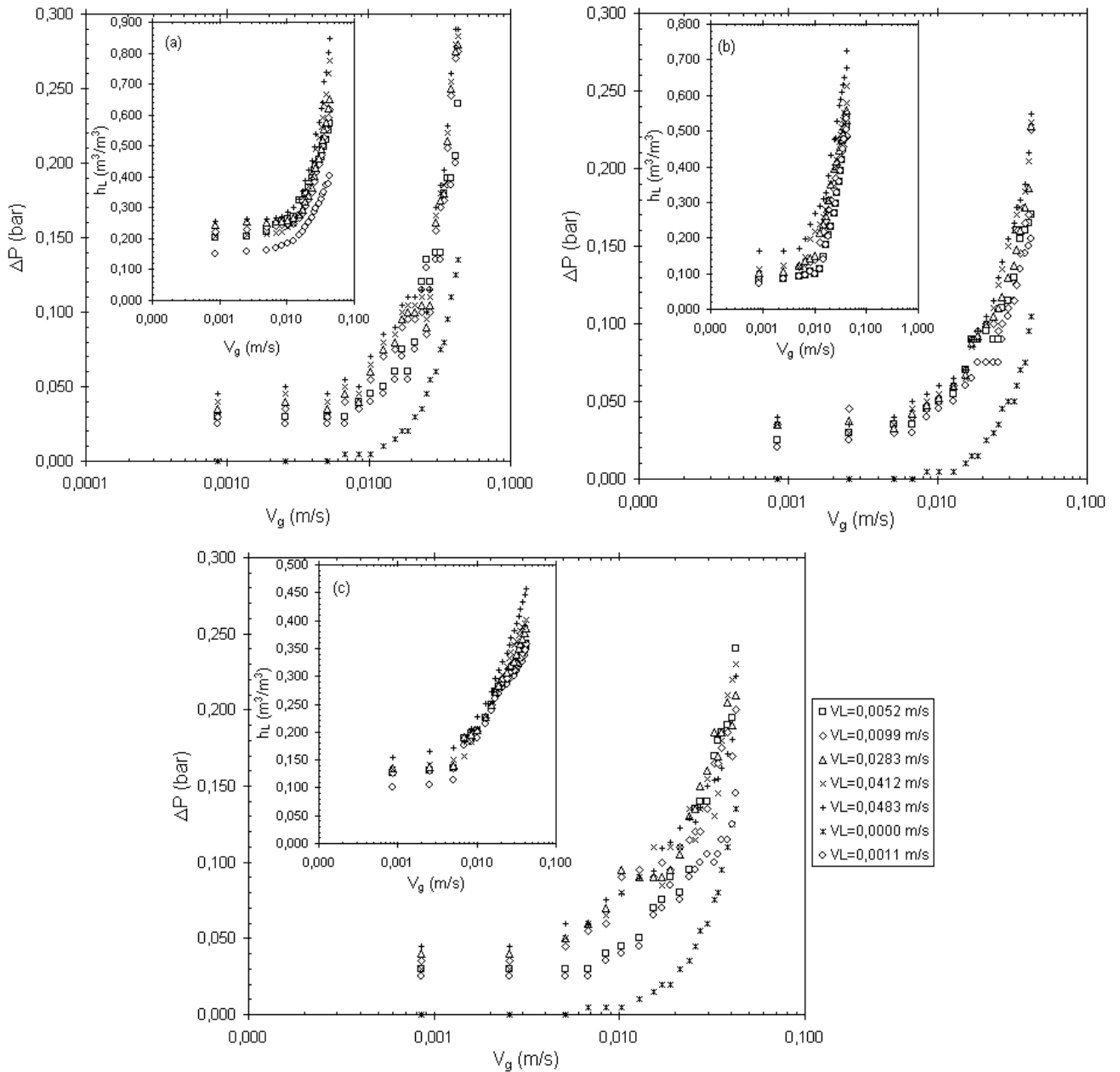


Figura 58. Queda de pressão, *hold-up* líquido dinâmico e ponto de inundação em função da velocidade do gás e do líquido utilizando recheio (a) cerâmico, (b) vidro e (c) inox, tendo como fase líquida a aguarrás.

5.7. Escolha das condições de operação

A partir do estudo hidrodinâmico da coluna foi possível determinar as condições e os parâmetros de processos de absorção da água no gás natural.

A escolha do recheio partiu do estudo do ângulo de contato, *hold-up* líquido dinâmico e queda de pressão. O recheio cerâmico apresenta maior ângulo de contato, contudo não apresentou menores valores de *hold-up* com a fase líquida sendo a aguarrás. Contudo, para a fase líquida água mostrou uma maior retenção da fase gasosa. Além destes parâmetros hidrodinâmicos, o recheio cerâmico foi escolhido pela sua resistência mecânica e menor preço quando comparado com o recheio de inox e durabilidade quando comparado com o recheio de vidro. As vazões das fases foram estabelecidas pelos estudos de *hold-up* líquido dinâmico e queda de pressão. Admitindo o recheio cerâmico, nas Tabelas 12 e 13, observamos que a velocidade da fase gasosa que mais se repete é 0,0102 m/s. A fim de determinar a velocidade de trabalho com base no parâmetro de 70% da velocidade de inundação, utilizamos:

$$V_g = 0,70 \cdot 0,102 \text{ m/s} = 0,00714 \text{ m/s}$$

Para a área transversal da coluna equivalente a 0,0019 m², temos que a vazão da fase gasosa é de 840 mL/min.

A vazão da fase líquida foi estabelecida em 600 mL/min, que corresponde a velocidade de 0,0052m/s. Isso porque foi observado que acima desta velocidade o regime no interior da coluna era muito turbulento, ou seja, a fase líquida passa muito rápido no interior da coluna e isso pode interferir negativamente na transferência de massa.

Tabela 14. Variáveis de operação utilizadas no estudo da transferência de massa.

Variáveis de operação	Valores
Velocidade da fase gasosa	0,00714 m/s
Velocidade da fase líquida	0,0052 m/s
Vazão da fase gasosa	840 mL/min
Vazão da fase líquida	600 mL/min
Altura do recheio	30 cm
Tipo do recheio	Cerâmico

5.8. Transferência de massa

A interpretação dos resultados experimentais de transferência de massa foi baseada na análise dos valores do coeficiente global de transferência de massa na fase gasosa (K_y), número de unidades de transferência (NUT) e altura de unidades de transferência (AUT).

5.8.1. Determinação do NUT , AUT e K_y

Os valores de NUT para os sistemas estudados foram calculados pelo método gráfico, através do cálculo integral sobre a curva para as Figura 59-62. A determinação da altura de unidades de transferência, AUT , para os sistemas estudados, foi realizada pela Equação 31, e o coeficiente global de transferência de massa na fase gasosa (K_y), foi realizada pela Equação 27, sabendo que $G=5,027 \text{ Kg/mol/m}^2\text{s}$.

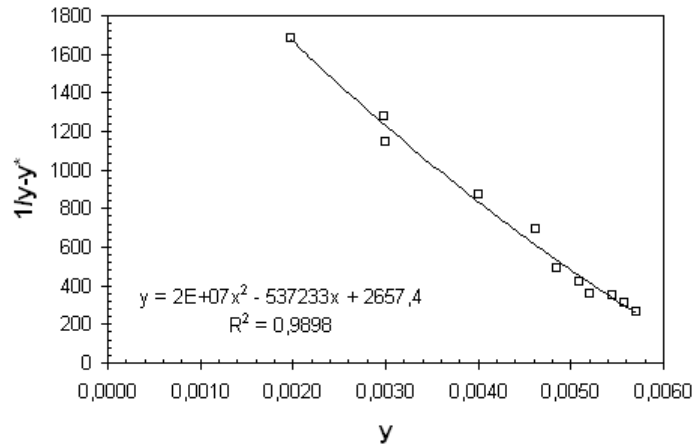


Figura 59. Determinação do NUT pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema RDG 60-Aguarrás-Gás Natural.

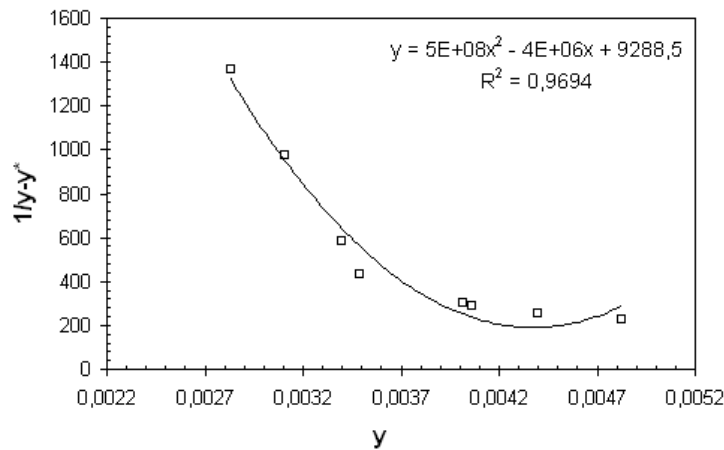


Figura 60. Determinação do NUT pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema RDG 60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural.

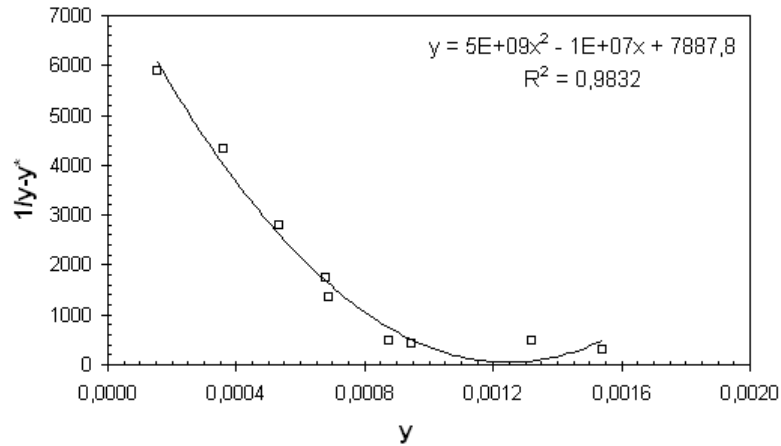


Figura 61. Determinação do *NUT* pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural.

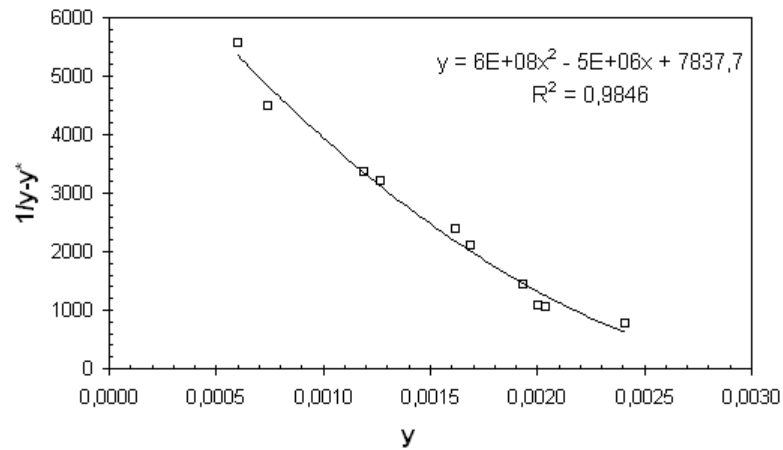


Figura 62. Determinação do *NUT* pelo método do cálculo da área através do $1/y-y^*$ versus y para o sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural.

O sistema que apresentou o maior valor de *NUT* foi o sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural, isso leva a dizer que este sistema precisa de mais contato entre as fases para favorecer a transferência de massa. Este fato pode ser devido à alta resistência da fase gasosa ou a baixa solubilidade da água na fase líquida. Para os outros sistemas, foram observados valores muito próximos de *NUT*.

Com base nos valores calculados para o *AUT* dos sistemas, foi possível observar que todos precisam da maior altura na coluna de absorção. Com relação ao coeficiente global de transferência de massa, todos apresentaram valores próximos, com exceção do sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural, pois entre os sistemas, este é o que necessita de uma altura maior na coluna. Diante destes resultados o que é possível observar, é que a adição de AMD 60 as formulações favorece a transferência de massa pelo aumento da solubilidade da água no

sistema microemulsionado. Os resultados do NUT , AUT , K_y e E_G estão apresentados na Tabela 16.

Dentre as quatro formulações, os sistemas com a presença de AMD 60 apresentaram os maiores valores de K_y e E_G , o que mais uma vez comprova a maior solubilização da água em presença da mistura de tensoativos.

Tabela 16. Valores do NUT , AUT , K_y e E_G .

Sistema	NUT	AUT (m)	K_y (Kgmol/s)	E_G (%)
RDG 60-Aguarrás-Gás Natural	3,4560	1,0368	$5,21 \cdot 10^{-3}$	57,90
RDG 60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural	3,0196	0,9059	$5,42 \cdot 10^{-3}$	86,59
UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural	5,2763	1,5829	$3,41 \cdot 10^{-3}$	78,89
UNTL L60/AMD 60-Aguarrás-Gás Natural	3,3215	0,9965	$5,96 \cdot 10^{-3}$	87,31

5.9. Avaliação econômica

Com os resultados da eficiência da desidratação do gás natural, foi feita avaliação econômica para obter a relação custo/benefício da operação de absorção, ou seja, o quanto de tensoativo e aguarrás precisam ser utilizados para obter tal eficiência. Este estudo foi feito para o RDG 60-Aguarrás, RDG 60/AMD 60-Aguarrás, UNTL L 60-Aguarrás e UNTL L 60/AMD 60-Aguarrás. Para cada formulação foram utilizados 600 mL de solução. O preço dos reagentes está descritos na Tabela 17.

Tabela 17. Preço dos reagentes.

	RDG 60	UNTL L 60	AMD 60	Aguarrás	TEG
Preço (R\$/L)	2,90	2,72	6,13	2,5	9,50

Sistema RDG 60-Aguarrás:

Para este sistema foram utilizados 180 mL de RDG 60 e 420 mL de aguarrás para recuperar 57,90% de água. Logo o preço de 600 mL é:

$$(180 \text{ mL} \cdot 0,0029 \text{ R\$ / mL}) + (420 \text{ mL} \cdot 0,0025 \text{ R\$ / mL}) = \text{R\$ } 1,572.$$

Sistema RDG 60/AMD 60-Aguarrás:

Foi utilizado 600 mL de líquido dessecante, sendo 90 mL de RDG 60, 90 mL de AMD 60 e 420 mL de aguarrás para recuperar 86,59% de água. Logo o preço de 600 mL é:

$$(90 \text{ mL} \cdot 0,0029 \text{ R\$ / mL}) + (90 \text{ mL} \cdot 0,0061 \text{ R\$ / mL}) + (420 \text{ mL} \cdot 0,0025 \text{ R\$ / mL}) = \text{R\$ } 1,860.$$

Sistema UNTL L 60 - Aguarrás:

Foi utilizado 600 mL de líquido dessecante, sendo 180 mL de UNTL L 60 e 420 mL de aguarrás para recuperar 78,89% de água. Logo o preço de 600 mL é:

$$(180\text{mL} \cdot 0,0027\text{R}\$/\text{mL}) + (420\text{mL} \cdot 0,0025\text{R}\$/\text{mL}) = \text{R}\$ 1,536.$$

Sistema UNTL L 60/AMD 60 - Aguarrás:

Foi utilizado 600 mL de líquido dessecante, sendo 90 mL de UNTL L 60, 90 mL de AMD 60 e 420 mL de aguarrás para recuperar 87,31% de água. Logo o preço de 600 mL é:

$$(90\text{ mL} \cdot 0,0027\text{ R}\$/\text{mL}) + (90\text{ mL} \cdot 0,0061\text{ R}\$/\text{mL}) + (420\text{ mL} \cdot 0,0025\text{ R}\$/\text{mL}) = \text{R}\$ 1,842.$$

Considerando que o 600mL de TEG custa R\$ 6,41 e que sua eficiência atingi 90%, podemos observar que para valores muito próximos de eficiência, com exceção do sistema RDG60-Aguarrás, as formulações apresentam preço inferior ao TEG, que é o líquido dessecante mais utilizado na desidratação do gás natural.

Capítulo VI

CONCLUSÃO

6. 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, determinação das curvas de equilíbrio, hidrodinâmica e transferência de massa. Com esses estudos, foram obtidas as seguintes conclusões:

A aplicação de tensoativos não-iônicos, em sistemas microemulsionados, utilizando-se diagramas de fases ternários, mostrou-se de grande utilidade para a formulação de líquido dessecante (microemulsão A/O). Através da análise da área da região microemulsionada foi possível verificar que os sistemas RDG 60-Aguarrás, RDG 60/AMD 60-Aguarrás, UNTL L60-Aguarrás e UNTL L60/AMD 60-Aguarrás, apresentam maior região de microemulsão A/O, indicada para a absorção da água do gás e adequado ao método de análise da fase aquosa (titulação Karl Fischer). Os outros diagramas construídos apresentaram menores ou nenhuma região de microemulsão A/O. Ainda na análise da área foi observada a maior solubilização da água na presença do tensoativo AMD 60 na mistura.

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 de equilíbrio, como os de transferência de massa.

O método dinâmico de obtenção de dados de equilíbrio apresentou-se satisfatório, pois ao utilizar uma solução pura e com alta afinidade pela a água, como no caso do TEG, foi observado comportamento condizente com o encontrado na literatura.

As curvas de equilíbrio construídas mostraram que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante em absorver a água. Entre as quatro formulações, a que apresentou maior solubilidade da água na fase líquida foi o UNTL L60/AMD 60-Aguarrás.

O método dinâmico de obtenção de dados de equilíbrio apresentou-se satisfatório, pois ao utilizar uma solução pura e com alta afinidade pela a água, como no caso do TEG, foi observado comportamento condizente com o encontrado na literatura. A modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fase foi feita utilizando a equação de estado de Peng-Robinson clássica e van der Waals modificada (MHV2-UNIFAC). Os modelos termodinâmicos são foram fies aos dados experimentais devido à dificuldade encontrada na aplicação das moléculas de tensoativos no método de contribuição de grupos.

O estudo hidrodinâmico permitiu concluir que a velocidade das fases afeta diretamente a queda de pressão, para um mesmo fluido e um mesmo recheio. No caso em que a fase líquida

apresenta maiores valores de tensão superficial, este apresenta maiores valores de queda de pressão. O *hold-up* líquido dinâmico é afetado pela viscosidade de forma inversa para um mesmo tipo de recheio. O aumento da velocidade da fase líquida implica num maior valor do *hold-up* líquido dinâmico, isso é devido a uma menor fração de líquido que fica retida na coluna.

Dentre os sistemas estudados, o que apresentou o maior valor de *NUT* foi o sistema UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural. Para os outros sistemas, foram observados valores muito próximos de *NUT*. Todos os sistemas precisam de uma altura maior na coluna de absorção com base nos resultados de *AUT*. Dentre as quatro formulações, os sistemas com a presença de AMD 60 apresentaram os maiores valores de K_y e E_G , o que mais uma vez comprova a maior solubilização da água em presença da mistura de tensoativos.

O sistema experimental construído atende as necessidades do estudo de equilíbrio, hidrodinâmica e transferência de massa. A coluna possui três configurações: com a fase líquida estagnada, sem recheio, com passagem contínua da fase gasosa, adequado para a determinação dos dados de equilíbrio; com a fase líquida em circulação, com recheio, com passagem intermitente da fase gasosa, utilizada para o estudo hidrodinâmico; e com a fase líquida em circulação, com recheio, com passagem contínua da fase gasosa, empregado no estudo da transferência de massa.

7. Referências bibliográficas

AKHTER, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants. *Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.121, p.103-109, 1997.

AKITA, K; YOSHIDA, F. Bubble interfacial area and liquid phase mass transfer coefficient in bubble columns. *Industrial Engineering Chemical Process*. v. 13, p. 84-91, 1974. apud LAGE, P. L. C; ESPOSITO, R.O. Experimental determination of bubble size distributions in bubble columns: prediction of mean bubble diameter and gas hold-up. *Power Technology*. v. 101, p. 142-150, 1999.

AMIN, R. **Dehydration of natural gas in an underwater environment**. B01D 053/22. 16, aug, 2005. 14 jul. 2006. AU. United States Paten Aplicacion, **20060260468**, 23 nov. 2006.

ARANDA, R.; BURK, R.C. Determination of a non-ionic surfactant by solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography and on-line derivatization. *Journal of Chromatography A*, v.829, p.401–406, 1998.

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.

BARROS NETO¹, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. Dissertação – 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.

BATTINO, R. *Solubility data series*. Oxford: Pergamon Press, 1982.

BECHER, P. Hydrophile-lipophile balance: history and recent developments. *Journal Dispersion Science and Technology*. v.5, p.81-96, 1984 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.

BROCKMANN, T. J.; RICE, A. W. **Pressure control for improved gas dehydration in systems which employ membrane dryers in intermittent service**. B01D 053/22. 6 may. 1991, 21 jul. 1992. MO. United States Patent, 5,131,929, 21 jul. 1992.

BUCHANAN, J. E. Hold-up irrigated ring-packed towers below the loading point. *I & EC fundamentals*. v.6, n.3, p. 400-407, 1967.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; VELOSO, E.; PASCHOAL, L. C. M. *Internos de Torres – Pratos e Recheios*. Rio de Janeiro: Editora da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2003.

CAVALCANTE JR., C. L. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. 1998. Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC - Fortaleza (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.

CHIAVONE-FILHO, O.; AMARAL FILHO, P.G.; SILVA, D.N.; TERRON, L.R. A Function for a Series of Hydrocarbons to Peng-Robinson and van der Waals Equations of State. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.40, p. 6240-6244, 2001.

CHIAVONE-FILHO, O. *Medição experimental de Equilíbrio Líquido-Vapor pelo método estático nas baixas pressões*. 1988. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em termodinâmica e cinética aplicada, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

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

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

CHRISTOV, M; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, v. 202, p. 153-218, 2002.

DAHL, S. *Phase Equilibria for Mixtures Containing Gases and Electrolytes*. 1991. Ph. D. Thesis. Technical University of Denmark. Lyngby.

DAHL, S.; MICHELSEN, M. L. High-pressure Vapor-liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J*, v.36, p.1829-1836, 1990.

DAHL, S.; FREDENSLUND, Aa.; RASMUSSEN, P. The MHV2 model: a UNIFAC based equation of state model for prediction of gas solubility and vapor-liquid equilibria at low and high pressures. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.30, p.1936-1945, 1991.

DANTAS NETO, A. A.; NÓBREGA, G. A. S.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L. Processo de Desidratação do gás natural por microemulsão. 2004. INPE.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. *Interfacial Phenomena*. 2. ed. New York: Academic Press, 1963 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.

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.

EIMER, D. A., ANDERSSON, G. **Processo para purificação de gás natural**. B01D 53/14. NR. 23 dez. 1994, 06 jul. 1995. Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, n. 1799, 28 jun. 2005.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, v. 48, p. 89-94, 1952.

FELICE, R. DI; GIBILARO, L. G. Wall effects for the pressure drop in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p.3037-3040, 2004.

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.

FORD, L.H. *Multiphase Flow through Porous Media with Special Reference to Turbulent Region*. Ph.D. Thesis, University of London, 1960. apud JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; IZADPANAH, M.R. Pressure drop, gas hold-up and heat transfer during single and two-phase flow through porous media. *International Journal of Heat and Fluid*

Flow, v. 26, p. 156-172, 2004.

FOWLER, A. E.; PROTZ, J. E. **Gas dehydration with liquid desiccants and regeneration thereof**. B01D 053/26. TX. 24 fev. 1975, 1 fev. 1977. United States Patent, 4,005,997, 1 fev. 1977.

GARNICA, A. I. C. *Estudo do efeito das impurezas ácidas na extração líquido-líquido do ácido láctico com álcool isoamílico*. 1999. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

GAVLIN, G.; GOLTSIN, B. **Gas dehydration process**. B01D 019/00. 26 set. 1996, 10 mar. 1998. IL. United States Patent, 5,725,636, 10 mar. 1998.

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. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, v. 1, p.311, 1949 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.

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

HEYMES, F.; DEMOUSTIER, P. M.; CHARBIT, F.; FANLO, J. L.; MOULIN, P. Hydrodynamics and mass transfer in a packed column: Case of toluene absorption with a viscous absorbent. *Chemical Engineering Science*. v. 61, p. 5094 – 5106, 2006.

HEYOUNI, A., ROUSTAN, M.; DO-QUANG, Z. Hydrodynamics and mass transfer in gas-liquid flow through static mixers. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 3325 – 3333, 2002.

HIKITA, H.; ASAI, S.; TANIGAWA, K.; SEGAWA, K.; KITAO, M. Gas hold-up in bubble columns. *Chemical Engineering Journal*. v. 20, p. 59-67, 1980. apud LAGE, P. L. C.; ESPOSITO, R.O. Experimental determination of bubble size distributions in bubble columns: prediction of mean bubble diameter and gas hold-up. *Power Technology*. v. 101, p. 142-150, 1999.

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**. B01D 053/20. OK.23 jan. 1981, 8 mar. 1983. United States Patent, 4,375,977, 8 mar. 1983.

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

ISRAELACHVILI, J.N. *Intermolecular and surface forces*. 2. ed. London: Academic Press, 1991 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1999.

JULLIAN, S.; LEBAS, E.; THOMAS, M. **Process for adsorbing and desorbing a solvent contained in a natural gas from a dehydration process**. B01D 053/04; B01D 053/14. FR. 2 jun. 1999, 26 jun. 2001. United States Patent, 6,251,165, 26 jun. 2001.

KALOSPIROS, N. S.; TZOUVARAS, N.; COUTSIKOS, Ph.; TASSIOS, D. P. Analysis of zero-reference-pressure EOS/G^E models. *AIChE Journal*, v.41, p. 928-937, 1995.

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

- KRELL A. O que são zeólitas? Disponível em: <<http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm>>. Acesso em: 10 julho 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.
- LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.26, p.2274-2286, 1987.
- LEVA, M. Pressure drop through packed tubes: Part I. A general correlation. *Chemical Engineering. Program*. v. 43, p. 713–717, 1947, apud JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; IZADPANAH, M.R. Pressure drop, gas hold-up and heat transfer during single and two-phase flow through porous media. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 26, p. 156-172, 2004.
- LEWIS, W.K.; WHITMAN, W. G. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.16, p. 1215-1220 1924.
- 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.
- MADDOX, R.; HINES, A. *Transferencia de Masa: Fundamentos y Aplicaciones*. México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A., 1996.
- MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. *Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas*. Oklahoma: Pennwell Books, 1991. V.1.
- MATTHIJS, E., HENNES, E.C. Determination of Surfactants in Environmental Samples. *Tenside Surfactants Detergents*, v.28, p.22–27, 1991.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to polar fluids and fluids mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p. 91-108, 1983.
- MERCHUK, J. C.; LADWA, N.; CAMEROW, A.; BULREK, M. E.; PICKETT, A. Concentric-Tube Airlift Reactors: Effects of Geometrical Design a Performance, *AICHE Journal*, v. 40, p. 1105, 1994.
- MEHRA, A.; SHARMA, M. M. Absorption with Reaction in Microemulsions: Absorption of Olefins. *Chemical Engineering Science*, v.41, n. 9, p.2455-2456, 1986.
- MICHELSEN, M. L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rules for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*. V.60, p.213- 219, 1990.
- MIYAHARA, T.; OGAWA, K.; NAGANO, Y.; HIRADE, A.; TAKAHASHI, T. Flow dynamics in low height packed column having large fractional void space. *Chemical Engineering Science*, v.47, p. 3323-3330, 1992.
- MINKKINEN, A.; ROJEY, A., LECOMTE, F. **Natural gas deacidizing and dehydration method**. C.I. C01B 031/20; C07C 007/00. FR. 9 dez. 2003, 17 jun. 2004. United States Patent Application, United States, n. 20040115109, 17 jun. 2004.
- MINKKINEN, A.; ROJEY, A., LECOMTE; F. Natural gas deacidizing and dehydration method. B01D 53/14. FR. 9 dec. 2003, 13 feb. 2007. United States Patent, n. 7,175,820, 13 feb. 2007.
- 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.

MOURA¹, 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.

MOURA², M. C. P. A. *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos*. 2001. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, p. 361-372, 1996.

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

ONDA, H. K.; TAKEUCHI, H.; KOYAMA, Y. Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 1, p. 56 - , 1968 apud, PICHE, S.; LEVESQUE, S., GRANDJEAN, B.P.A.; LARACHI, F. Prediction of HETP for randomly packed towers operation: integration of aqueous and non-aqueous mass transfer characteristics into one consistent correlation. *Separation and Purification Technology*, v. 33, p. 145-162, 2003.

ORBAY, H; SANDLER, S. I. A Comparison of Huron-Vidal Type Mixing Rules of Mixtures of Compounds with Large-Size Differences, and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilibria*, v.132, p.1-14, 1997.

OXITENO. Grupo Ultra. Disponível em: <<http://www.oxiteno.com.br>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2004.

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.

PAULINO, L.C. *Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada do petróleo*. 2007. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

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

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B.A. New Two-Constant Equation of State. *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, v.15, p. 59-64, 1976.

PERRY, R. *Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed. New York: McGRAW-HILL, 1997.

PICHÉ, S., ILIUTA, I., GRANDJEAN, B. P. A., LARACHI, F. A united approach to the hydraulics and mass transfer in randomly packed towers. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 6003–6013, 2001.

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**. C10G 033/04; C10G 031/08. RO. 17 jan. 1978, 25 dez. 1979. United States Patent, 4,180,457, 25 dez. 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**. B01D 053/22; B01D 053/26. PA. 10 oct. 1997, 21 dec. 1999. United States Patent, 6,004,374, 21 dec. 1999.

REFAP. Alberto Pasqualini – REFAP S.A. Disponível em: <http://www.refap.com.br/aguarrás.asp>. Acesso em: 22 de junho de 2005.

RICE, A. W.; MURPHY, M. K. **Gas dehydration membrane apparatus**. B01D 053/22. MO. 28 dec. 1987, 8 nov. 1988. United States Patent, 4,783,201, 8 nov. 1988.

REID, R. C.; PRAUSNITZ J. M. *The properties of gases and liquids*. 4 ed. McGraw-Hill, New York, 1987.

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.

SAADA, M. Fluid mechanics of co-current two-phase flow in packed beds: pressure drop and liquid hold-up studies, *Chem. Ind. Genie Chem.* v. 105, p. 1415–1421, 1972 apud, JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; IZADPANA, M.R. Pressure drop, gas hold-up and heat transfer during single and two-phase flow through porous media. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 26, p. 156-172, 2004.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 2nd ed., John Wiley & Sons., 1989.

SCHIEVELBEIN; V. H.; PIGLIA, T. J. **Glycol dehydration apparatus for natural gas**. B01D 019/00. 29 nov. 1991, 25 aug. 1992. NY. United States Patent, 5,141,536, 25 aug. 1992.

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

SCRIVEN, L. E. *Equilibrium bicontinuous structures. Micelization, solubilization and microemulsions*. v.2. New York: Plenum Press. 1976.

SIVAKUMAR, S.V.; RAO, D.P.; MANDAL, S.; KOTA, S.; RAMAPRASAD, B.S.G. Novel simulated moving-bed adsorber for the fractionation of gas mixtures. *Journal of Chromatography A*, v.1069, p.141–151, 2005.

SHETTY, S. A.; KANTAK, M. V.; KELKAR, B. G. Gas-phase backmixing in bubble-column reactors. *AIChE Journal*, v. 38, p. 1013-1026, 1992.

SOAVE, G. Improvement of the van der Waals equation of state. *Chemical Engineering Science*, v.4, p.1197 – 1203, 1972.

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.

STOCKFLETH, R., BRUNNER, G. Holdup, pressure drop, and flooding in packed countercurrent columns for the Gas Extraction. *Industrial Engineering Chemical*

Research. v. 40, p. 347-356, 2001.

TANFORD, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes*, 2. ed., New York: Wiley, 1980 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1999.

TAYLOR, J. A. **Closed loop gas dehydration process and apparatus**. B01D 053/22; B01D 071/10. MI. 17 aug. 1989, 9 out. 1990. United States Patent, 4,961,759, 9 out. 1990.

TEBRAS. Tensoativos do Brasil. Disponível em: <<http://www.tebras.com.br/>>. Acesso em: 22 de junho de 2005.

TREYBAL, R. E. *Mass transfers operations*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

URRUTIA, G.; BONELLI, P.; CASSANELLO, M.C.; CUKIERMAN, A.L. On dynamic liquid holdup determination by the drainage method. *Chemical Engineering Science*. v. 51, p. 3721-3726, 1996.

VAN DER WAALS, J. D. *Over de continuïteit van de gas-en vloeïstoftoestand*. Tese de Doutorado. 1873. Leiden. Holland apud VAN NESS, H.C.; SMITH, J.M.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora S.A., 2000.

VERSCHOOF, H., OLUJIC, Z. A general correlation for predicting the loading point of corrugated sheet structured packings. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.38, p. 3663-3669, 1999.

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.

VIEIRA, P. L.; GARCIA, C. B.; GUIMARÃES, H. B.; TORRES, E. A.; PEREIRA, O. L. S. *Gás natural: benefícios ambientais no Estado da Bahia*, Solisluna Design e Editora, Salvador, 2005.

WALLIS, G.B. *One-Dimensional Two Phase Flow*, Mc. Graw-Hill, New York, 1969.

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

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants 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.

HURON, M.J., VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Nonideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.3, p.255-271, 1979.

WIJMANS, J. G.; NG, A.; MAIRAL, A. P. **Natural gas dehydration process and apparatus**. B01D 53/26. CA. 25, Oct. 2002. 14, sep. 2004. United States Patent, 6,789,288, 14, sep. 2004.

WONG, S.H., SANDLER, S.I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State, *AIChE Journal*, v. 38, p.671-680, 1992.

ANEXO

Rotinas para o MHV2

TEG:

5 2/iceq (1:SRK; 2:PR; 5:vdW) e model7 (1:q1;
2:q1;q2)
4 3 /no. de comp. e tipo de imp.
38 7 10 47 /no. de cada componente
4/model=1 original UNIFAC; model = 4 MHV
UNIFAC
0 /se maior que zero ler novos R Q definidos pelo
usu rio
1 14 / constituiçÆo das moléculas a partir dos
subgrupos
1 52 /
1 55 /
4 2 2 21 2 12/
0/

RDG 60:

5 2/iceq (1:SRK; 2:PR; 5:vdW) e model7 (1:q1;
2:q1;q2)
5 3 /no. de comp. e tipo de imp.
38 7 10 19 48 /no. de cada componente
'RDG 60' 1119.055 8.742845 0.534888 0.145505
0 0 0 /0
4/model=1 original UNIFAC; model = 4 MHV
UNIFAC
0 /se maior que zero ler novos R Q definidos pelo
usu rio
1 14 / constituiçÆo das moléculas a partir dos
subgrupos
1 52 /
1 55 /
2 1 8 2/
1 1 15 2 5 21 2 12 6 11 4 10 /
0/

RDG 60 + AMD 60

6 2/iceq (1:SRK; 2:PR; 5:vdW) e model7 (1:q1;
2:q1;q2)
6 3 /no. de comp. e tipo de imp.
38 7 10 19 48 49 /no. de cada componente
'RDG 60' 1119.055 8.7428 0.5348 0.455 0 0 0 /0
'AMD 60' 523.2286 7.90373 0.4077 0.1634 0 0
0 /0
4/model=1 original UNIFAC; model = 4 MHV
UNIFAC
0 /se maior que zero ler novos R Q definidos pelo
usu rio
1 14 / constituiçÆo das moléculas a partir dos
subgrupos
1 52 /
1 55 /
2 1 8 2/
1 1 15 2 5 21 2 12 6 11 4 10 /
3 1 10 2 1 49 1 29/
0/

UNTL L-60:

5 2/iceq (1:SRK; 2:PR; 5:vdW) e model7 (1:q1;
2:q1;q2)
5 3 /no. de comp. e tipo de imp.
38 7 10 19 48 /no. de cada componente
'UNTL L60' 872.7942 8.01149 0.648648 0.165213
0 0 0 /0
4/model=1 original UNIFAC; model = 4 MHV
UNIFAC
0 /se maior que zero ler novos R Q definidos pelo
usu rio
1 14 / constituiçÆo das moléculas a partir dos
subgrupos
1 52 /
1 55 /
2 1 8 2/
1 1 17 2 6 21 1 12/
0/

UNTL L-60+AMD 60

6 2/iceq (1:SRK; 2:PR; 5:vdW) e model7 (1:q1;
2:q1;q2)
6 3 /no. de comp. e tipo de imp.
38 7 10 19 48 49 /no. de cada componente
'UNTL L-60' 872.7942 8.01149 0.648648
0.165213 0 0 0 /0
'AMD 60' 523.2286 7.90373 0.4077 0.1634 0 0
0 /0
4/model=1 original UNIFAC; model = 4 MHV
UNIFAC
0 /se maior que zero ler novos R Q definidos pelo
usu rio
1 14 / constituiçÆo das moléculas a partir dos
subgrupos
1 52 /
1 55 /
2 1 8 2/
1 1 17 2 6 21 1 12/
3 1 10 2 1 49 1 29/
0/

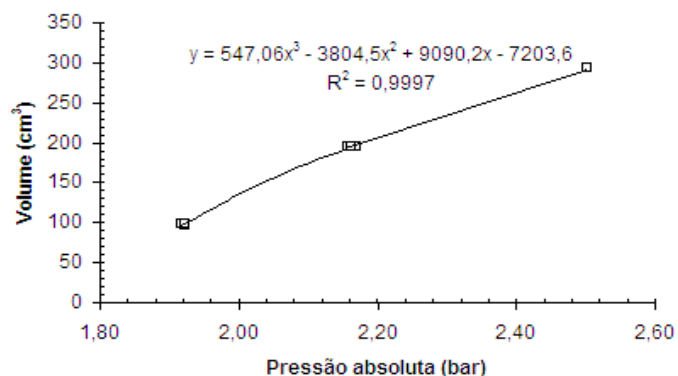
Curva de calibração e medidas de porosidade dos recheios

Pvacuo	0,4850	bar
Ptrabalho	2,0000	bar
Patmosferica	1,0133	bar

Curva de calibração

P ₁ (bar)	0,910	V ₁ (cm ³)	97,55477
P ₂ (bar)	0,905	V ₂ (cm ³)	97,69477
P ₃ (bar)	0,910	V ₃ (cm ³)	97,62477

P _{1,2} (bar)	1,145		
P _{1,3} (bar)	1,155		
P _{2,3} (bar)	1,150		
P _{1,2,3} (bar)	1,490		
Cilindros	Volume	Pman (bar)	Pabs (bar)
Vc1	97,5548	0,910	1,9233
Vc2	97,6948	0,905	1,9183
Vc3	97,6248	0,910	1,9233
Vc1+Vc2	195,2495	1,145	2,1583
Vc1+Vc3	195,1795	1,155	2,1683
Vc2+Vc3	195,3195	1,150	2,1633
Vc1+Vc2+Vc3	292,8743	1,490	2,5033



Recheio de Inox

P _{inox} (bar)	1,030
P _{inox} (bar)	1,030
P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} Media	1,035
Volume (cm ³)	155,21
ε	0,5372

M _{inox} (mg)	958,56719
V (cm ³)	125
H (cm)	12,30
D (cm)	5,47
V _{respiante}	288,90

Recheio de Vidro

P _{inox} (bar)	0,945
P _{inox} (bar)	0,950
P _{inox} (bar)	0,945
P _{inox} (bar)	0,945
P _{inox} (bar)	0,945
P _{inox} Media	0,945
Volume (cm ³)	116,09
ε	0,3967

M _{inox} (mg)	230,6329
V (cm ³)	95
H (cm)	12,46
D (cm)	5,47
V _{respiante}	292,66

Recheio de Cerâmica

P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} (bar)	1,030
P _{inox} (bar)	1,035
P _{inox} Media	1,035
Volume (cm ³)	155,21

M _{inox} (mg)	295,2689
V (cm ³)	123
H (cm)	12,82
D (cm)	5,47
V _{respiante}	301,11
ε	0,5154