



XXII WORKSHOP DO PRH14 – 26 a 27 de novembro de 2018
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
ENGENHARIA DE PROCESSOS EM PLANTAS DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL - PRH-14



LIVRO DE RESUMOS

SUMÁRIO

<i>HYDROGEN PRODUCTION STEERED BY ELECTROCHEMICAL PLASMA</i>	2
<i>AValiação DA DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES DO CREOSOTO NO MEIO SUBTERRÂNEO VISANDO REMEDIAÇÃO POR OXIDAÇÃO QUÍMICA IN SITU</i>	4
<i>DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 2,4,6 – TRICLOROFENOL COM METAIS DE VALÊNCIA ZERO</i>	6
<i>DEGRADAÇÃO DO 2,4,6 – TRICLOROFENOL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂</i>	8
<i>SOLUBILIZAÇÃO DE BORRA DE FLOTAÇÃO POR SISTEMAS MICROEMULSIONADOS CONTENDO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO</i>	10
<i>USO DA EQUAÇÃO CÚBICA DE PENG-ROBINSON NA MODELAGEM DE SISTEMAS DE HIDROCARBONETO+CO₂ EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES</i>	12
<i>PREDIÇÃO DA DENSIDADE DO SISTEMA ÁGUA E DIOXIDO DE CARBONO ATRAVÉS DAS EQUAÇÕES DE ESTADO SRK E CPA EM PRESSÕES DE ATÉ 30 Mpa</i>	14
<i>CALIBRAÇÃO DO DENSÍMETRO DIGITAL EM AMPLAS FAIXAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO</i>	16
<i>SOLUBILIDADE DE CaCO₃, SrCO₃ e FeCO₃ EM MISTURAS AQUOSA DE MONOETILENO GLICOL A 25 °C, PRESSÃO ATMOSFÉRICA E NA AUSÊNCIA DE CO₂</i>	18
<i>CORRELAÇÃO SISTEMÁTICA DE DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR PARA ACETONA, ETANOL, ÁGUA E ETILENO GLICOL, VISANDO A CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA</i>	20
<i>MODELAGEM MATEMÁTICA DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA ÁGUA+MEG+NaCl PELA CORRELAÇÃO DA DENSIDADE E CONDUTIVIDADE À 25°C / 1 ATM</i>	22
<i>DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ÁGUA + MONOETILENOGLICOL + NaCl EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES À 1000 mBar</i>	24
<i>ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO MONOETILENO GLICOL EM MEIO AQUOSO SALINO E EM CONDIÇÕES DA UNIDADE DE REGENERAÇÃO</i>	26
<i>MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO CLORETO DE SÓDIO EM MISTURAS COM ÁGUA E MONOETILENOGLICOL</i>	28

RESUMO EXPANDIDO

HYDROGEN PRODUCTION STEERED BY ELECTROCHEMICAL PLASMA

Andressa Mota-Lima

*mota@usp.br

In the envisioned future sustainable energy economy, hydrogen is a central fuel. However, sustainable routes for pure hydrogen production are not well established yet, being worth to explore new perspectives. This communication analyzes a possible usage of electrochemical plasma in connections to solar- and wind-powered plants to store excess of electricity as pure hydrogen.

When some thousands of volts per meter confine in the gap between a metallic tip and an aqueous surface, an ionized gas termed electrochemical plasma develops in this gap, and a net current of free electrons (term $\Delta n_e/\Delta t$ in our model) is forced to cross the plasma-liquid interface (PLI), generating hydrated electrons (e_{aq}^-) underneath the liquid surface. Figure 1a depicts the interface plasma-liquid, emphasizing the localized position of the nano-volume that defines the nano-reactor.

This work presents a kinetic model based on a set of differential equations defined by the chemical reaction network displayed in Figure 1b. The plasma-induced e_{aq}^- reacts via dual pathway: via second order recombination reaction of e_{aq}^- (that generates hydrogen) and via scavenger-like reaction. This work focus only on H_2O_2 and radicals $\bullet OH$ because they are plasma-induced scavengers. Temporal evolution for the concentration of e_{aq}^- , $[e^-]$, and scavenger, $[S^+]$, during the pulsed discharger is described respectively by

$$\frac{d[e_{aq}^-]}{dt} = -\left\{k_1[S^+][e_{aq}^-] + 2k_2[e_{aq}^-]^2\right\} + \frac{1}{V}\left(\frac{\Delta n_e}{\Delta t}\right), \quad (1)$$

$$\frac{d[S^+]}{dt} = -k_1[S^+][e^-]. \quad (2)$$

Where the variation $\Delta n_e/\Delta t$ in Equation 1 stands for release rate of ballistic electrons per discharge which is essentially defined by the level of the current; V is the volume of the nano-reactor at the discharge onset. The term $[S^+]$ is replaced by $[OH^*]$ while k_1 by k_3 when considering the radicals $\bullet OH$ to solve Equations 1 and 2. Similarly, the term $[S^+]$ is replaced by $[H_2O_2]$ while k_1 by k_4 when considering the H_2O_2 . To access the temporal evolution of these variables, the Equation 1 and 2 are solved as linear set of ordinary differential equations via numerical method (Runge-kutta method) carried out with a free software (Scilab), and the solution displayed in Figure 1c. This ultimately enables to quantify the yields of hydrogen production in different scenarios, see Figure 1. Figure 1f shows the global yield. The current work uses electrical data obtained from Urabe et al. [1] as model of a typical electrochemical discharge to accesses two crucial

parameters for the kinetic model: the release rate of ballistic electrons, the term $\Delta n_e/\Delta t$, and the input energy per discharge (E_d).

Considering the maximum current in each case, hydrogen production via electrochemical plasma yields $659.26 \cdot 10^{-8}$ Mols J^{-1} (or $725.00 \cdot 10^{-8}$ Mols J^{-1} , if we go optimistic considering zero concentrations of scavenger), whereas standard hydrogen evolution reaction (HER) using a conventional Pt/C electrode [2] produces $10,364.30 \cdot 10^{-8}$ Mols J^{-1} (see table S5). This means that each one mole of H_2 requires 151.69 kJ (or 93.10 kJ if we go optimistic) for electrochemical plasma against 9.65 kJ for a standard low-temperature electrolyze. Despite uncompetitive in terms of input energy, electrochemical plasma oversimplifies the whole processes of hydrogen production: substantially low initial investment, an unlimited lifetime, scalability, and a low-maintenance cost. In addition, set of arrays are light and could be easily repaired under damaged against, respectively, the heaviness and needs of replacement currently observed for batteries and electrolyzes. If pondered, electrochemical plasma may feature electricity storage in unprecedented applications.

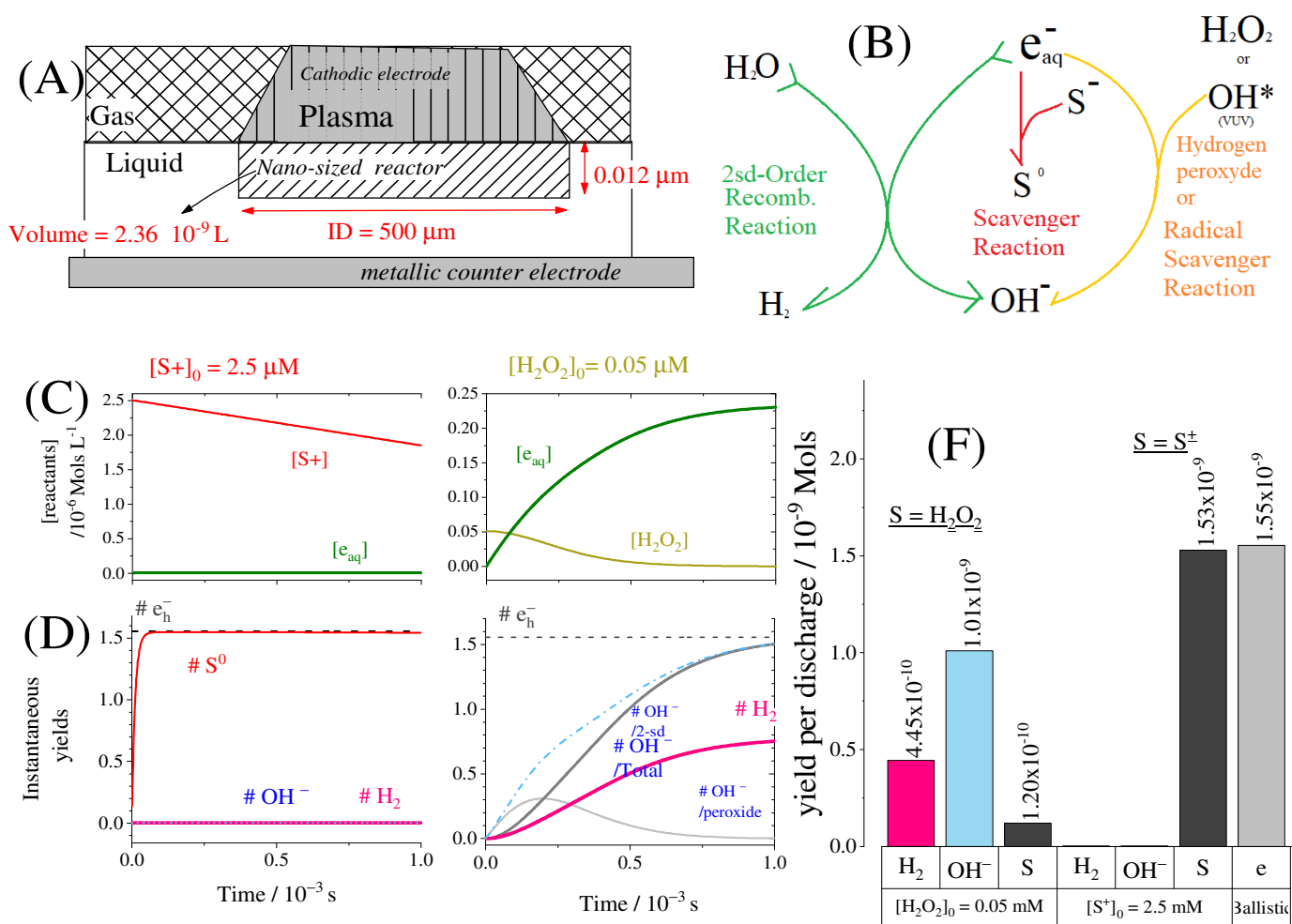


Figure 1. Hydrogen production

Reference

- [1] K. Urabe, N. Shirai, K. Tomita, T. Akiyama, and T. Murakami, "Diagnostics of atmospheric-pressure pulsed-dc discharge with metal and liquid anodes by multiple laser-aided methods," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, no. 4, 2016.
- [2] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, "Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 7, p. B631, 2007.

RESUMO EXPANDIDO

AValiação da Distribuição de Contaminantes do Creosoto no Meio Subterrâneo Visando Remediação por Oxidação Química In Situ

Rayanne Macêdo Aranha*; Vivian Maria de Arruda Magalhães;

Marilda M. G. R. Vianna; Osvaldo Chivone Filho

****rayanne.macedo7@gmail.com***

INTRODUÇÃO

Uma porção significativa de solos contaminados contém poluentes líquidos orgânicos conhecidos como NAPLs (*Non-Aqueous Phase Liquids*). Os DNAPLs (*Dense Non-Aqueous Phase Liquids*) têm a capacidade de migrar para profundidades significativas, até atingir uma camada impermeável. Eles podem estar presentes no meio subterrâneo em diferentes fases, tais como vapor, NAPL (residual e livre), dissolvida e adsorvida. O creosoto, tipo de DNAPL, é um óleo derivado da destilação do alcatrão de hulha amplamente utilizado na preservação da madeira. Ele é uma mistura complexa de constituintes orgânicos, contendo principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), além de hidrocarbonetos heterocíclicos e fenóis. Os HPAs são poluentes orgânicos altamente tóxicos e persistentes que tendem a adsorver em partículas sólidas devido à sua alta hidrofobicidade e baixa solubilidade em água [2].

Remover ou tratar o solo contaminado por DNAPLs é especialmente urgente, pois os contaminantes podem infiltrar-se nas águas subterrâneas e alcançar áreas residenciais. Sendo assim, é de suma importância entender os mecanismos de transferência de massa do contaminante entre as diferentes fases. Este trabalho propõe avaliar o comportamento dos HPAs em diferentes fases, visando a remediação solo contaminado com creosoto por oxidação química *in situ*, com persulfato de sódio ativado por ferro quelado.

METODOLOGIA

A caracterização química do creosoto foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS) através de diluição (1:1000 v/v) em cloreto de metileno (DCM). A densidade do óleo foi medida por um densímetro Schmidt Haensch, modelo EDM 4000. O solo foi artificialmente contaminado por creosoto para atingir uma concentração alvo de 4500 mg / kg. Para os ensaios de equilíbrio de fase, 3,75 g do solo seco contaminado e 7,5 mL de água destilada foram adicionados em *vials* de 20 mL. Em seguida, os *vials* foram selados, deixando um *headspace* de aproximadamente 12 mL dentro do frasco, e colocados

dentro de uma incubadora para controle de temperatura (25 °C) durante três dias, simulando a temperatura média do solo no subsolo no Brasil [3].

Após esse período, a fase de vapor foi coletada com uma seringa *gastight* de 2,5 mL (Hamilton) e injetada manualmente em GC-MS. O sobrenadante aquoso foi transferido para o funil de separação para realização de extração líquido-líquido e a matriz sólida foi submetida a uma extração sólido-líquido em banho ultrassônico e, após isso, o extrato foi concentrado em Kuderna-Danish. Ambas as extrações foram realizadas de acordo com o método USEPA 3510C e 3550C, respectivamente. Os extratos foram filtrados e todas as amostras foram analisadas por GC-MS.

RESULTADOS

As solubilidades dos hidrocarbonetos em misturas são muito reduzidas em comparação com a solubilidade do composto puro [1]. Assim, a solubilidade efetiva dos HPAs mais representativos da mistura – naftaleno, 2-metilnaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benzo [a] antraceno – foi calculada usando a lei de Raoult e os dados composicionais do creosoto obtidos da caracterização química. A partir da análise das diferentes fases, foi possível avaliar a transferência de massa de cada contaminante orgânico (Tabela 1).

Tabela 1: Distribuição de fases de contaminantes do creosoto.

Compostos	Fases			
	Vapor (%)	Sólida (%)	Dissolvida (%)	NAPL (%)
Naftaleno	13,740	81,366	3,142	1,752
2-Metilnaftaleno	0,991	93,837	0,892	4,280
Acenafteno	0,000	94,174	0,510	5,316
Fluoreno	0,000	96,079	0,298	3,623
Fenantreno	0,000	95,131	0,127	4,742
Antraceno	0,000	95,513	0,045	4,441
Fluoranteno	0,000	96,216	0,028	3,756
Pireno	0,000	96,863	0,038	3,098
Benzo[a]antraceno	0,000	92,768	0,005	7,228

CONCLUSÃO

Este trabalho revelou a importância de avaliar o comportamento do contaminante em diferentes fases e aplicar ensaios de tratabilidade que, unidos ao conhecimento das características geológicas e hidrogeológicas da área contaminada, corroboram para a escolha adequada da estratégia de remediação.

REFERÊNCIAS

- [1] FETTER, Charles Willard; BOVING, Thomas; KREAMER, David. **Contaminant hydrogeology**. Waveland Press, 2017.
- [2] Kueper, B. H. *et al.* An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. Bristol: **Environment Agency**, 2003.
- [3] Silva, M. L. Características das águas subterrâneas numa faixa norte-sul na cidade de Manaus (AM). **Revista Escola de Minas**, v. 54, n. 2, p. 115-120, 2001.

RESUMO EXPANDIDO

DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 2,4,6 – TRICLOROFENOL COM METAIS DE VALÊNCIA ZERO *Larissa Pinheiro de Souza *; Hanne Manuella de Barros Câmara; Cátia Alexandra Leça Graça;*

Oswaldo Chiavone-Filho

**larissapdesouza@hotmail.com*

INTRODUÇÃO

No processo de tratamento da água pode ocorrer a formação de organoclorados devido à reação entre a matéria orgânica existente no meio e o cloro residual livre usado para a desinfecção. Dentre esses, encontra-se o 2,4,6-triclorofenol (TCF), o qual apresenta especial preocupação devido a seu caráter carcinogênico e sua baixa biodegradabilidade (Javier et al., 2001). A elevada resistência aos tratamentos de água convencionais por parte desses compostos leva a busca por técnicas alternativas para remoção dos mesmos (Pereira e Freire, 2005). Neste contexto surgem os metais de valência zero, como o cobre, que apresentam elevada reatividade contra compostos de estrutura semelhante à do TCF. Dessa forma, o presente trabalho comparou a reatividade de diferentes metais de valência zero na degradação do TCF. Os ensaios basearam-se na recirculação de uma solução de TCF através de uma coluna empacotada com diferentes metais, tendo por finalidade promover uma degradação reductiva do poluente e por consequência a descloração da molécula.

METODOLOGIA

O sistema operou através de coluna empacotada em batelada com reciclo. Um volume de 50 mL de solução aquosa de TCP (10 mg L^{-1}) foi reciclado pela coluna através de uma bomba peristáltica (DIACTI), a uma vazão de 2 mL min^{-1} . Alíquotas de $300 \mu\text{L}$ foram retiradas em intervalos de 15 minutos até um tempo total de reação de 150 minutos (10 ciclos). O empacotamento da coluna foi intercalado entre material inerte (esferas de vidro) e material reativo (metal), ficando este último disposto no centro da coluna. Todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em duplicata. Foram testados três tipos de materiais como fonte de CVZ: pó de cobre metálico (J. T. Baker U.S.A), fios de cobre de cabos elétricos novos (cobrecom) e fios de cobre de cabos elétricos usados. Como fonte de FVZ, foram testados dois materiais: pó de ferro metálico (J. T. Baker U.S.A) e palha de aço. A determinação da área superficial específica destes materiais foi feita por análise BET. A concentração de TCP foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – DAD, Shimadzu). Os valores dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram iguais $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,71 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, no método analítico desenvolvido. A análise dos intermediários de reação

foi realizada por HPLC acoplado a um espectrômetro de massas híbrido *iontrap* (IT) *time-of-flight* (TOF) da Shimadzu, operado na configuração MS/MS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 1, observa-se que o fio de cobre novo foi o material que promoveu maior degradação de TCF, ao passo que o pó de ferro foi o que promoveu a menor degradação. Os demais materiais estudados promoveram degradações semelhantes. Destaca-se que ao fim dos 10 ciclos o TCF reduzido com fios de cobre é totalmente desclorado, formando moléculas mais simples (Figura 1).

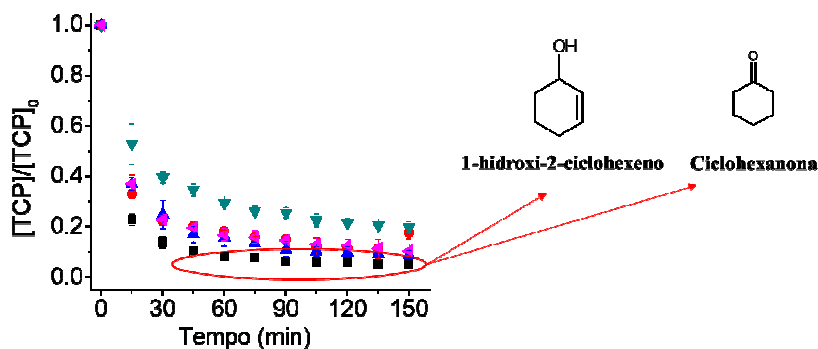


Figura 1 – Degradação do TCP promovida por: pó de cobre (●), fios de cobre novos (■), fios de cobre usados (▲), pó de ferro (▼) e palha de aço (◈). $[TCP]_0 = 9,5 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$, pH livre.

Comparando os materiais de CVZ e FVZ, é possível concluir que os de FVZ são mais reativos, uma vez que com áreas superficiais uma ordem de magnitude inferiores ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o pó de cobre, $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os fios de cobre (novos e usados), $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o pó de ferro e $0,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a palha de aço), promoveram degradações muito próximas às dos materiais de CVZ. Este resultado pode ser justificado pela diferença entre o potencial de redução dos materiais, uma vez que o FVZ tem maior tendência para ceder elétrons para a redução do TCP que o CVZ ($E_{\text{FVZ}}^0 = -0,44 \text{ V SHE}$, $E_{\text{CVZ}}^0 = +0,334 \text{ V SHE}$). Contudo, não se observa diferenças significativas entre os fios de cobre novos e usados, o que é um resultado promissor tendo em vista a reutilização de materiais obsoletos para o mesmo fim.

CONCLUSÕES

O FVZ apresentou maior reatividade frente ao CVZ na degradação do TCP. Contudo, observou-se um bom desempenho dos fios de cobre obsoletos, viabilizando seu uso, uma vez que esse material além de degradar de forma efetiva a molécula, consegue promover sua total descloração.

REFERÊNCIAS

- [1] JAVIER B.F., BELTRAN-HEREDIA J., ACERO J.L., RUBIO F.J. *J. Chem.Tech. Biot.*, v. 76, p. 312–320, 2001;
- [2] PEREIRA WS, FREIRE RS, *Quím. Nova*, v. 28, p.130–136, 2005.

RESUMO EXPANDIDO

*DEGRADAÇÃO DO 2,4,6 – TRICLOROFENOL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ Hanne Manuella de Barros Câmara *; Larissa Pinheiro de Souza; Osvaldo Chiavone-Filho*

**hannemanuella1@gmail.com*

INTRODUÇÃO

Os organoclorados têm sido apontados como micropoluentes, pois apresentam toxicidade, persistência e propriedades bio-acumulativas que afetam negativamente o meio ambiente. O 2,4,6-triclorofenol (TCF) é um organoclorado listado como composto prioritário pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA) e pode ser encontrado em sistemas hídricos como subproduto resultante do processo de cloração da água, durante a etapa de desinfecção, na qual advém da união entre o cloro residual livre e a matéria orgânica. Dessa forma, o presente estudo dedica-se à degradação do TCF bem como o estudo comparativo com a degradação do fenol, pelo emprego de Processos Oxidativos Avançados (POAs) devido estes serem efetivos no tratamento de compostos orgânicos em sistemas aquosos. Dentre os POAs possíveis, elegeu-se o processo fotoquímico mediados pelo radical hidroxila. Este processo consiste na formação fotoinduzida de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que em geral, são capazes de reagir praticamente com todas as classes de compostos orgânicos, degradando-os.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os clorofenóis são compostos com átomos de cloro substituídos no anel fenólico. Esses fazem parte da composição química de preservantes de madeira, pesticidas, desinfetante, dentre outros (MARQUES, 2009). Esses compostos ao serem liberados no meio ambiente contaminam a água e apresentam difícil degradação pelas técnicas usuais de tratamento de águas (PINO-CHAMORRO *et al.*, 2016).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo uma alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não atingem a eficiência necessária de degradação. Esses processos proporcionam a mineralização de grande parte dos contaminantes orgânicos, isto é, a transformação do composto em CO₂ e H₂O (AMORIM, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2016).

METODOLOGIA

Um reator fotoquímico, agitado de forma contínua, acoplado a uma lâmpada de vapor de mercúrio (UVC) de 250 W e a um banho termostático, mantendo a temperatura em 25°C, foi usado nos ensaios. As soluções sintéticas dos poluentes (TCF e Fenol) foram adicionadas ao reator, sendo coletados pontos 5,10,15,30,45 e 60 minutos. Inicialmente, ensaios preliminares comparando a degradação do TCF e Fenol (100 mgL⁻¹) foram realizados. Testes de fotólise direta de TCF (10 mgL⁻¹) foram comparados com um ensaio na presença estequiométrica de H₂O₂. Variações do agente oxidante foram feitas a partir da estequiometria da reação para determinação de um ponto ótimo. As análises foram realizadas em triplicata no HPLC *UltiMate 3000* com uma fase móvel em uma mistura de metanol e ácido acético (1% v/v) (70:30 v/v).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O POA UV/H₂O₂ demonstrou ser eficiente no tratamento de ambos os poluentes em meio aquoso. Contudo, observa-se que o TCF apresentou menor porcentagem de degradação quando comparado ao fenol, provavelmente devido a presença do átomo de cloro na molécula dificultar a ação dos radicais hidroxila na quebra desse composto, sendo indicada a utilização de uma etapa pré-redutiva nesse caso. Para os resultados da fotólise direta do TCF ocorre um decaimento mais lento quando comparado ao sistema UV/H₂O₂ (Figura 1). Esse comportamento pode ser explicado devido à combinação UV/H₂O₂ promover uma oxidação enérgica em virtude do alto potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^0 = + 2,80 \text{ V}$) acelerando a degradação do composto em relação a quebra da molécula. Observou-se que a [H₂O₂] 10 % abaixo da estequiométrica foi a que apresentou o melhor desempenho de degradação.

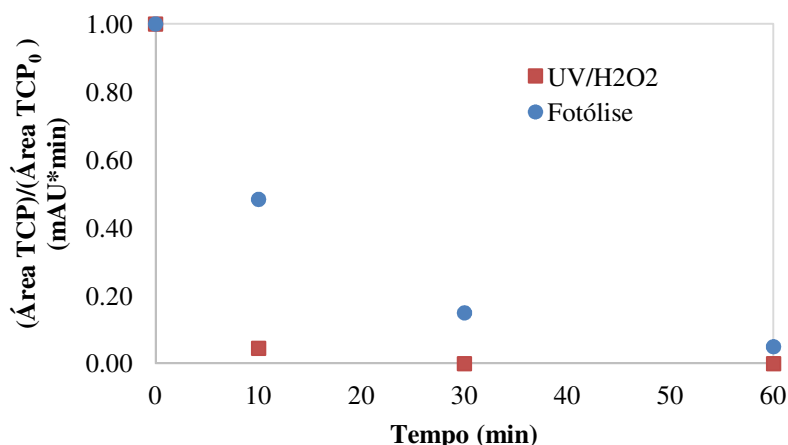


Figura 1 – Degradação do TCF. [TCF]₀ = 10 mgL⁻¹.

CONCLUSÕES

Conclui-se que ambos os poluentes apresentam degradações significativas no processo UV/H₂O₂, contudo o fenol oferece melhor desempenho. Para o TCF, a fotólise direta apresentou degradações inferiores ao POA, porém baixos valores de agente oxidante são requeridos para uma degradação efetiva.

RESUMO EXPANDIDO

SOLUBILIZAÇÃO DE BORRA DE FLOTAÇÃO POR SISTEMAS MICROEMULSIONADOS CONTENDO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO

Dennys Correia da Silva*; Tereza Neuma de Castro Dantas; Afonso Avelino Dantas Neto

****dennys.silva19@gmail.com***

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia da atualidade, pois é através dele que se realizam inúmeras atividades, sendo responsável por grande parte dos combustíveis que são utilizados em todo o mundo e por boa parte da energia gerada pelas usinas termoelétricas (Pontes, 2002). Porém, além de gerar derivados de primeira importância, atividades como perfuração, produção, transporte, processamento e distribuição geram resíduos sólidos e líquidos na forma de lamas, borras, efluentes líquidos e gasosos, entre outros. Um dos grandes problemas enfrentados nas estações de tratamento é a geração da borra formada a partir do processo de flotação da água produzida (BF). Essa borra apresenta-se como um grande desafio de tratamento para descarte ou uma possível viabilidade de reaproveitamento. Mediante isto, o presente trabalho propõe-se a desenvolver um sistema de solubilização para a borra oriunda do processo de flotação de uma estação de tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos de flotação e impactos ambientais

Os resíduos sólidos gerados na indústria do petróleo são provenientes dos diversos processos de refino e do manuseio de petróleo nas unidades produtivas, bem como do tratamento de efluentes. De acordo com a norma NBR ISO 10.004, os resíduos perigosos do refino de petróleo são gerados sob a forma de sobrenadantes, sólidos emulsionados, lodos e sedimentos.

2.2 Sistemas microemulsionados (SME)

Em sistemas contendo água e óleo, as moléculas anfifílicas se adsorvem naturalmente na interface, diminuindo a tensão interfacial e formando emulsões ou dispersões coloidais líquido-líquido. Nessas

estruturas, gotículas de óleo ou água estão suspensas no meio contínuo (água ou óleo) com as moléculas anfifílicas na interface (Stokes & Evans, 1997).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A solubilização da BF foi realizada em bateladas utilizando o SME contendo OCS, em diferentes temperaturas e tempos de agitação, parâmetros definidos de acordo com a estabilidade térmica das microemulsões. Alíquotas da BF e do SME foram colocadas em um erlenmeyer previamente pesado, em banho termostático, sob agitação, em diferentes tempos. Realizou-se a filtração, passando-se água para remover o SME que ficava nos resíduos não solubilizados. Em seguida, evaporou-se a água e, através de novas pesagens foram obtidas as variações de massas utilizadas no cálculo das eficiências de solubilização de cada sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pelos dados obtidos nos experimentos realizados nos pontos escolhidos, os valores obtidos para a resposta de eficiência de solubilização (ES) estiveram, em quase todos os ensaios, em faixas superiores a 90% de solubilidade, com exceção dos ensaios em que o tempo de solubilização e a razão SME/BF mostraram-se muito baixas, e, assim, os valores de eficiência oscilaram entre 70-80%. O SME contendo OCS mostrou-se com maior capacidade de solubilização (91,89% em WII e 95,6% em WIV), o que valida a sua utilização no tratamento da borra de flotação por microemulsão.

5 CONCLUSÃO

Conclui-se que os sistemas com óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo, apresentam-se como uma eficiente metodologia de tratamento da borra, onde foram obtidas eficiências superiores a 90% aplicando as fases microemulsionadas dos dois pontos escolhidos (Winsor II e IV) e em quase todas as condições de variação de volume de microemulsão aplicada, temperatura e tempo de agitação.

REFERÊNCIAS

- PONTES, G. M. A. **Equilíbrio de Fases de Sistemas CO₂/Hidrocarbonetos/Água a Altas Pressões**. 2002. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.
- STOKES, R. J. & EVANS, D. F. **Fundamentals of interfacial engineering**. New York: Wiley – VCH Inc. 736 p. 1997.

RESUMO EXPANDIDO

USO DA EQUAÇÃO CÚBICA DE PENG-ROBINSON NA MODELAGEM DE SISTEMAS DE HIDROCARBONETO+CO₂ EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES

Dennys Correia da Silva; Reginaldo Guirardello; Antônio Carlos D. Freitas*

**dennys.silva19@gmail.com*

1 INTRODUÇÃO

O uso de CO₂ na indústria química tem aumentado nos últimos anos devido às suas propriedades como solvente, especialmente, em condições supercríticas, ao baixo custo e não toxicidade associada ao seu uso. O equilíbrio líquido-vapor (ELV) de dados precisos para sistemas de dióxido de carbono + hidrocarbonetos são importantes para a concepção de processos de separação e reações de síntese, tal como a síntese Fischer-Tropsch e são úteis para a tecnologia de fluidos supercríticos, tendo sido amplamente aplicada em química, petróleo e indústria de alimentos (Gallegos et al., 2006). No refino convencional, o óleo bruto do petróleo é submetido a um conjunto de processos físicos e químicos para a transformação em derivados. O desenvolvimento de tecnologias capazes de aproveitar o potencial de recuperação de produtos presentes nas frações pesadas deve ser avaliado. Portanto, a extração com fluido supercrítico (EFSC), por exemplo, se apresenta como uma alternativa vantajosa frente aos processos tradicionais de separação devidos as crescentes restrições por órgãos governamentais/ambientais ao uso de grande parte dos solventes envolvidos nos métodos tradicionais. Nesse trabalho, foi utilizada a equação de estado de Peng Robinson (PR) combinada com a regra de mistura de van der Waals (vdW-2) para medição de desvios entre valores experimentais e preditos pelo modelo, para sistemas binários compostos por hidrocarbonetos + CO₂ em condições de pressões elevadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E METODOLOGIA

A expressão para a equação de Peng-Robinson de Estado é apresentada pela Equação 1 (Peng e Robinson, 1976):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (1)$$

Onde P é a pressão, V o volume molar, T a temperatura, $\alpha(T)$ o parâmetro atraente dependente da temperatura, sendo R a constante dos gases perfeitos.

Para as misturas, as equações de estado cúbicas como PR são amplamente aplicadas utilizando as regras de mistura vdw-2, Equação 2:

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} \text{ e } b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2)$$

O PE2000 software, desenvolvido por Brunner e colaboradores (Pfohl et al, 2000), utiliza o algoritmo modificado simplex (Nelder e Mead, 1965) para regressão parâmetro dos parâmetros de interação binários, minimizando a função objetivo do desvio absoluto médio (%AAD) para frações molares de fase líquida e de vapor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros ajustáveis, k_{ij} e l_{ij} , e o AAD% são apresentados na Tabela 1. Uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados foi obtido para todos os sistemas (AAD < 15%).

Tabela 1: Interação dos parâmetros binários e os desvios em diferentes temperaturas.

Sistema	T (K)	k_{ij}	l_{ij}	%AAD
Decano	319,11	0,08856	-0,02683	1,82
	344,74	0,08839	0,01229	6,85
	372,94	0,09851	0,00013	3,17
Metano	240,35	0,05671	-0,06153	12,72
	323,15	0,10063	-0,02874	4,03

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, os parâmetros de interação binária da equação de estado PR, em combinação com vdw-2 e as regras de mistura, foram otimizados para misturas binárias contendo dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Os dados experimentais foram obtidos a partir da literatura e os sistemas foram muito bem representados usando a equação de estado escolhida. Os parâmetros de interação binária foram estimados pela minimização de uma função objetivo baseada em pressão usando o algoritmo Simplex-Nelder-Mead implementado no software PE 2000, com bons resultados e baixo tempo computacional para todos os sistemas analisados. Nenhum desvio atingiu valores maiores de 30%, validando a equação de estado nos sistemas estudados de acordo com esse limite.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GALLEGOS, R. J.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O.; Experimental Vapor Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 1624-1628, 2006.
- NELDES, J.A.; Mead, R. A Simplex method for function minimization. *Comput. J.*, v. 7, p. 308-313, 1965.
- PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. *PE2000: A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibrium*. Herbert Utz Verlag, München, 2000.

RESUMO EXPANDIDO

PREDIÇÃO DA DENSIDADE DO SISTEMA ÁGUA E DIOXÍDO DE CARBONO ATRAVÉS DAS EQUAÇÕES DE ESTADO SRK E CPA EM PRESSÕES DE ATÉ 30 Mpa

*Mateus Fernandes Monteiro**; *Oswaldo Chivavone-Filho*

*mateus@nupeg.ufrn.br

INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento de processos e equipamentos de separação para o tratamento do gás natural requer a modelagem termodinâmica adequada dos equilíbrios de fases envolvidos neste tipo de sistema. A equação SRK foi proposta por Soave (1972) como um melhoramento da equação de estado de Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949). Essa é uma das equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, devido ao fato de aliar uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar.

A equação CPA é de desenvolvimento relativamente recente, e consiste fundamentalmente na junção da equação SRK a um termo de associação molecular proveniente da equação SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), tendo sido seu desenvolvimento motivado pela necessidade de se modelar sistemas contendo compostos fortemente polares, tal como a água (Kontogeorgis *et al.*, 1996). A forma geral da equação CPA para misturas é dada pela Equação 1.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{L_X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \quad (1)$$

Sua estrutura combina um termo não-associativo, constituído pela própria equação SRK, com um termo de associação originário da Teoria da Perturbação, proveniente de uma modificação do termo associativo da equação SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (Chapman *et al.*, 1989). Na Equação 1, os dois primeiros termos são provenientes da equação SRK e o terceiro da SAFT. Os parâmetros de interação binária têm por finalidade corrigir os desvios da idealidade apresentados por cada par de componentes, tornando o modelo mais fidedigno aos dados experimentais.

METODOLOGIA

O simulador SPECS v5.6x foi utilizado para estimar o valor dos coeficientes de interação binários entre a água e o dióxido de carbono a partir de 87 dados experimentais de equilíbrio líquido vapor. Posteriormente os valores dos coeficientes de interação binária calculados alimentaram as equações de estado SRK e CPA. Com a finalidade de validação do modelo, foram estimadas as densidades para 190 condições nas quais existem valores experimentais para essa propriedade (Hebach *et al.*). Para avaliar a acurácia das equações na predição da densidade da fase aquosa saturada em dióxido de carbono em condição de temperatura entre 283 e 333 K e pressões de até 30 Mpa foram calculados os desvios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor do coeficiente de interação binário entre a água e o dióxido de carbono estimados foi de -0,5819. As densidades experimentais e calculadas através das equações SRK e CPA estão dispostas na Figura 1-A e 1-B, respectivamente.

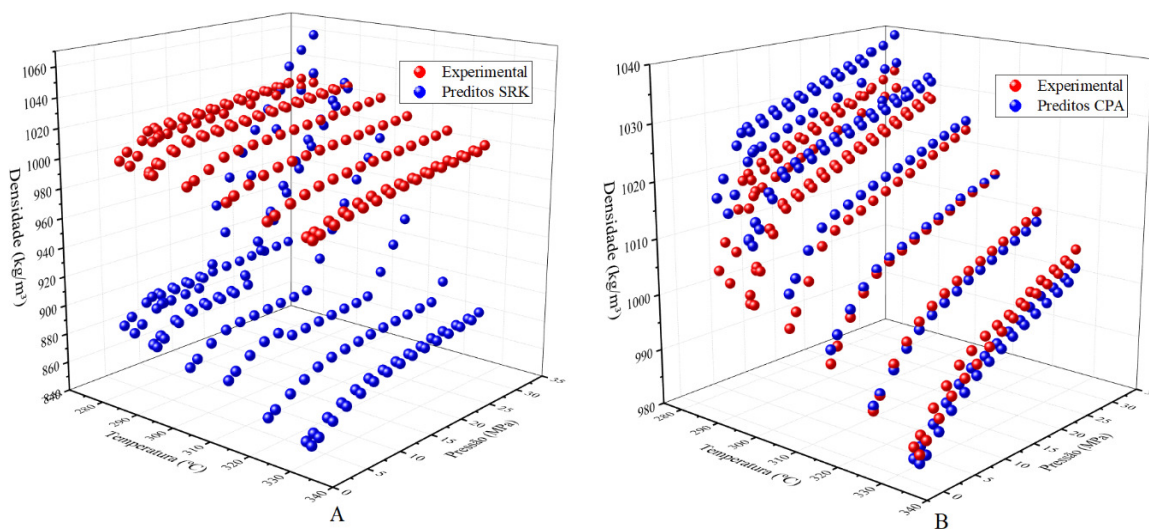


Figura 1 - Densidades da fase aquosa saturada em dióxido de carbono experimentais e preditas pelas equações: SRK (1-A) e CPA (1-B).

Os valores de densidade preditos pela equação SRK estão significativamente abaixo dos valores experimentais, evidenciando que esse modelo não foi capaz de prever as não idealidades da mistura água e dióxido de carbono, enquanto que a CPA demonstrou ser bastante fidedigna aos dados experimentais. Para a equação SRK o desvio médio e máximo obtido foi de 9,27% e 12,87% respectivamente ao passo que para a equação CPA, o desvio médio e máximo obtido foi de 0,31% e 0,358% respectivamente. Para valores de temperatura entre 280 e 310K, os valores de densidades preditos pela CPA são superiores aos experimentais, enquanto que para temperaturas entre 310 e 340K, inferiores. Com respeito a pressão, não foi observada inversão no comportamento do modelo. Dessa forma, foi evidenciado a necessidade da adição do termo proveniente da equação SAFT à SRK para prever as densidades do sistema água e dióxido de carbono.

CONCLUSÃO

A escolha da equação de estado mais adequada para a modelagem de um sistema depende bastante da natureza química dos componentes. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos modelos SRK e CPA na predição da densidade da fase aquosa saturada em dióxido de carbono em pressões de até 30 Mpa. Verificou-se que embora o modelo SRK não apresente resultado satisfatório a CPA é capaz de prever com acuraria elevada a densidade para esse sistema, evidenciando que o acréscimo dos efeitos de associação se faz necessário para o sistema binário água e dióxido de carbono.

REFERÊNCIAS

- HEBACH, A.; OBERHOF A.; DAHMEN N. Density of Water + Carbon Dioxide at Elevated Pressures: □ Measurements and Correlation; *J. of Chemical & Engineering Data*; v. 49 (4), p. 950-953, 2004.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. & Eng. Chem. Research*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.

RESUMO EXPANDIDO

CALIBRAÇÃO DO DENSÍMETRO DIGITAL EM AMPLAS FAIXAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Izabella Regina de S. Araújo; Mateus F. Monteiro; Giliane V. da Silva; Anderson A. de Jesus; Dannielle J. da Silva; Leonardo dos S. Pereira; Jailton F. do Nascimento; Osvaldo Chiavone-Filho*

**izabellarsa@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Nos reservatórios brasileiros, principalmente os do Pré-sal, há elevada presença dos sais cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de cálcio (CaCO₃), assim como do gás dióxido de carbono (CO₂). Nesse contexto, a determinação da solubilidade desses sais é essencial para evitar a precipitação de sólidos em tubulações durante a exploração e o tratamento do petróleo e gás. A determinação da solubilidade pode ser feita de forma indireta através da medição da densidade. Devido às condições de altas pressões dos reservatórios, faz-se necessária a realização de experimentos de equilíbrio de fases, como medições de densidade a altas pressões, para modelar o comportamento termodinâmico dos sistemas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para calibração de densímetros à pressão atmosférica usualmente utiliza-se dois fluidos certificados, enquanto que para calibração a altas pressões podem ser utilizadas substâncias de alto grau de pureza em conjunto com dados da literatura. Sanmamed e colaboradores (2009) realizaram um procedimento para calibração de um densímetro de tubo vibratório em altas pressões utilizando dados de densidade de dodecano e tetracloroetileno a pressão ambiente, e dados da água a diversas pressões.

3. METODOLOGIA

Foi realizada a extensão da faixa de calibração do Densímetro Anton Paar DMA 4200M (precisão de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$), que estava previamente calibrado para a temperatura de 20,00 °C. Escolheu-se trabalhar com duas temperaturas (20,0 e 56,7 °C) e com pressões variando entre 10,0 e 310,0 bar, com passo de 30,0 bar. Os dois fluidos, etanol (C₂H₅OH) e tetraclorometano (CCl₄), foram pressurizados em uma célula de equilíbrio, com sensores de temperatura ($\pm 1,1 \text{ °C}$) e pressão ($\pm 0,7 \text{ bar}$). O etanol foi escolhido por ser um líquido pouco denso e de baixa periculosidade. Enquanto que o tetraclorometano foi escolhido por sua alta densidade, de forma a possibilitar a medição de misturas salinas. Os valores de densidade a 20,0 °C dos dois compostos usados na calibração foram medidos no DMA 4200M na faixa de pressão de interesse. Enquanto

que os valores de densidade a 56,7 °C foram calculados por equações obtidas com uso de dados da literatura. Obteve-se a Equação 1 para a densidade do C₂H₅OH a partir de uma faixa dos dados de Golubev, Vasil'kovskaya e Zolin (1980), Takiguchi e Uematsu (1995) e Takiguchi e Uematsu (1996), e a Equação 2 para a densidade do CCl₄ a 56,7 °C a partir de dados de Lainez e colaboradores (1987).

$$\rho = 1034,01 + 0,0917 * P - 0,83744 * T \quad (1)$$

$$\rho = 0,17873 * P + 1522,99 \quad (2)$$

Tem-se ρ em kg/m³, P em bar e T em K. Comparando a equação com os dados dos autores, tem-se um desvio médio de 0,10% ($\pm 0,0008$ g/cm³) para a Equação 1 e 0,06% ($\pm 0,0009$ g/cm³) para a Equação 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para fins de validação da calibração realizou-se a medição da densidade do CCl₄ na temperatura de 56,7 °C nas pressões de 10,0 a 310,0 bar com passo de 60,0 bar e comparou-se com a Equação 2. Para a faixa completa de pressão obteve-se desvio médio de 0,09% ($\pm 0,0014$ g/cm³) e desvio máximo de 0,23% ($\pm 0,0036$ g/cm³). Enquanto que para a faixa de pressão entre 10,0 e 190,0 bar obteve-se desvio médio de 0,04% ($\pm 0,0006$ g/cm³) e desvio máximo de 0,09% ($\pm 0,0014$ g/cm³), que são coerentes com os desvios que se espera obter ao usar a Equação 2 para cálculo da densidade do CCl₄.

5. CONCLUSÕES

A calibração do densímetro foi validada através da obtenção de baixos desvios na medição de CCl₄ a 56,7 °C. Com base nesta calibração, o densímetro poderá ser utilizado para medição de densidade de componentes puros e misturas na faixa de 0,75 a 1,66 g/cm³, nas temperaturas entre 20,0 e 56,7 °C, principalmente na faixa de pressão entre 10,0 e 190,0 bar, podendo estender até 310,0 bar com menor precisão.

REFERÊNCIAS

GOLUBEV, I. F.; VASIL' KOVSKAYA, T. N.; ZOLIN, V. S. Experimental study of the density of aliphatic alcohols at various temperatures and pressures. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, v. 38, n. 4, p. 668–670, 1980.

LAINÉZ, A. et al. Volumetric and speed-of-sound measurements for liquid tetrachloromethane under pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 19, p. 1251–1260, 1987.

SANMAMED, Y. A. et al. An accurate calibration method for high pressure vibrating tube densimeters in the density interval (700 to 1600) kg · m⁻³. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, n. 9, p. 1060–1068, 2009.

TAKIGUCHI, Y.; UEMATSU, M. PVT Measurements of Liquid Ethanol in the Temperature Range from 310 to 363 K at Pressures up to 200 MPa. *International Journal of Thermophysics*, v. 16, n. 1, p. 205–214, 1995.

TAKIGUCHI, Y.; UEMATSU, M. Densities for liquid ethanol in the temperature range from 310 K to 480 K at pressures up to 200 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 28, p. 7–16, 1996.

RESUMO EXPANDIDO

SOLUBILIDADE DE CaCO_3 , SrCO_3 e FeCO_3 EM MISTURAS AQUOSA DE MONOETILENO GLICOL A 25 °C, PRESSÃO ATMOSFÉRICA E NA AUSÊNCIA DE CO_2

Thaíse Aghata Maia Lopes; Beatriz Idalina de Oliveira Vieira; Deborah Cordeiro de Andrade; Giliane Vital da Silva; Dannielle Janainne da Silva; Leonardo dos Santos Pereira; Jailton Ferreira do Nascimento; Osvaldo Chiavone-Filho*

**beatrizidalina@hotmail.com*

Introdução

A indústria petrolífera enfrenta constantemente problemas referentes à produção de gás natural. Durante o processo, quando a água produzida do próprio reservatório entra em contato com gases de baixo peso molecular pode formar uma estrutura estável sólida chamada de hidrato de gás natural que bloqueia a passagem do fluido pela tubulação. Isso ocorre devido às condições favoráveis de temperatura (baixa) e pressão (alta) do fluido circulante. A solução reside na injeção de produtos químicos ao fluido de produção. O monoetilenoglicol (MEG) consiste no inibidor de hidratos mais utilizado devido à baixa toxicidade e proporciona baixo custo operacional, uma vez que apresenta viabilidade de regeneração e é compatível quimicamente com os constituintes do fluido de produção. De maneira a estudar as condições de interesse para o processo de recuperação do MEG, procedimentos e aparatos experimentais foram utilizados com a finalidade de promover dados de solubilidade cujos efeitos do inibidor em misturas aquosas contendo sais de carbonato, i.e., cálcio, estrôncio e ferro, em excesso, fossem analisados. O robusto método de Espectrometria de Absorção Atômica foi utilizado para determinar a quantidade de sal na solução final. As concentrações de MEG varreram toda a faixa de porcentagem mássica. Um método analítico modificado foi especificamente desenvolvido e aplicado na ausência de dióxido de carbono. Através da análise dos dados, foi possível concluir que o aumento da concentração mássica de MEG proporciona a diminuição da solubilidade dos sais de carbonato.

Metodologia

O procedimento experimental se inicia em ligar o banho termostático à temperatura de interesse (25 °C), em seguida adicionar nas duas células de vidro encamisadas as quantidades de MEG predefinidas (0 a 100 % m/m), água deionizada e sais de carbonato (CaCO_3 , SrCO_3 e FeCO_3) em excesso, a solução permaneceu em agitação até condutividade constante. Em cada ensaio, foi coletada e filtrada (filtro de 0,45 μm) uma amostra de 5 mL de cada célula de equilíbrio, a qual era adicionado 5 mL de ácido nítrico (65% PA) diluído na razão

de 1:150 para os carbonatos de cálcio e estrôncio ou 1:50 para o carbonato de ferro. O acondicionamento das amostras em ácido nítrico é para prevenir a cristalização dos carbonatos e possibilitar a análise de absorção atômica. E outra alíquota foi coletada para as análises físico-químicas de densidade, condutividade e pH. Essa metodologia foi baseada em Vieira *et al.* 2018.

Resultados e discussões

Neste trabalho foi observada a influência da concentração de MEG na solubilidade de sais de carbonato, pressão atmosférica, na ausência de CO₂. Como pode ser visto na Figura 1 para o carbonato de estrôncio.

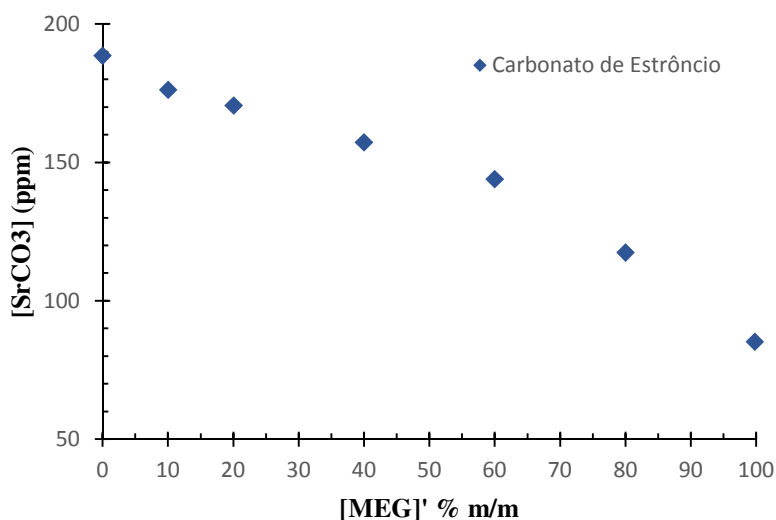


Figura 1: Comportamento da solubilidade do carbonato de estrôncio como função da concentração de MEG à 25 °C sem CO₂; ♦ SrCO₃ (pH médio de 7,8).

O processo de solubilização é de cinética lenta e atinge baixos valores. Para todos os sais de carbonato estudados, o efeito do aumento da concentração de MEG diminui a solubilidade. Outra variável fundamental é o valor do pH que pode provocar variações significativas na solubilidade. Essas variações tem sido determinadas para os sistemas CaCO₃ e FeCO₃.

Conclusões

Foi observado que o aumento na concentração de MEG diminui a solubilidade dos sais de carbonato, como esperado, ou seja, o efeito *salting-out*. Por fim, concluiu-se que os procedimentos experimentais de solubilidade foram desenvolvidos e aplicados com sucesso, permitindo uma determinação da solubilidade dos sais de carbonato para aplicação industrial, visando o efeito de incrustação.

Referências Bibliográficas

VIEIRA, B. I. O.; ANDRADRE, D. C.; NASCIMENTO, J. F.; PEREIRA, L. S.; CHIAVONE-FILHO, O. SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE FERRO EM MISTURAS AQUOSAS DE MONOETILENOGLICOL A 25 °C E DIFERENTES PRESSÕES DE CO₂. In: III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (III CONEPETRO), 07, 2018, Salvador, BA. Anais (on-line). Disponível: <http://http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/anais.php> Acesso em 26/11/2018. Anais III CONEPETRO - V. 1, 2018, ISSN 2446-8339.

RESUMO EXPANDIDO

CORRELAÇÃO SISTEMÁTICA DE DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR PARA ACETONA, ETANOL, ÁGUA E ETILENO GLICOL, VISANDO A CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA ***Júlia Gabriela Araújo Arruda Faustino****; ***Oswaldo Chivone Filho***

****juliagabiarruda@gmail.com***

INTRODUÇÃO

O estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) é de extrema importância para os processos industriais, pois dele dependem operações onerosas, como a destilação. O conhecimento acerca das propriedades termodinâmicas e condições de equilíbrio tanto das misturas como das substâncias puras, também é amplamente utilizado tanto na modelagem como na simulação desses processos. Portanto, é essencial utilizar dados de boa qualidade para representar de forma adequada as condições de equilíbrio e garantir a economia de recursos. Assim, para assegurar a qualidade dos dados de ELV, este trabalho tem por objetivo a obtenção de uma curva de calibração para os sensores de temperatura, a partir da pesquisa e análise sistemática de dados experimentais de temperatura e pressão de vapor de componentes puros. Os componentes escolhidos foram: Acetona, etanol, água e etileno glicol (MEG) por suas amplas aplicações industriais.

METODOLOGIA

Foram analisados 48 trabalhos contendo dados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura das quatro substâncias citadas anteriormente. A análise e obtenção da curva de calibração foi realizada através do programa ANTOINE, que é um software criado pela Universidade Técnica da Dinamarca que minimiza a soma de quadrados de funções M em N variáveis usando um algoritmo de Levenberg-Marquardt de diferenças finitas. A partir de pressões de vapor medidas a diferentes temperaturas, o programa estima os parâmetros constantes para cada substância A, B e C da equação de Antoine (Eq. 1).

$$\text{Log } P = A - \frac{B}{T+C} \quad (1)$$

Onde: P é a pressão de vapor da substância em milímetros de mercúrio (mmHg); T é a temperatura do sistema em graus Celsius (°C). Os trabalhos foram analisados de forma individual e depois agrupados de forma que formassem um único conjunto por substância. Os critérios de escolha dos dados foram: (a) Faixa de temperatura entre 5 e 210°C; (b) Desvio absoluto médio em pressão menor que 1 mmHg quando avaliados individualmente; (c) Módulo do desvio relativo entre as pressões experimentais e as calculadas com as constantes obtidas menor ou igual a 2,0% quando analisados em conjunto; (d) temperatura de ebulição normal do conjunto calculada pelo programa ANTOINE, de acordo com a literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dos trabalhos analisados apenas 24 cumpriram com os critérios de escolha e foram efetivamente utilizados, a Tabela 1 sintetiza os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 1: Constantes de Antoine para curva de calibração (Pressão em mmHg e Temperatura em °C).

Espécie	Temp. de ebulição normal (°C)	Número de pontos	Faixa de Temp. (°C)	Constantes de Antoine			Referências
				A	B	C	
Acetona	56.1	51	5.49 - 124.3	7.2317941	1281.27820	238.3599	[1] a [5]
Etanol	78.3	104	19.62 -134.19	7.8987304	1470.02945	214.6601	[6] a [14]
Água	100.0	72	10.00 - 210.00	7.9374528	1650.81298	226.4655	[15] a [18]
MEG	197.3	90	19.85 - 203.13	7.7546187	1841.83731	180.5813	[19] a [24]

Fonte: Elaborada pelo autor

CONCLUSÃO

É possível correlacionar dados de diferentes autores de forma que se combinem como um único conjunto de dados, a partir da equação de Antoine, apresentando desvios dentro do estimado desde que a faixa de temperatura não seja muito ampla, pois a equação possui apenas três parâmetros de correlação, não conseguindo abranger grandes faixas de temperatura e pressão com a mesma precisão.

REFERÊNCIAS

- [1] AMBROSE, D.; SPRAKE, C.h.s.; TOWNSEND, R.. The vapour pressure of acetone. **The J.C.T.**, [s.l.], v. 6, n. 7, p.693-700, jul. 1974.
- [2] CAMPBELL, A. N.; CHATTERJEE, R. M. Orthobaric data of certain pure liquids in the neighborhood of the critical point. **Can. J.C.**, [s.l.], v. 46, n. 4, p.575-581, 15 fev. 1968.
- [3] HICKS, Paul J.; PRAUSNITZ, John M.. Solubility of acetone and isopropyl ether in compressed nitrogen, methane, and carbon dioxide. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.74-80, jan. 1981.
- [4] OLSON, James D. Ebulliometric determination of PTx data and GE for acetone + methyl acetate from 20 to 60. degree. **C. Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.58-64, jan. 1981.
- [5] FELSING, W. A.; DURBAN, S. A.. THE VAPOR PRESSURES, DENSITIES, AND SOME DERIVED QUANTITIES FOR ACETONE. **JACS**, [s.l.], v. 48, n. 11, p.2885-2893, nov. 1926.
- [6] Ambrose, D., Sprake, C.H.S, "Vapour Pressure of Alcohols," **J.Chem. Thermo.**, 2, 631 (1970)
- [7] KAMIHAMA, Naoki et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 57, n. 2, p.339-344, 13 jan. 2012.
- [8] KRETSCHMER, Carl B.; WIEBE, Richard. Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol--Toluene Solutions. **JACS**, v. 71, n. 5, p.1793-1797, 1949.
- [9] LI, Geng; YIN, Xianqing. Investigation on Isobaric Vapor–Liquid Equilibria of the Isopropyl Acetate + Water + Ethanol System. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 63, n. 6, p.2009-2014, 29 maio 2018.
- [10] SCATCHARD, George; RAYMOND, C. L.. Vapor—Liquid Equilibrium. II. Chloroform—Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55°. **J.A.C.S.**, [s.l.], v. 60, n. 6, p.1278-1287, jun. 1938.
- [11] XING, Yan et al. Measurement of Bubble-Point Vapor Pressure for Systems of JP-10 with Ethanol. **E.F.**, v. 21, n. 2, p.1048-1051, 2007.
- [12] ZHAO, Jin; LI, Chun-xi; WANG, Zi-hao. Vapor Pressure Measurement and Prediction for Ethanol + Methanol and Ethanol + Water Systems Containing Ionic Liquids. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.1755-1760, 2006.
- [13] SAUERMAN, Peter et al. The p–T properties of ethanol + hexane. **F.P.E.**, [s.l.], v. 112, n. 2, p.249-272, 1995.
- [14] Kojima, K.; Kato, M. Medição da curva de ebulição sob pressurização e descompressão. **Kagaku Kogaku** v. 33 p.769-775, 1969.
- [15] Kennan, J.H., et al "Steam Tables. Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid, and Solid Phases" Inc. New York (1969).
- [16] BEATTIE, James A.; BLAISDELL, B. Edwin. An Experimental Study of the Absolute Temperature Scale. III. The Reproducibility of the Steam Point. The Effect of Pressure on the Steam Point. **Proceedings Of The AAAS**, [s.l.], v. 71, n. 6/8, p.361-374, 1937.
- [17] KAMIHAMA, Naoki et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 57, n. 2, p.339-344, 13 jan. 2012.
- [18] STIMSON, H.f.. Some precise measurements of the vapor pressure of water in the range from 25 to 100 C. **J.R.N.B. Standards Section A: Physics and Chemistry**, [s.l.], v. 73, n. 5, p.493-496, set. 1969.
- [19] AMBROSE, D.; HALL, D.j.. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds L. The vapour pressures of 1,2-ethanediol (ethylene glycol) and bis(2-hydroxyethyl) ether (diethylene glycol). **The Journal Of Chemical Thermodynamics**. [s.l.], v. 13, n. 1, p.61-66, jan. 1981.
- [20] JOO, Hyoek-jong; ARLT, Wolfgang. Vapor-liquid equilibrium for the binary systems ethylene glycol-n-amyl alcohol and ethylene glycol-isoamyl alcohol. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.138-140, abr. 1981.
- [21] KAMIHAMA, Naoki et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 57, n. 2, p.339-344, 13 jan. 2012.
- [22] SALVI, Madhuri V., et al. Isotope effects on PVT properties of ethylene glycols (CH₂OH)₂ and (CH₂OD)₂: pressure and isotope dependence of liquid-liquid phase separation of (CH₂OH)₂/CH₃NO₂ and (CH₂OD)₂/CH₃NO₂ solutions. **J.P.C.**, v. 94, p.7812-7820, 1990.
- [23] Markovnik V.S. et al.: Dampfdruck von einigen Glykolen. **Termodin. Organic. Soedin.** (1981) 54-57.
- [24] HALES, J., et al. A transpiration-g.l.c. apparatus for measurement of low vapour concentration. **J.C.T.**, [s.l.], v. 13, n. 6, p.591-601, 1981.

RESUMO EXPANDIDO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA ÁGUA+MEG+NaCl PELA
CORRELAÇÃO DA DENSIDADE E CONDUTIVIDADE À 25°C / 1 ATM***Mário Hermes Moura Neto*; Danielle Janainne da Silva; Osvaldo Chivone-Filho***mario.hermes.moura@gmail.com*

INTRODUÇÃO

Hidratos de gás é um sério problema que pode provocar consequências perigosas em linhas de transporte de gás, para evitá-los é necessário utilizar inibidores e assim garantir o fluxo do fluido transportado. Monoetilenoglicol (MEG) é um dos inibidores de hidrato mais usados industrialmente. O MEG está presente nas tubulações de produção e na planta onde ocorre sua regeneração para que seja possível reaproveitá-lo ao máximo em novas injeções (Lafond et al., 2012). Neste percurso o inibidor entra em contato, principalmente, com água e sais que naturalmente são produzidos junto ao gás natural. Então, se faz de extrema importância conseguir determinar a composição das correntes contendo esses componentes para monitoramento e controle do processo de produção de gás e regeneração de MEG. Buscando ainda que a solução seja rápida, confiável e que possa ser realizada em campo (Bequette, 1991).

METODOLOGIA

O software OriginPro 2017 foi utilizado para ajustar os dados de composição, em fração mássica, de monoetilenoglicol e cloreto de sódio em função das respectivas densidade e condutividade aferidas em cada composição do sistema ternário, sendo a fração de água calculada por diferença. As medidas foram adquiridas fruindo de Densímetro Anton Paar DMA 4500 e Condutivímetro Digimed DM-32. Duas funções polinomiais, Funções 1 (X_{MEG}) e 2 (X_{NaCl}), foram obtidas a partir da modelagem de 138 pontos experimentais de densidade e condutividade à 25 °C, com composições de MEG variando entre 0 e 100%, m/m e NaCl entre 0% e 7%, m/m.

$$x_{MEG} = \sum_{i=1}^4 (D_i * \rho^i) + \sum_{i=1}^4 (C_i * k^i) + \sum_{i=1}^3 (M_i * (\rho * k)^i) \quad \text{Função (1)}$$

$$x_{NaCl} = \sum_{i=1}^4 (D_i * \rho^i) + \sum_{i=1}^4 (C_i * k^i) + (M_1 * \rho * k) \quad \text{Função (2)}$$

Onde D, C e M são constantes das funções, ρ é a densidade em g/cm³ e k é a condutividade em mS/cm. Os parâmetros foram correlacionados através do algoritmo iterativo de Levenberg Marquardt.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores experimentais de composição de monoetilenoglicol e cloreto de sódio apresentaram um comportamento preditivo em função da densidade e condutividade conforme mostrado, respectivamente, nas Figuras 1A e 1B. É importante mencionar que diferentes pares densidade/condutividade podem resultar numa mesma composição de MEG ou NaCl, mas não na mesma composição para ambos componentes ao mesmo tempo.

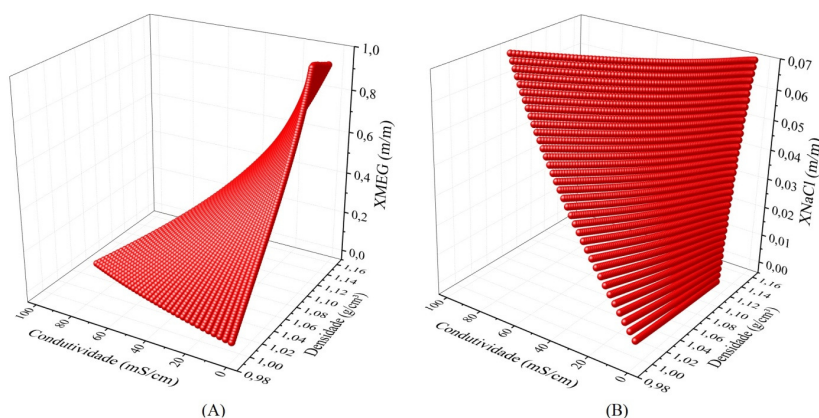


Figura 1 – Frações mássicas de MEG (A) e NaCl (B) em função da densidade e condutividade

Os dois conjuntos de parâmetros estimados e suas confidências para Funções 1 e 2 podem ser vistos na Tabela 1. Os desvios médio e máximo em fração mássica para composição de MEG foram, respectivamente, 0,0025 e 0,01698. Já para composição de NaCl esses desvios foram 0,0013 e 0,0066.

Tabela 1 – Parâmetros estimados e seus desvios ($\Delta_{1,2}$) para Funções 1 (F. 1) e 2 (F. 2)

	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	M ₁	M ₂	M ₃
F. 1	1.93E+2	-6.04E+2	6.15E+2	-2.05E+2	3.85E-1	-3.40E-3	1.43E-5	-2.43E-9	-3.68E-1	3.01E-3	-1.16E-5
Δ_1	4.57E+0	1.30E+1	1.22E+1	3.81E+0	6.73E-3	8.01E-5	5.03E-7	9.93E-10	5.90E-3	5.85E-5	2.66E-7
F. 2	-3.55E+1	1.04E+2	-1.01E+2	3.28E+1	-1.15E-2	-5.05E-5	6.82E-7	-3.29E-9	1.31E-2	-	-
Δ_2	7.72E-1	2.15E+0	2.00E+0	6.17E-1	1.09E-4	1.16E-6	2.22E-8	1.37E-10	9.49E-5	-	-

CONCLUSÕES

Com desvio médio em fração mássica de 0,0025 para o cálculo da composição de MEG e de 0,0013 para composição de cloreto de sódio é possível afirmar que esta abordagem de predição pode ser aplicada para estimar a composição de correntes contendo as majoritariamente água, MEG e NaCl. Uma proposta de melhoria na técnica é fornecer dados de baixa concentração de NaCl para correlação dos parâmetros, entre 0 e 1% m/m, pois os modelos são especialmente mais instáveis nas condições diluídas do sistema.

REFERÊNCIAS

- LAFOND, P. G. et al. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. *J. Chem. Thermodyn.*, v.48, p.1-6, 2012.
- BEQUETTE, B.W. Nonlinear control of chemical processes: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, p.1391-1413, 1991.

RESUMO EXPANDIDO

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ÁGUA + MONOETILENOGLICOL + NaCl EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES À 1000 mBar

Gabriel Henrique Moreira Gomes; Dannielle Janainne da Silva; Giliane Vital da Silva; Leonardo dos Santos Pereira; Jailton Ferreira Nascimento; Osvaldo Chivovone-Filho.*

**gabriel.mor@outlook.com.br*

INTRODUÇÃO

No interior das tubulações na produção de petróleo e gás natural estes são submetidos a pressões superiores a 20 bar e temperaturas inferiores a 30 °C, assim favorecendo a formação de hidratos de gás que causam obstrução das linhas de escoamento. Como forma de impedir esse bloqueio é utilizado o monoetilenoglicol (MEG), como inibidor termodinâmico [1]. Este trabalho tem como objetivo a determinação de dados do ELV para o sistema Água + MEG + NaCl no Ebulliômetro Othmer Modificado para aprimorar uma unidade de regeneração de monoetilenoglicol.

METODOLOGIA

A metodologia experimental foi conduzida de modo a recircular soluções aquosas em diferentes concentrações de MEG e NaCl no ebulliômetro à pressão de 1000 mBar, sendo necessário aguardar tempo suficiente para atingir o ELV, isto é, quando a temperatura do sistema e o fluxo de gotas se mantêm constantes por um período de uma hora, sendo a contagem das gotas realizada durante o período de um minuto com intervalo de 15 minutos entre cada cômputo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais foram comparados com os dados do sistema ideal obtidos através da equação de Antoine com parâmetros obtidos no DDB [2], a fim de avaliar o comportamento com a adição de NaCl, como exposto na Figura 1.

Para mensurar a facilidade da água passar da fase líquida para a fase vapor com a adição de sal nas concentrações de 1%, 5% e 10%, com os dados de equilíbrio foi calculada a volatilidade relativa (α) para cada solução e, com tais dados, foi plotado um gráfico de composição molar de MEG livre de Sal pela Volatilidade relativa (Equação 1).

$$\alpha = \frac{Y_{H2O}/X_{H2O}}{Y_{MEG}/X_{MEG}}$$

Equação 1

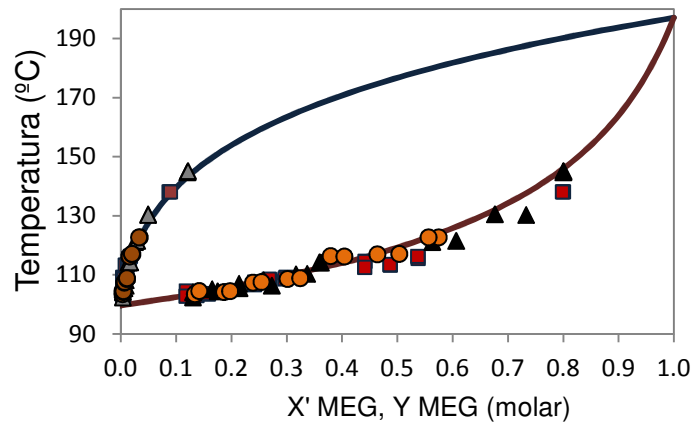


Figura 1 – Diagrama de Equilíbrio Líquido Vapor considerando a temperatura de equilíbrio. ■ T bolha (1% NaCl), ■ T orvalho (1% NaCl), ● T bolha (5% NaCl), ● T orvalho (5% NaCl), ▲ T bolha (10% NaCl), ▲ T orvalho (10% NaCl), — Ideal vapor, — Ideal Líquido.

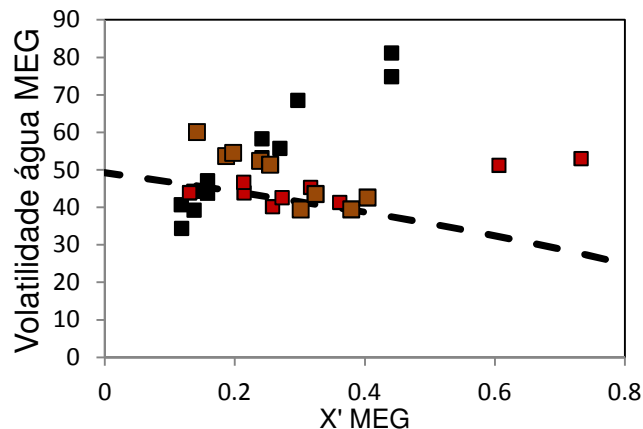


Figura 2 – Volatilidade relativa. ■ 1% NaCl, ■ 5% NaCl, ■ 10% NaCl, - - Ideal.

CONCLUSÃO

Foi observado pelos dados de ELV que para baixas composições de NaCl os resultados mostraram leve afastamento significativo do sistema ideal. Quanto aos dados de Volatilidade relativa, pela Figura 2 concluiu-se que o aumento da porcentagem de NaCl implica na diminuição dessa volatilidade, dificultando a separação da água e do MEG. A Figura 3 mostra um comportamento de que a volatilidade relativa do sistema água e MEG com 1% de sal é crescente, ou seja, que o sal favorece a separação da água na região concentrada de MEG em comparação ao sistema água e MEG sem NaCl (sal).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALMEIDA, Lara Maria Toledo Reis. Prevenção de hidrato com ação de inibidores, 2015. 72f. Monografia. (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia Química e do Petróleo, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- [2] Gmehling, J. (2016). Dortmund Data Bank. DDBST Software & Separation Technology, Oldenburg, Germany. <http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>. Acesso: 20/11/2018.

RESUMO EXPANDIDO

ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO MONOETILENO GLICOL EM MEIO AQUOSO SALINO E EM CONDIÇÕES DA UNIDADE DE REGENERAÇÃO

Mateus F. Monteiro; Mario Hermes Moura Neto; Gabriela M. de Macedo; Giliane Vital da Silva; Danielle Janainne da Silva*; Jailton F. Nascimento; Leonardo S. Pereira; Osvaldo Chiavone-Filho

**danielle_janainne@hotmail.com*

INTRODUÇÃO

A unidade *offshore* de regeneração de monoetilenoglicol (MEG), inibidor de hidrato de gás natural, inclui operações de aquecimento. Esse processo ocorre sucessivas vezes, de modo que o tempo de exposição a temperaturas relativamente elevadas é uma variável importante. A fim de simular as condições operacionais da planta de regeneração, uma solução aquosa de MEG pobre e NaCl foi recirculada em um ebulliômetro Othmer modificado em temperaturas variando de 126,2 a 129,7 °C por 56 horas. Foram coletadas amostras da fase líquida em tempos pré-determinados para realizar análises termogravimétricas e físico-químicas. Os resultados mostraram que o tempo e o aumento da concentração de sal aceleram e amplificam a degradação térmica do MEG em solução.

METODOLOGIA

Uma solução aquosa de MEG 89 %, m/m com concentração de NaCl variando de 0, 1, 3 e 5%, m/m foi recirculada no ebulliômetro e alíquotas da fase líquida foram retiradas para as análises nos tempos de 0, 4, 8, 16, 32, 48 e 56 horas. A análise da decomposição térmica nesse trabalho focou nas medidas de termogravimetria (DTG), pH e Cromatografia HPL-DAD.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O percentual de decomposição foi determinado com base na área dos picos obtidos na curva DTG (termogravimetria derivada), como é visto na Figura 1. Também foi evidenciada, por análise de pH, a formação de ácidos, como apresentado na Figura 2 e conforme descrito por AlHarooni *et al.* (2015).

A redução de pH ao longo do tempo de decomposição térmica mostra que houve a formação de ácidos a medida que o MEG foi aquecido. Esses ácidos foram confirmados qualitativamente pelos cromatogramas da Figuras 3 e Tabela 1. Já a solução contendo 5% NaCl, também exemplificada na Figura 2, apresenta uma redução de pH desde antes do aquecimento, indicando o efeito da adição de sal na redução do pH.

Figura 1. Decomposição do MEG (%) amostras avaliadas por (DTG)

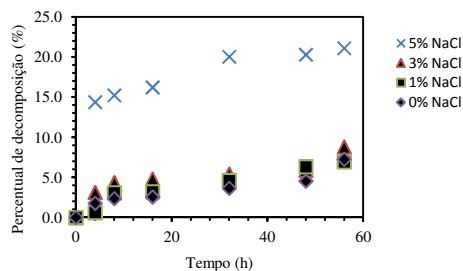


Figura 2. Medidas de pH em função do tempo de envelhecimento para 0 e 5% m/m NaCl

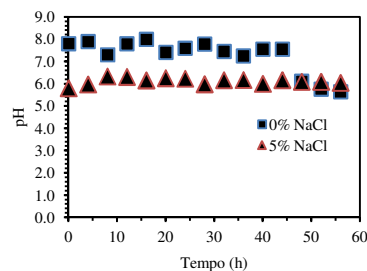
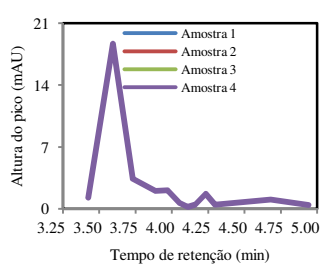
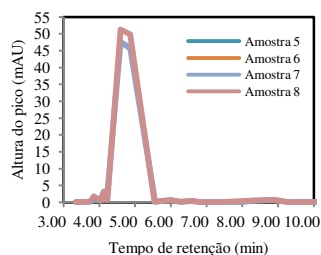


Figura 3. Cromatogramas (HPLC-DAD) em função do tempo de envelhecimento



(a) para as soluções de 5% (m/m) de NaCl



(b) para as soluções de 0% (m/m) de NaCl

Na Tabela 1 a diferenciação das amostras está de acordo com o tempo de processo de decomposição térmica e da quantidade de sal na solução.

Tabela 1. Amostras e área de seus respectivos ácidos formados

Amostra	NaCl(%)	Tempo (h)	Área do pico do ácido identificado em relação aos ácidos orgânicos na amostra (% m/m)				
			Oxálico	Fórmico	Acético	Maleico	Fumárico
1	5	0	72,91	5,2	1,05	-	-
2	5	36	63,55	8,23	5,29	-	-
3	5	56	64,04	2,50	8,45	-	-
4	5	56	59,05	2,87	8,38	-	-
5	0	0	2,66	12,08	4,38	-	-
6	0	36	-	2,82	24,14	0,6	0,5
7	0	56	0,09	1,63	39,55	0,44	0,12
8	0	56	0,10	1,36	39,57	0,095	0,018

As amostras de 1 a 5 apresentaram apenas os ácidos oxálico (em maior quantidade), fórmico e acético; a amostra 6 não foi identificado o ácido oxálico; as amostras 7 e 8 apresentaram os ácidos oxálico, fórmico, acético, maleico e fumárico, predominando o ácido acético.

CONCLUSÃO

As análises físico-químicas e térmicas permitiram observar que o NaCl tem grande influência no aumento da decomposição do MEG. Em sistemas não salinos, os efeitos da decomposição são evidentes após 44 horas de aquecimento, enquanto que para sistemas contendo 5 % de NaCl, a termogravimetria registrou indícios a partir de 4 h. Verificou-se com os resultados que a temperatura do refervedor sempre deve ser mantida abaixo de 150 °C. Além disso, a decomposição térmica do MEG cria como produtos ácidos orgânicos que reduzem o pH. Cabe ainda destacar que ao longo do tempo de processamento é recomendável uma avaliação do teor de decomposição do MEG a fim de evitar a perda na capacidade de inibição da formação de hidrato de gás.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHAROONI K., BARIFCANI A., PACK D., GUBNER R., GHODKAY V., Inhibition effects of thermally degraded MEG on hydrate formation for gas systems, *J. Petrol. Science and Eng.*, 2015.

RESUMO EXPANDIDO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO CLORETO DE SÓDIO EM MISTURAS COM ÁGUA E MONOETILENOGLICOL

João Paulo Souza; Danielle Janainne da Silva; Osvaldo Chiavone Filho*

**joaoeq@yahoo.com.br*

INTRODUÇÃO

O MEG utilizado como inibidor de formação de hidratos, em plantas de gás natural, precisa ser regenerado e reutilizado. Isso é realizado nas etapas de recuperação e regeneração do MEG presente no fluido de produção, que contém também água salina e hidrocarbonetos. A presença de sais pode provocar incrustação e corrosão. Devido sua concentração maior, o NaCl é o sal estudado nesse trabalho. Outro efeito indesejado é a cristalização ou formação de NaCl sólido, visto que a presença de MEG reduz a solubilidade desse sal, quando comparada com a água. Desse modo, torna-se interessante estimar se o sistema está na condição acima da saturação de NaCl. Essa estimativa pode ser feita com base nas condições do processo, avaliando um modelo matemático, para a solubilidade do NaCl, como uma função da composição dos solventes e da temperatura.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O método dos mínimos quadrados é uma técnica de regressão de dados descrita em Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2000). Como pode ser visto em Ferreira, Caramelo e Chhabra (2000), é possível utilizar esse método com desvios absolutos e com desvios relativos. Alguns modelos para solubilidade já foram estudados. Chiavone-Filho (1993) estudou o modelo de Setchenov modificado. O modelo de Redlich-Kister foi combinado com o modelo NIBS no trabalho de Acree Jr (1996).

METODOLOGIA

Obter, a partir da literatura disponível, um conjunto de pontos ou dados experimentais da solubilidade do NaCl. Realizar regressão desses dados a fim de obter um modelo para solubilidade. A regressão consiste em propor um modelo e testar se ele representa, de maneira adequada, os dados experimentais. Essa análise é feita avaliando os parâmetros estatísticos gerados pela regressão. Se determinado modelo atende aos critérios estabelecidos, então ele se qualifica como uma opção para estimar a solubilidade. Após essa etapa, é necessário desenvolver um programa computacional para utilizar esse modelo.

RESULTADOS

O modelo pré-selecionado foi Setchenov modificado, que relaciona o logaritmo da solubilidade com a temperatura e a fração MEG em base livre de NaCl.

Figura 1 - Algumas isotermas de dados experimentais e calculados

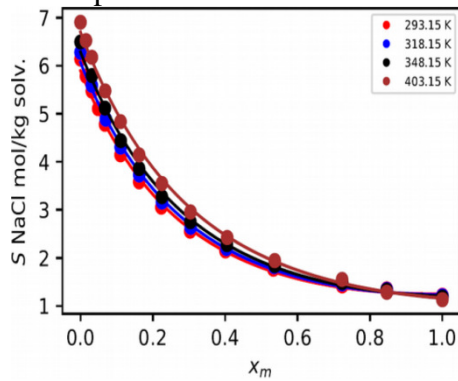
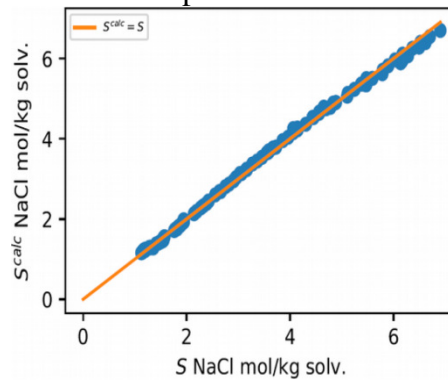
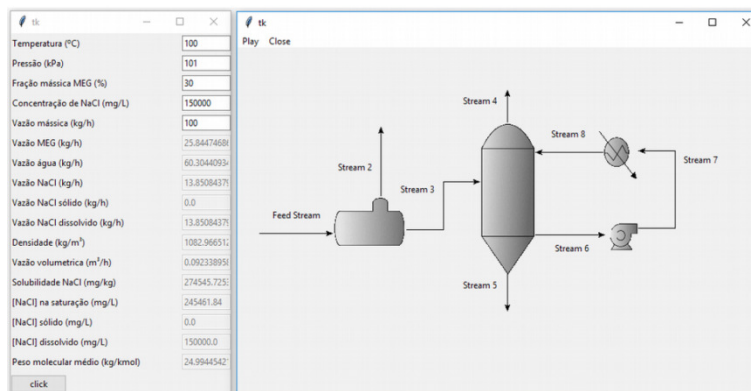


Figura 2 - Comparação entre as solubilidades experimentais e calculadas



Após essa etapa, iniciou-se o desenvolvimento de um simulador computacional com interface gráfica, para facilitar sua utilização. O objetivo é estimar se ocorre formação de NaCl sólido no processo de recuperação do MEG. O simulador fará cálculos de balanço de massa, respeitando os graus de liberdade para cada equipamento ou corrente do processo. Com base nesses cálculos e no modelo pré-selecionado, o programa exibirá um resultado informando, dentre outras variáveis, as seguintes concentrações de NaCl: total; sólido; dissolvido e o respectivo limite de solubilidade.

Figura 1 - Interface gráfica provisória do simulador em desenvolvimento.



O simulador será composto de um *front-end* (código que executa a interface gráfica) e um *back-end* (código que faz os cálculos mencionados acima). A linguagem de programação utilizada é o Python na versão 3.

REFERÊNCIAS

- ACREE JR, W. E. Comments concerning ‘model for solubility estimation in mixed solvent systems’. *International journal of pharmaceutics*, Elsevier, v. 127, n. 1, p. 27–30, 1996.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 401 p.
- CHIAVONE FILHO, O. *Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) Vapor-Liquid Equilibria (2) Salt Solubility*. 113 f. Tese (Ph. D.) — Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 1993.
- FERREIRA, J. M.; CAMELO, L.; CHHABRA, R. P. The use of relative residues in fitting experimental data: an example from fluid mechanics. *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, v. 3, n. 4, p. 545–552, 2000.