

Monografia de Graduação

ANÁLISES TÉRMOGRAVIMÉTRICAS E FÍSICO-QUÍMICAS VISANDO DESCREVER OS EFEITOS TÉRMICOS DA DECOMPOSIÇÃO DO MONOETILENOGLICOL EM MEIO AQUOSO SALINO

Gabriela Medeiros de Macedo

Natal, Novembro de 2017

GABRIELA MEDEIROS DE MACEDO

**ANÁLISES TÉRMOGRAVIMÉTRICAS E FÍSICO-QUÍMICAS VISANDO DESCREVER
OS EFEITOS TÉRMICOS DA DECOMPOSIÇÃO DO MONOETILENOGLICOL EM
MEIO AQUOSO SALINO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
– UFRN, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Co-orientadora: Dra. Dannielle Janainne da Silva

Natal/RN
2017

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, por me guiar e me conceder forças para superar todas as dificuldades surgidas ao longo do curso.

Aos meus pais, João e Elza, por todo o esforço feito para que eu pudesse me tornar uma boa pessoa e por investirem muito na minha educação. Pelo apoio diante cada obstáculo enfrentado, incentivo constante a cada etapa e por estarem ao meu lado vibrando a cada conquista. E também a minha irmã Beatriz por sempre me apoiar e tentar me ajudar ao máximo.

Ao orientador e professor Osvaldo Chiavone Filho pela disposição, dedicação, paciência e por todos os conhecimentos compartilhados.

À co-orientadora Dannielle pela paciência e dedicação em me acompanhar durante todo o processo de construção do meu TCC.

Ao grupo MEG, em especial Adriano, Felipe, Giliane, Mário e Rayanne por terem me ajudado durante o processo de envelhecimento térmico.

Aos meus amigos pelo incentivo e suporte.

A toda a equipe do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e do Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) pela colaboração na realização deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Agência Nacional de Petróleo (ANP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Na etapa de transporte do petróleo, esta formação de hidratos de gás. Esta formação pode ocorrer à temperaturas inferiores a 30 °C e pressões superiores a 20 bar. Quando há presença de hidratos na tubulação, pode ocorrer obstrução de forma parcial ou total, comprometendo o desempenho da operação. Em razão disso e conhecendo os prejuízos que hidratos podem causar na linha de operação, adotou-se o uso de inibidores termodinâmicos, sendo o mais utilizado o monoetilenoglicol, por ser menos nocivo ao meio ambiente e de fácil recuperação. Ele atua alterando a curva de equilíbrio, evitando assim a formação desses. Para tornar seu uso mais economicamente viável e com menos agressão ao meio ambiente, faz-se a regeneração do MEG, entretanto, não se tem conhecimento de até quanto essa regeneração pode ocorrer. Sabendo disso, este trabalho tem como objetivo estudar o tempo de decomposição de soluções contendo cloreto de sódio com a concentração variando de 0 – 5 % e carbonato. A metodologia utilizada para realizar esse estudo consiste em envelhecer a solução preparada de MEG pobre em um ebuliômetro Othmer modificado, aquecendo a solução durante 56 horas e retirando uma alíquota para caracterizá-la a cada 4 horas, no fim da caracterização o volume restante foi devolvido ao ebuliômetro a fim de evitar uma grande perda de massa. Para caracterização dessas amostras, foram feitas análises de densidade, condutividade, pH, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria. Foi observado que para sistemas sem a presença de cloreto de sódio, com 44 horas de aquecimento o MEG apresenta indícios de decomposição. Para sistemas com 1 % (m/m) de cloreto de sódio, esse tempo foi reduzido para 32 horas, quando essa concentração aumenta para 3 % (m/m), a decomposição torna-se mais evidente após 16 horas de aquecimento. Enquanto que para sistemas com 5 % de sal, com 8 horas de aquecimento, já surgem indícios de decomposição. Isso pode ser explicado porque o sal atua facilitando essa decomposição, se tornando um intensificador para que isso ocorra.

Palavras chave: Monoetilenoglicol, Decomposição Térmica, Equilíbrio Líquido-Vapor, Indústria de Petróleo.

ABSTRACT

On the step of oil transportation, It may occur the formation of gas hydrates, this formation occur at temperatures inferior of 30 °C and pressures superior than 20 bar. When exist the presence of hydrates on the tubulation, occur obstruction on the parcial or total form, compromissing the performance of the operation, because of that, knoing the losses that the hydrates may cause on the line of operation, it have been adopted the uses of thermodynamic inhibitors, the most used is monoethyleneglycol, because it is less harmful to the enviroment and of easy recovery, it works changing the curve of balance, avoiding the formation of hydrates. To make the use more economic viable and with less agresion to the enviroment, that's why the regeneration of meg, even thought, there is no knowledge of how many times the regeneration may occur with the same sample of meg. Having that on mind, the study of decomposition of solucions sodium chloride at a porcentage bettewen 0 to 5 % and carbonate as an objective to this research. The methodology used to realize this study consist by heat the solucion prepared with MEG (poor) in a modified Othmer ebullimeter, heating the solucion for 56 hours and removing an aliquot to characterize it every 4 hours, by the end of the characterization the volume resting was returned to the ebullimeter by the end to avoyd a big lost of mass. To the characterization of this samples, there were made analysis of density, conductivity, pH, differential scanning calorimetry (DSC) and termogravimetry (TG). It was observed that systems without concentration of sodium chloride, with 44 hours of heating there are the presence of evidence of the decomposition from the MEG. To systems with 1 % of sodium chloride, this time is reduced to 32 hours, when this concentracion gets up to 3%, the decomposition become more evident after 16 hours of heat. Even though systems with 5 % of salt, with 8 hours of heart, we already have signals of decomposition. It can be explayned because of the way that the salt works, helping the decomposition, becoming an intensifier to it may occur.

Keywords: Monoethyleneglycol (MEG), Thermal Decomposition, Liquid-Vapor Equilibrium, Oil and Gas Industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do monoetileno glicol.....	20
Figura 2 - Diagrama de fluxos do processo da produção de glicóis: (a) Reator; (b) Destilador Flash; (c) Coluna do referido glicol a ser produzido; (d) Trocador de calor.....	21
Figura 3 - Redução da temperatura da formação de hidrato baseado através de inibidores e suas concentrações. Fonte: CARROL, 2009.	22
Figura 4 - Representação do processo de regeneração de MEG na unidade PUREMEG™ da Cameron.	23
Figura 5 - Unidade de recuperação e regeneração do processo PUREMEG™.....	25
Figura 6 - Ilustração de deposição de sais e resíduos em um trocador de calor, devido ao seu acúmulo no MEG rico. Fonte: Teixeira, 2014.....	26
Figura 7 - Mecanismo da formação de incrustação. Fonte: SILVA e CARVALHO, 2017.....	27
Figura 8 - Classificação dos diferentes tipos de ações.	29
Figura 9 - Representação da geometria dos dois tipos de hidratos de gás mais comuns.....	31
Figura 10 - Representação da célula unitária dos dois tipos de hidratos de gás mais comuns.	31
Figura 11 - Comparação de termogramas do (a) DSC e do (b) DTG para diferentes taxas de aquecimento.....	42
Figura 12 - (a) Efeito da quantidade de massa sob a análise na curva DSC. (b) Estudo da influência da vazão do fluxo de gás. Efeito da atmosfera inerte e oxidante nas curvas (c) DSC e (d) TG do oxalato de cálcio monohidratado	43
Figura 13 - Diferença básica nos instrumentos de análise DSC e DTA com fluxo de calor....	46
Figura 14 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial; fluxo de calor versus temperatura; mistura aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m.	52
Figura 15 - Variação de entalpia de vaporização versus tempo de amostra de MEG + água no ebuliômetro.....	54
Figura 16 - Dados de temperatura onset versus tempo de amostra de MEG + água no ebuliômetro, via DSC.	55
Figura 17 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição observada nos termogramas de DSC em função do tempo de aquecimento da solução de MEG com 89 % m/m.	56
Figura 18 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 44 horas de aquecimento.	57
Figura 19 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de DTG para sistema contendo 0 % de cloreto de sódio.	58

Figura 20 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar.	59
Figura 21 - Espectrofotometria de UV-VIS e dados de absorbância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas.....	60
Figura 22 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.	61
Figura 23 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.	61
Figura 24 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG.	63
Figura 25 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de DTG para o sistema contendo 1 % de cloreto de sódio.	64
Figura 26 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar para solução contendo 1% de cloreto de sódio.....	65
Figura 27 - Espectrofotometria de UV-VIS e dados de absorbância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas contendo 1 % de cloreto de sódio	66
Figura 28 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 1 % de cloreto de sódio.	68
Figura 29 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.....	68
Figura 30 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG contendo 1 % de cloreto de sódio.....	69
Figura 31 – Análise de termogravimetria para o sistema MEG 89 % m/m contendo carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.	70
Figura 32 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de TG para o sistema contendo 0,004% carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio.....	71
Figura 33 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar para solução contendo carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio.	72
Figura 34 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de DTG para o sistema contendo 3 % de cloreto de sódio.	73
Figura 35 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar contendo 3 % de cloreto de sódio....	74

Figura 36 - Espectroscopia de UV-VIS e dados de absorvância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas contendo 3 % de cloreto de sódio.	75
Figura 37 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.	76
Figura 38 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.	77
Figura 39 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG contendo 3 % de cloreto de sódio.	78
Figura 40 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.	79
Figura 41 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de TG para o sistema contendo 5 % de cloreto de sódio.	81
Figura 42 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebuliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar contendo 5 % de cloreto de sódio....	82
Figura 43 - Espectroscopia de UV-VIS e dados de absorvância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas contendo 5 % de cloreto de sódio.	83
Figura 44 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.	84
Figura 45 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.	85
Figura 46 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG contendo 5 % de cloreto de sódio.	86
Figura 47 – Diagrama de Pareto referente à influência das variáveis concentração de NaCl e tempo na decomposição do MEG.....	87
Figura 48 – Superfície de resposta referente à influência das variáveis concentração de NaCl e tempo na decomposição do MEG.....	88
Figura 49 – Gráfico do contorno da resposta referente à influência das variáveis concentração de NaCl e tempo na decomposição do MEG.....	89
Figura 50 – Valores observados <i>versus</i> valores preditos pelo modelo de ajuste dos dados....	91
Figura 51 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 0 hora de aquecimento.	98
Figura 52 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 24 horas de aquecimento.	98

Figura 53 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 32 horas de aquecimento.....	99
Figura 54- Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 36 horas de aquecimento.....	99
Figura 55 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 44 horas de aquecimento.....	100
Figura 56 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 56 horas de aquecimento.....	100
Figura 57 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 0 hora de aquecimento.....	101
Figura 58 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 4 horas de aquecimento.....	101
Figura 59 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 8 horas de aquecimento.....	101
Figura 60 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 16 horas de aquecimento.....	102
Figura 61 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 32 horas de aquecimento.....	102
Figura 62 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 44 horas de aquecimento.....	103
Figura 63 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 56 horas de aquecimento.....	103
Figura 64 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 100 horas de aquecimento.....	104
Figura 65 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.....	105
Figura 66 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 4 horas de aquecimento.....	105
Figura 67 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.....	106
Figura 68 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 16 horas de aquecimento.....	106
Figura 69 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 32 horas de aquecimento.....	107

Figura 70 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 44 horas de aquecimento.	107
Figura 71 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 56 horas de aquecimento.	108
Figura 72 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.....	109
Figura 73 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 4 horas de aquecimento.	109
Figura 74 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.	110
Figura 75 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 16 horas de aquecimento.	110
Figura 76 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 32 horas de aquecimento.	111
Figura 77 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 44 horas de aquecimento.	111
Figura 78 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 56 horas de aquecimento.	112
Figura 79 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.....	113
Figura 80 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 4 horas de aquecimento.	113
Figura 81 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.	114
Figura 82 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 16 horas de aquecimento.	114
Figura 83 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 32 horas de aquecimento.	115
Figura 84 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 44 horas de aquecimento.	115
Figura 85 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 56 horas de aquecimento.	116
Figura 86 – Ebuliômetro Othmer modificado alimentado pelo banho termostático e com temperatura controlada pela chapa aquecedora/agitadora e por uma resistência.	117

Figura 87 - Condutivímetro Digimed, modelo DM-32. Fonte: Digimed.	117
Figura 88 - DTG-60 Shimadzu. Fonte: Shimadzu.....	118
Figura 89 - DSC-60 Plus Shimadzu. Fonte: Shimadzu.	118
Figura 90 - Tira universal de pH KASVI, modelo K36-014. Fonte: KASVI	118
Figura 91 - Densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M. Fonte: Anton Paar	119
Figura 92 - Espectrofotômetro Varian, modelo 50 Conc. Fonte: Própria autora.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do monoetilenoglicol.	20
Tabela 2 - Parâmetros da água de formação do reservatório do campo de Mexilhão.	28
Tabela 3 - Biodegradação dos glicóis.	37
Tabela 4 - Classificação dos métodos espectrométricos	40
Tabela 5 - Dados extraídos dos termogramas gerados no DSC das amostras aquosas do ebuliômetro com MEG em média de 89 %, m/m.	54
Tabela 6 - Percentual de decomposição ocorrida no evento de vaporização do MEG nos termogramas de calorimetria da solução de MEG com 89% m/m.	55
Tabela 7 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 0 % de cloreto de sódio.	58
Tabela 8 - Temperatura de equilíbrio, densidade e concentração das amostras aquosas contendo MEG a cada tempo de aquecimento, ou operação.	59
Tabela 9 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.	60
Tabela 10 – Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.	62
Tabela 11 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 1 % de cloreto de sódio.	64
Tabela 12 - Temperatura de equilíbrio, densidade e concentração das amostras aquosas contendo MEG e 1 % de cloreto de sódio a cada tempo de aquecimento, ou operação.	65
Tabela 13 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 1 % de cloreto de sódio.	67
Tabela 14 - Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.	69
Tabela 15 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 0,004% carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio.	71
Tabela 16 - Temperatura de equilíbrio e densidade para amostras contendo MEG e carbonato de cálcio.	72
Tabela 17 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 3 % de cloreto de sódio.	73
Tabela 18 - Temperatura de equilíbrio, densidade e concentração das amostras aquosas contendo MEG e 3 % de cloreto de sódio, a cada tempo de aquecimento, ou operação.	74

Tabela 19 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.....	76
Tabela 20 - - Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.....	77
Tabela 21 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 5 % de cloreto de sódio.	80
Tabela 22 - Dados extraídos dos termogramas gerados no DSC das amostras aquosas do ebuliômetro com MEG em média de 89 %, m/m e 5 % de cloreto de sódio.....	82
Tabela 23 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.	83
Tabela 24 - Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.....	85
Tabela 25 – Resultados experimentais dos percentuais obtidos pelas curvas de termogravimetria.	87
Tabela 26 – Efeitos estimados.....	90
Tabela 27 – Tabela com dados da ANOVA.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEQ	Departamento de Engenharia Química
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Diferencial
EG	Etilenoglicol
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
MEG	Monoetilenoglicol
NUPEG	Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás Natural
P.A	Para Análise
PET	Polietileno tereftalato
TA	Análises Térmicas
TEG	Trietilenoglicol
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UV-VIS	Ultravioleta e/ou visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
A	Absorbância
a	Absortividade molar
b	Caminho óptico
C	Concentração
\mathcal{H}_i	Constante de Henry
λ	Comprimento de onda
f^{sat}	Fugacidade de saturação
\hat{f}_i^l	Fugacidade para o componente i em fase líquida
\hat{f}_i^v	Fugacidade para o componente i em fase vapor
f_i^o	Fugacidade para o componente i puro
G	Energia livre de Gibbs
H ₂ O	Água
ΔH	Variação de entalpia
ΔH_m	Variação de entalpia de vaporização
ΔT	Variação de temperatura
m	Massa
NaCl	Cloreto de Sódio
P	Pressão
p^{sat}	Pressão de saturação
P_i^{vap}	Pressão de vapor do componente i
T	Temperatura
T_{ONSET}	Temperatura de vaporização
V	Volume
x_{NaCl}	Fração mássica ou molar do NaCl
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	Fração mássica ou molar do Água
x_{MEG}	Fração mássica ou molar do MEG
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i em solução
$\hat{\phi}_i^l$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase líquida

$\hat{\phi}_i^v$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
ρ	Massa específica
μ_i	Potencial químico da substância i
$n_{j \neq i}$	Designa todos os números de moles exceto o referente a i.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivo	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Monoetilenoglicol.....	20
2.2	Recuperação e regeneração do Monoetilenoglicol	22
2.3	Incrustações	25
2.4	Hidratos de gás.....	28
2.5	Equilíbrio de fases	32
2.6	Equilíbrio Líquido-Vapor	32
2.6.1	Potencial químico	34
2.6.2	Fugacidade.....	35
2.7	Ferramentas estatísticas	35
2.8	Conservação e preservação do meio ambiente	36
2.9	Propriedades termofísicas	38
2.9.1	Massa específica ou densidade absoluta.....	38
2.10	Propriedades elétricas	39
2.10.1	Condutividade elétrica.....	39
2.11	Métodos espectrométricos	39
2.11.1	Espectrofotometria.....	40
2.12	Análises térmicas	41
2.12.1	Análises por calorimetria.....	44
2.12.2	Análises por termogravimetria	44
2.12.3	Diferenças entre DTA e DSC	45
3	METODOLOGIA	47
3.1	Materiais	47
3.1.1	Densidade e determinação da concentração de MEG	47

3.1.2	Espectrofotometria UV-VIS	48
3.1.3	Condutividade.....	48
3.1.4	pH	48
3.1.5	Termogravimetria	49
3.1.6	Calorimetria	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	Sistema contendo 89% MEG, 11% Água e 0 % de NaCl.....	51
4.1	Sistema contendo 89 % MEG, 10 % Água e 1 % de NaCl.....	63
4.2	Resultados preliminares do sistema contendo 89 % MEG, 10 % Água, 0,004 % CaCO ₃ e 1 % de NaCl.....	70
4.3	Sistema contendo 89 % MEG 8 % Água e 3% de NaCl.....	72
4.4	Sistema contendo 89 % MEG, 6% Água e 5 % de NaCl.....	78
4.5	Análises estatísticas	86
5	CONCLUSÕES.....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DE DSC PARA O SISTEMA SEM CLORETO DE SÓDIO.....	98
	APÊNCIE B – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 0% DE CLORETO DE SÓDIO	101
	APÊNCIE C – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 1% DE CLORETO DE SÓDIO	105
	APÊNCIE D – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 3% DE CLORETO DE SÓDIO	109
	APÊNCIE E – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 5% DE CLORETO DE SÓDIO	113
	ANEXO – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS	117

1 INTRODUÇÃO

O petróleo exerce um papel fundamental no cotidiano do ser humano nas mais diversas áreas, principalmente na economia. Contudo, seu papel de destaque não é somente econômico como também é geopolítico, se tornando grande influência nas relações geopolíticas a partir do momento em que se tornou uma fonte energética essencial para o meio industrial e que foi considerado uma *commodity* (BARROS, 2007).

A sua produção continua aumentando mesmo após o surgimento das energias renováveis, em 2015 a produção de petróleo teve um crescimento de 2,3 % e o gás natural 1,4 % em relação ao ano anterior, enquanto que as energias renováveis aumentaram 1,9% (IEA, 2017).

O transporte do petróleo se dá por meio de tubulações, as quais deslocam o petróleo dos poços até as refinarias. Nestas tubulações há a presença de três fases: uma fase gasosa, a qual é formada pelo gás natural; e duas fases líquidas, óleo (fase rica em hidrocarbonetos) e água; e uma fase sólida formada por sólidos puros, compostos asfálticos e ceras, conforme descrito por Biancardi Oliveira, *et al.* (2008).

Neste transporte é observado que em condições de altas pressões e baixas temperaturas poderá haver formação de hidratos, Xu *et al* (2017) define essas condições com sendo temperatura inferior a 30 °C e pressão superior a 20 bar. Os quais esses são os causadores de obstruções dos dutos de forma parcial ou completa. Com o duto obstruído faz-se necessário uma potência maior na bomba para que seja possível o transporte do fluido, aumentando desta forma o gasto energético, danos aos equipamentos e conseqüentemente causando uma menor eficiência do processo.

Tendo conhecimento da formação de hidratos e suas conseqüências para a indústria petrolífera, adotou-se o uso do monoetilenoglicol (MEG) como inibidor na formação de hidratos. Ele age alterando o ponto de solidificação, diminuindo a atividade da água, quantidade de água livre, e com a diminuição da temperatura de equilíbrio a sua curva de equilíbrio de fases é deslocada, evitando desta forma a sua formação (LAFOND *et al.*, 2012).

Além disso, este reagente pode ser reutilizado diversas vezes por meio de sua regeneração, desta forma, reduzindo os custos do processo e o impacto ao meio ambiente, uma vez que será descartado uma quantidade consideravelmente menor.

1 Introdução

No entanto, sabe-se que a partir de certa temperatura o MEG começa a se decompor, perdendo assim sua eficácia como inibidor, além de gerar produtos de degradação os quais podem ser nocivos ao meio ambiente.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o fenômeno de decomposição térmica do monoetilenoglicol em sistemas contendo água e sais de cloreto e carbonatos, através do seu envelhecimento térmico.

Como objetivos específicos, é válido destacar, a caracterização das amostras por meio de:

- Análises de termogravimetria (TG);
- Análises de calorimetria (DSC);
- Análise de densidade para acompanhar a variação de concentração ao longo do envelhecimento do monoetilenoglicol;
- Análise de espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS);
- Análise do pH;
- Análise de condutividade, para sistemas contendo sais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Monoetilenoglicol

O monoetilenoglicol (etano-1,2-diol) é o mais simples dentre os demais glicóis, esses possuem dois grupos hidroxila (OH) ligados ao carbono, sendo classificado como um diol (DYE, 2001).

Figura 1 - Fórmula estrutural do monoetileno glicol.



Fonte: Merck Millipore

Conforme apresentado por AMARAL FILHO, et al (2016) é o glicol mais utilizado dentro da família dos glicóis na indústria petrolífera, devido à sua baixa pressão de vapor e total solubilidade em água, além de poder ser regenerado. É altamente higroscópico, podendo absorver até duas vezes o seu peso em água. Algumas de suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do monoetilenoglicol.

Peso molecular	62,07
Ponto de ebulição	197,6 °C
Ponto de fusão	-13,0 °C
Pressão de vapor	0,06 mmHg (20 °C)
Densidade	1099 kg/m ³ (20 °C)
Viscosidade	20,9 mPa.s (20 °C)
Calor de vaporização	191 cal/g (760 mmHg)
Calor específico	0,561cal/(g.°C)
Índice de refração	1,4318

Fonte: Shell Bull, 1993

O MEG usado como inibidor de hidratos torna-se vantajoso uma vez que, pode ser regenerado, e devido sua viscosidade (Tabela 1) apresenta uma maior facilidade de escoamento em comparação aos outros compostos de mesma classe, baixo ponto de fusão o

2 Revisão bibliográfica

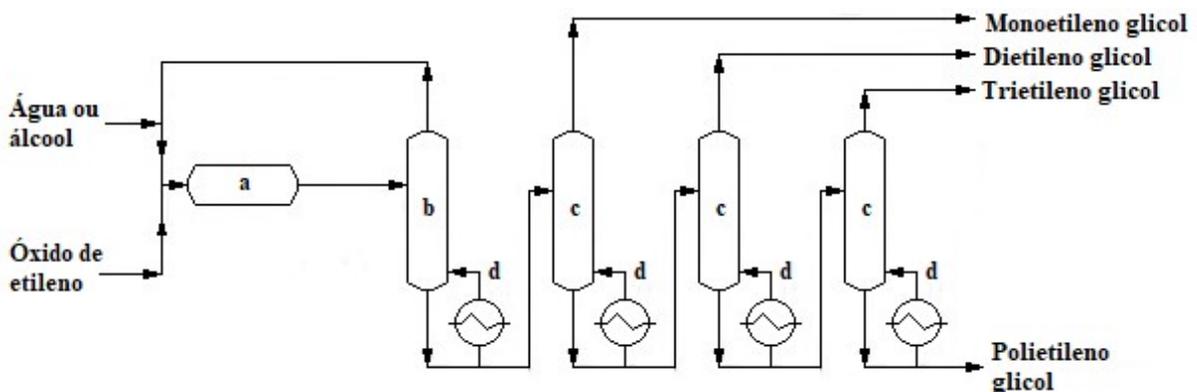
que aumenta sua função como inibidor, e a alta temperatura de ebulição favorece na hora da regeneração, uma vez que a diferença para o ponto de ebulição da água é grande. Por ser menos solúvel em hidrocarbonetos líquidos ele se torna de fácil recuperação.

O MEG é amplamente utilizado no meio industrial, Rebsdats e Mayer (2000) dividiram a aplicação deste em três porcentagens, sendo 50 % de sua totalidade produzida empregada como anticongelante e inibidor na indústria do petróleo; 40 % empregado na indústria de fibras, tendo como as principais a poliéster e a politereftalato, sendo esta usada na produção de embalagens PET. Além disso, ele também é usado como agente de síntese, ou agente umectante e plastificante (AAI, 2017).

Sua produção se dá a partir hidrólise térmica do óxido de etileno, este reage com a água ou álcool a uma temperatura de 200 °C (Figura 2), formando desta forma o monoetilenoglicol. Sua reação é representada da seguinte forma:



Figura 2 - Diagrama de fluxos do processo da produção de glicóis: (a) Reator; (b) Destilador Flash; (c) Coluna do referido glicol a ser produzido; (d) Trocador de calor.



Fonte: REBSDAT e MAYER, 2000. Adaptado

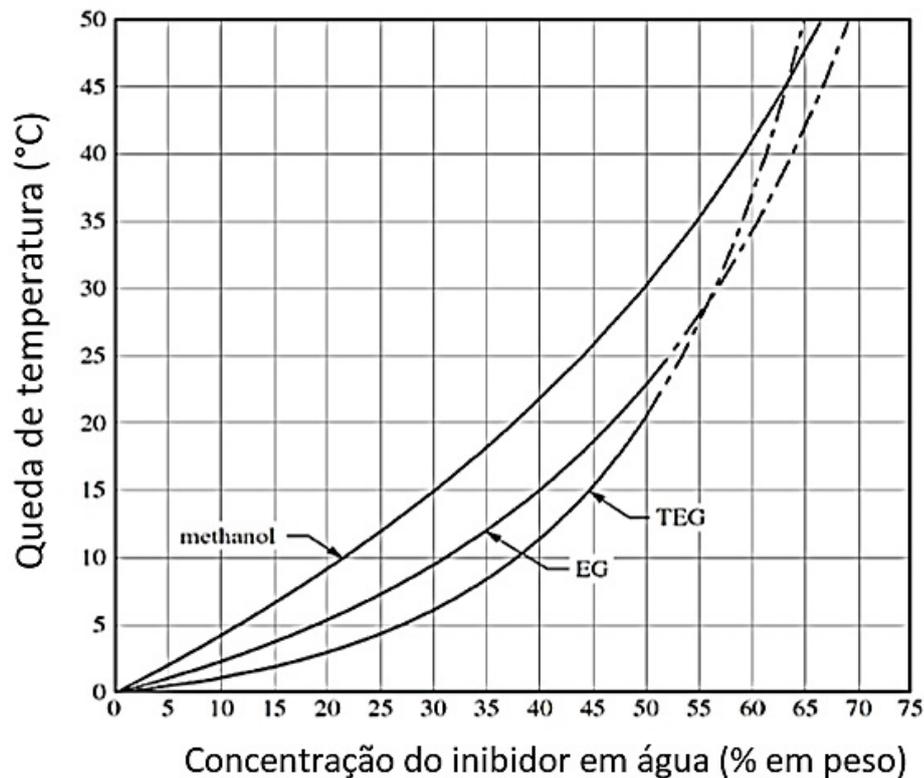
A Figura 2 apresenta o fluxograma do processo do monoetilenoglicol, assim como dos demais glicóis, uma vez que esses dependem de certa forma do monoetilenoglicol para serem produzidos. Isto é, para o dietilenoglicol ser produzido, o MEG reagirá com o óxido de etileno, e assim sucessivamente.

O MEG se sobressai do metanol, outro inibidor muito utilizado, uma vez que a regeneração deste não é viável economicamente, pelo fato de não se concentrar na fase líquida. Além de

possuir alta toxicidade, e o fato de apresentar alta volatilidade e solubilidade em água, e pouca viscosidade, e por isso tem uma massa significativa perdida durante o processo. Contudo, utiliza-se o MEG para temperaturas inferiores de até $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, abaixo desta temperatura utiliza-se o metanol (MÁXIMO FILHO, 2005).

Entretanto, em termos de eficiência, observa-se que o metanol apresenta um desempenho maior em termos de inibidor (Figura 3), o qual uma pequena concentração na água já provoca uma diminuição significativa na temperatura. Enquanto que o monoetilenoglicol é o mais eficiente dos demais glicóis, como o trietilenoglicol (CARROL, 2009).

Figura 3 - Redução da temperatura da formação de hidrato baseado através de inibidores e suas concentrações. Fonte: CARROL, 2009.



2.2 Recuperação e regeneração do Monoetilenoglicol

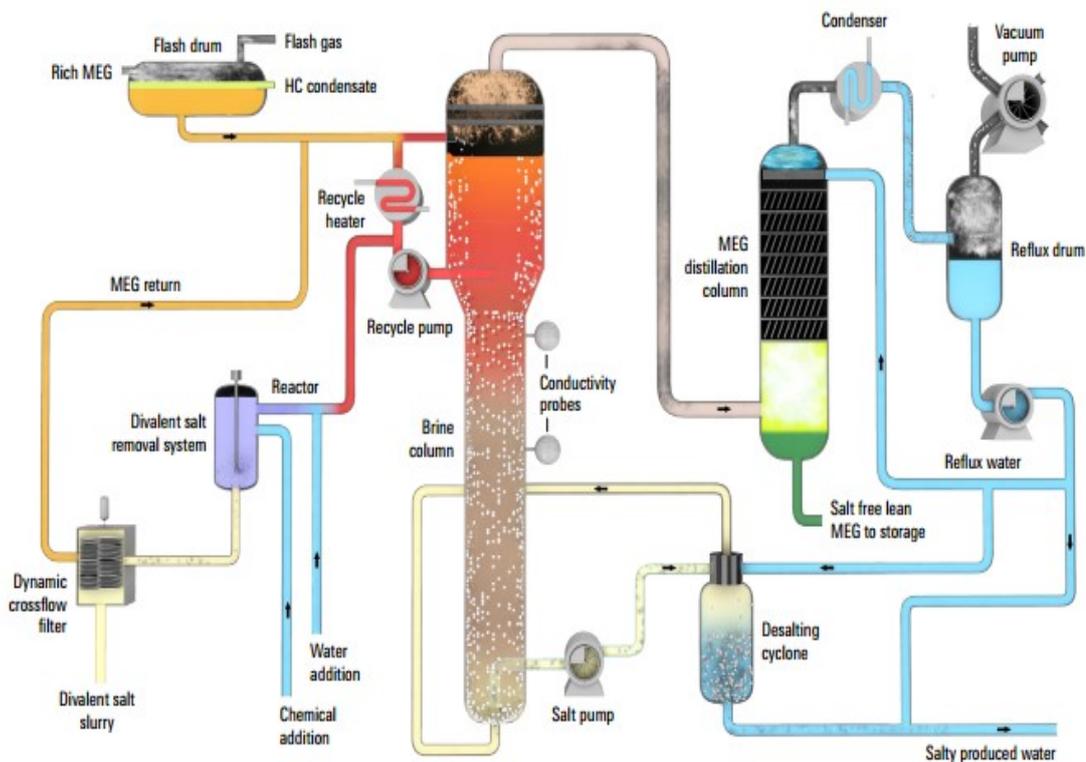
O MEG é regenerado com o objetivo de reduzir os custos operacionais em adquirir mais deste reagente, além de descartar uma quantidade significativamente menor ao meio ambiente. Com isso, essa ação torna-se viável nos aspectos econômicos e ambiental. Conforme posto por Máximo Filho (2005), o MEG se decompõe a uma temperatura de $164\text{ }^{\circ}\text{C}$, regenerando desta forma 97 % em peso, o que equivale a uma temperatura de regeneração de $163\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2 Revisão bibliográfica

O processo de regeneração consiste basicamente em evaporar a água presente na solução (MEG rico, gás dissolvido e hidrocarbonetos) que sai da tubulação, denominado de MEG rico (rico em água e sais), com essa evaporação origina-se então o MEG pobre (concentrado). Contudo, pelo fato de haver alta concentração de sais dissolvidos na água de formação, os quais irão se concentrar no MEG até provocar saturação deste. Com base nisso, esse processo apresenta uma falha, pois com essa concentração pode ocorrer degradação térmica, além dos danos nos dutos provocados pelos sais (FILHO, 2014).

Para corrigir essa falha, a fase de remoção de sais foi incluída nos processos de regeneração, como é o caso do processo PureMEG da Cameron (Figura 4), processo adotado pela Petrobrás, no qual é realizado em três etapas: pré-tratamento, recuperação e regeneração. Apresentando uma eficiência máxima de 99,5 %.

Figura 4 - Representação do processo de regeneração de MEG na unidade PUREMEG™ da Cameron.



Fonte: www.slb.com

A etapa de pré-tratamento é responsável pela retirada de hidrocarbonetos e ocorre em uma coluna de destilação. O gás e hidrocarbonetos são separados, e a solução de MEG rico é transportada para um destilador Flash operando a vácuo para que a temperatura dessa etapa

2 Revisão bibliográfica

não se iguale ou exceda a da degradação do referido reagente, e a pureza maior no MEG (JONASSEN, 2013). Dando início a segunda etapa, esse possui uma corrente de reciclo composta por MEG concentrado aquecido. Os sais presentes irão decantar no fundo do destilador e o MEG rico em água, é vaporizado.

Após ser vaporizado, o MEG é levado para uma coluna de destilação onde há um condensador parcial na parte superior, para ocorrer a última etapa, a da remoção da água, onde uma parte da água que foi condensada volta por meio de reciclo para que a eficiência dessa separação seja maior e a perda de MEG minimize (JONASSEN, 2013). Após ser vaporizado, o MEG em sua forma líquida sai da coluna pela parte inferior e então é armazenado.

A separação dos sais e partículas sólidas é baseada em um controle químico e equipamento específico para a precipitação desses. Para os sais de baixa solubilidade, na separação são removidos facilmente, entretanto, para os demais sais essa precipitação é baseada na alcalinidade e no controle correto de temperatura. (SEEREERAM, 2011)

Na qual, segundo SEEREERAM (2011), para a precipitação dos cátions divalentes e de partículas sólidas, a temperatura deve estar entre 60 e 100 °C e a alcalinidade controlada é obtida por meio de injeção de produtos químicos, dada as condições, elas devem ser mantidas durante um período de tempo satisfatório para que as partículas cresçam o suficiente para uma precipitação eficiente.

Figura 5 - Unidade de recuperação e regeneração do processo PUREMEG™.



2.3 Incrustações

As incrustações podem se formar em quaisquer pontos do sistema de produção, geralmente tendo início próximo do poço produtor pelo fato de ser onde a temperatura é maior. Essas são prejudiciais ao sistema em operação, uma vez que provocam um aumento da perda de carga do sistema, sobrecarregando a bomba, por conta disso, se faz necessário interromper o processo originando custos operacionais com essa intervenção e posteriormente, a limpeza (RESSEL, 2013).

A incrustação inorgânica é aquela proveniente do acúmulo de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água, se aglomerando em determinado ponto da tubulação. Essa incrustação

2 Revisão bibliográfica

se forma devido a incompatibilidade das composições químicas da água de formação, e devido também a alterações de natureza termodinâmica no sistema.

Figura 6 - Ilustração de deposição de sais e resíduos em um trocador de calor, devido ao seu acúmulo no MEG rico. Fonte: Teixeira, 2014

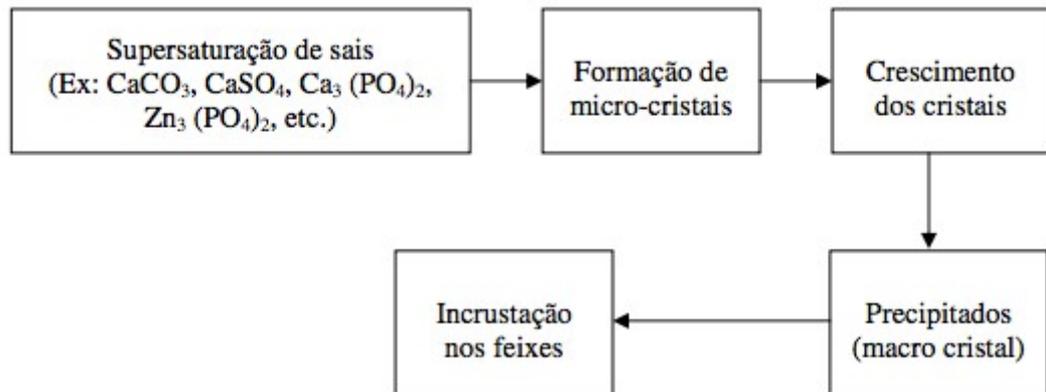


O processo da sua formação ocorre se os seguintes fatores ocorrerem simultaneamente (Figura 7), supersaturação, nucleação e tempo de contato. A primeira etapa ocorre quando uma solução supersaturada é influenciada por uma mudança da pressão, temperatura, pH e agitação.

A nucleação é composta pela formação inicial de uma precipitação, podendo ocorrer de duas maneiras: homogênea, quando não se faz necessário a presença de uma substância estranha, tal como produtos de corrosão ou sólidos em suspensão; ou heterogênea, quando se faz necessário essa presença.

O último fator é o tempo de contato, tempo requerido para que a solução e os núcleos formados, possa haver o desenvolvimento do cristal, resultando em uma incrustação.

Figura 7 - Mecanismo da formação de incrustação. Fonte: SILVA e CARVALHO, 2017



A água de formação é encontrada presente na formação geológica do reservatório de petróleo, sua composição é rica em cátions da família dos metais alcalinos terrosos, como por exemplo, Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} .

Uma vez que essa água encontra-se no seu estado de equilíbrio químico com o reservatório, a partir do momento em que há uma perturbação no sistema que possa afetar esse equilíbrio, como por exemplo, a água do mar ou a de injeção as quais quando entram em contato com a água de formação, pode haver incompatibilidade entre elas provocando precipitação dos compostos insolúveis, $BaSO_4$, $SrSO_4$ ou $CaSO_4$. O primeiro apresenta menor solubilidade e maior dificuldade em ser removido. Sabendo disso, afirma-se que a incrustação é induzida (SANTANA e MANZELA, 2017).

Tabela 2 - Parâmetros da água de formação do reservatório do campo de Mexilhão.

Parâmetro	Valor (mg/L)
Na ⁺	52.000
K ⁺	3.400
Mg ²⁺	67
Ca ²⁺	31.000
Ba ²⁺	670
Sr ²⁺	4.300
Ferro total	1,9
Cl ⁻	139.500
Salinidade (NaCl)	230.175
SO ₄ ⁻	<10
Br ⁻	1.540
Alcalinidade total (HCO ₃ ⁻)	-
pH	8,1

Fonte: Petrobras, 2007. Adaptada

Tendo em vista as composições da água de formação, como por exemplo, do campo de Mexilhão (Tabela 2), há grande quantidade de sais havendo maior probabilidade de formação de incrustações. A solução para evitar incrustações é a adição de inibidores, Chandragupthan (2011) os classifica em três tipos, em termodinâmicos, cinéticos ou anti-aglomerantes.

2.4 Hidratos de gás

Os hidratos de gás ou clatratos são compostos cristalinos formados a partir da combinação de pequenas moléculas orgânicas, tais como hidrocarbonetos de cadeias curtas ou gases de baixo peso molecular, com a água sob baixas temperaturas e altas pressões. Apresenta algumas semelhanças com o gelo, no que diz respeito à aparência, aderência com metais, força mecânica e densidade. Eles se diferem quanto à solubilidade dos gases e na condutividade térmica. Isso se deve pelo fato de que nos hidratos os gases estão presos na estrutura formada pelas moléculas de água, comprometendo a sua solubilidade e condutividade.

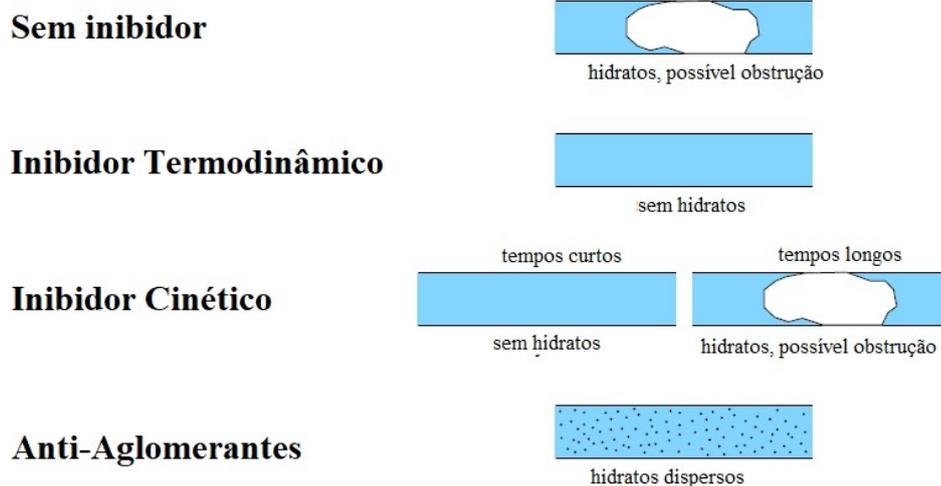
Esses hidratos se formam devido a presença de água livre no sistema, essa possui como característica ser suscetível à mudanças em seu estado de agregação, baseado nas condições

de temperatura e pressão. A partir disso, para atingir o estado de estabilidade, a água forma retículo cristalino tendo que envolver outra molécula, comumente sendo alguma gasosa.

Quando essas condições se alteram, isto é, quando a temperatura for inferior a da formação de hidratos, e a pressão alta, cristais se formarão. Dado que, a água de formação está localizada na zona inferior do duto ou em regiões específicas (curvas, conexões, válvulas, dentre outras), as quais possuem maior probabilidade de apresentar água acumulada, esses cristais irão se amontoar na parede do duto ou serão arrastados até alguma região específica.

Esse acúmulo pode causar bloqueio parcial ou total do fluido nos dutos e nos equipamentos, acarretando desta maneira a possibilidade de haver uma interrupção na produção, para que possa ser realizada a retirada dos blocos de hidratos formados. Além disso, haverá perda na produtividade; o comprometimento da segurança de produção; maior consumo energético, porque com o bloqueio parcial, exigirá dos equipamentos um esforço maior para que a produção continue; dentre outros fatores. Por conta disso, para evitar prejuízos, adota-se medidas, tal como a adição de inibidores termodinâmicos, que devido a sua atividade no meio em que é adicionado, torna o sistema estável em condições mais extremas.

Figura 8 - Classificação dos diferentes tipos de ações.



Fonte: Frostman (2000). Adaptado

A Figura 8 apresenta como agem os diferentes tipos de inibidores, os termodinâmicos, por exemplo, interagem com a água em fase líquida, reduzindo o potencial químico dessa tanto na fase líquida, quanto na fase vapor devido ao equilíbrio líquido vapor, ou seja, deslocará a curva de equilíbrio. Essa redução irá provocar alterações nas propriedades dos hidratos, isto é,

2 Revisão bibliográfica

a temperatura de formação deles será reduzida e a pressão para que ocorra a formação será aumentada (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

Quanto aos cinéticos, esses agem reduzindo a taxa de formação dos hidratos, isto é, sua ação evita que haja formação de cristais de tamanho significativo que irá interferir o fluxo na tubulação. Desta maneira, a aglomeração de cristais de hidratos será dificultada com o uso desse inibidor, impedindo que formem incrustações.

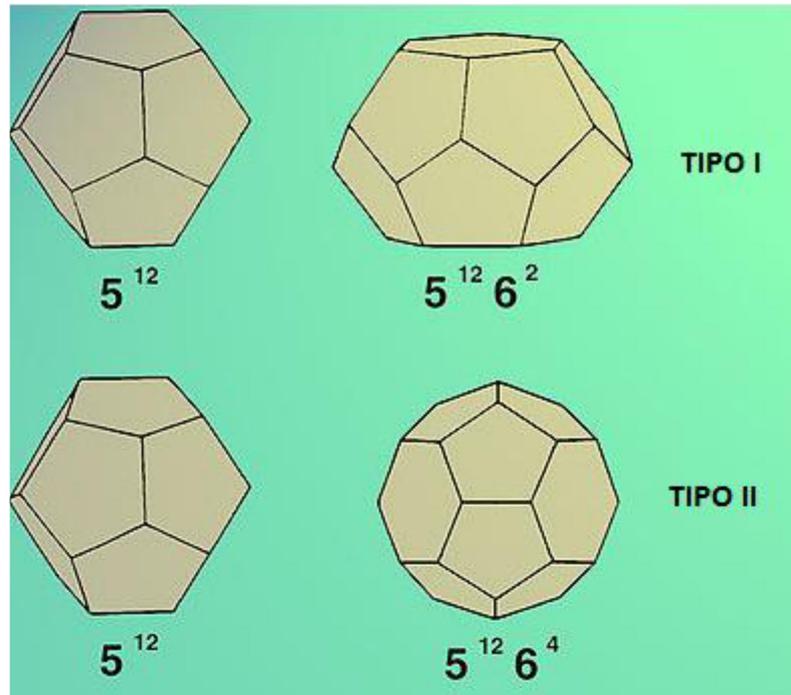
A ação dos inibidores anti-aglomerantes se dá pelo impedimento da formação dos cristais de hidratos, mantendo-os com diâmetro pequeno e dispersos na fase óleo. Sua utilização se restringe a fase líquida, uma vez que ele atua como emulsificador de hidratos em hidrocarbonetos em fase líquida (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

Para que seja feita a classificação dos hidratos formados, deve-se analisar a estrutura do seu cristal, isto é, o arranjo das moléculas de água no cristal. A molécula de água é dita como uma molécula hospedeira enquanto que a do gás, como hóspede, formando uma cadeia fechada de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio com a molécula de gás aprisionada em seu interior.

Essa capacidade de aprisionar moléculas de gases se dá devido a geometria do hidrato. Dentre as geometrias possíveis existem dois tipos bastante encontrados na indústria petrolífera. O fator que define qual é a sua estrutura é o tipo de substância presente no gás natural.

A Figura 9 apresenta duas estruturas de hidratos de gás, na qual a estrutura I é constituída por moléculas de gases de peso molecular inferior ao do propano, caracterizando uma estrutura na forma de cubo de corpo centrado. Enquanto que a estrutura II é formada por moléculas maiores, estando entre o etano e pentano. Dentre essas duas, a II apresenta maior estabilidade e geralmente a mais encontrada na indústria.

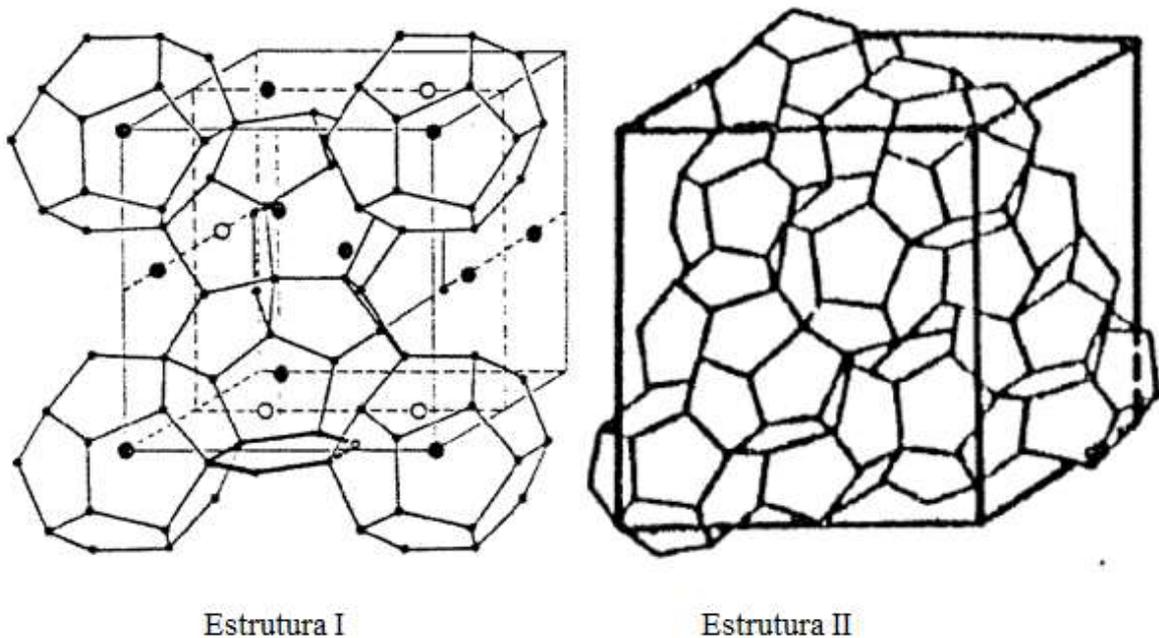
Figura 9 - Representação da geometria dos dois tipos de hidratos de gás mais comuns.



Fonte: ALMEIDA, 2015

Observa-se de acordo com a Figura 10, que a diferença mais notável é com relação a como os cristais estão arranjados, a estrutura I é arranjada com os cristais se unindo pelas suas faces, enquanto que a estrutura II essa união se dá pelos vértices.

Figura 10 - Representação da célula unitária dos dois tipos de hidratos de gás mais comuns.



Fonte: Ross, 1990.

2.5 Equilíbrio de fases

Smith e Van Ness (2007) consideram um sistema em equilíbrio quando não há mudanças em escala macroscópica, pois em escala microscópica estará havendo variações, isto é, as moléculas de uma fase ficam se movendo para a outra fase. Ahmed (2006) explica que isso ocorre pelo fato de que algumas moléculas próximas à interface conseguem romper a tensão superficial e assim se posicionar na outra fase. Implicando desta maneira, para que ocorra o equilíbrio entre as fases deve haver uma igualdade dos potenciais que influenciam no sistema, são eles: temperatura, pressão e composição das fases.

Essa condição estática ocorre pelo motivo de que quando duas fases estão em contato uma com a outra, a tendência é que elas troquem os constituintes entre si até o momento em que a composição das fases seja constante. Entende-se por fase, como uma parte do sistema com propriedades físico-químicas uniformes, apresentando uma composição homogênea, e com limites definidos (AHMED, 2006).

2.6 Equilíbrio Líquido-Vapor

Com base no conceito de equilíbrio de fases, entende-se por equilíbrio líquido-vapor (ELV) o fenômeno o qual acontece quando o líquido, isolado em um sistema fechado, entra em equilíbrio termodinâmico com seu vapor. (LU e PENG, 2000). Nessa etapa ocorrem dois fenômenos a geração de vapores a partir da vaporização do líquido e, conseqüentemente, a condensação desses.

Esse equilíbrio é modelado relacionando a igualdade entre a fugacidade do componente i nas fases líquida e vapor (SANDLER, 2006), equações 2.1 – 2.5.

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (2.1)$$

Sendo:

$$\hat{\phi}_i^l = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i \cdot P} \quad (2.2)$$

ou

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i \cdot f_i^o} \quad (2.3)$$

2 Revisão bibliográfica

e

$$\hat{\phi}_i^v = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i \cdot P} \quad (2.4)$$

No equilíbrio,

$$x_i \gamma_i f_i^o = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2.5)$$

Onde:

x_i : é a fração molar do componente i na fase líquida

y_i : é a fração molar do componente i na fase vapor

\hat{f}_i : fugacidade para o componente i em solução

f_i^o : fugacidade para o componente i puro

γ_i : coeficiente de atividade do componente i em solução

P : pressão do sistema

$\hat{\phi}_i^v$: coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor

Para casos particulares, adota-se geralmente dois modelos simples, a lei de Raoult e a lei de Henry.

Pela lei de Raoult, as duas hipóteses mais importantes são: a fase vapor é constituída por um gás ideal, este caso é válido somente para pressões baixas à moderadas ($\hat{\phi}_i = 1$); e a fase líquida por uma solução ideal é utilizado quando os componentes do sistema são iguais quimicamente ($\gamma_i = 1$) (SMITH *et al*, 2007), equações 2.6 – 2.11.

Pelo cálculo da fugacidade, se $P \cong P^{\text{vap}}$ então $f = f^{\text{sat}} = p^{\text{sat}}$

Logo,

$$x_i P_i^{\text{vap}} = y_i P \quad (2.6)$$

Para o caso de um sistema binário:

$$\text{Para o componente 1: } x_1 P_1^{\text{vap}} = y_1 P \quad (2.7)$$

$$\text{Para o componente 2: } x_2 P_2^{\text{vap}} = y_2 P \quad (2.8)$$

2 Revisão bibliográfica

Somando a Equação (2.7) com a (2.8):

$$x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}} = (y_1 + y_2)P \quad (2.9)$$

Sabendo que $y_1 + y_2 = 1$ e $x_1 + x_2 = 1$, então:

$$P = x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}} \quad (2.10)$$

Contudo, essa lei fica limitada para casos onde a temperatura crítica é inferior à temperatura ambiente, utiliza-se então a lei de Henry:

$$x_i \mathcal{H}_i = y_i P \quad (2.11)$$

Onde, \mathcal{H}_i é a constante de Henry, e seus valores são determinados experimentalmente.

2.6.1 Potencial químico

HALA *et al* (1958) classifica potencial químico (μ) como uma variável intensiva pelo fato de poder depender da pressão, temperatura e composição da fase considerada de soluções heterogêneas. Ele fornece o fundamento para o equilíbrio de fases e das reações químicas, entretanto, por depender da energia interna e da entropia, seu uso torna-se raro, porque os valores absolutos da energia interna são desconhecidos (SMITH *et al.*, 2007).

Se os potenciais químicos de todos os componentes em todas as fases forem iguais, o sistema está em equilíbrio. Ou seja:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (2.12)$$

A equação de Gibbs-Duhem é uma equação diferencial a qual representa a inter-relação entre as mudanças de T, P e composição (em relação aos potenciais químicos) de um sistema de equilíbrio. Isto é, como apresentado na Eq. 2.13 (LU e PENG, 2000)

$$dG = -SdT + v dP + \sum_i^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.13)$$

Essa energia molar parcial de Gibbs do componente i pode também ser chamado de potencial químico (SOROUSH e BAHADORI, 2017). Desta forma, combinando a Eq. 2.14 com a Eq. 2.13, temos a Eq. 2.15:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.14)$$

$$dG = -SdT + vdP + \sum_i^N \mu_i dn_i \quad (2.15)$$

Onde,

μ_i : potencial químico da substância i

G: energia livre de Gibbs

T: temperatura

P: pressão

$n_{j \neq i}$: designa todos os números de moles exceto o referente a i.

2.6.2 Fugacidade

O potencial químico (μ) fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases, assim como também para equilíbrio de reações químicas. Entretanto, esta propriedade exibe características que desencorajam a sua utilização, uma vez que tanto a energia de Gibbs quanto o potencial químico são definidas em relação a energia interna e a entropia. Como valores absolutos da energia interna são desconhecidos, o mesmo é verdade para o potencial químico. (SMITH *et al.*, 2007).

2.7 Ferramentas estatísticas

Kendall (1943) define a estatística como uma parte do método científico a qual trata os dados obtidos contando ou medindo as propriedades das populações dos acontecimentos do mundo externo de natureza humana ou não.

Quanto à análise estatística, esta fornece métodos de coleta, organização, descrição, análise e interpretação de dados para que no final possa ser possível obter conclusões, e assim decisões. Podendo ser dividida em três áreas: estatística descritiva; probabilidade; e estatística inferencial.

A descritiva é o conjunto de técnicas que descrevem ou resumem dados para obter conclusões, por causa disso, ela é adotada no início da análise estatística. A probabilidade é caracterizada como uma teoria matemática adotada para estudar as incertezas dos fenômenos envolvidos. E a estatística inferencial torna possível a extrapolação do conjunto de dados,

independente do seu tamanho, das informações e conclusões que foram obtidas pelos subconjuntos de valores (CORREA, 2003).

Júnior Marshall (2006) lista as sete ferramentas básicas de natureza quantitativa:

- Diagramas de processo;
- Diagrama de Pareto;
- Diagrama de causa-e-efeito (ou diagrama de Ishikawa);
- Diagrama de correlação;
- Histogramas;
- Gráfico de controle;
- Folhas de verificação.

Além dessas básicas tem a técnica RMS, superfície de resposta.

Neste estudo, as ferramentas utilizadas foram o gráfico de Pareto, superfície de resposta e diagrama de correlação.

O diagrama de Pareto é composto por barras, geralmente horizontais, ordenando as frequências das ocorrências da alta até a mais baixa, possibilitando uma visão ampla para visualizar e identificar os problemas de maior importância (WERKEMA, 1995).

O diagrama de correlação relaciona duas variáveis e com isso, determina se possível a tendência de variação conjunta entre duas ou mais variáveis. Essa ferramenta possibilita uma maior eficiência quanto aos métodos de controle do processo, sendo possível a fácil identificação de possíveis problemas (WERKEMA, 1995).

E a superfície de resposta é uma superfície obtida quando uma variável de resposta é representada em função de uma ou mais variáveis independentes (ou fatores) do processo.

2.8 Conservação e preservação do meio ambiente

Sabendo que de acordo com a lei da conservação das massas, em um sistema seja ele físico ou químico, a matéria não poderá ser criada e/ou destruída, mas sim transformada. Logo, tudo existente é proveniente de alguma matéria que já existe.

Como sempre haverá matéria, então no final de qualquer que seja o processo sempre vai haver um resíduo, e esse resíduo se não houver um tratamento vai ocasionar impactos ambientais, a

2 Revisão bibliográfica

poluição, pelo fato de não ter como destruir. Logo, quanto maior for o consumo do ser humano, mais resíduos serão gerados, essa geração será superior à capacidade do meio em reciclar, o que irá provocar um acúmulo de resíduos. Esse acúmulo, por exemplo, pode provocar a eutrofização dos solos.

Como no processo vai sobrar massa, então se não for feito um tratamento antes de descartar no ambiente, essa massa irá se acumular gerando impactos ao ambiente. É de grande valia ter o conhecimento desse fato e tentar reaproveitar fazendo um reciclo, desta forma, estará ganhando em termos de matéria prima e colaborando para o meio (BRAGA 2005).

Quanto ao monoetilenoglicol, este é facilmente biodegradável, implicando em uma facilidade em remover este reagente presente em águas residuais, sendo assim classificado como um aditivo verde. Com relação a sua recuperação, ela não só é responsável por reduzir de maneira considerável os custos, como também se torna possível manter um controle de resíduos acumulados nas tubulações, minimizando o meio ambiente.

Na Tabela 3, observa-se uma comparação rápida entre a taxa de degradação do MEG e seus derivados no meio ambiente, nas condições aeróbicas e anaeróbicas. Sendo a biodegradação variando de moderada a alta, e o MEG sendo o glicol que é mais facilmente biodegradável.

Tabela 3 - Biodegradação dos glicóis

Glicol	DTO (p/p)	DBO – 20 dias (p/p)
Monoetilenoglicol	1,29	1,15
Dietilenoglicol	1,51	0,88
Trietilenoglicol	1,60	0,27

Fonte: Dow MSDS, 2000. Adaptado

Segundo informações da companhia CARL ROTH, a taxa de degradação do MEG para o processo biótico/abiótico varia de 83 – 96 %, com tempo estimado de 14 dias. Enquanto que para o desaparecimento da Demanda Teórica de Oxigênio (DTO), sua taxa é de 90 – 100 %, com tempo estimado de 10 dias.

Quanto ao processo regenerativo, esse possui algumas especificações voltadas à preservação do meio ambiente. No processo de separação primária, onde ocorre o tratamento do gás, óleo e água individualmente, a Agência Nacional de Petróleo (ANP) por meio da Portaria 16/2008

determina que o gás natural não deverá apresentar quantidades excessivas de CO₂ e H₂S, com o máximo aceitável de 3 a 5 libras por milhão de pé cúbico (lb/MSCF).

2.9 Propriedades termofísicas

Entende-se por propriedades termofísicas as propriedades de um material que varia com a temperatura não alterando a sua característica química. De uma forma mais geral, essas propriedades influenciam na transferência e armazenagem de calor que se diferencia com as variáveis de estado, isto é, a temperatura, pressão e composição não afetando a sua característica química. Como exemplos dessas propriedades tem-se a densidade, viscosidade, capacidade calorífica, dentre outros.

2.9.1 Massa específica ou densidade absoluta

SINGH e HELDMAN (2009) define a densidade de um líquido como sendo a massa deste pela sua unidade de volume, pelo sistema de unidade SI, kg/m³. Isto é, é a massa de uma determinada quantidade do material a ser analisado, ocupada por unidade de volume, indicando que a matéria é composta por um corpo. A qual está é influenciada pela temperatura. Geralmente representada pela letra grega ρ .

$$\rho = \frac{m}{V} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \quad (2.16)$$

Dentre as técnicas de medir a densidade de um líquido, tem-se a picnometria e uso de equipamentos específicos.

A técnica da picnometria é comumente utilizada, e apesar de apresentar grande confiabilidade nos resultados, alguns fatores podem ser responsáveis por comprometer essa confiança. Tais como, a temperatura de referência é 25 °C, então se a temperatura do líquido não for essa haverá distinção nos resultados, além dos erros de pesagem, e fato do picnômetro apresentar alguma bolha.

Dentre os equipamentos específicos, tem-se o densímetro digital da Anton Paar o qual foi usado neste trabalho, fornecendo também alta precisão; maior praticidade e requer uma quantidade significativa de amostra menor, ao contrário do picnômetro.

2.10 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas de uma substância estão relacionadas com a condução de corrente elétrica, isto é, elas determinam a capacidade de uma substância em conduzir o fluxo de carga elétrica.

As soluções que possuem essa capacidade são as eletrolíticas, e essa capacidade proveniente do eletrólito, o qual gera cátions e ânions quando sofre alguma dissociação ou ionização. Essas surgem após a adição de um determinado solvente ou por aquecimento.

2.10.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica, ou condutância específica, é a capacidade que uma solução, um metal ou um gás possui em conduzir corrente elétrica. Oliveira (1999) aponta que a condutividade elétrica de soluções líquidas se distingue da dos metais uma vez que, esta corrente é formada por elétrons livres.

Pelo sistema de unidades SI, S/m (onde S siemens), usualmente a condutividade de soluções está expressa em microsiemens $\mu\text{S} / \text{cm}$; e milisiemens mS / cm .

A condutividade é afetada pela temperatura, ou seja, a condutividade aumenta conforme a temperatura aumenta, por conta disso, para os condutímetro que não possuem um sistema que compensa a temperatura, as amostras devem estar na temperatura de referência, a 25 °C.

Além da temperatura, outros fatores são responsáveis pela facilidade ou dificuldade de conduzir elétrons, como a concentração de sais, a mobilidade de íons, e a valência dos íons.

2.11 Métodos espectrométricos

SKOOG (2006) define métodos espectrométricos como sendo aqueles que medem a quantidade de radiação eletromagnética absorvida ou emitida pelas moléculas do analito. Classificam-se esses métodos conforme a região do espectro eletromagnético:

A Tabela 4 apresenta os tipos de espectroscopia comumente usados, e suas respectivas faixas de comprimento de onda onde é capaz de medir a absorbância.

Tabela 4 - Classificação dos métodos espectrométricos

Tipo de espectroscopia	Comprimento de onda
Raios gama	0,005 – 1,4 Å
Raios X	0,1 – 100 Å
Ultravioleta UV e visível	180 – 780 nm
Infravermelho (IR)	0,78 – 300 µm
Micro-ondas	0,75 – 375 mm

Fonte: Própria autora

E com isso, o tipo de transição quântica muda para cada tipo de espectroscopia. Como é o caso dos raios gama em que sua transição é nuclear. Enquanto que a espectroscopia de raios X é baseada em elétrons livres, no UV/VIS é por elétrons ligados, e para o caso do IR e micro-ondas é rotação de moléculas.

2.11.1 Espectrofotometria

Análise que mede a luz absorvida ou emitida por uma determinada espécie química.

Luz ↔ Matéria

Essa técnica é aplicada em determinações de compostos orgânicos e inorgânicos. Por conta disso, é uma das principais técnicas e amplamente utilizada (SKOOG, 2006).

August Beer afirmou que a intensidade da luz transmitida absorvida ou emitida é proporcional à concentração da espécie. E Johann Heinrich Lambert concluiu que a essa intensidade é proporcional à espessura do meio cujo qual a luz passa.

A fim de se determinar concentrações desconhecidas, a lei Lambert-Beer foi criada, a qual é uma relação linear entre a absorvância e a concentração.

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (2.17)$$

Onde,

a: absortividade molar (L/mol·cm)

b: caminho óptico (cm)

C: concentração (mol/L). Em que, $A = \alpha \cdot C$

2.12 Análises térmicas

Os métodos termoanalíticos evoluíram de forma lenta, apesar de seus fundamentos teóricos já se apresentarem bem estabelecidos. Enquanto que a instrumentação termoanalítica evoluiu com rapidez, o motivo disso foi influenciado por diversos fatores, dentre eles: os progressos da ciência e da tecnologia se tornando possível aperfeiçoar a instrumentação básica; e a descoberta de novas aplicações para esses métodos.

Nos sistemas termoanalíticos a amostra é submetida a uma programação de temperatura sob uma atmosfera também controlada, as alterações que forem ocorrendo serão acompanhadas por um transdutor o qual irá emitir um sinal elétrico de saída. Este sinal é amplificado e então será posto no instrumento de leitura.

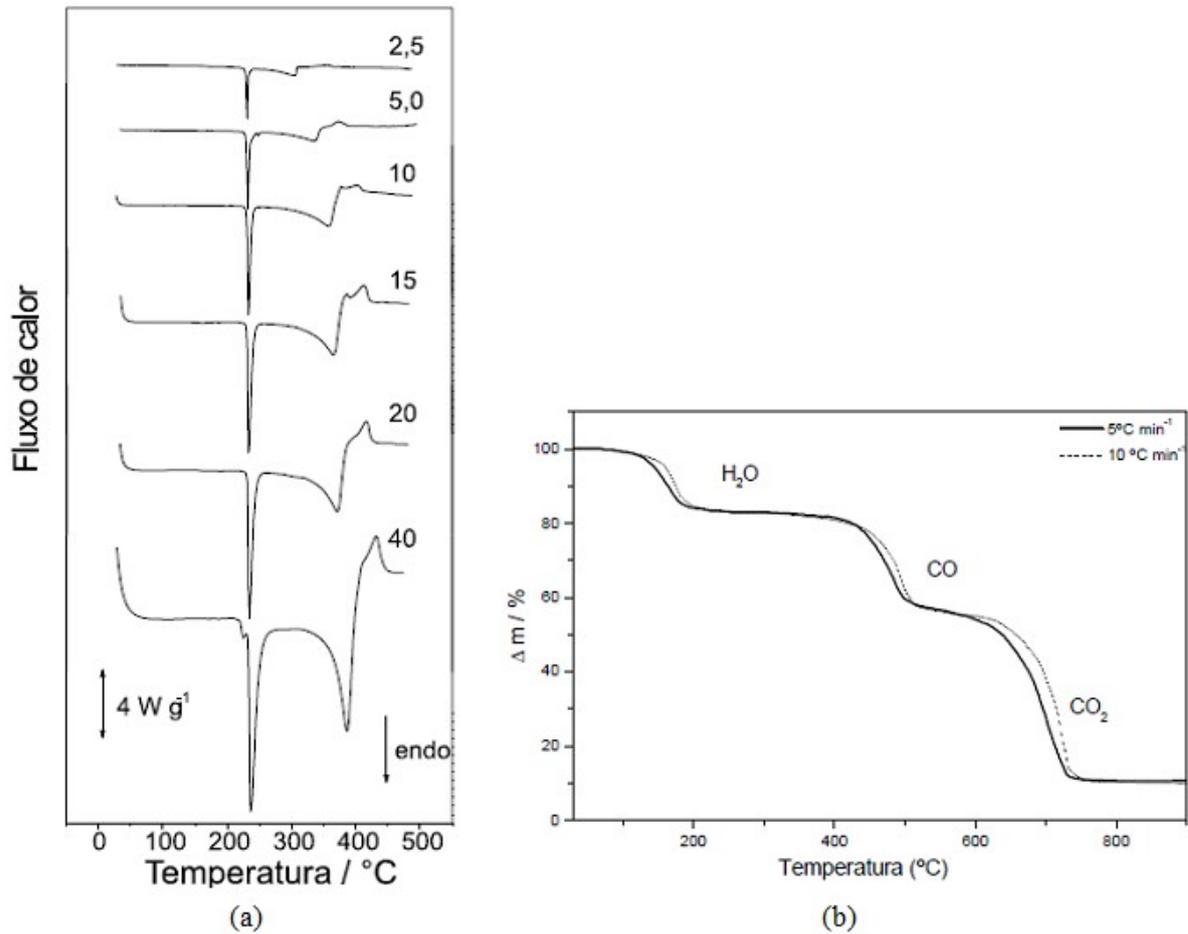
Mackenzie propôs uma definição para análises térmicas, a qual foi aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) em 1979 e reformulada em 2006. Nesta primeira, foi definido análises térmicas como o grupo de técnicas que acompanham variações de determinada propriedade física da amostra enquanto esta é submetida a uma programação de temperatura.

Dentre essas técnicas, merecem destaque neste estudo a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Contudo, alguns fatores influenciam nos resultados obtidos, para isso os mesmos parâmetros devem ser seguidos para que não haja erros. As condições que alteram os resultados é em relação à taxa de aquecimento, massa da amostra, fluxo de gás e o tipo de gás que será utilizado na atmosfera durante a análise.

Com base nos experimentos realizados com sacarina por BERNAL, et al (2002), pode-se observar que, com o aumento da taxa de aquecimento não ocorreu deslocamento da temperatura de fusão (Figura 11). Contudo, quanto menor essa taxa, mais agudo e menos intenso será o pico correspondente ao evento da fusão. A razão de aquecimento também pode facilitar na detecção de produtos intermediários (IONASHIRO, 2004).

Figura 11 - Comparação de termogramas do (a) DSC e do (b) DTG para diferentes taxas de aquecimento.

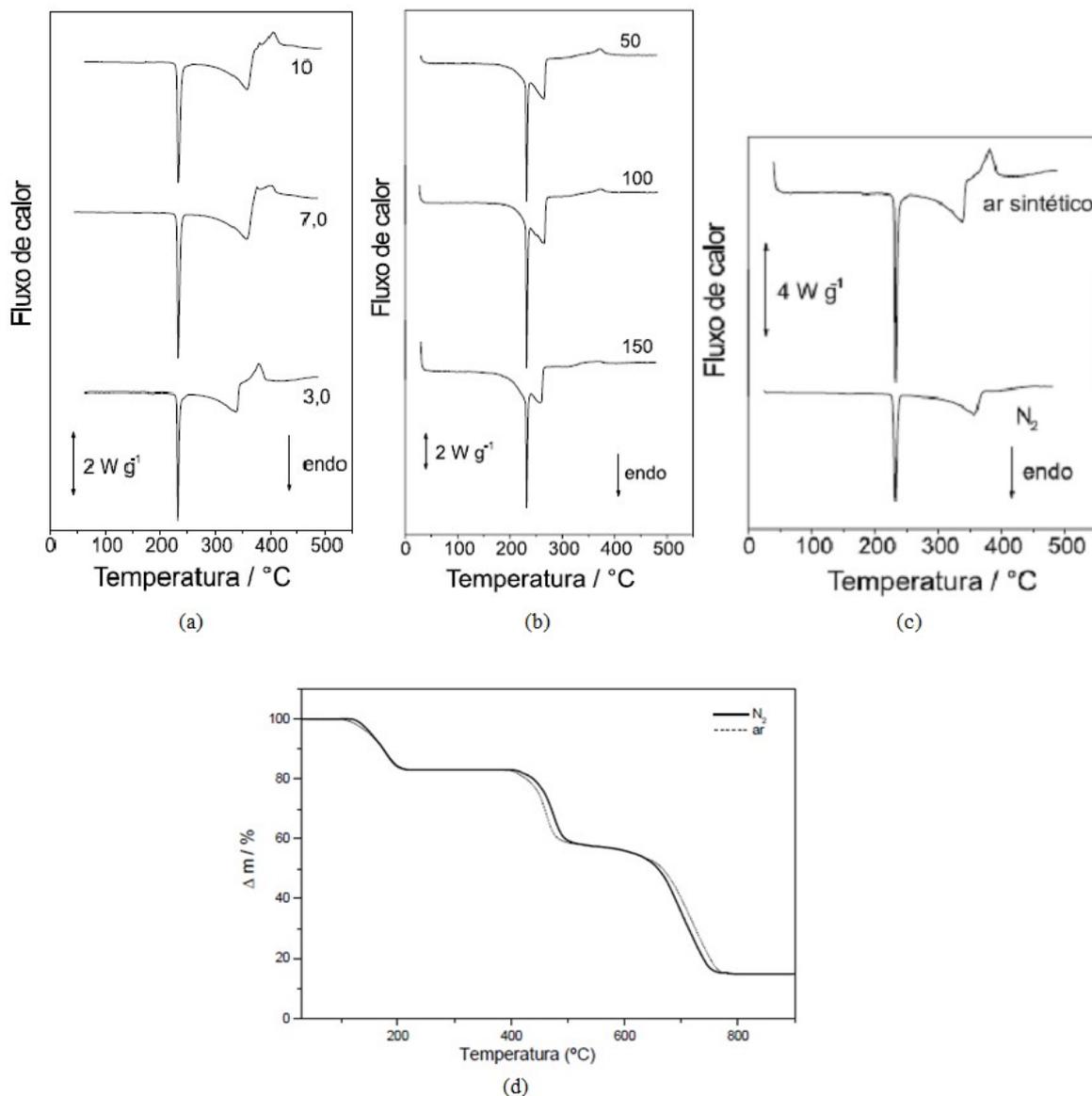


A Figura 11 apresenta duas análises, a primeira (Figura 11-a) sendo de DSC, a qual analisa a sacarina variando a taxa de aquecimento de 2,5 – 40 °C/min a fim de observar o comportamento à medida que aumenta a taxa de aquecimento (BERNAL *et al*, 2002). E a segunda (Figura 11-b) análise, de TG, onde o oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é submetido a duas taxas de aquecimento, 5 e 10 °C/min (IONASHIRO, 2004).

Quanto à massa da amostra (Figura 12-a), quanto maior a massa, mais energia será requerida, acarretando um aumento na temperatura de transição da decomposição. Para a variação no fluxo de gás (Figura 12-b), observa-se que os eventos podem ocorrer em temperaturas levemente menores. O comportamento gerado pelo tipo de gás utilizado (Figura-c e d) dependerá do tipo de reação, da natureza dos produtos de decomposição. (IONASHIRO, 2004)

2 Revisão bibliográfica

Figura 12 - (a) Efeito da quantidade de massa sob a análise na curva DSC. (b) Estudo da influência da vazão do fluxo de gás. Efeito da atmosfera inerte e oxidante nas curvas (c) DSC e (d) TG do oxalato de cálcio monohidratado



A Figura 12-a apresenta diferentes termogramas obtidos no DSC com diferentes massas de sacarina variando de 3 – 10 mg com fluxo de ar sintético de 100 mL/min. Para se determinar qual melhor fluxo para a análise, foram realizadas análises com fluxo de ar sintético variando de 50 – 150 mL/min (Figur 12-b). Contudo, por ser uma atmosfera oxidante irá ocorrer queima do material das impurezas, conforme mostra Figura 12-c a qual compara com uma atmosfera inerte, neste caso, o nitrogênio (BERNAL *et al*, 2002). Nas curvas de TG (Figura 12-d) não é observada essa queima, porém a transferência de calor pelo gás irá influenciar nos resultados, como foi o caso. Quando melhor essa transferência, melhor será a

2 Revisão bibliográfica

reprodutibilidade dos resultados, a condutividade térmica dos gases estão listadas da seguinte ordem (IONASHIRO, 2004):

$$He > N_2 > ar > CO_2$$

2.12.1 Análises por calorimetria

A calorimetria diferencial é a técnica termo analítica cuja as variações de entalpia da amostra são monitoradas com base a um material de referência que está termicamente isolado, isto é, que não esteja absorvendo ou liberando calor enquanto ambas as amostras são submetidas a uma programação de fluxo controlado de temperatura, a fim de se obter um termograma com picos endotérmicos e exotérmicos. Logo, é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia (DENARI *et al*, 2012).

A diferença existente entre a amostra e o material de referência sob atmosfera inerte, enquanto ambos são submetidos a uma programação de temperatura, recebe o nome de Análise Térmica Diferencial (DTA).

No DSC de fluxo de calor, a amostra e o material de referência são submetidos a um aquecimento em um forno comum tendo a diferença de fluxo de calor entre os dois registrado (PINTO, 2011). No decorrer da análise, será apresentada uma variação de temperatura a qual será proporcional à variação de entalpia, capacidade calorífica e ao fluxo de calor.

Enquanto que no DSC por compensação de energia, a diferença de energia existente entre a amostra e o material de referência é medida e em seguida fornecida para o equipamento para que a temperatura da amostra e da referência sejam iguais.

2.12.2 Análises por termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica experimental a qual acompanha a perda ou o ganho da massa da amostra enquanto esta é submetida a uma programação de temperatura

$$M = f(T \text{ ou } t)$$

Sendo possível determinar a faixa de temperatura que a amostra dá início a sua decomposição. A interpretação desses resultados obtidos é denominada como Análise Termogravimetria (TGA).

2 Revisão bibliográfica

Enquanto que a sua derivada em relação ao tempo é expressa em função da temperatura ou tempo, recebe o nome de Termogravimetria Derivada (DTG).

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t)$$

Esta derivada apresenta algumas vantagens, são elas:

As suas curvas apresentam exatidão nas temperaturas que correspondam ao início e à velocidade máxima da reação que está ocorrendo no momento; com a presença de picos agudos se torna possível distinguir com maior certeza a ocorrência de reações, as quais estas muitas vezes podem passar despercebidas nas curvas de TG; e os seus picos possuem áreas correspondentes de forma exata à perda ou ganho de massa que ocorreu, possibilitando a realização de análises quantitativas nos resultados.

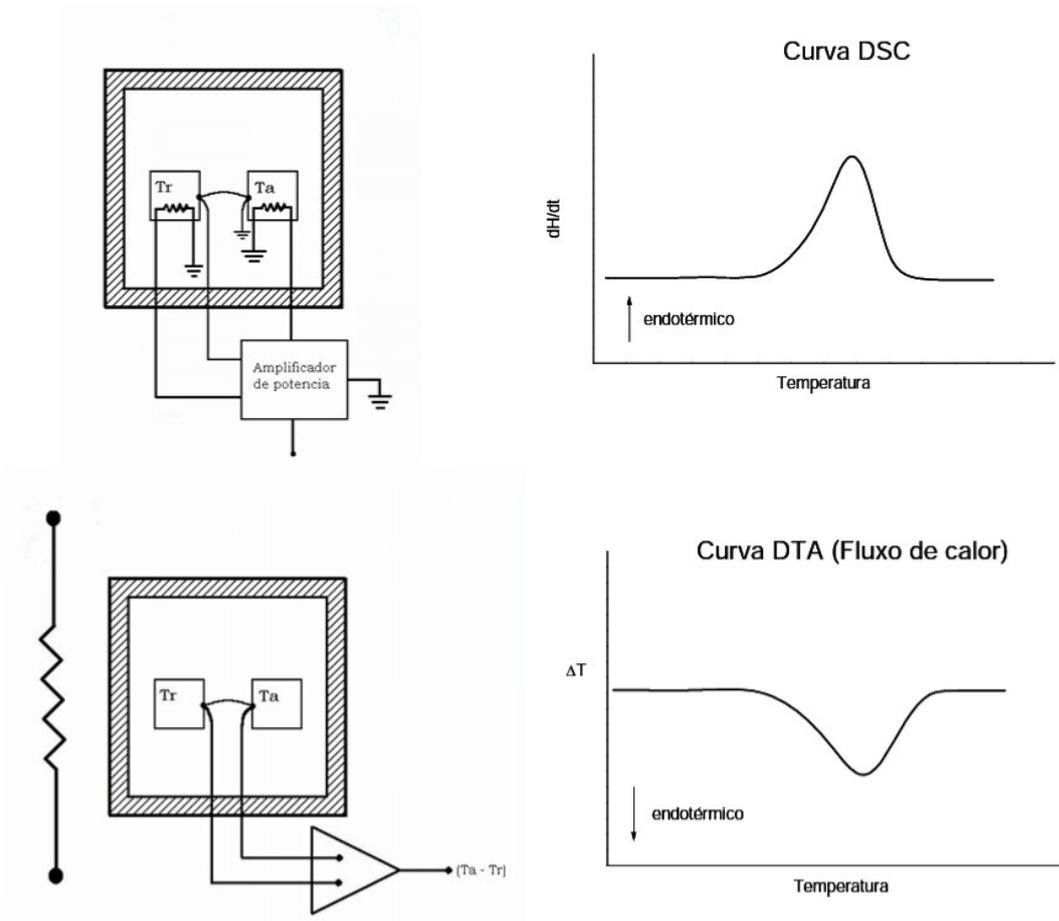
2.12.3 Diferenças entre DTA e DSC

Enquanto que no DTA a análise se dá por meio da medição da diferença existente entre a temperatura da amostra e do material de referência, no DSC o parâmetro medido é a diferença de potência existente entre a amostra e a referência.

Vale ressaltar que a área do pico da curva DTA e DSC é diretamente proporcional à mudança de entalpia.

$$A = \Delta H \frac{m}{k} \quad (2.18)$$

Figura 13 - Diferença básica nos instrumentos de análise DSC e DTA com fluxo de calor



Fonte: Ionashiro, 2004.

A Figura 13 apresenta de forma clara o princípio de funcionamento de cada equipamento e o resultado que ele apresenta no final de cada análise. Sendo o primeiro a representação do DSC por compensação de energia, e o segundo o DTA, com seu princípio de diferença de temperatura.

3 METODOLOGIA

Para esse estudo, uma solução com concentração de MEG em água de cerca de 80 %, m/m foi colocada em recirculação em um ebulliômetro do tipo Othmer modificado durante 56 horas, sendo retirada uma alíquota da fase líquida a cada 4 horas e armazenada para as referidas análises.

Com base nisso, o estudo do envelhecimento do MEG foi realizado à pressão atmosférica variando a concentração de Cloreto de Sódio em 0, 1, 3 e 5 % e um sistema contendo 0,004 % Carbonato de Cálcio e 1 % de Cloreto de Sódio, para a condição de MEG pobre.

Para caracterização das amostras foram realizadas análises de densidade; espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS), e pH, análises de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG e DSC).

3.1 Materiais

Para a realização do envelhecimento térmico do MEG, utilizou-se o ebulliômetro Othmer modificado, o qual era aquecido pela chapa aquecedora e por uma manta ligada a um voltímetro, com a finalidade de manter a temperatura uniforme. A temperatura no condensador foi controlada utilizando o banho termostático, modelo TE-184 da Tecnal, programado para 5 °C.

Os equipamentos utilizados em cada análise de caracterização estão listados no ANEXO deste estudo.

3.1.1 Densidade e determinação da concentração de MEG

Com a coleta da amostra, realizava-se a análise da fase líquida e vapor a 25 °C no densímetro da Anton Paar modelo DMA 4500 M. Antes de inserir a amostra, verificava se a leitura de densidade do ar era inferior a 0,0012 g/cm³, caso contrário era realizada a limpeza, constituída por água destilada e em seguida álcool, após isso a mangueira conectada à bomba era novamente inserida no equipamento para que a célula ficasse seca e limpa. A limpeza é indispensável no final de cada análise envolvendo soluções diferentes ou após o uso.

Em seguida, uma pequena quantidade de amostra, cerca de 2 – 3 mL era inserida no tubo de forma que este esteja completamente preenchido e sem presença de bolha de ar.

3 Metodologia

A análise foi realizada em duplicata ou em triplicata caso houvesse divergência entre os resultados. Após isso, a alíquota era recuperada para ser utilizada nas análises a serem feitas em seguida, a fim de haver a menor perda possível de massa da solução envelhecida.

3.1.2 Espectrofotometria UV-VIS

Para análise de espectrofotometria, era requerido o volume de amostra de cerca de 3,5 mL, volume equivalente à cubeta de quartzo. Como o MEG é o principal componente da mistura, então antes de ser realizada a amostra, era analisado o branco, isto é, o MEG puro para corrigir a *baseline*, e posteriormente era analisada a alíquota. Realizava este último procedimento em duplicata ou em triplicata para situações em que houvesse divergências entre os espectros obtidos. A alíquota usada foi recuperada.

3.1.3 Condutividade

Para a condutividade, utilizou-se dois condutivímetros da Digimed, Modelo – DM – 32, um contendo célula condutividade $k = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (DMC-001M) para a solução contendo 1% de NaCl, uma concentração baixa; e o outro com células de condutividade $k = 10 \text{ cm}^{-1}$ (DMC-100M) para as soluções de concentrações mais altas, de 3 e 5 % de NaCl.

O eletrodo mergulhado em água deionizada foi lavado com água destilada e secado, a amostra à 25 °C foi transferida para um tubo de ensaio para que facilitasse a imersão do eletrodo. Com ele imerso em solução, aguardava o equipamento realizar a leitura e então os valores eram anotados. Finalizada essa parte, a alíquota foi recuperada e devolvida no frasco, e o eletrodo era novamente lavado e então mergulhado novamente em água deionizada.

3.1.4 pH

Para a realização da medição do pH da alíquota, utilizou o papel de pH e utilizando uma pipeta de Pasteur para melhor distribuição da amostra no papel. Em seguida, usando a tabela do papel de pH, foi feita a comparação para a determinação do mesmo.

Após isso, a alíquota restante foi devolvida ao ebulliômetro para impedir que haja diferença de volume no fim do envelhecimento, deixando menos do que 1 mL de amostra armazenada em um frasco no dessecador para as análises de termogravimetria e calorimetria.

3 Metodologia

3.1.5 Termogravimetria

Esta análise foi realizada no equipamento DTG da Shimadzu modelo DTG-60, utilizando o cadinho de alumina, e massa da amostra variando de 4 – 6 mg. Para melhor qualidade das análises, o sistema foi ligado 30 minutos antes da análise para que houvesse o aquecimento do equipamento e melhor distribuição de gás no sistema. Após esse tempo, o cadinho de referência e da amostra foram colocados usando uma pinça nos seus respectivos suportes. Aguardava-se de 1 – 2 minutos para a balança estabilizar, tara-se a balança e verifica se a massa se manteve em 0,000 mg.

Em seguida, o cadinho da amostra foi retirado e usando uma pipeta de *Pasteur* foi colocada a amostra. Em seguida o cadinho foi novamente colocado no seu suporte. Caso a massa fosse superior ou inferior ao intervalo de 4 – 6 mg, esse último procedimento era repetido.

Para ocorrer a análise, o próprio software do equipamento (TA-60WS *Collection Monitor*) foi utilizado e foram inseridas as especificações.

Com base no que foi estudado na revisão bibliográfica, o fluxo de gás adotado foi de 50 mL/min, e a taxa de aquecimento de 10 °C/min por melhor expressarem os resultados e apresentarem picos coerentes. A programação de temperatura iniciou em 30 °C e foi finalizada em 300 °C, com atmosfera inerte de Nitrogênio por ser um bom condutor térmico.

É indispensável a limpeza do cadinho com propanona e do forno com um aquecimento com temperatura final de 300 – 1000 °C a depender das substâncias presentes na amostra, no final de cada análise, para que qualquer impureza ainda presente nesses possa ser eliminada, e assim diminuindo as chances de incertezas das amostras e garantindo a preservação da eficiência do próprio equipamento. As análises foram realizadas em duplicata para diminuir alguma incidência de erro.

3.1.6 Calorimetria

Esta análise foi realizada no equipamento DSC da Shimadzu modelo DSC-60 Plus, utilizando o cadinho de alumínio, e massa da amostra variando de 3 – 5 mg. Todo manuseio foi feito utilizando uma pinça para evitar alterar a massa do cadinho. Para melhor qualidade das análises, o sistema foi ligado 30 minutos antes da análise para que houvesse o aquecimento do equipamento e melhor distribuição de gás no sistema. Após esse tempo, o cadinho para a amostra era preparado, utilizando uma balança analítica, o cadinho de alumínio foi colocado

3 Metodologia

numa placa de Petri, a balança foi tarada e com auxílio de uma pipeta de Pasteur, a amostra foi colocada no cadinho.

Com a massa dentro do intervalo determinado, o cadinho e sua referida tampa foram colocados na prensa. Após isso, os cadinhos da amostra e de referência foram inseridos no equipamento nos seus respectivos lugares. Adotou-se as mesmas especificações utilizadas na análise de termogravimetria. Após o final de cada análise, o cadinho da amostra era descartado, mantendo apenas o de referência.

Assim como na análise anterior, a limpeza do forno é indispensável, com um aquecimento com temperatura final de 300 – 600 °C a depender das substâncias presentes na amostra, no final de cada análise, para que qualquer impureza ainda presente nesses possa ser eliminada, e assim diminuindo as chances de incertezas das amostras e garantindo a preservação da eficiência do próprio equipamento. As análises foram realizadas em duplicata para diminuir alguma incidência de erro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados a seguir foram obtidos a partir das análises de termogravimetria, calorimetria e físico-químicas, para os cinco sistemas: 89% MEG e 11% Água; 89% MEG, 10% Água e 1% de Cloreto de Sódio; 89% MEG, 8% Água e 3% de Cloreto de Sódio; 89% MEG, 6% Água e 5% de Cloreto de Sódio; e 89% MEG, 10% Água e 1% de Cloreto de Sódio e 0,004% de Carbonato de Cálcio, envelhecidas termicamente.

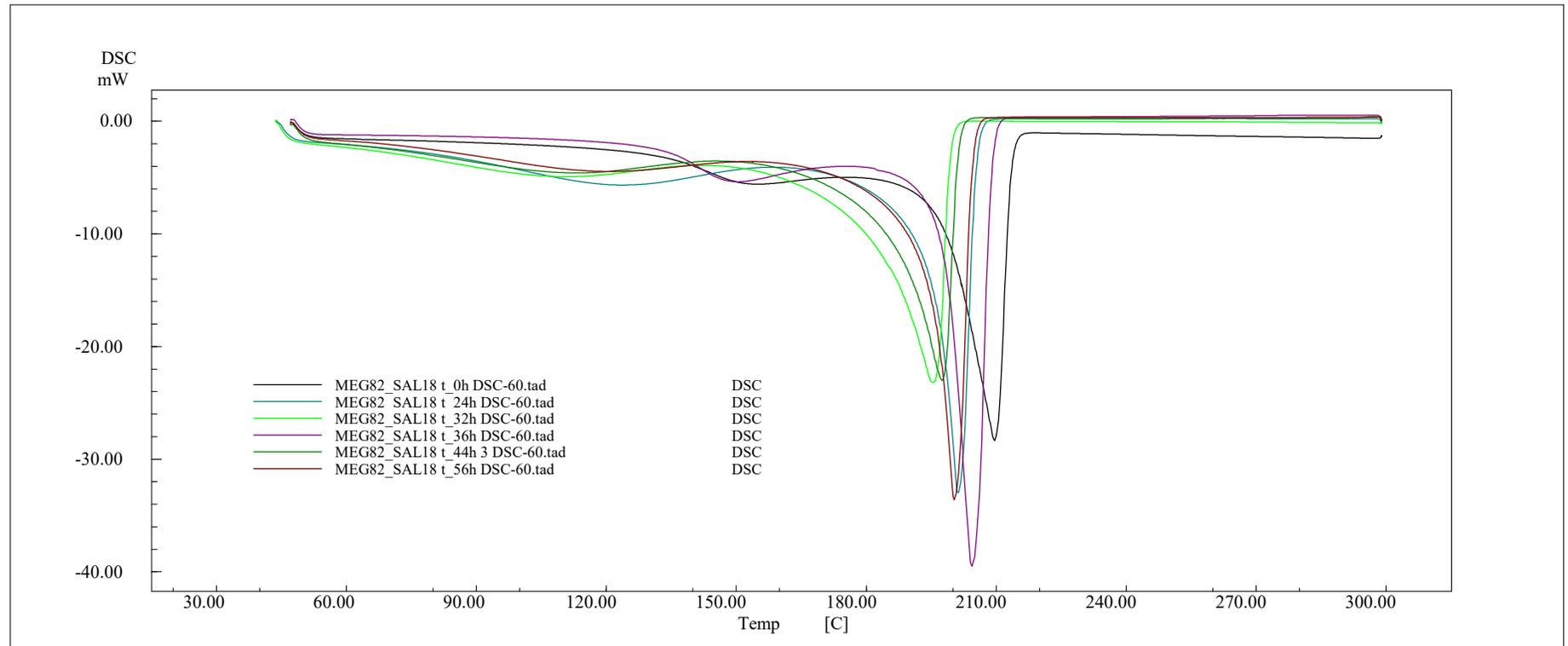
A fim de observar o efeito do sal no processo de envelhecimento do monoetilenoglicol, uma vez que quanto maior a concentração de sal, mais rápido o MEG irá apresentar indícios de decomposição.

4.1 Sistema contendo 89% MEG, 11% Água e 0 % de NaCl

Foi avaliados o envelhecimento por 56 horas, em seguida para o respectivo sistema foram realizadas análises de DSC, variando ilustrado na Figura 14.

4 Resultados e discussões

Figura 14 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial; fluxo de calor versus temperatura; mistura aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m.



Fonte: Própria autora.

4 Resultados e discussões

Os termogramas do DSC da Figura 14 apresentaram dois picos endotérmicos, o primeiro referente à vaporização da água e o segundo, mais acentuado, referente ao MEG. Pelas análises do DSC percebe-se indício de decomposição. Pois, à medida que a amostra foi submetida por mais tempo de operação, ou aquecimento, no ebuliômetro, a temperatura de vaporização (T_{onset}) foi diminuindo. Ocorrendo desta forma um deslocamento para a esquerda, como mostra a Figura 14, justamente em amostras com composição praticamente constantes e confirmadas pelos termogramas do DSC e dos valores de densidade.

Verifica-se que a amostra que foi aquecida durante 56 horas possui o segundo pico DSC ocorrendo em torno de 200 °C, ou seja, sua vaporização acontece numa temperatura inferior à da amostra que não sofreu aquecimento prévio no ebuliômetro (210 °C), o que indica decomposição parcial do MEG quando exposto a temperatura em média de 125 °C na presença de ar no ebuliômetro. Fica claro que quanto maior o período de tempo de aquecimento no ebuliômetro, uma maior quantidade de MEG decompõe o que pode ser verificado pelos picos DSC acontecendo em temperaturas menores que o da amostra original, indicando vaporização relativamente antecipada.

Para melhor compreensão, os dados foram organizados na Tabela 5. Onde as áreas dos picos foram calculadas utilizando planilhas eletrônicas para observar o tempo de aquecimento, ou operação no ebuliômetro com respeito a concentração de MEG. As áreas do pico 1 são referentes ao efeito endotérmico da água, enquanto que as áreas do pico 2 estão relacionadas com os efeitos endotérmicos do MEG. Essas áreas são proporcionais às respectivas concentrações.

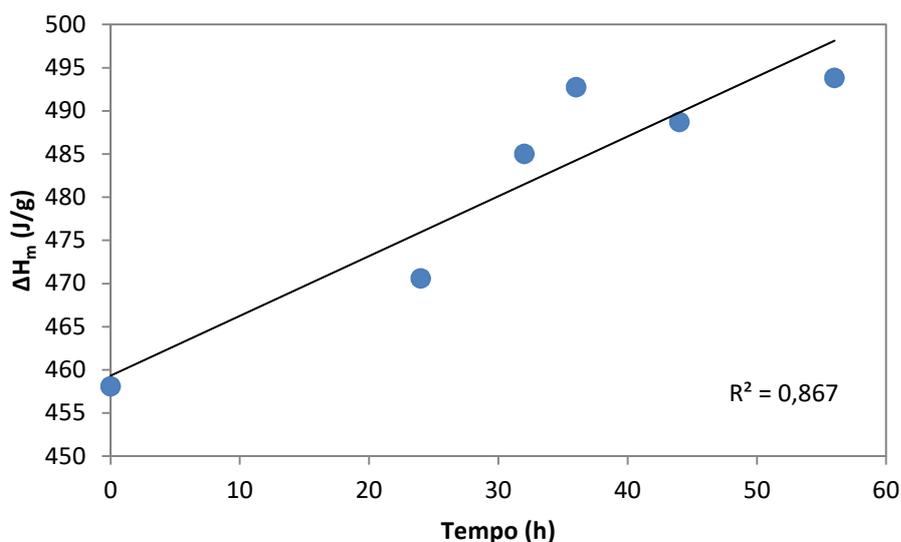
Com os dados da Tabela 5, os seguintes gráficos das Figuras 15 e 16 foram preparados para fins de análise visual. Essa diminuição da temperatura de vaporização que ocorreu entre o envelhecimento, se deve ao fato de que quando o MEG se decompõe, ele tem o tamanho da sua partícula reduzida, fazendo com que este necessite de uma temperatura menor para evaporar.

4 Resultados e discussões

Tabela 5 - Dados extraídos dos termogramas gerados no DSC das amostras aquosas do ebulliômetro com MEG em média de 89 %, m/m.

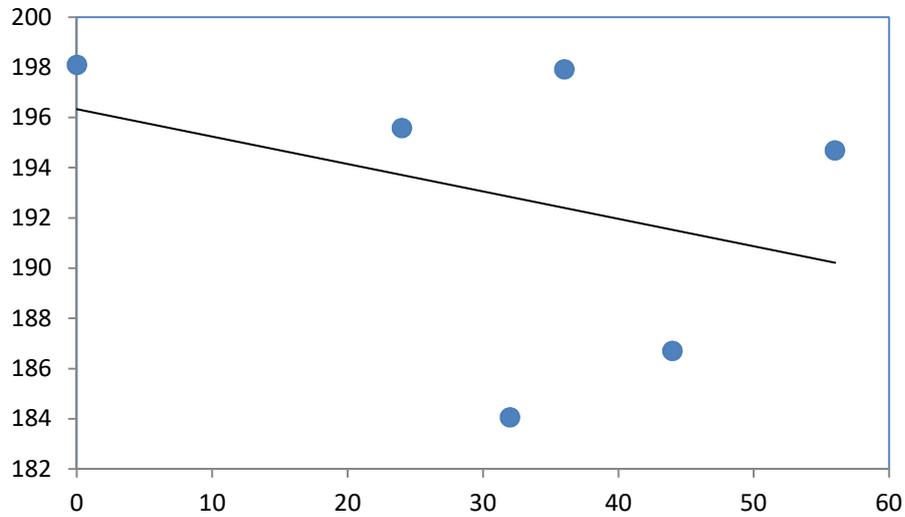
Amostra/Tempo (h)	ΔH_m (J/g)	$T_{onset/vap}$ (°C)	Área pico 1	Área pico 2	[MEG] estimada (%)
0	458,11	198,09	31,168	291,079	90,33
24	470,6	195,58	49,846	347,798	87,46
32	485,02	184,06	54,985	395,927	87,81
36	492,75	197,91	45,181	319,321	87,60
44	488,71	186,7	64,395	359,575	84,81
56	493,83	194,69	59,265	382,431	86,58

Figura 15 - Variação de entalpia de vaporização versus tempo de amostra de MEG + água no ebulliômetro.



Devido ao fato das amostragens da fase líquida, a concentração de MEG ao longo do experimento decaiu levemente, conseqüentemente, a demanda de calor de vaporização aumentou, conforme a Figura 15. Isto pode ser explicado pelo maior teor de água que apresenta calor de vaporização maior do que o MEG. A Figura 16 revela uma indicação preliminar de degradação obtida no aquecimento no ebulliômetro, tendo em vista a queda da temperatura “onset”, ou de vaporização, conforme explicado tendo em vista a constância praticamente observada na composição da fase líquida.

Figura 16 - Dados de temperatura onset versus tempo de amostra de MEG + água no ebulliômetro, via DSC.



Para a quantificação desta análise, utiliza-se a relação de concentração da amostra com a inicial, onde os valores de concentração são da Tabela 5. E os valores calculados foram organizados na Tabela 6 e ilustrados na Figura 17.

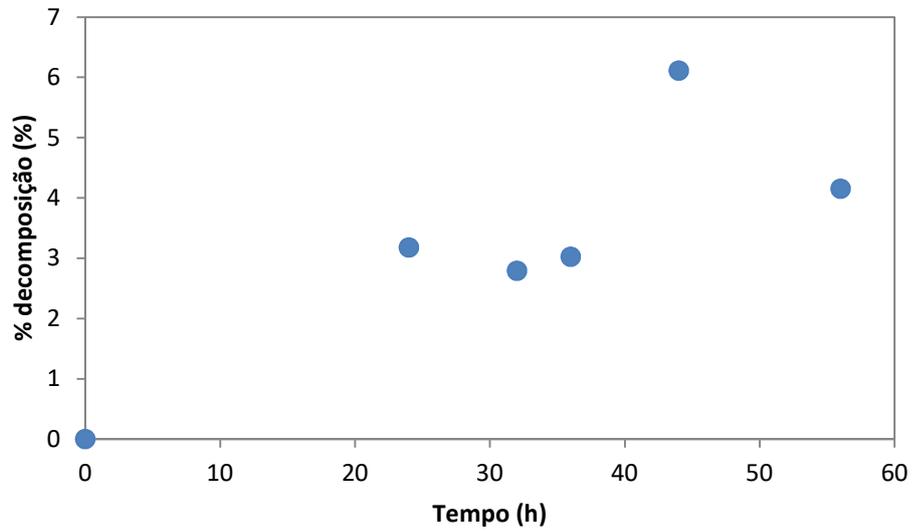
$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.1)$$

Tabela 6 - Percentual de decomposição ocorrida no evento de vaporização do MEG nos termogramas de calorimetria da solução de MEG com 89% m/m.

Amostra/Tempo (h)	[MEG] estimada (%)	% decomposição
0	90,33	0,000
24	87,46	3,177
32	87,81	2,790
36	87,60	3,022
44	84,81	6,111
56	86,58	4,151

4 Resultados e discussões

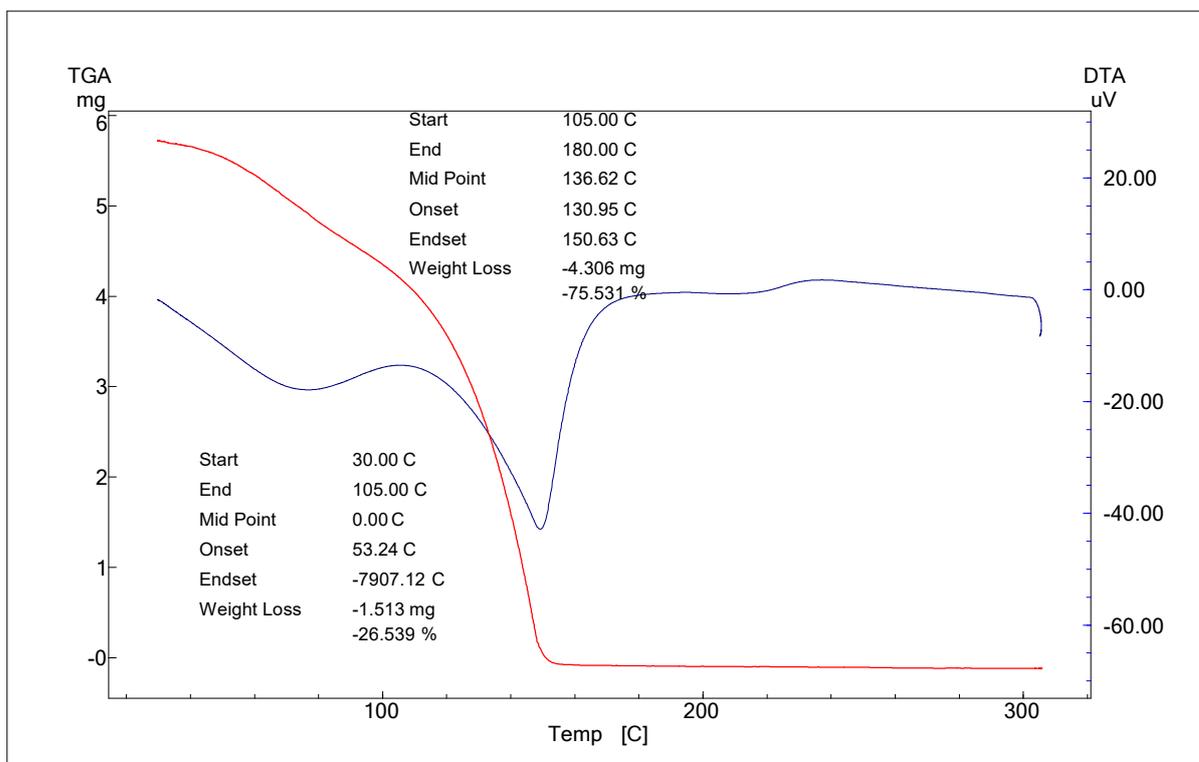
Figura 17 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição observada nos termogramas de DSC em função do tempo de aquecimento da solução de MEG com 89 % m/m.



Além das análises calorimétricas das amostras foram análises termogravimétricas no DTG-60 da Shimadzu em atmosfera inerte de nitrogênio, estão apresentadas na Figura 18 e Tabela 7.

Para ampliar o estudo da decomposição prolongou-se o envelhecimento térmico até 100 horas do sistema contendo 89% MEG e 11% Água e em seguida foi analisado por DTG.

Figura 18 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 44 horas de aquecimento.



Fonte: Própria autora.

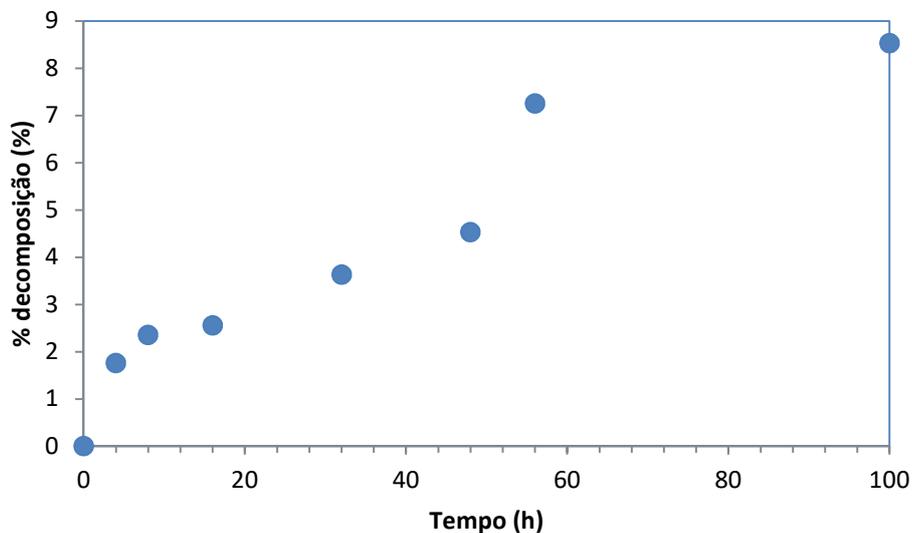
Vale observar na Figura 18 a presença de picos da DTG assim como foi observado também nas análises de calorimetria. Especialmente na amostra de 44 horas de aquecimento, apresentando o indicativo de decomposição térmica do MEG pelos picos da derivada. Os valores registrados de temperatura *onset* e *endset* também permitem a indicação de degradação térmica, haja vista que as composições de MEG das amostras são praticamente as mesmas.

Para que fosse possível quantificar a decomposição do MEG, calculou-se a perda de massa, utilizando o software do equipamento TA60, em cada com base em cada evento presente na curva da derivada, DTG. E tomou-se como base a análise da solução de 0 horas, preparada com a mesma concentração depois da destilação inicial, para que fosse possível acompanhar o comportamento desde o início do aquecimento, conforme está demonstrado na Figura 18, as demais curvas estão anexadas no Apêndice B. Foram calculadas então as concentrações e assim foi possível acompanhar a porcentagem de decomposição no decorrer do tempo. Os resultados obtidos foram organizados na Tabela 7 e representados na Figura 19.

Tabela 7 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 0 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Perda de água (pico 1) (%)	Perda de MEG (pico 2) (%)	% decomposição
0	28,228	72,258	0,000
4	27,693	73,529	1,759
8	26,129	73,959	2,354
16	26,71	74,104	2,555
32	25,186	74,882	3,631
48	26,539	75,531	4,530
56	23,516	77,499	7,253
100	21,476	78,418	8,525

Figura 19 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de DTG para sistema contendo 0 % de cloreto de sódio.



A decomposição ocorre de forma mais rápida no início do aquecimento, variando de 0 – 4,5 % em 44 horas de aquecimento, e a decomposição se manteve praticamente constante entre 56 – 100 horas de aquecimento.

Observou-se um aumento gradativo da densidade à medida que o tempo de aquecimento aumentava, ou no decorrer do experimento no ebuliômetro. Isso era esperado já que foram coletadas amostras da fase líquida e essas eram mais ricas em MEG. E temperatura de bolha crescente, isso ocorreu devido a pequena perda de água ao longo do aquecimento, uma vez

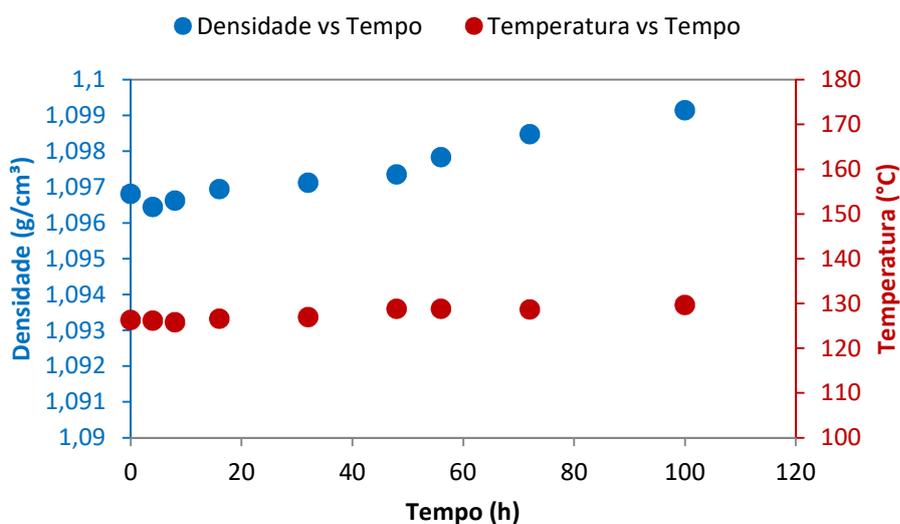
4 Resultados e discussões

que ao coletar amostra ou medir a temperatura da solução, era necessário abrir o sistema, acarretando, desta forma, a vaporização de uma pequena quantidade de água nesse pequeno intervalo. As análises de densidade para observar a variação de concentração e temperatura de bolha estão apresentadas na Tabela 8 e Figura 20.

Tabela 8 - Temperatura de equilíbrio, densidade e concentração das amostras aquosas contendo MEG a cada tempo de aquecimento, ou operação.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Densidade à 25 °C (g/cm ³)	X _{MEG} mássica	X _{MEG} molar
0	126,3	1,09681	0,8328	0,591080
4	126,2	1,09645	0,8286	0,583856
8	125,8	1,09663	0,8307	0,587451
16	126,6	1,09695	0,8344	0,593926
32	127,0	1,09713	0,8365	0,597617
44	128,8	1,09736	0,8392	0,602384
56	128,8	1,09784	0,8449	0,612525
72	128,7	1,09848	0,8525	0,626462
100	129,7	1,09915	0,8605	0,641589

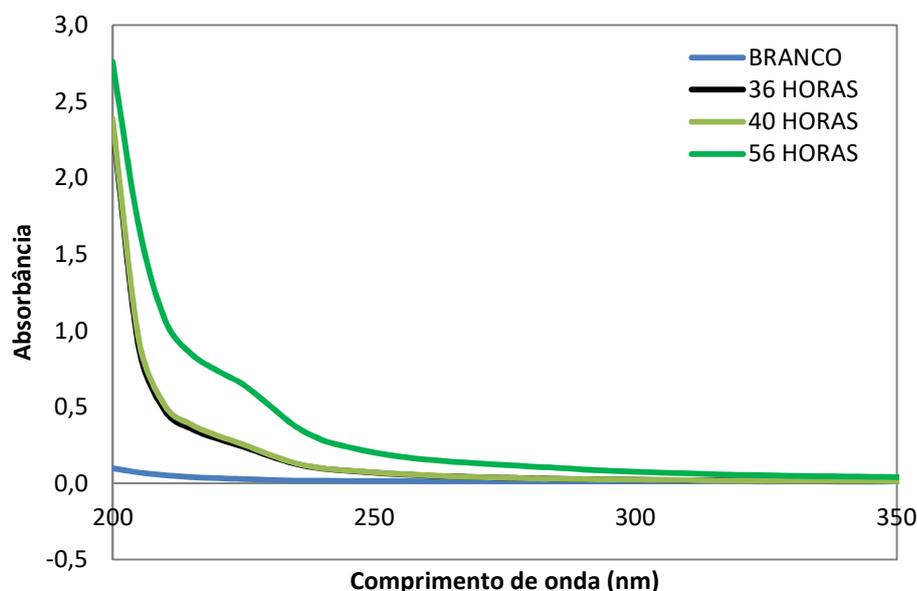
Figura 20 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebuliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar.



4 Resultados e discussões

Quanto às análises de espectroscopia de UV-VIS, a absorvância aumentou à medida que a amostra predominantemente de MEG foi envelhecida (Figura 21). As análises foram realizadas no intervalo de 200 a 350 nm de comprimento de onda, identificado previamente.

Figura 21 - Espectrofotometria de UV-VIS e dados de absorvância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas.



Foram realizados cálculos (Equação 4.2) para estimar a porcentagem de MEG degradada pela diferença de absorvância entre as amostras com mais tempo de aquecimento no ebuliômetro. Para isso, tomou-se como base o comprimento de onda de 230 nm, e para o tempo infinito, adotou-se como sendo o tempo final do aquecimento, 56 horas.

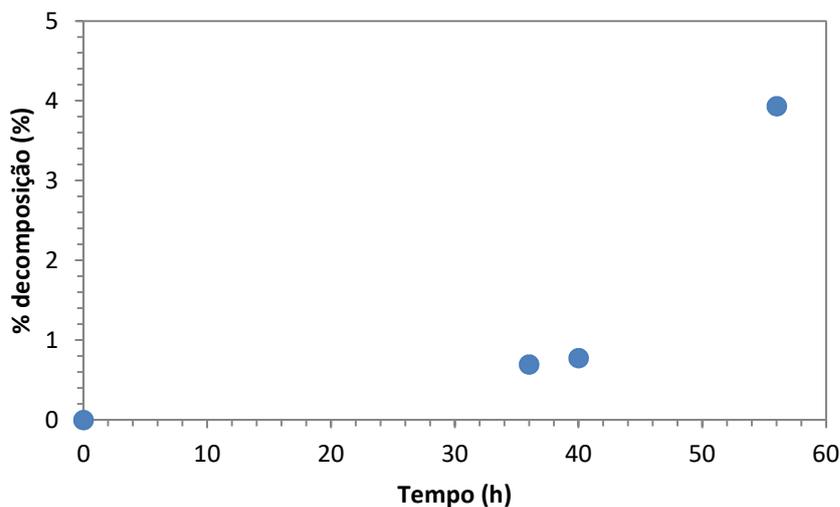
$$\frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0 - ABS_\infty} \quad (4.2)$$

Os valores da percentual de decomposição calculados foram organizados na Tabela 9 e na Figura 22.

Tabela 9 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Absorvância	% de decomposição (%)
0	0,10800	0,000
36	0,17907	0,695
40	0,18726	0,776
56	0,50969	3,930

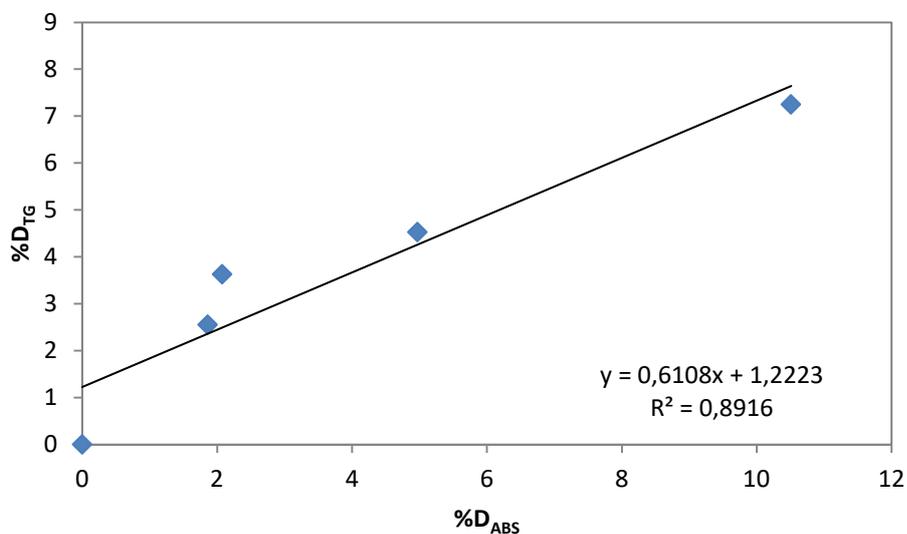
Figura 22 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.



Nota-se uma divergência nos valores do percentual de decomposição obtidos na termogravimetria e na espectrofotometria, sendo assim, considerando a análise de termogravimetria a de maior confiança e exatidão, tomou-se ela como base.

Para a correção dos valores obtidos na espectrofotometria, os valores dos percentuais calculados foram plotados (Figura 23) para obter um fator de correção da relação entre esses valores.

Figura 23 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.



4 Resultados e discussões

Com base na equação de reta obtida, adotou o valor da inclinação de reta como o fator de correção, assim, conforme mostra a Tabela 10:

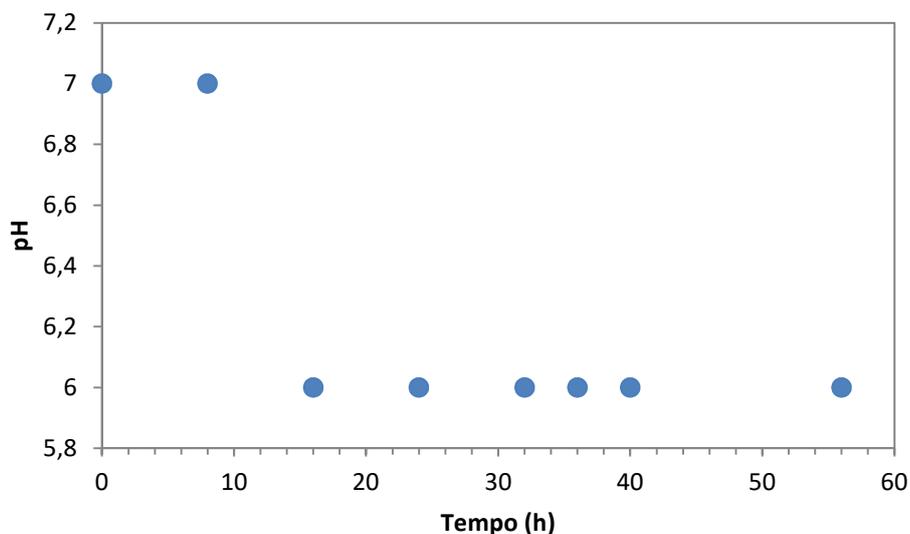
Tabela 10 – Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 0 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	% decomposição		
	Termogravimetria	Espectrofotometria	C/fator de correção
0	0,000	0,000	0,000
36	2,555	1,860	1,136
40	3,631	2,074	1,267
44	4,530	4,969	3,035
56	7,253	10,510	6,419

Observou-se que após a correção os valores se aproximaram mais do valor real, diminuindo o erro e aumentando a confiabilidade do experimento.

A decomposição do MEG é causada principalmente por oxidação ou degradação térmica. A degradação térmica do MEG resulta das seguintes condições: temperatura elevada do refulvedor, taxa alta de escoamento de calor e superaquecimento localizado, bem como a presença de sal. Verificou-se com os resultados que a temperatura do refulvedor sempre deve ser mantida abaixo de 150 °C para evitar a degradação. Além disso, a decomposição térmica do MEG cria como produtos ácidos orgânicos que reduzem o pH (Figura 24) e aumentam o percentual de degradação, gerando um ciclo destrutivo, além de indicação de degradação.

Figura 24 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG.



4.1 Sistema contendo 89 % MEG, 10 % Água e 1 % de NaCl

As curvas de TG para a solução aquosa de MEG com 1% de cloreto de sódio apresentaram o mesmo comportamento observado nas análises da solução sem a presença de sais de cloreto, isto é, presença de dois picos, o primeiro indicando a perda de água por evaporação e o segundo a volatilização do monoetilenoglicol. Entretanto suas características foram alteradas por conta da presença do sal. Para quantificar a decomposição ocorrida ao longo do tempo, foi calculada a perda de massa utilizando o software do equipamento TA60. Esse cálculo foi realizado acompanhando a curva da derivada, DTG para mensurar no início e término de cada evento ocorrido.

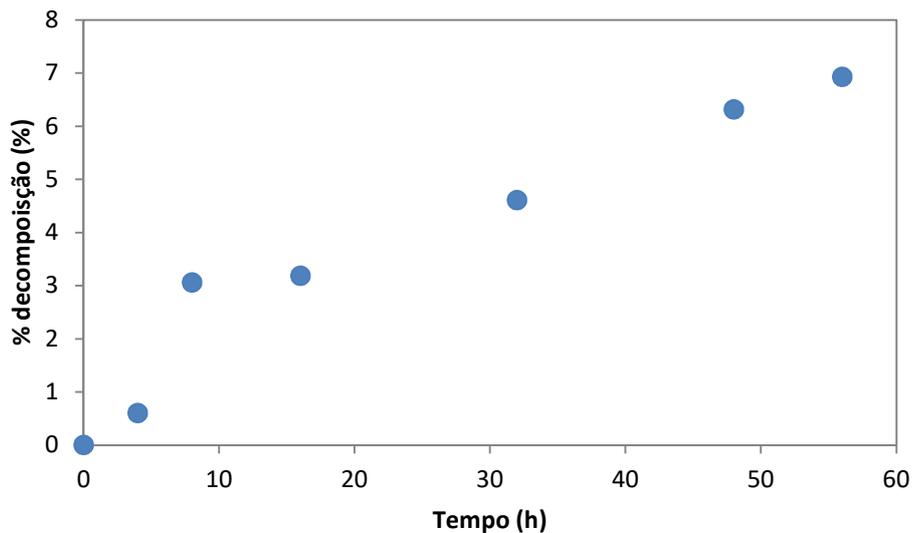
Para que fosse possível quantificar a decomposição do MEG, calculou-se a perda de massa, utilizando o software do equipamento TA60, em cada com base em cada evento presente na curva da derivada, DTG. E tomou-se como base a análise da solução virgem, preparada com a mesma concentração depois da destilação inicial, para que fosse possível acompanhar o comportamento desde o início do aquecimento, conforme está demonstrado na Figura 25, as demais curvas estão anexadas no Apêndice C. Foram calculadas então as concentrações e assim foi possível acompanhar a porcentagem de decomposição no decorrer do tempo. Os resultados obtidos foram organizados na Tabela 11.

Pelo fato da massa entre as análises não serem constantes, então a perda de massa é expressa em porcentagem, para que assim não haja divergências nos cálculos.

Tabela 11 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 1 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Perda de água (pico 1) (%)	Perda de MEG (pico 2) (%)	% decomposição (%)
0	25,276	72,761	0,000
4	24,113	73,198	0,601
8	23,081	74,986	3,058
16	22,957	75,078	3,184
32	22,746	76,114	4,608
48	23,121	77,356	6,315
56	20,826	77,798	6,923

Figura 25 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de DTG para o sistema contendo 1 % de cloreto de sódio.



A Figura 25 mostra que a decomposição ocorre de forma lenta no início do envelhecimento, não havendo alteração no seu percentual de decomposição. Com 32 horas de aquecimento o sistema se decompõe 1,5 % em relação à última alíquota analisada, 16 horas.

As análises de densidade para observar a variação de concentração e temperatura de bolha estão apresentadas na Tabela 12 e Figura 26.

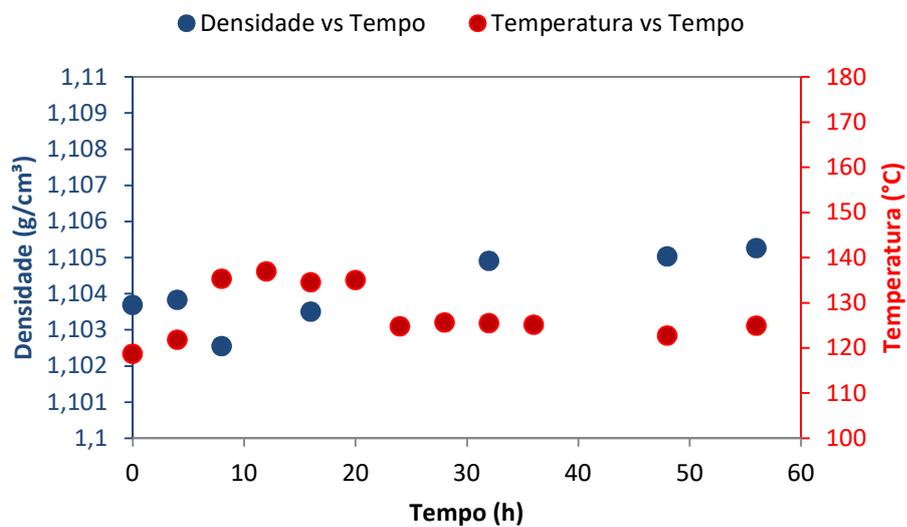
4 Resultados e discussões

Tabela 12 - Temperatura de equilíbrio, densidade e concentração das amostras aquosas contendo MEG e 1 % de cloreto de sódio a cada tempo de aquecimento, ou operação.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
0	118,7	1,10369
4	121,8	1,10383
8	135,3	1,10255
12	136,9	-*
16	134,5	1,10350
20	135	-*
24	124,8	-*
28	125,6	-*
32	125,5	1,10491
36	125,1	-*
48	122,7	1,10503
56	124,9	1,10526

* Nessas horas de aquecimento não houve coleta da amostra, apenas a medição da temperatura.

Figura 26 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar para solução contendo 1% de cloreto de sódio.

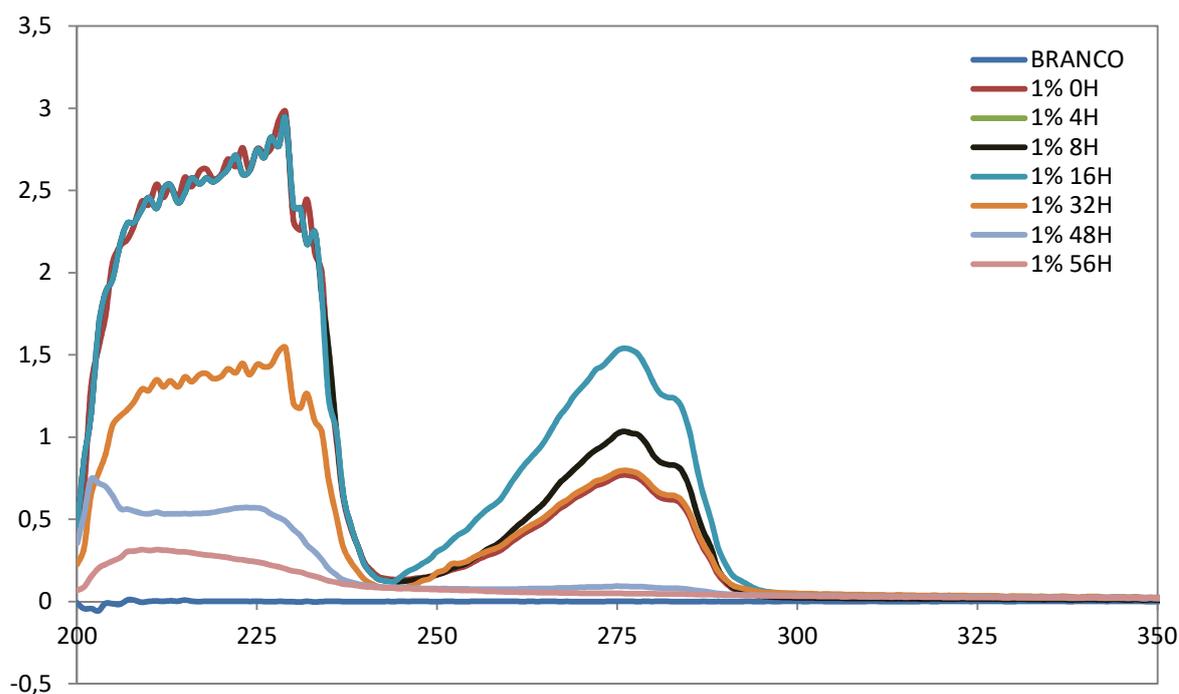


4 Resultados e discussões

Para as análises de densidade, observou-se um aumento gradativo em seus valores à medida que o tempo de aquecimento aumentava, ou no decorrer do experimento no ebuliômetro. Por outro lado, se observou uma temperatura de bolha decrescente o que podem representar a presença de novas espécies originadas da decomposição e um efeito de mistura tendendo à estabilidade. Quanto às densidades, estas não podem estimar fielmente a composição das amostras durante o envelhecimento com o cálculo do EMNC, pois na solução não haverá somente MEG puro, mas sim produtos da sua decomposição.

Quanto às análises de espectrofotometria de UV-VIS, a absorbância aumentou à medida que a amostra predominantemente de MEG foi envelhecida (Figura 27). As análises foram realizadas no intervalo de 200 a 350 nm de comprimento de onda, identificado previamente.

Figura 27 - Espectrofotometria de UV-VIS e dados de absorbância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas contendo 1 % de cloreto de sódio



Quando adiciona sal ao MEG, ocorre a formação de complexos acarretando na alteração da natureza do sistema. Na análise de espectrofotometria, é possível observar a formação dos complexos com NaCl do MEG, uma vez que o sistema começa absorver mais e em comprimentos de ondas diferentes em comparação ao sistema sem a presença de sal. Enquanto que nas análises de termogravimetria não ocorre essa percepção.

Podendo ser observado que a partir de 32 horas de aquecimento o comportamento do espectro começa a mudar, se apresentando totalmente divergente do comportamento que era dominante

4 Resultados e discussões

até então, apresentando uma mudança brusca a partir de 48 horas de aquecimento e com 56 horas o espectro absorveu uma quantidade menor. Apresentando desta forma, incidências de produtos de decomposição, uma vez que houve alteração significativa na absorção em função do comprimento de onda.

Para quantificar a degradação ocorrida ao longo do aquecimento, tomou-se como base o comprimento de onda de 230 nm.

Para este estudo desconsiderou o sinal negativo no resultado final. Utilizando a Equação 4.2:

$$\frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0 - ABS_\infty} \quad (4.2)$$

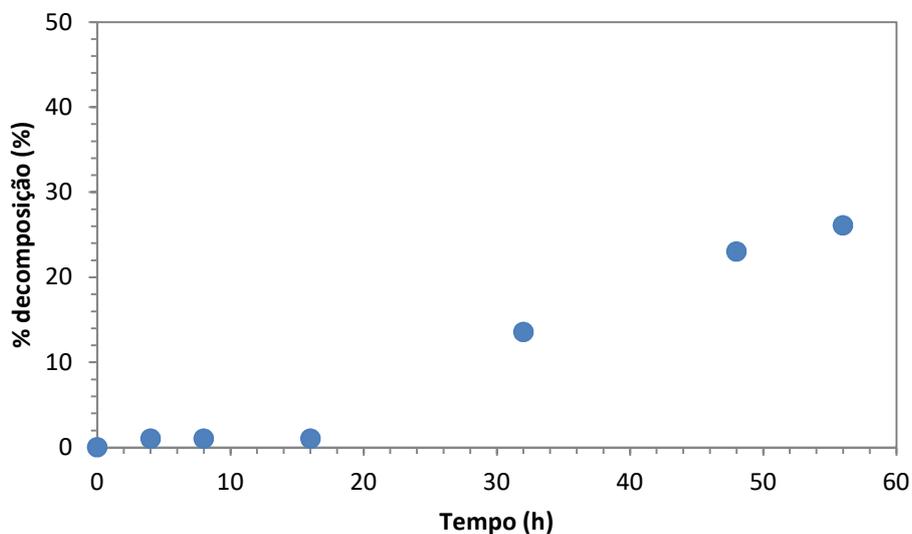
Os dados obtidos estão listados na Tabela 13 e Figura 28:

Tabela 13 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 1 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Absorbância	% decomposição
0	2,314	0,000
4	2,397	1,021
8	2,397	1,021
16	2,397	1,021
32	1,207	13,576
48	0,438	23,002
56	0,185	26,098

4 Resultados e discussões

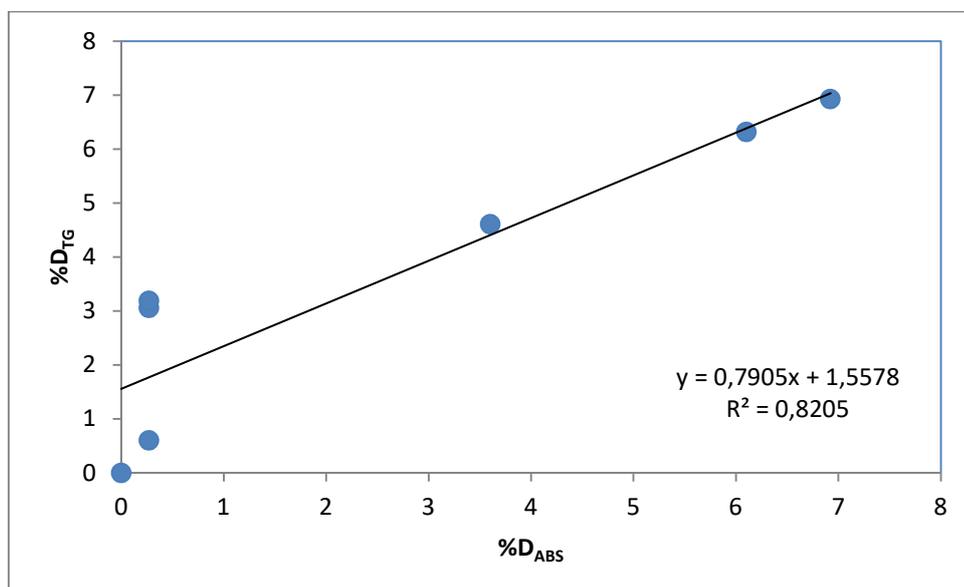
Figura 28 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 1 % de cloreto de sódio.



Na Tabela 13 e na Figura 28, mostra o percentual de decomposição da solução contendo MEG e 1 % de cloreto de sódio, concluindo que até 16 horas de aquecimento seu percentual se manteve constante e a partir de 32 horas de aquecimento o MEG tem seu percentual de decomposição aumentada consideravelmente, esse aumento se deve à presença do sal que com seu poder oxidativo ele intensifica a decomposição do composto.

Corrigindo esses valores a partir da Figura 29, obteve novos valores (Tabela 14):

Figura 29 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.



4 Resultados e discussões

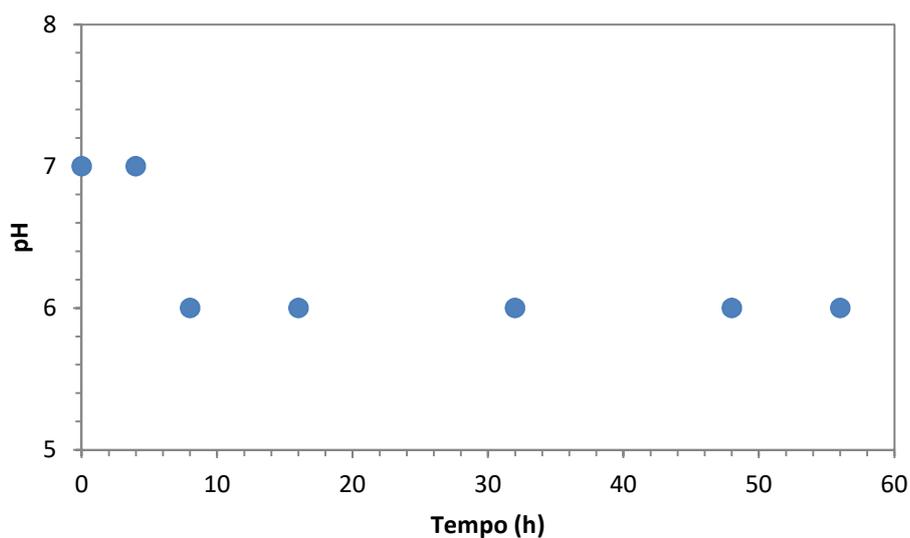
Tabela 14 - Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	% decomposição		
	Termogravimetria	Espectrofotometria	C/fator de correção
0	0,000	0,000	0,000
4	0,601	3,910	0,214
8	3,058	3,910	0,214
16	3,184	3,910	0,214
32	4,608	52,016	2,845
48	6,315	88,129	4,821
56	6,923	99,995	5,470

Os valores corrigidos se aproximaram dos valores base, e mantiveram o mesmo comportamento anteriormente apresentado, comprovando que a correção realizada é efetiva.

Para acompanhar o efeito da decomposição, foram realizadas medidas de pH ao longo do envelhecimento, uma vez que o MEG se decompõe em ácido orgânico (Figura 30).

Figura 30 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG contendo 1 % de cloreto de sódio.

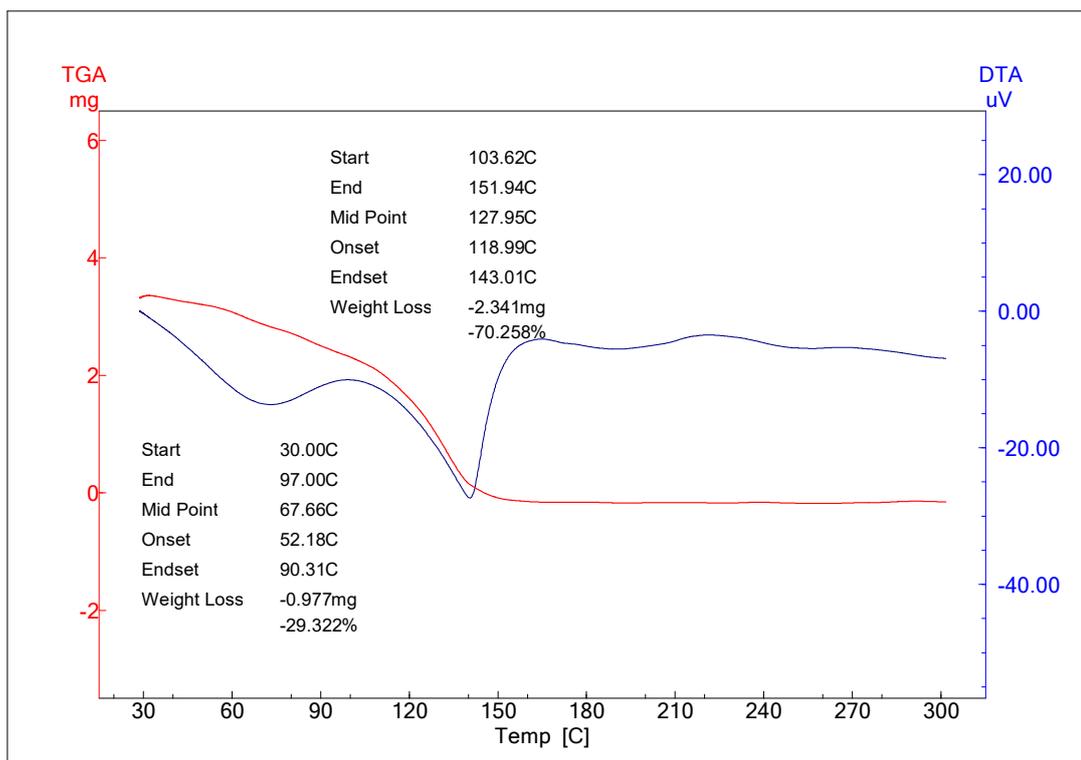


A Figura 30 ilustra o pH conforme a solução estava sendo submetida a um aquecimento, onde o seu pH se manteve neutro até com 4 horas de aquecimento, e a partir de 8 horas reduziu para 6.

4.2 Resultados preliminares do sistema contendo 89 % MEG, 10 % Água, 0,004 % CaCO_3 e 1 % de NaCl

O envelhecimento ainda está em andamento, entretanto, com dados do início do aquecimento, já se é possível obter conclusões da influência do carbonato do processo de decomposição do monoetilenoglicol. Os resultados obtidos e analisados estão organizados nas Tabelas 15.

Figura 31 – Análise de termogravimetria para o sistema MEG 89 % m/m contendo 0,004% carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.



Na Figura 31, observa que a presença de carbonato de cálcio diminuiu a temperatura *endset* (temperatura do pico) em comparação à solução contendo somente cloreto de sódio. Houve uma redução de 12,29 %, por conta disso, espera-se que a influência do carbonato no processo de envelhecimento seja também significativa. O percentual de decomposição foi quantificada, a fim de analisar melhor esse efeito do carbonato. Os dados e resultados foram organizados na Tabela 15.

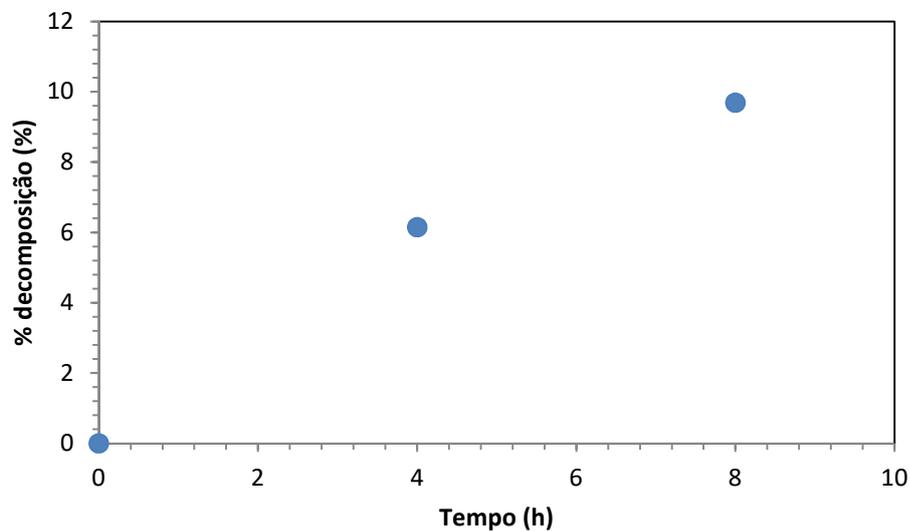
4 Resultados e discussões

Tabela 15 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 0,004% carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Perda de massa pico 1 (%)	Perda de massa pico 2 (%)	% decomposição
0	29,322	70,258	0,000
4	23,262	74,573	6,142
8	22,079	77,062	9,684

Diferente do que ocorreu com a solução contendo somente NaCl, para o caso de solução contendo carbonato de cálcio, os efeitos da decomposição surge com mais facilidade e logo no início do envelhecimento, conforme pode ser observado na Figura 32. Apresentando uma influência maior do que a do cloreto de sódio.

Figura 32 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de TG para o sistema contendo 0,004% carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio.



4 Resultados e discussões

Figura 33 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebuliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar para solução contendo carbonato de cálcio e 1 % de cloreto de sódio.

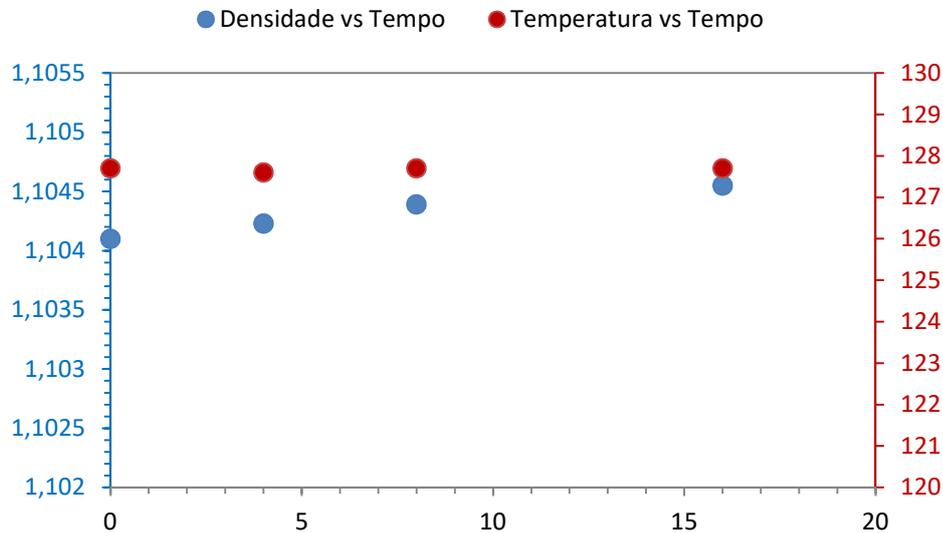


Tabela 16 - Temperatura de equilíbrio e densidade para amostras contendo MEG e carbonato de cálcio.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)
0	127,7	1,10410
4	127,6	1,10423
8	127,7	1,10439
16	127,7	1,10455

Na Tabela 16 observa-se que a temperatura se manteve constante, indicando que a alteração ocorrida na densidade não foi provocada devido à perda de água na solução. Assim como foi observado na solução contendo apenas 1 % de NaCl, a densidade também aumentou conforme o tempo de aquecimento aumentava.

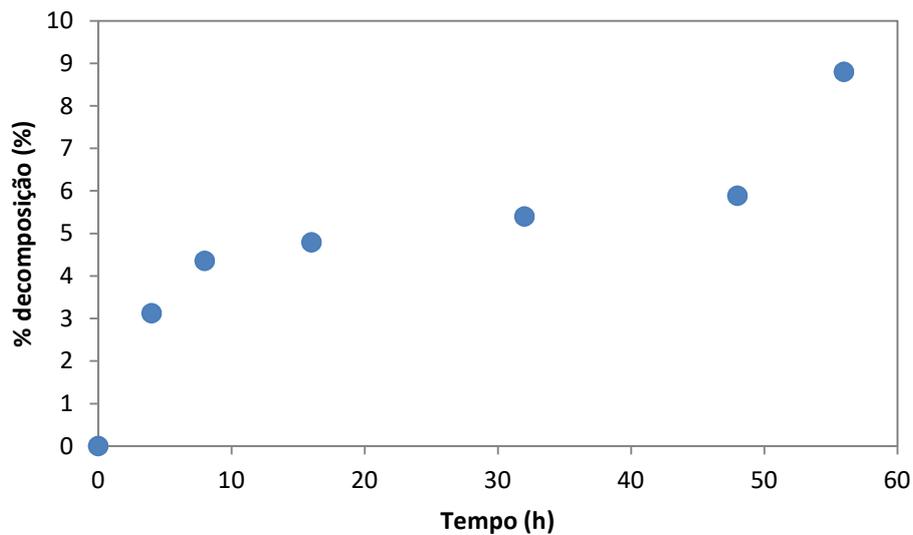
4.3 Sistema contendo 89 % MEG 8 % Água e 3% de NaCl

Para que fosse possível quantificar a decomposição do MEG, calculou-se a massa perdida em cada com base em cada evento presente na curva DTA. Foram calculadas então as concentrações e assim foi possível acompanhar a porcentagem de decomposição no decorrer do tempo. As curvas de termogravimetria com a perda de massa calculada estão localizadas no Apêndice D. Os dados obtidos foram organizados na Tabela 17 e Figura 34.

Tabela 17 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 3 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Perda de água (pico 1) (%)	Perda de MEG (pico 2) (%)	% decomposição
0	22,913	77,578	0,000
4	10,579	80,000	3,122
8	18,972	80,959	4,358
16	16,220	81,296	4,793
32	19,428	81,767	5,400
48	21,426	82,148	5,891
56	14,148	84,402	8,796

Figura 34 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de DTG para o sistema contendo 3 % de cloreto de sódio.



A decomposição ocorre de forma rápida nas primeiras 8 horas de aquecimento, a qual depois disso se mantém praticamente constante, voltando a aumentar consideravelmente após 32 horas de aquecimento, conforme pode ser observado nos valores da Tabela 17.

As análises de densidade para observar a variação de concentração e temperatura de bolha estão apresentadas na Tabela 18 e Figura 35.

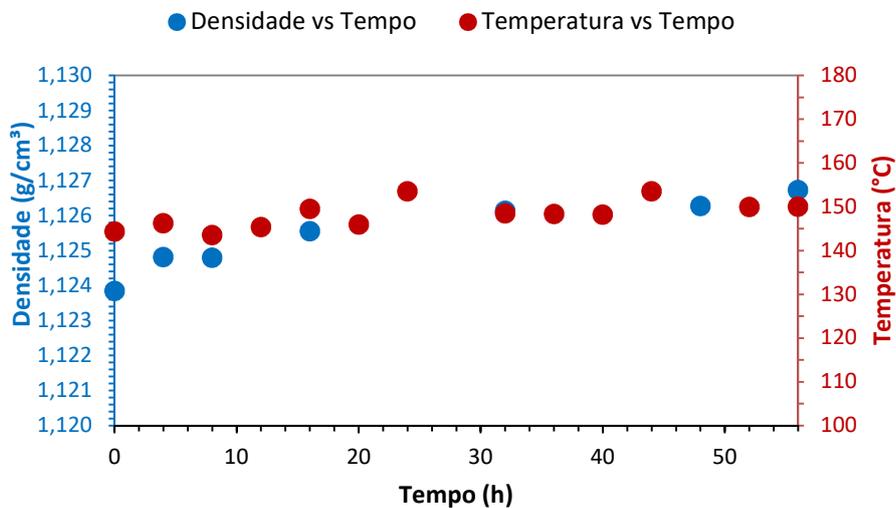
4 Resultados e discussões

Tabela 18 - Temperatura de equilíbrio, densidade e concentração das amostras aquosas contendo MEG e 3 % de cloreto de sódio, a cada tempo de aquecimento, ou operação.

Tempo (h)	Temp. (°C)	Densidade		Cond. (mS/cm)	EMNC		
		Líquido (g/cm ³)	Vapor		MEG	H2O	Sal
0	144,3	1,12385	0,9973	5,253	88,39	8,05	3,56
4	146,2	1,12481	-*	5,196	88,76	7,59	3,65
8	143,5	1,12479	0,9976	4,556	90,25	6,28	3,48
16	149,5	1,12555	0,9978	4,618	90,26	6,16	3,58
32	148,5	1,12613	0,9989	4,479	90,71	5,68	3,61
48	153,5	1,12627	-*	4,956	89,64	6,61	3,75
56	150,0	1,12672	0,9980	5,080	89,46	6,7	3,84

* A quantidade da alíquota retirada não foi suficiente para realizar as análises.

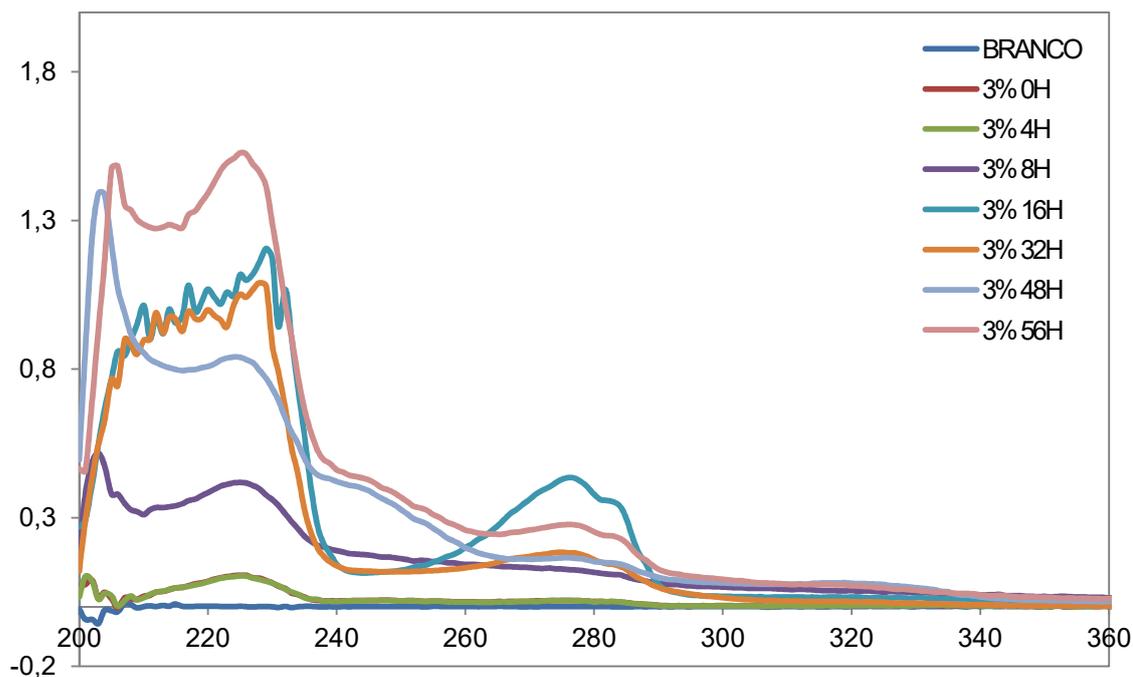
Figura 35 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar contendo 3 % de cloreto de sódio



Observou-se um aumento gradativo da densidade à medida que o tempo de aquecimento aumentava, ou no decorrer do experimento no ebulliômetro. Por outro lado, se observou uma temperatura de bolha decrescente o que podem representar a presença de novas espécies originadas da decomposição e um efeito de mistura, contudo, essa variação ocorre de forma sutil, apresentando maior variação após 16 horas, servindo como indicativo de decomposição.

Quanto às análises de espectroscopia de UV-VIS, a absorvância aumentou à medida que a amostra predominantemente de MEG foi envelhecida (Figura 36). As análises foram realizadas no intervalo de 200 a 350 nm de comprimento de onda, identificado previamente.

Figura 36 - Espectroscopia de UV-VIS e dados de absorvância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas contendo 3 % de cloreto de sódio.



Quando a concentração de sal aumenta, a formação de complexos do MEG com NaCl torna-se mais pronunciada devido a uma presença maior de íons de cloreto no sistema, influenciando no processo de decomposição.

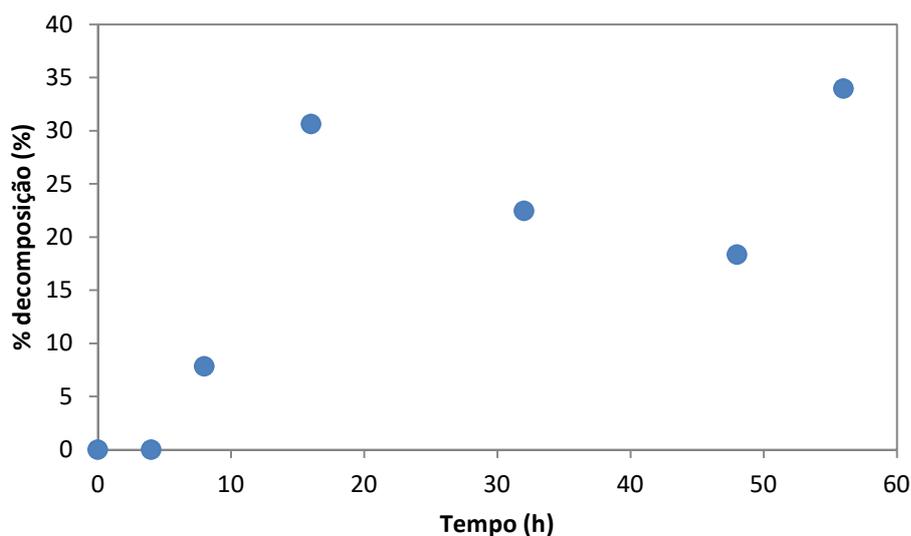
Podendo ser observado que a partir de 8 horas de aquecimento a solução aumenta sua absorvância, mas mantendo o mesmo comportamento do espectro, com 16 horas o espectro apresenta-se diferente e esse comportamento de mantém até com 48 horas de aquecimento, onde neste tempo o comportamento muda e varia até 56 horas. Indicando desta maneira, presença de componentes resultantes da decomposição do MEG.

Foram realizados cálculos para estimar a porcentagem de MEG degradada pela diferença de absorvância entre as amostras com mais tempo de aquecimento no ebulliômetro. Para isso, tomou-se como base o comprimento de onda de 230 nm. Os dados obtidos estão representados na Tabela 19 e Figura 37.

Tabela 19 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Absorbância	% decomposição
0	0,081	0,000
4	0,080	0,000
8	0,361	7,862
16	1,172	30,636
32	0,881	22,484
48	0,735	18,365
56	1,290	33,961

Figura 37 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.



Analisando o comportamento geral apresentado na Tabela 19 e Figura 37, observa que o aumento do percentual de decomposição é contínuo, ou seja, à medida que o tempo de aquecimento aumenta a decomposição aumenta. Com isso, nesse intervalo de tempo de envelhecimento, não ocorreu estabilidade desse percentual, conforme foi observado para a solução de 1 % de cloreto de sódio.

A Figura 38 relaciona os valores dos percentuais de decomposição de duas análises, após a correção, os valores do percentual de decomposição da absorbância estão representados na Tabela 20.

4 Resultados e discussões

Figura 38 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.

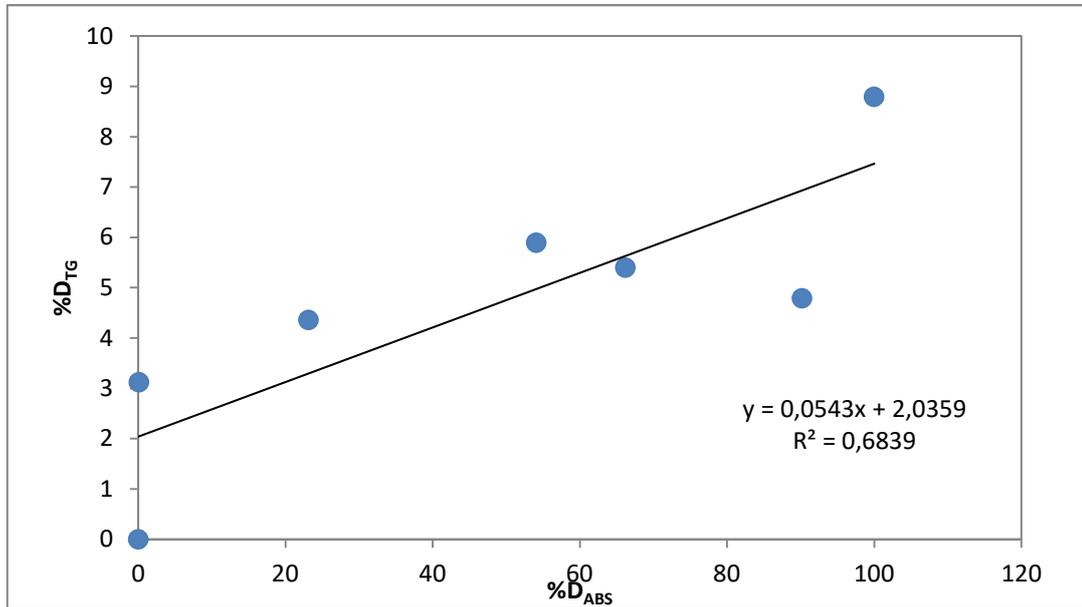
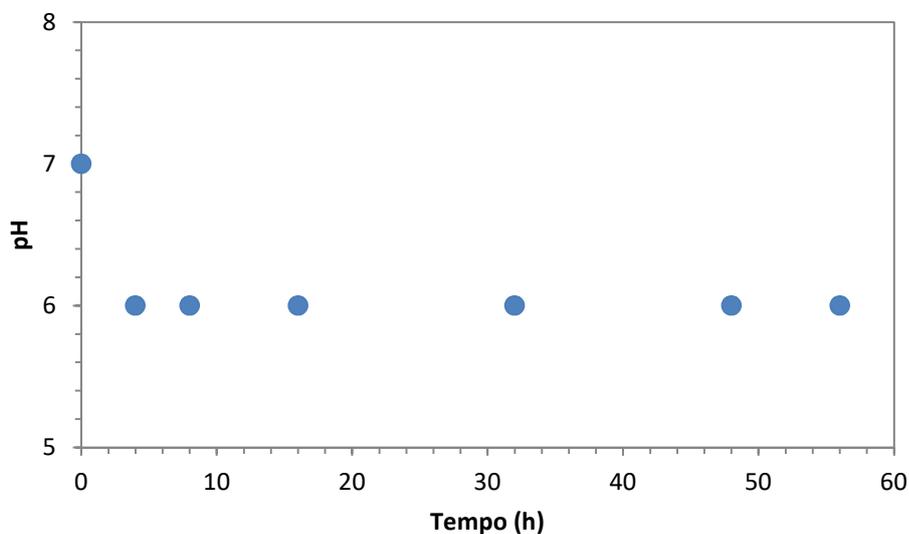


Tabela 20 - - Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 3 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	% decomposição		
	Termogravimetria	Espectrofotometria	C/fator de correção
0	0,000	0,000	0,000
4	3,122	0,088	0,005
8	4,358	23,149	1,257
16	4,793	90,207	4,898
32	5,400	66,203	3,595
48	5,891	54,078	2,936
56	8,796	100,000	5,430

E com isso observou que os valores se aproximaram mais dos valores tidos como corretos, porém apresentando uma margem de erro.

Figura 39 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG contendo 3 % de cloreto de sódio.



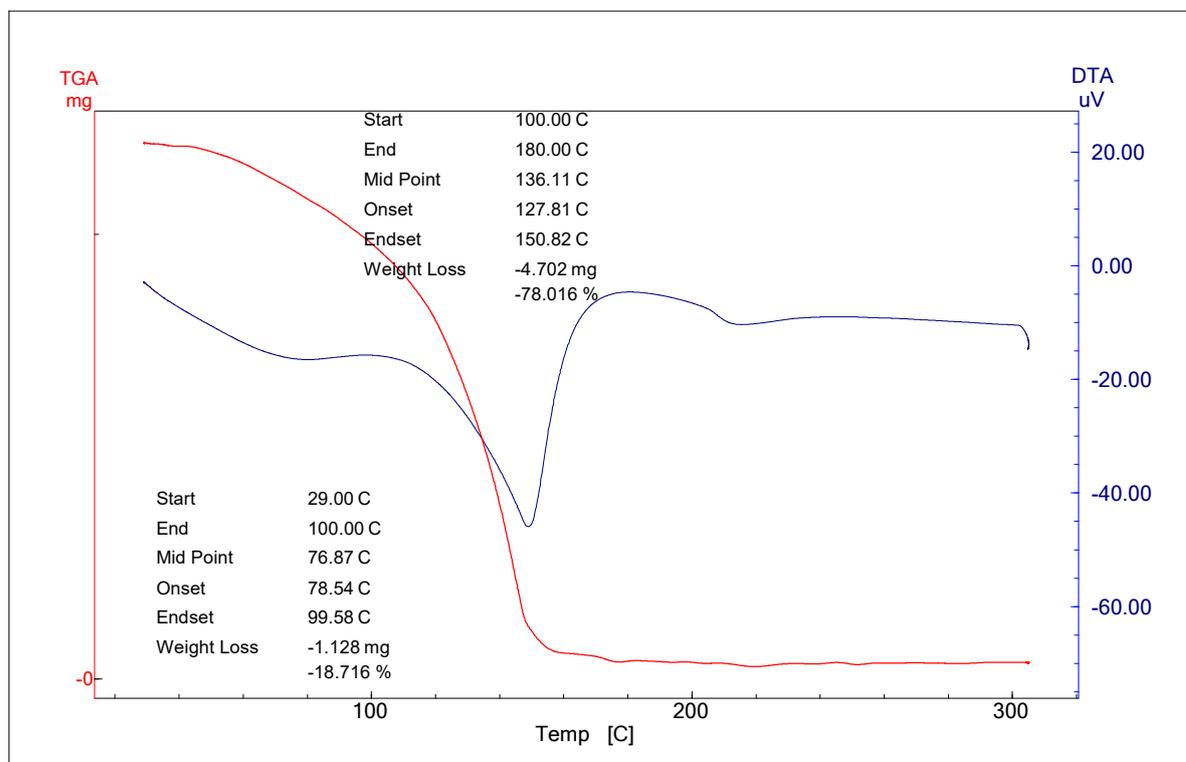
A Figura 39 ilustra a variação do pH conforme a solução era sendo submetida a um aquecimento, onde o seu pH se manteve neutro, e a partir de 4 horas abaixou para 6, contudo, a justificativa dessa variação em pouco tempo pode ser explicado devido à destilação inicial que a solução passou, a qual dura em média 2 horas, nas mesmas condições de envelhecimento. Totalizando, desta forma, 6 horas de aquecimento.

4.4 Sistema contendo 89 % MEG, 6% Água e 5 % de NaCl

As curvas de termogravimetria das amostras coletadas se encontram no Apêndice. Dando destaque a curva da amostra de aquecimento de 8 horas (Figura 40).

4 Resultados e discussões

Figura 40 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.



O primeiro evento (Figura 40) finaliza a 100 °C representando a vaporização da água presente no sistema, enquanto que o segundo pico se estende até 180 °C indicando o evento de decomposição do monoetilenoglicol da mistura. Atenta-se para dois fatores, por apresentar uma concentração de sal alta, não houve decomposição de toda a massa da solução, sobrando aproximadamente 3,3 % de solução. Essa porcentagem se refere à massa que sobrou do sal, por possuir elevado ponto de fusão (801 °C), por se tratar de uma mistura homogênea, houve transferência de massa no decorrer que o MEG foi se decompondo, arrastando parte do sal junto.

O segundo fator é a presença do desvio, o qual não foi observado nas análises anterior, logo após a decomposição do MEG, esse desvio ocorreu devido à alteração ocorrida na compactação da amostra resultante da decomposição térmica.

Para que fosse possível quantificar a decomposição do MEG, calculou-se a massa perdida com base em cada evento presente na curva DTA (Figura 40). E tomou-se como base a análise da solução virgem, preparada com a mesma concentração depois da destilação inicial,

4 Resultados e discussões

para que fosse possível acompanhar o comportamento desde o início do aquecimento. Foram calculadas então as concentrações e assim foi possível acompanhar a porcentagem de decomposição no decorrer do tempo.

A relação usada para a quantificação da decomposição foi a Equação 4.1, a mesma utilizada para os sistemas anteriores:

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.1)$$

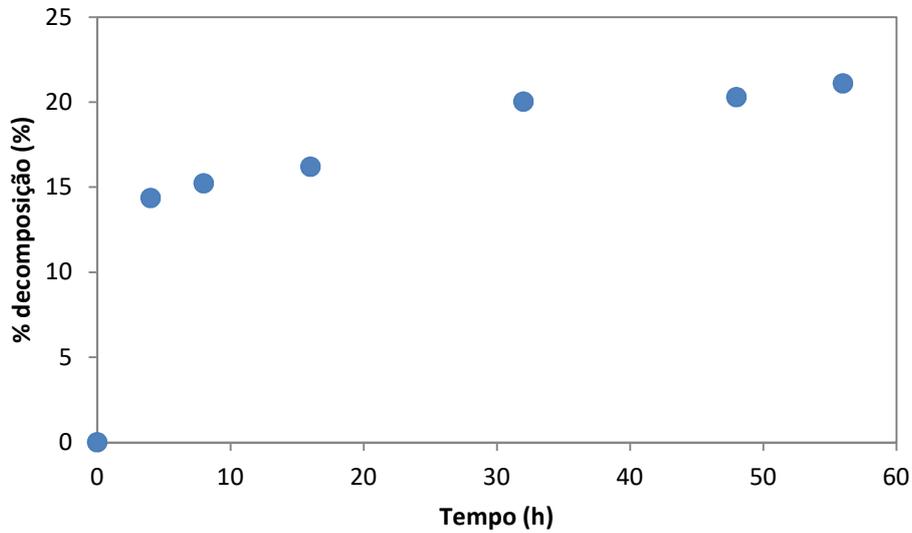
A Tabela 21 apresenta esses valores obtidos, assim como o tempo de aquecimento referente à perda de massa ocorrida em cada pico. E a Figura 41 relaciona o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento.

Tabela 21 - Perda de massa ocorrida em cada evento presente nas curvas de termogravimetria da solução de MEG pobre contendo 5 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Perda de água (pico 1) (%)	Perda de MEG (pico 2) (%)	% decomposição
0	24,593	67,712	0,000
4	19,227	77,442	14,370
8	18,716	78,016	15,217
16	16,129	78,687	16,208
32	19,714	81,271	20,025
48	12,624	81,446	20,283
56	11,026	81,997	21,097

4 Resultados e discussões

Figura 41 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para as análises de TG para o sistema contendo 5 % de cloreto de sódio.



Com apenas 4 horas de aquecimento (Figura 41), já houve 14,37 % de decomposição do sistema. Após esse tempo, o percentual aumenta 1 % nos tempos de aquecimento de 8 e 16, voltando a decompor mais rapidamente com 32 horas e em seguida com 56 horas de envelhecimento.

Observou-se um aumento na densidade à medida que o tempo de aquecimento aumentava, ou no decorrer do experimento no ebuliômetro. Por outro lado, se observou uma temperatura de bolha pouco variou, apresentando uma variação maior nas primeiras 4 horas de aquecimento, podendo indicar mais um indício de decomposição. As análises de densidade para observar a variação de concentração e temperatura de bolha estão apresentadas na Tabela 22 e Figura 42.

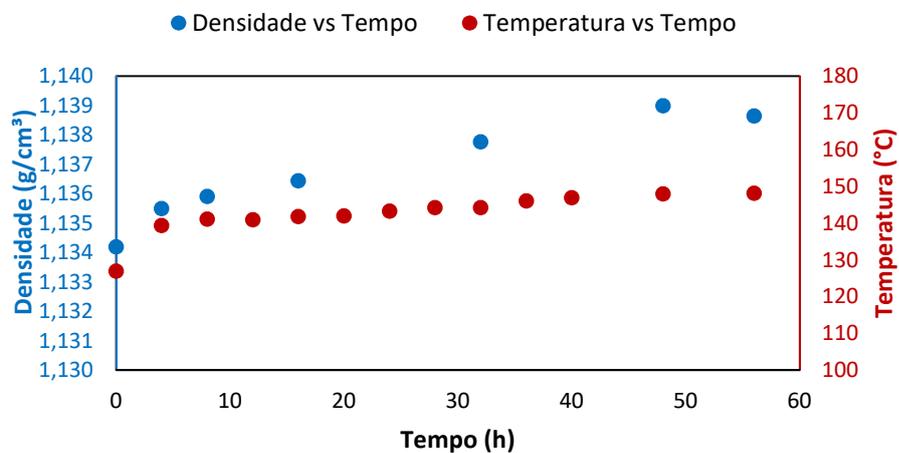
4 Resultados e discussões

Tabela 22 - Dados extraídos dos termogramas gerados no DSC das amostras aquosas do ebulliômetro com MEG em média de 89 %, m/m e 5 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Densidade		Cond. (mS/cm)	EMNC		
	Líquido (g/cm ³)	Vapor		MEG	H2O (%)	Sal
0	1,13420	-*	-*	-	-	-
4	1,13551	0,99765	-*	-	-	-
8	1,13591	-*	-*	-	-	-
16	1,13644	0,99911	8,097	86,18	8,25	5,57
32	1,13777	0,99755	7,243	87,76	6,67	5,57
48	1,13900	0,99757	-*	-	-	-
56	1,13865	0,99822	6,930	88,41	5,98	5,62

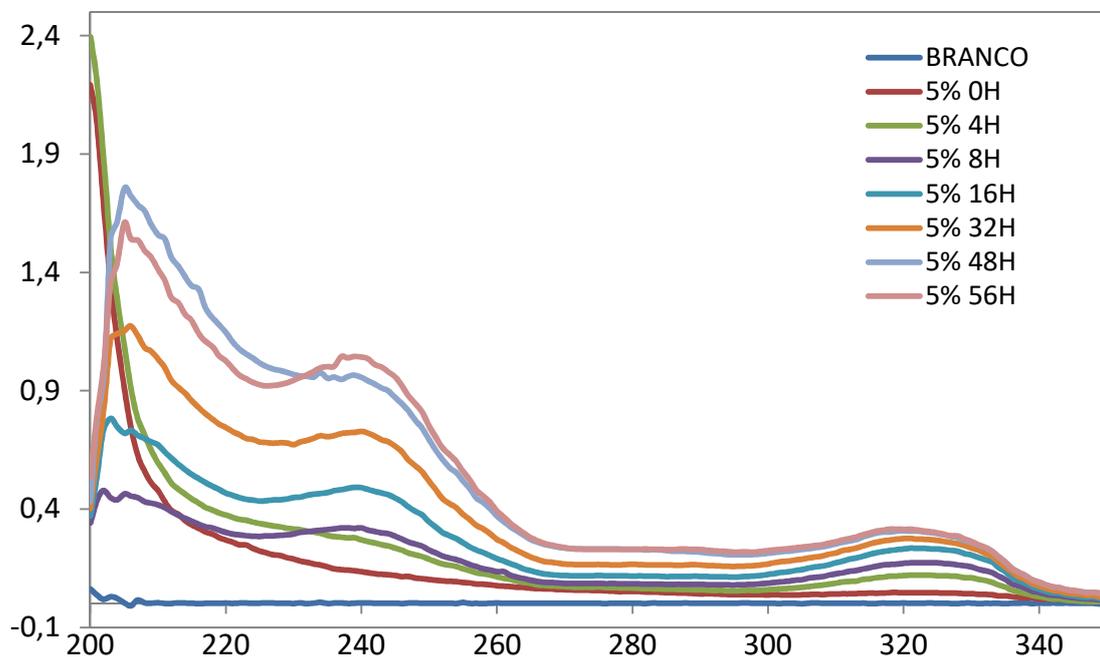
* Nessas horas de aquecimento não houve coleta da amostra, apenas a medição da temperatura.

Figura 42 - Dados de densidade e temperatura em equilíbrio versus tempo de aquecimento no ebulliômetro na pressão atmosférica e na presença de ar contendo 5 % de cloreto de sódio.



Quanto às análises de espectroscopia de UV-VIS, a absorvância aumentou à medida que a amostra predominantemente de MEG foi envelhecida (Figura 43 e Tabela 23). As análises foram realizadas no intervalo de 200 a 350 nm de comprimento de onda, identificado previamente.

Figura 43 - Espectroscopia de UV-VIS e dados de absorbância (230 nm) versus tempo de aquecimento das amostras estudadas contendo 5 % de cloreto de sódio.



Conforme pode ter sido observado, à medida que a concentração de sal de cloreto aumenta no sistema, mais o sistema absorve luz, e o comprimento de onda onde ocorre a absorbância varia também. Isso se deve ao fato da quantidade de complexos aumentar, alterando ainda mais a natureza do sistema.

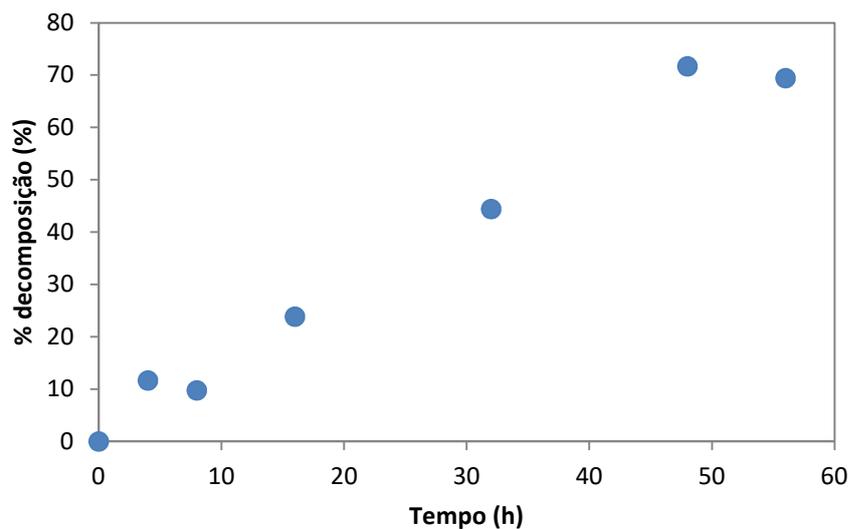
Observa-se na Figura 43 que a partir de 8 horas os espectros apresentam-se diferentes e esse comportamento se mantém até o final do aquecimento, e em paralelo ocorre o aumento de absorbância nos respectivos comprimentos de onda. Indicando desta maneira, presença de componentes resultantes da decomposição do MEG.

Tabela 23 - Percentuais de decomposição calculadas em função do tempo de aquecimento para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	Absorbância	% decomposição
0	0,189	0,000
4	0,316	11,624
8	0,295	9,734
16	0,449	23,855
32	0,672	44,383
48	0,969	71,637
56	0,944	69,388

Fonte: Própria autora.

Figura 44 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição com o tempo de aquecimento para a análise de espectrofotometria para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.



Observa-se na Figura 44 e Tabela 23, que no período compreendido entre 48 – 56 horas a decomposição se manteve praticamente constante, indicando que a decomposição para a solução de MEG pobre contendo 5 % de cloreto de sódio é mais rápida no início, isto é, sua concentração quando mais alta, apresenta maior influência sobre a decomposição. Com a correção desses valores, os novos valores estão representados na Figura 45 e Tabela 24.

Figura 45 - Gráfico relacionando o percentual de decomposição da termogravimetria com a espectrofotometria para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.

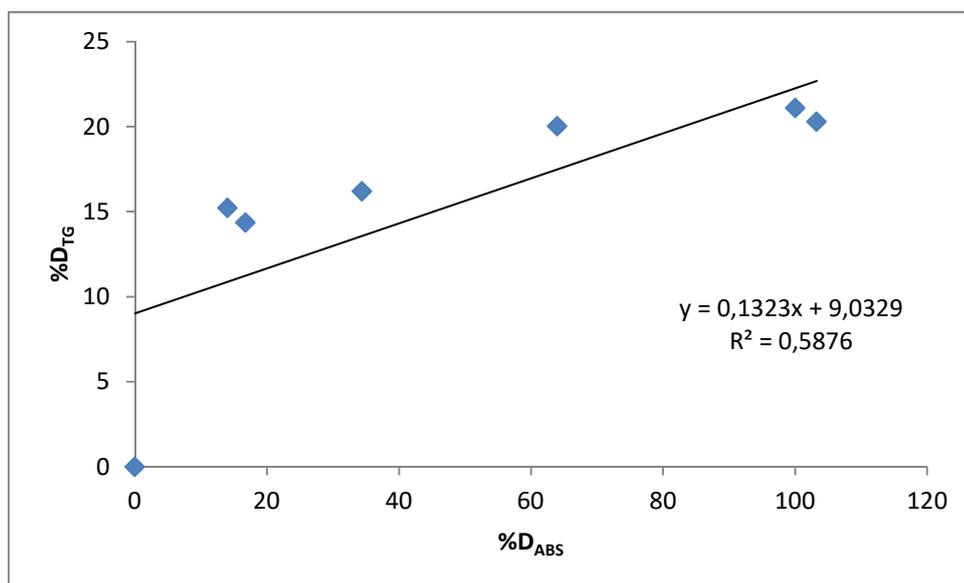


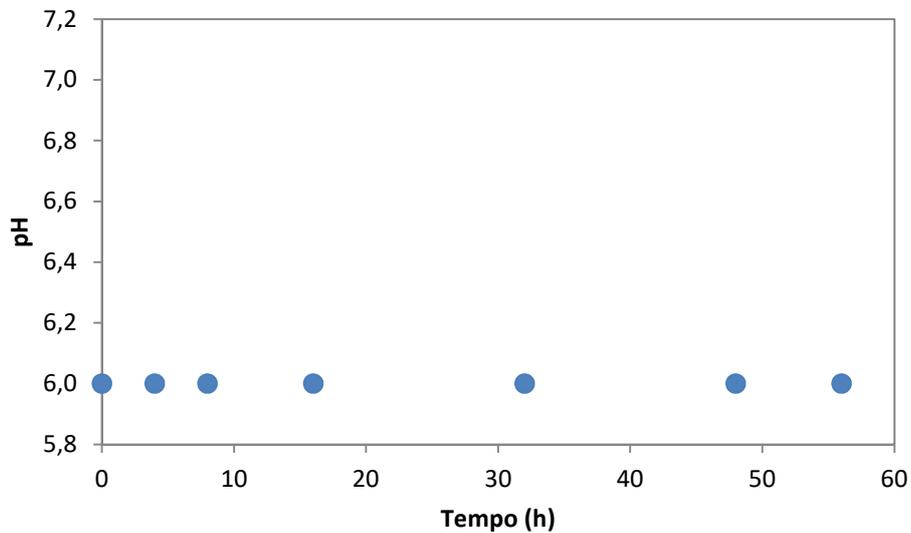
Tabela 24 - Tabela com dados do percentual de decomposição da espectrofotometria corrigidos para a solução contendo 5 % de cloreto de sódio.

Tempo (h)	% decomposição		
	Termogravimetria	Espectrofotometria	C/fator de correção
0	0,000	0,000	0,000
4	14,370	16,755	2,217
8	15,217	14,031	1,856
16	16,208	34,384	4,549
32	20,025	63,973	8,464
48	20,283	103,257	13,661
56	21,097	100,0136	13,232

Assim como foi observado nas soluções anteriores, o efeito da decomposição na espectrofotometria se dá de forma gradativa (Tabela 24), enquanto que na termogravimetria o percentual de decomposição dá início de maneira brusca.

Na Figura 46, observa-se um comportamento diferente no pH quanto aos demais sistemas.

Figura 46 - Valores de pH versus tempo de aquecimento das amostras aquosas de MEG contendo 5 % de cloreto de sódio.



Na Figura 46 mostra que o pH se iniciou e se manteve em 6 ao longo de todo o envelhecimento, isso mostra que devido a alta concentração de sal na solução, necessitou apenas da primeira destilação para que surgisse indícios de início de decomposição fosse provocado.

4.5 Análises estatísticas

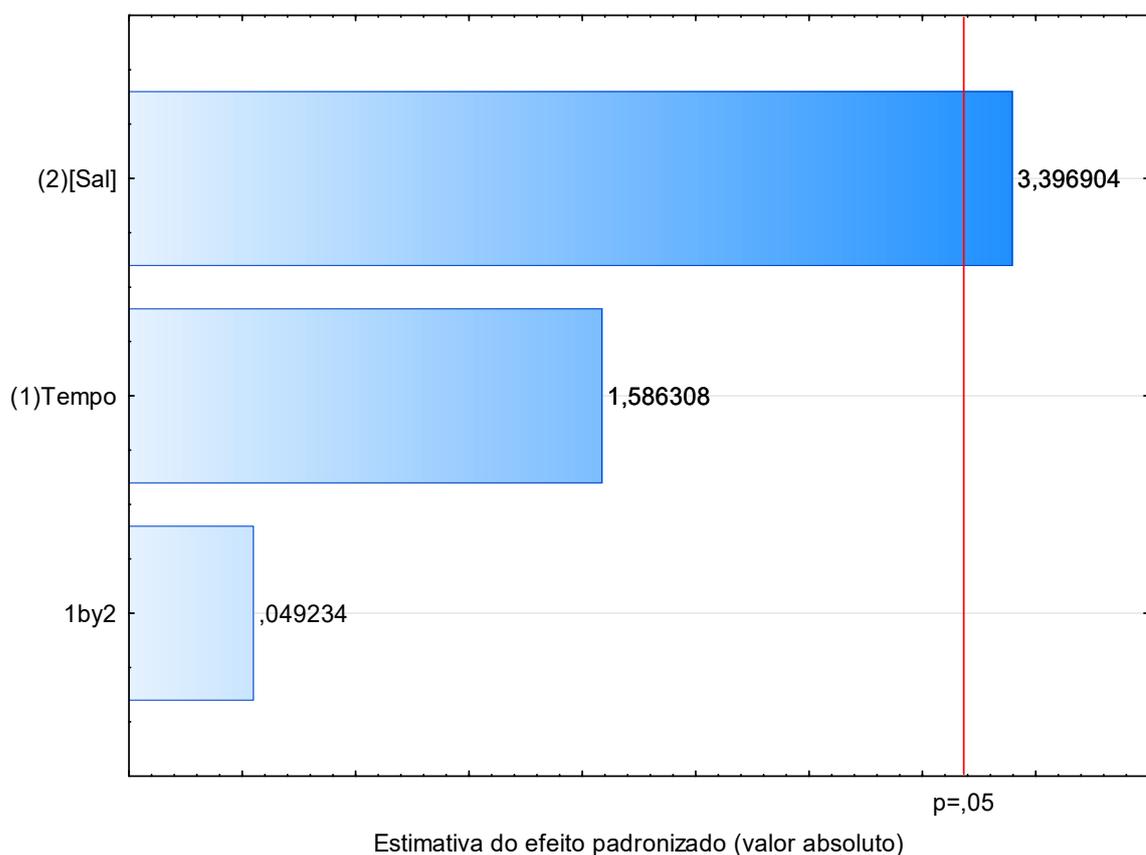
Utilizou o software STATISTICA v10.0.228.8 para analisar a influência de cada variável, isto é, tempo, temperatura e concentração de sal, no processo de envelhecimento térmico do monoetilenoglicol.

Tabela 25 – Resultados experimentais dos percentuais obtidos pelas curvas de termogravimetria.

Variáveis independentes codificadas		Variáveis independentes naturais		Variável dependente	
Tempo	[Sal]	Tempo	[Sal]	% decomposição	
-1,0	-1,0	4	1	0,601	
1,0	-1,0	56	1	6,923	
-1,0	1,0	4	5	14,370	
1,0	1,0	56	5	21,097	
0,0	0,0	32	3	5,400	
0,0	0,0	32	3	5,215	
0,0	0,0	32	3	5,308	

Os resultados obtidos analisando os efeitos do tempo e concentração do sal (Tabela 25) estão apresentados nas Figuras 47 – 50 e nas Tabelas 26 e 27.

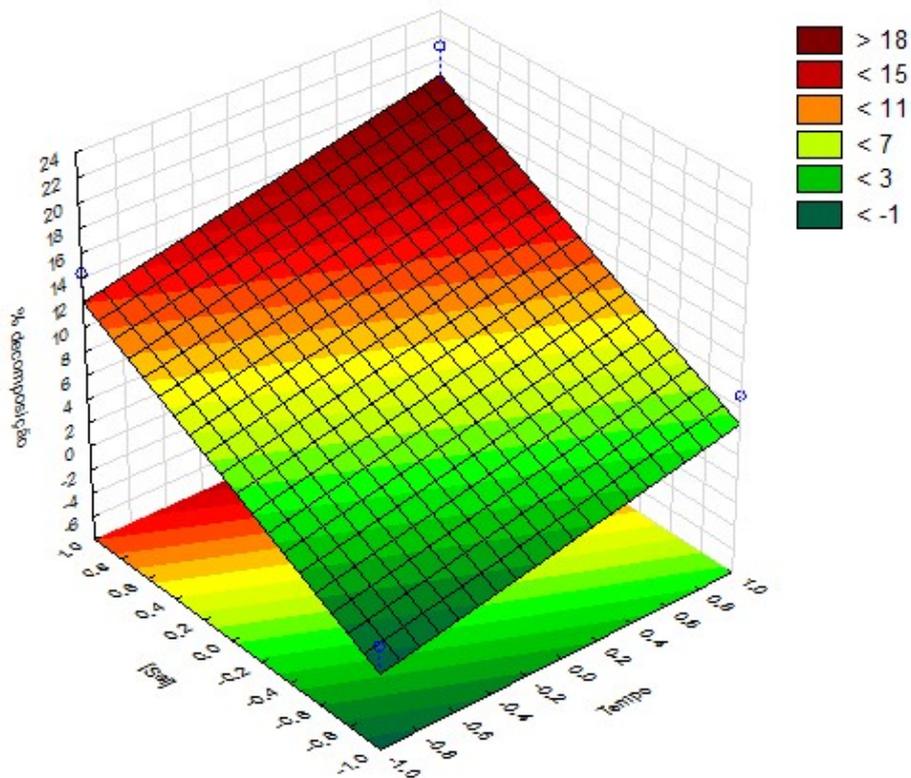
Figura 47 – Diagrama de Pareto referente à influência das variáveis concentração de NaCl e tempo na decomposição do MEG



4 Resultados e discussões

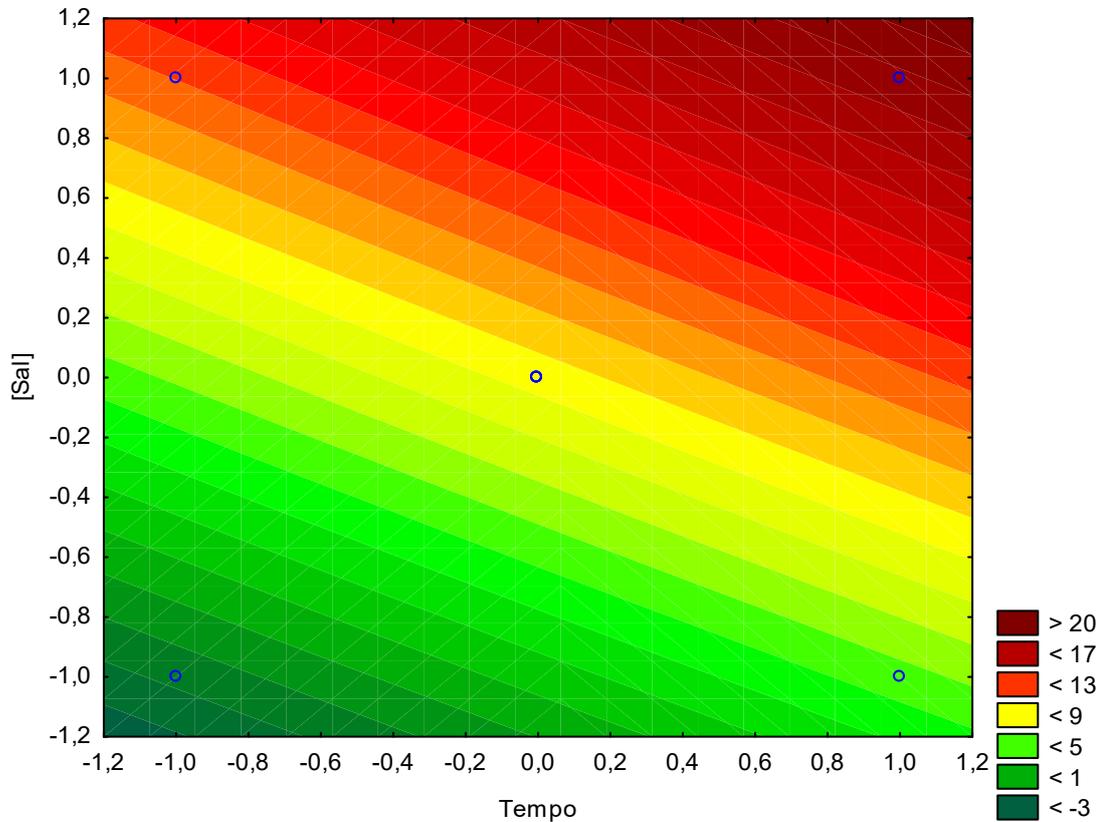
O diagrama de Pareto (Figura 47) mostra os efeitos das variáveis estudadas de maneira individual, e as interações entre si (1 by 2), com isso, o efeito mais significativo é o da concentração de Cloreto de Sódio, uma vez que, a barra correspondente extrapolou o nível de significância de 95 % de confiança do diagrama de Pareto.

Figura 48 – Superfície de resposta referente à influência das variáveis concentração de NaCl e tempo na decomposição do MEG



Na superfície de resposta referente à influência das variáveis (Figura 48), apresentou uma inclinação mais elevada em direção ao eixo da concentração do sal, confirmando o que foi observado no diagrama de Pareto.

Figura 49 – Gráfico do contorno da resposta referente à influência das variáveis concentração de NaCl e tempo na decomposição do MEG



Para melhor visualização do que foi obtido na Figura 48, a Figura 49 mostra que o aumento na concentração do sal influencia mais na decomposição do MEG, enquanto que o tempo de aquecimento possui uma influência insignificante para este caso.

Tabela 26 – Efeitos estimados

Fator	Efeito	Std. Err.	t(3)	p	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt.	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt.
Mean/Interc.	8,41629	1,554572	5,413894	0,012360	3,4689	13,36363	8,416286	1,554572	3,46894	13,36363
Tempo	6,52450	4,113010	1,586308	0,210858	-6,5649	19,61393	3,262250	2,056505	-3,28247	9,80697
[Sal]	13,97150	4,113010	3,396904	0,042558	0,8821	27,06093	6,985750	2,056505	0,44103	13,53047
1 by 2	0,20250	4,113010	0,049234	0,963827	-12,8869	13,29193	0,101250	2,056505	-6,44347	6,64597

Tabela 27 – Tabela com dados da ANOVA

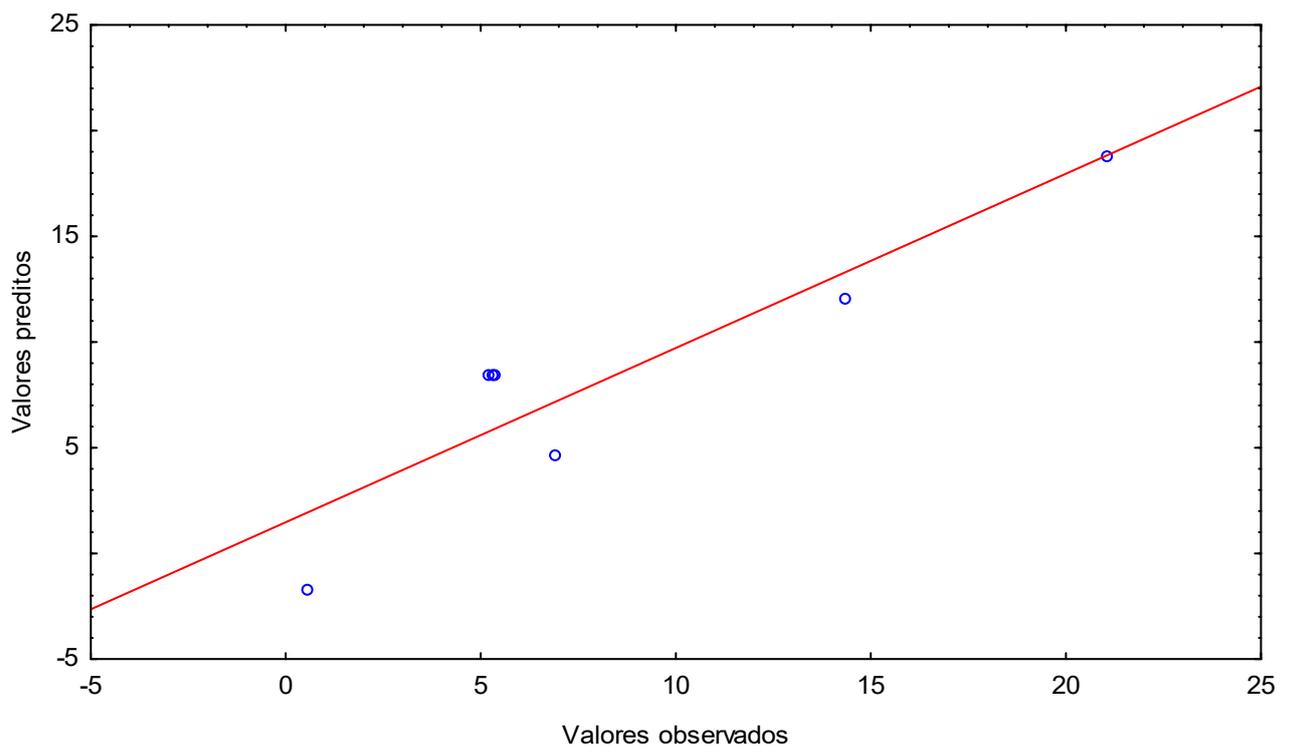
Fator	SS	df	MS	F	p
Tempo	42,5691	1	42,5691	2,51637	0,210858
[Sal]	195,2028	1	195,2028	11,53896	0,042558
1 by 2	0,0410	1	0,0410	0,00242	0,963827
Error	50,7506	3	16,9169	-	-
Total SS	288,5635	6	-	-	-

4 Resultados e discussões

Onde os valores em vermelho das Tabelas 26 e 27 indicam que esses efeitos são significativos para valores de $p < 0,05$. Como base nos efeitos foi proposto um modelo polinomial ($y=a_0+a_1 \cdot t+a_2 \cdot x$) para representar o comportamento da decomposição, em que os termos a_0 , a_1 e a_2 representam, respectivamente, o percentual de decomposição do MEG e os parâmetros que afetam nessa decomposição. Quanto as variáveis independentes, t representa o tempo de aquecimento, e x a composição do sal.

Desta forma, os dados que apresentam o valor de p superior a 0,05 foram descartados. De acordo com a Tabela 26, a variável que apresentou maior influência foi a concentração de sal, assim como pode ser confirmado também por meio da Tabela 27. Reforçando o que foi observado pelo diagrama de Pareto e pelos gráficos de superfície e de contorno.

Figura 50 – Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo de ajuste dos dados.



Fonte: Própria autora.

Na Figura 50 os valores observados foram relacionados com os valores preditos, obtendo um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,99747.

Não foi possível realizar esse estudo relacionando as variáveis, tempo, temperatura e concentração de sal, pelo fato de que a temperatura não é uma variável controlada, variando desta forma para cada concentração de sal. Entretanto, observa-se que sua influência não é

4 Resultados e discussões

significante, uma vez que esta variável se manteve aproximadamente constante ao longo de todo o experimento. Indicando que houve decomposição, uma vez que se houvesse o aumento desta, seria sinal de que apenas a concentração de água estaria diminuindo, e esse aumento seria provocado pela maior presença do MEG e de NaCl na solução.

5 CONCLUSÕES

A partir das análises das caracterizações de cada sistema, foi possível determinar o tempo que cada solução começa a apresentar indícios de decomposição, observando que o cloreto de sódio tem grande influência no aumento da decomposição do monoetilenoglicol.

Seus produtos de decomposição, ainda pouco estudados, são ácidos orgânicos, conforme pode ser verificado nas análises de pH, na qual houve uma redução do mesmo ao longo do envelhecimento. Além disso, seu vapor é nocivo à saúde humana, uma vez que pode conter óxidos de carbono, CO e CO₂.

Além disso, foi verificado que houve coerência nas análises quantitativas de cada alíquota, resultando com que uma análise seja o complemento da outra. Observou-se que à medida que a concentração do sal aumenta, mais facilmente o MEG se decompõe.

Aliás, os sais de cloretos quando adicionados no MEG, ocorre a formação de complexos. Os complexos de MEG com NaCl modificam a natureza do sistema, sendo possível detectar essa alteração ocorrida pela presença de complexos com a análise de espectrofotometria. Foi observado que conforme a concentração de íons de cloreto aumentava no sistema, mais complexos foram formados. Foi possível observar a presença desses, pelo fato da absorbância ter aumentado em sistemas com concentrações maiores de sal, e o comprimento de onda onde absorveu ter variado. Entretanto, a análise de termogravimetria não é capaz de detectar essa alteração ocorrida pela presença de complexos, concluindo que uma análise é complemento da outra.

Contudo, para sistemas com ausência de sais, os efeitos da decomposição são mais revelados após 44 horas, conforme foi visto nas análises de calorimetria, termogravimetria e espectrofotometria. Enquanto que para sistemas contendo 1 % de NaCl, nas análises de termogravimetria e de espectrofotometria, esses efeitos puderam ser observados após 32 horas de aquecimento.

A partir do momento que essa concentração do sal se torna maior, seu tempo para a decomposição diminui significativamente. Isto é, com 3 % de NaCl, as análises de termogravimetria registraram diferenças em seu comportamento a partir da alíquota de 32 horas de aquecimento, enquanto que na de espectrofotometria, os espectros se apresentaram

5 Conclusões

diferentes do comportamento que vinha sendo seguido, a partir da amostra de 16 horas a qual apontou sua primeira mudança.

Com a presença de 5 % de NaCl em sua composição, a análise de termogravimetria registrou mudanças na taxa de decomposição com 4 horas de aquecimento, enquanto que os espectros se apresentaram diferentes após 8 horas de aquecimento.

Quando se adiciona CaCO_3 , os indícios de decomposição surgem com mais facilidade. Isso se deve a maior presença de íons de sais diferentes na solução de MEG, reduzindo por conta disso sua solubilidade em água.

Com base nos resultados do planejamento experimental obtidos pelo STATISTICA, observa que a variável de maior influência na decomposição do MEG é a concentração de Cloreto de Sódio na solução. Com isso, confirma-se o que foi observado nos resultados obtidos das caracterizações das alíquotas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAI, AN-003. Measuring Purity of MEG (monoethylene glycol). Applied Analytics Application Note, 2017. 5 p.

AHMED, Tarek. Vapor-Liquid Phase Equilibria. In: AHMED, Tarek. Reservoir Engineering Handbook. 3. ed. Elsevier, 2006. Cap. 15. p. 1096-1234.

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.

AMARAL FILHO, João Henrique Bernardo et al. A UTILIZAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL COMO AGENTE INIBIDOR DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO. Cadernos de Graduação, Aracaju, v. 3, n. 2, p.11-22, mar. 2016.

ANP. Constituição (2008). Portaria nº 16, de 17 de junho de 2008. Estabelece a especificação do gás natural, nacional ou importador, a ser comercializado em todo território nacional.

BARROS, Evandro Vieira de. A matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. Engevista, Niterói, v. 9, n. 1, p.47-56, jun. 2007.

BERNAL, Cláudia, COUTO, Andréa Boldarini, SUSETE, Trazzi Breviglieri, CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. INFLUÊNCIA DE ALGUNS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NOS RESULTADOS DE ANÁLISES CALORIMÉTRICAS DIFERENCIAIS - DSC. Química Nova, São Carlos, v. 25, n. 5, p.849-855, 3 jan. 2002.

BIANCARDI OLIVEIRA, Mabelle, ADILSON DE CASTRO, José, SILVA, Alexandre José da. Modelagem da cinética de formação de hidratos utilizando o Modelo do Campo de Fase em condições similares a dutos de petróleo. Revista Escola de Minas 2008, Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56416457014>>_ISSN 0370-4467. Acesso em 23/08/2017.

BRAGA, Benedito, HESPANHOL, Ivanildo, CONEJO, João G. Lotufo, MIERZWA, José Carlos, BARROS, Mario Thadeu L. de, SPENCER, Milton, PORTO, Monica, NUCCI, Nelson, JULIANO, Neusa, EIGER, Sérgio. Introdução à engenharia ambiental. 2a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

CAMERON. PUREMEG – MEG reclamation and regeneration technology. Disponível em: <<http://www.c-a-m.com/~media/1999835b6dfc462ead163ea4464a080f.ashx>>. Acesso em: 17/10/2017.

CARL ROTH, Ficha de Dados de Segurança: Etilenoglicol. Portugal, 2015, 13p.

CARROL, J. Natural gas hydrates – a guide for engineers. UK: Elsevier 2009.

CHANDRAGUPHTAN, B., An Insight to Inhibitors. PETROMIN. Disponível em: <<http://www.pmpipeliner.safan.com/mag/pp10911/t50.pdf>>, (2011).

CORREA, Sonia Maria Barros Barbosa. Probabilidade e Estatística. 2. ed. Belo Horizonte: Puc Minas Virtual, 2003. 116 p.

Referências bibliográficas

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Eder Tadeu Gomes. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. São Carlos: IQSC, 2012. 48 p.

DYE, Robert Fulton. Ethylene Glycols Technology. Korean O R. Chem. Eng, Usa, v. 5, n. 18, p.571-579, 2001.

FROSTMAN, L. M Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems, 10.2118/63122-MS.

HALA, Eduard, PICK Jiří, FRIED Vojtěch. Vapour-Liquid Equilibrium. Departamento de Físico-Química, Instituto de Tecnologia Química. Praga, República Tcheca, 1958.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Balances: Overview. 2017. ed. Mundo, 2017. 21 p.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.

JONASSEN, Anette Hartveit. Distribution of hydrate inhibitors in processing of gas-condensate. 2013. 114f. Thesis. (Doctor...) – Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology, Noruega.

JÚNIOR MARSHALL, I.; CIERCO, A. A.; ROCHA, A. V.; MOTA, E. B.; LEUSIN, S. Gestão da Qualidade. 8 ed. Rio de Janeiro: FGV, 2006.

Kendall M G, Stuart A. The Advanced Theory of Statistics: Volume 1, Distribution Theory. Charles Griffin & Company, London. First published in 1943, revised in 1958.

LAFOND, P. G. et al. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. Journal of Chemical Thermodynamics, v.48, p.1-6, 2012.

LU, B. C.-Y.; PENG, D.-Y.. Vapour-Liquid Equilibrium: Correlation and Prediction. Academic Press, II, DISTILLATION, p.1145-1159, 2000.

MÁXIMO FILHO, D. H., Introdução ao Processamento e Tratamento do Gás Natural. Petrobras, Manaus, dez. 2005

OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos. 1999. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PINTO, RAFAELA ROCHA, Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2011

REBSDAT, S.; MAYER, D.. Ethylene Glycol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2000. Cap. 11, Vol.13. p. 531-546.

RESSEL, FABIO. Carbonato. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2013.

Referências bibliográficas

ROSS, L. F. S. Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1990.

S. Xu, S. Fan, Y. Wang, X. Lang, Recovery of Monoethylene Glycol Combined with

SANDLER, Stanley. I. Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics. 4rd ed. New York: John Wiley & Sons, p. 946, 2006.

SANTANA, Carolina Jordão; MANZELA, André Aleixo. Incrustações Inorgânicas em Campos do Pré-Sal. Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana, Macaé, n. 4, p.22-31. 2017.

SEEREERAM, Shanta; ADDICKS, Lucie. Device and method for recovering MEG. NO n° WO/2011/028131, 2 set. 2010, 10 mar. 2011.

Shell Bulletin SC: 1495-93, Shell Chemical Co., Houston, Dezembro (1993).

SILVA, Diego de Oliveira e, CARVALHO, Antônio R. P.. CONCEITOS BÁSICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO: INCRUSTAÇÃO. Disponível em: <<http://kurita.com.br/index.php/category/artigos-tecnicos/page/2/>>. Acesso em: 28 out. 2017.

SINGH, R. Paul; HELDMAN, Dennis R.. Introduction to Food Engineering. 4. ed. Academic Press, Usa: Elsevier, 2009. 864 p. (Food Science and Technology, International Series)

SKOOG Douglas A., HOLLER, F. James, WEST, Dolnald M. Fundamentos da Química Analítica. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson, 2006.

SMITH, Joe Mauk.; VAN NESS, Hendrick C.; ABBOT, Michael. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOROUSH, E.; BAHADORI, A.. Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Calculations. In: BAHADORI, Alireza. Fluid Phase Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2016. Cap. 5. p. 249-291.

TEIXEIRA, Alexandre Mendonça. Análise exergética de processos de recuperação de monoetileno glicol (MEG) em plataformas offshore. / Alexandre Mendonça Teixeira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014. xvii, 130 p.; il. (Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014. Orientadores: José Luiz de Medeiros, D. Sc. e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.

WERKEMA, M. C. C. As Ferramentas da Qualidade no Gerenciamento de Processos. Belo Horizonte: Editora de Desenvolvimento Gerencial, 1995

XU, Shurui, FAN, Shuanshi, WANG, Yanhong, LANG, Xuemei. Kinetic Hydrate Inhibitor, *Chemical Engineering Science* (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.05.050>

APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DE DSC PARA O SISTEMA SEM CLORETO DE SÓDIO

Figura 51 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 0 hora de aquecimento.

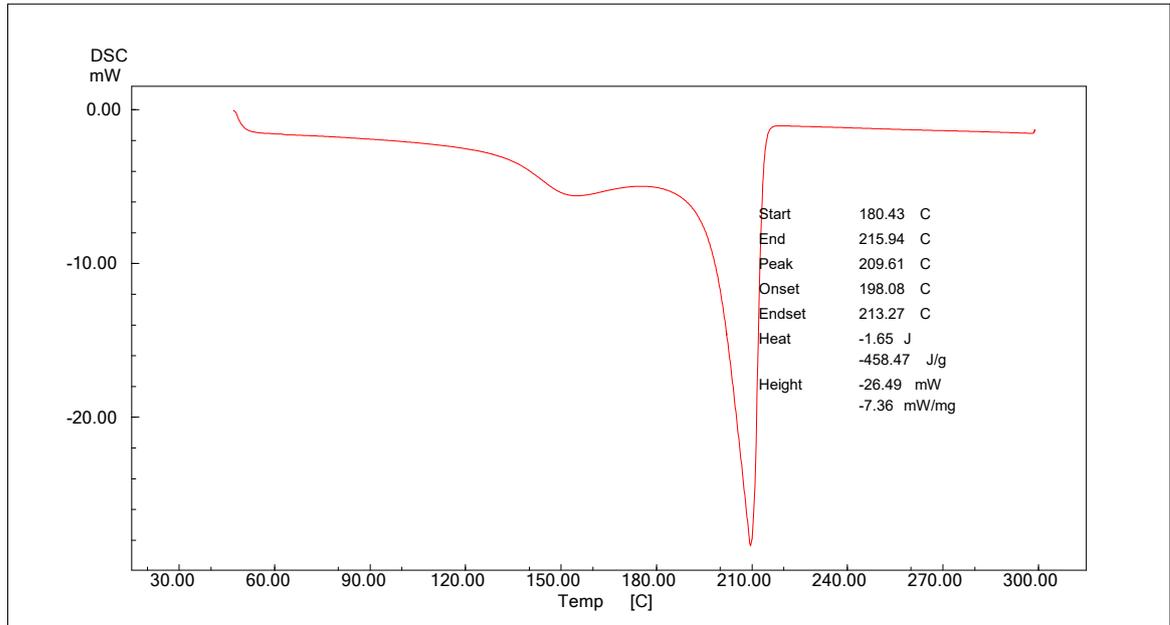


Figura 52 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 24 horas de aquecimento.

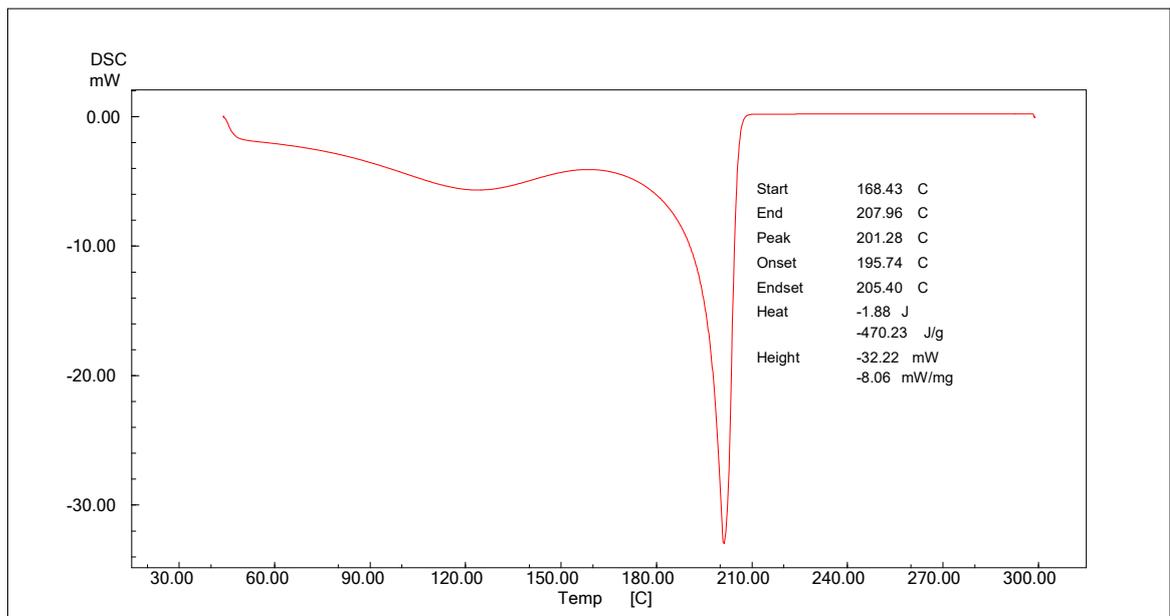


Figura 53 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 32 horas de aquecimento.

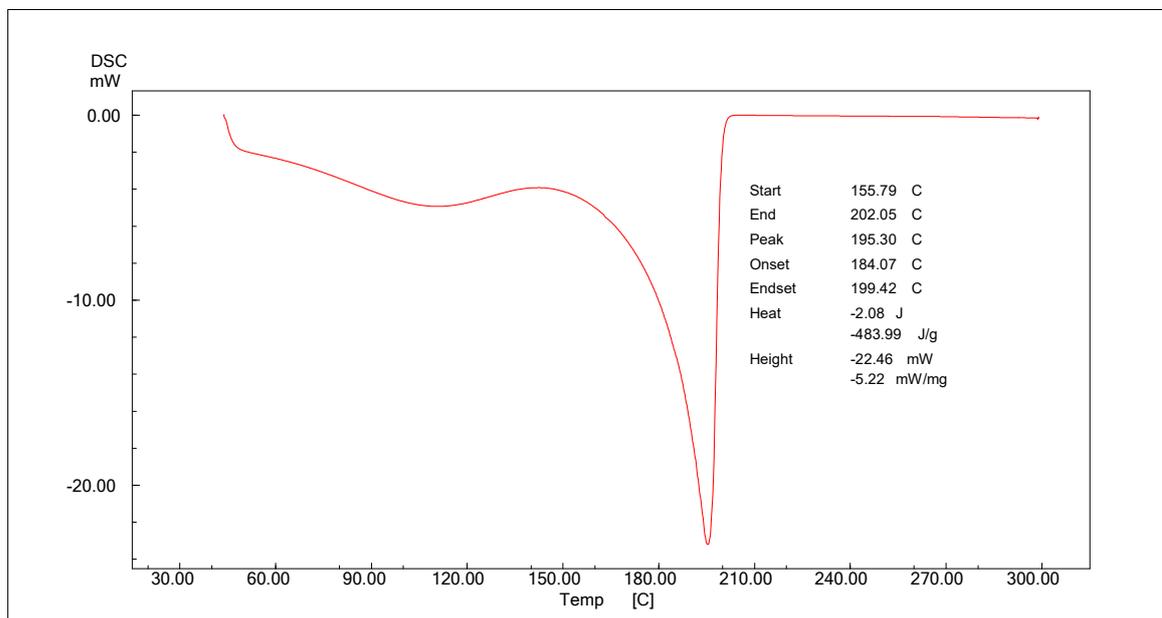


Figura 54- Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 36 horas de aquecimento.

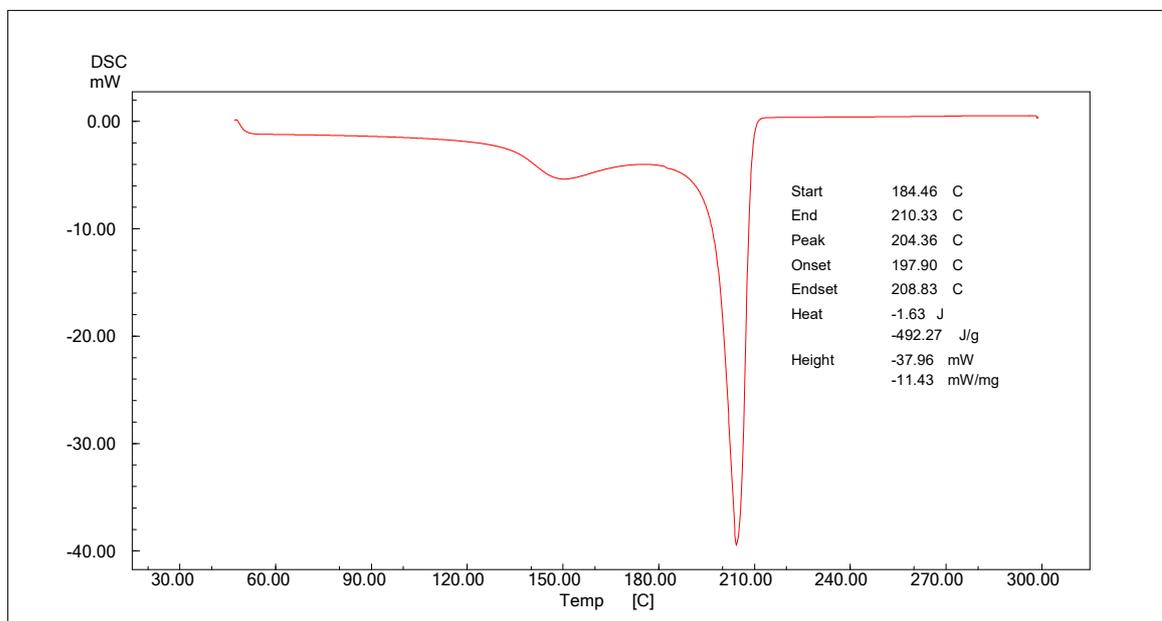


Figura 55 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 44 horas de aquecimento.

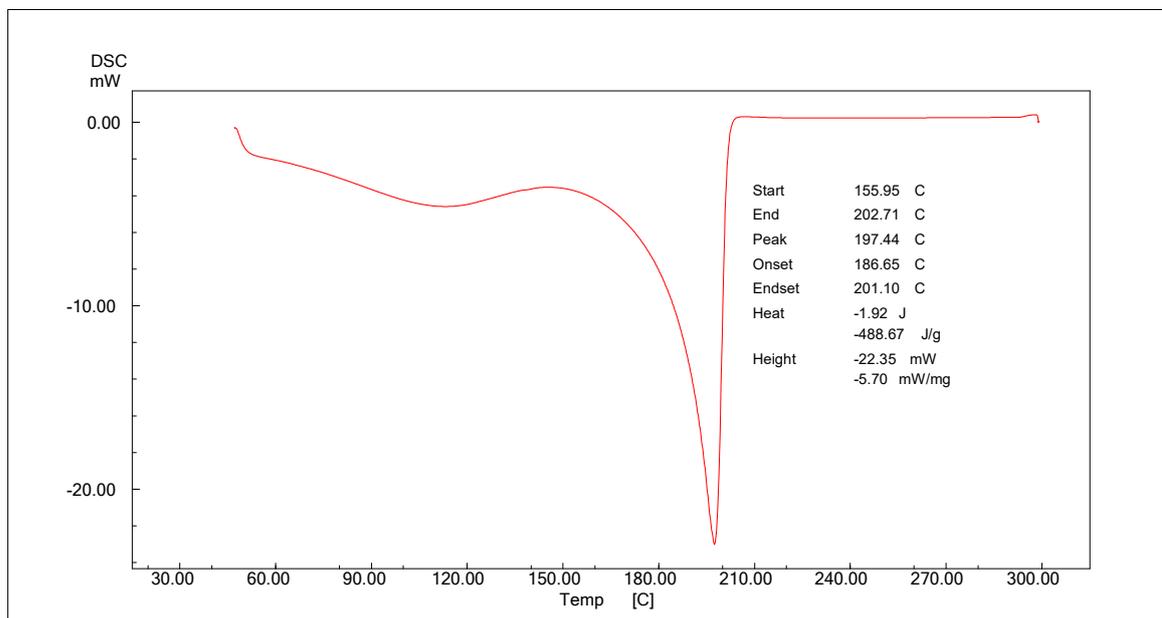
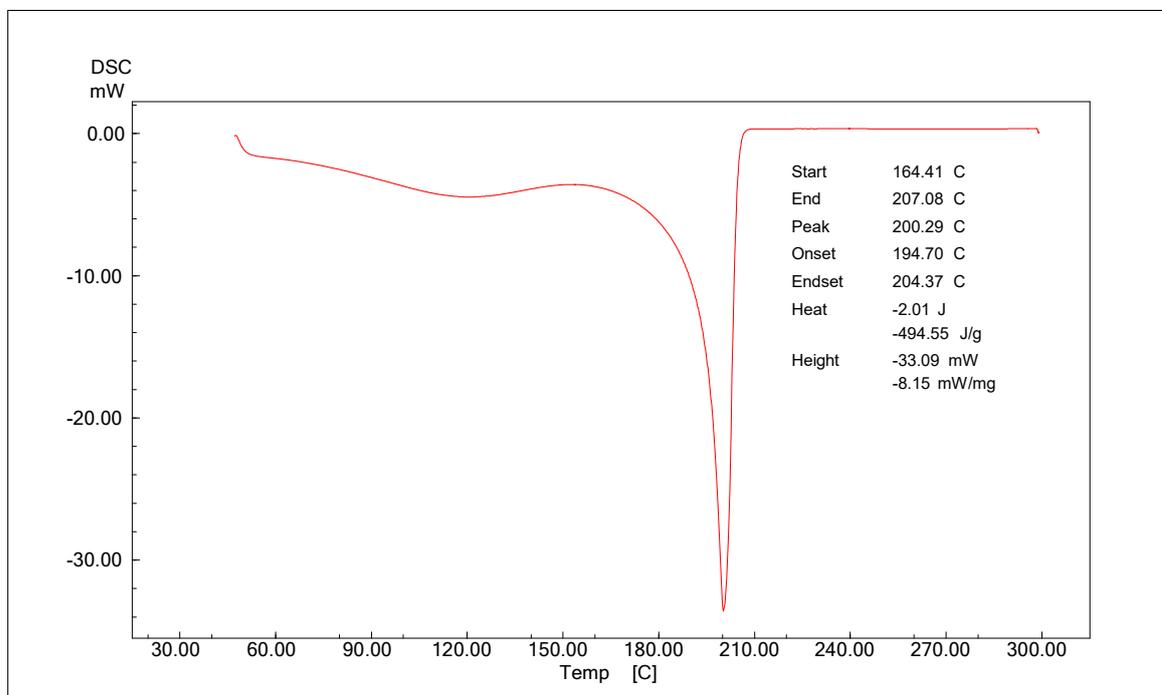


Figura 56 - Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para mistura de aquosa de MEG em torno de 89 %, m/m com 56 horas de aquecimento.



**APÊNCIE B – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA
CONTENDO 0% DE CLORETO DE SÓDIO**

Figura 57 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 0 hora de aquecimento.

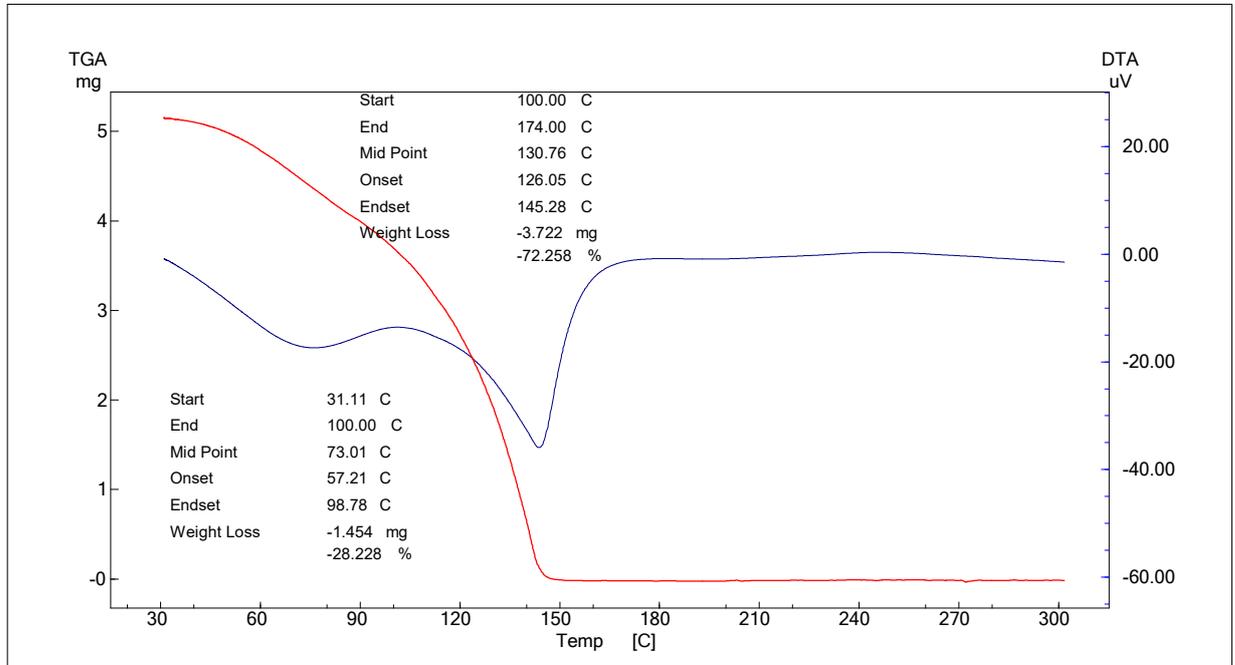


Figura 58 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 4 horas de aquecimento.

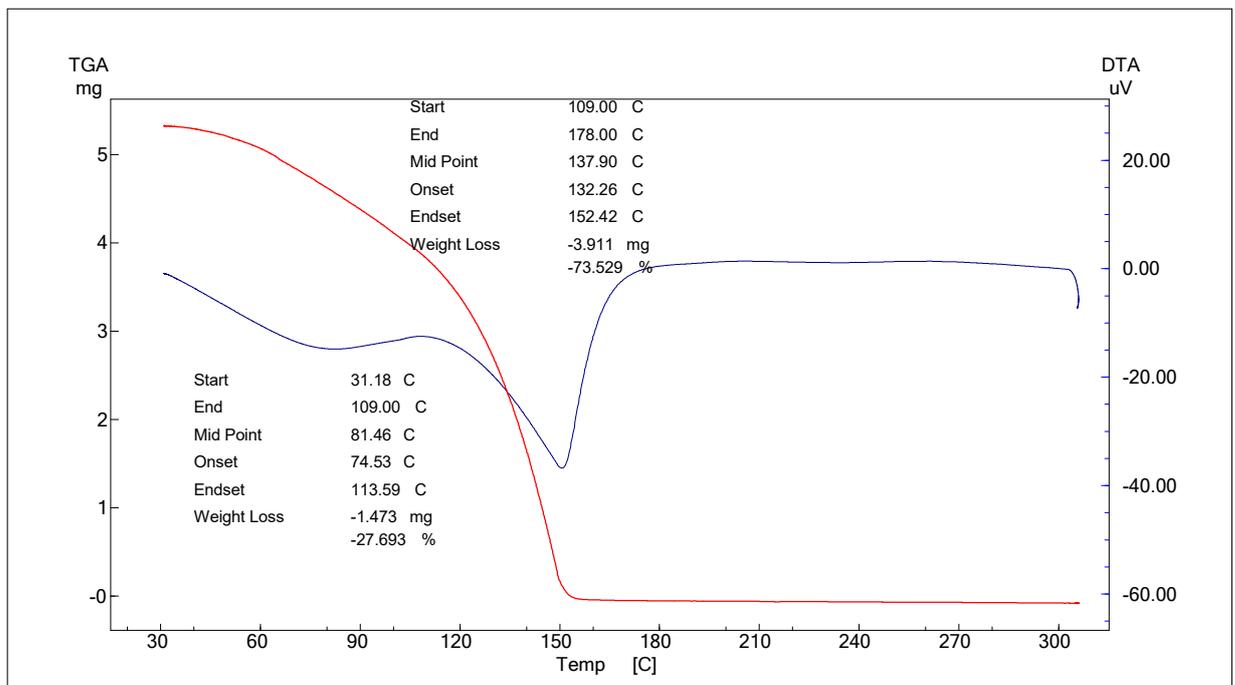


Figura 59 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 8 horas de aquecimento.

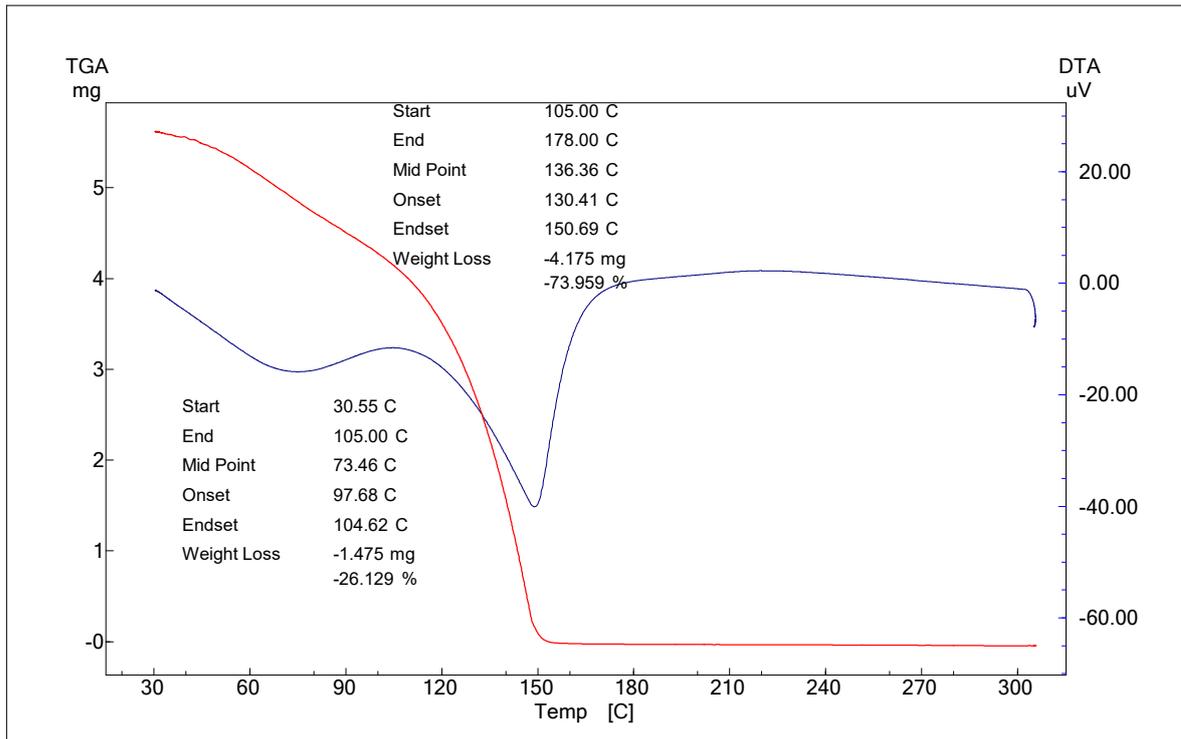


Figura 60 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 16 horas de aquecimento.

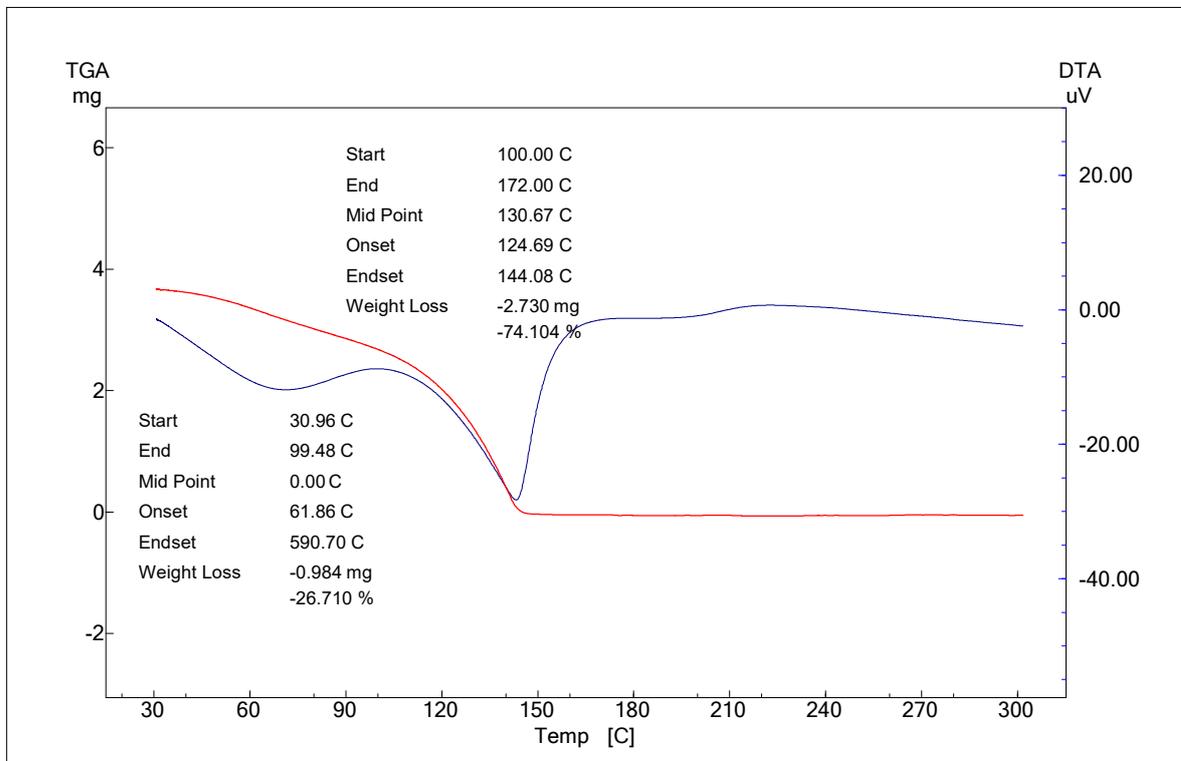


Figura 61 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 32 horas de aquecimento.

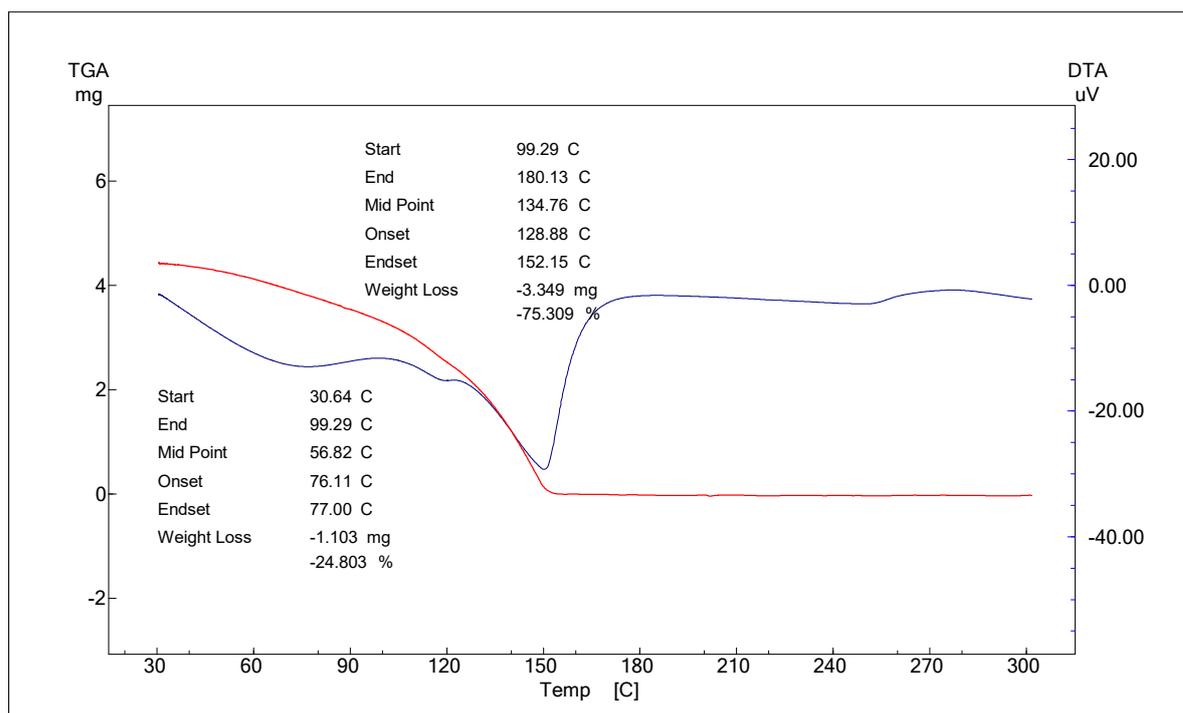


Figura 62 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 44 horas de aquecimento.

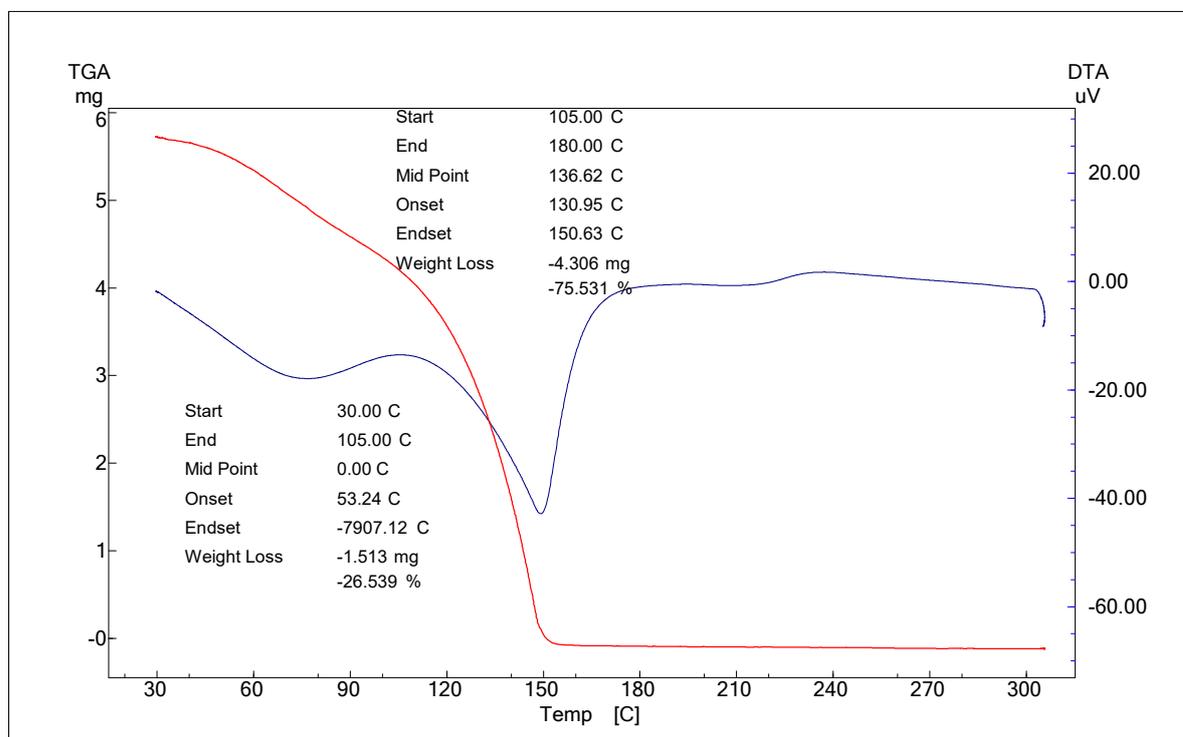


Figura 63 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 56 horas de aquecimento.

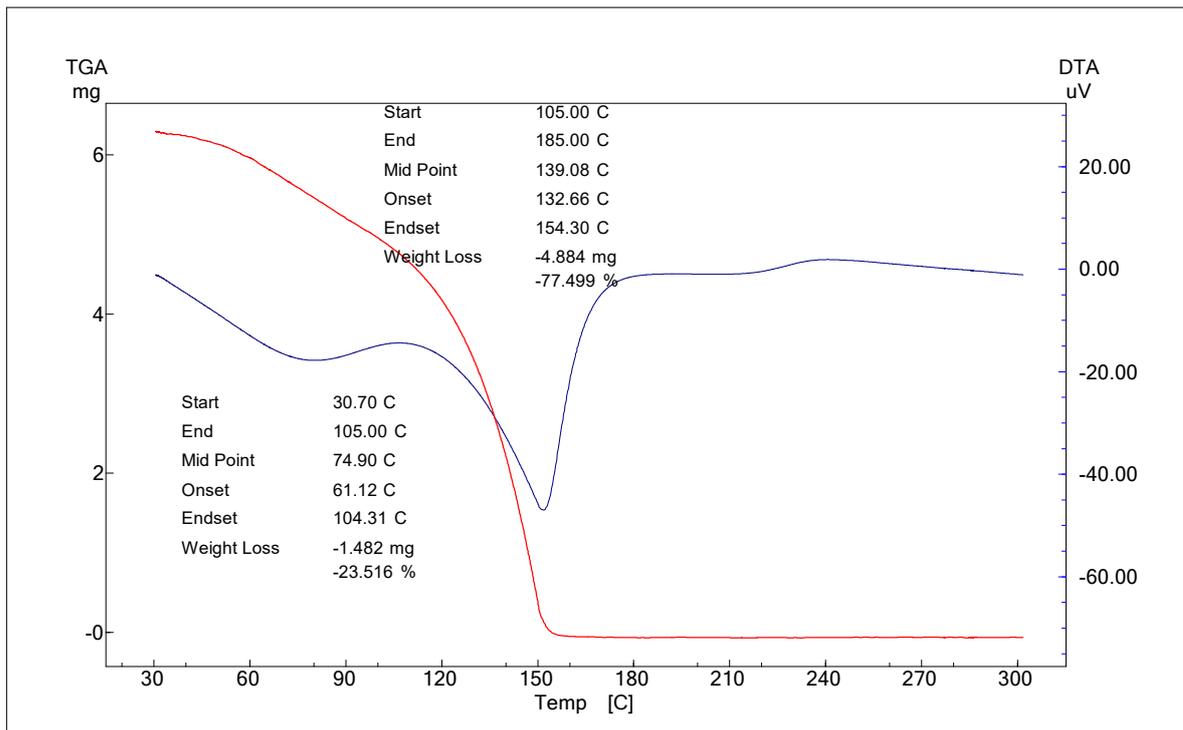
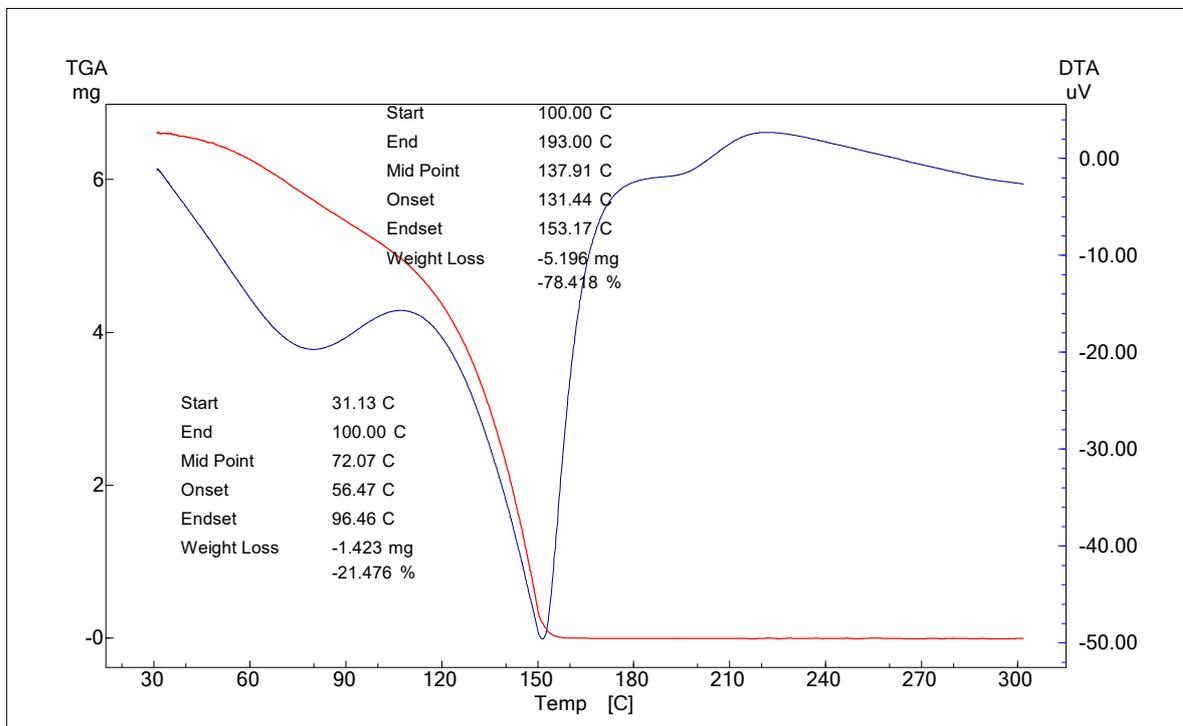


Figura 64 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m com 100 horas de aquecimento.



APÊNCIE C – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 1% DE CLORETO DE SÓDIO

Figura 65 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.

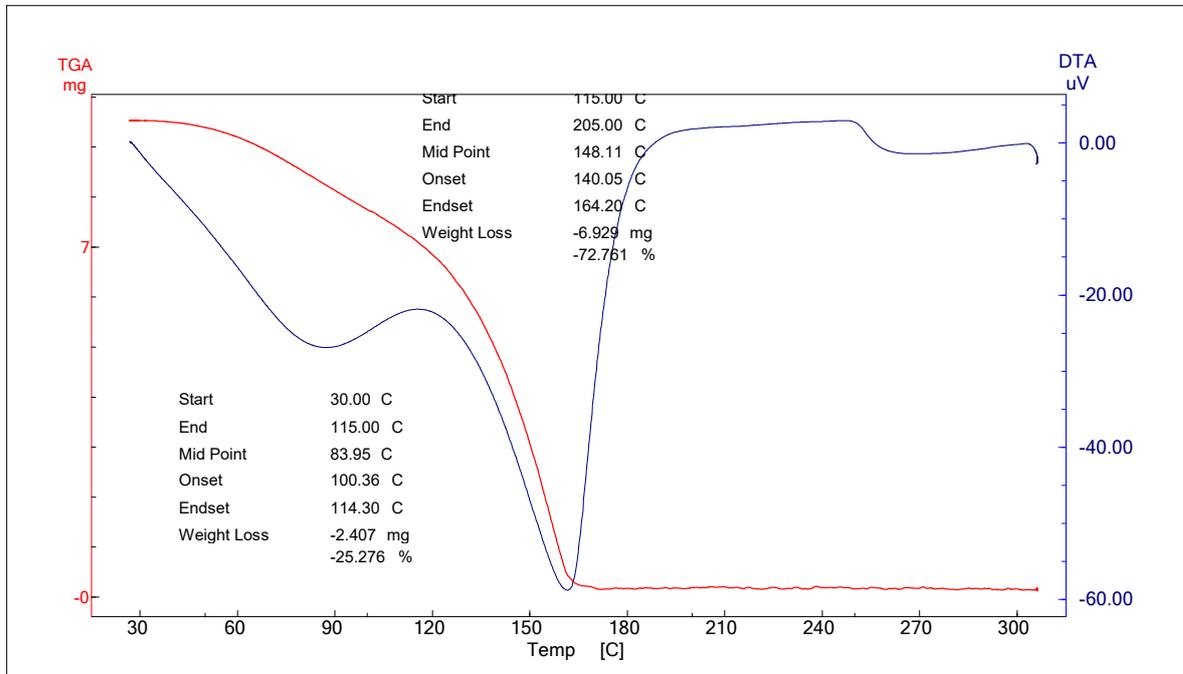


Figura 66 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 4 horas de aquecimento.

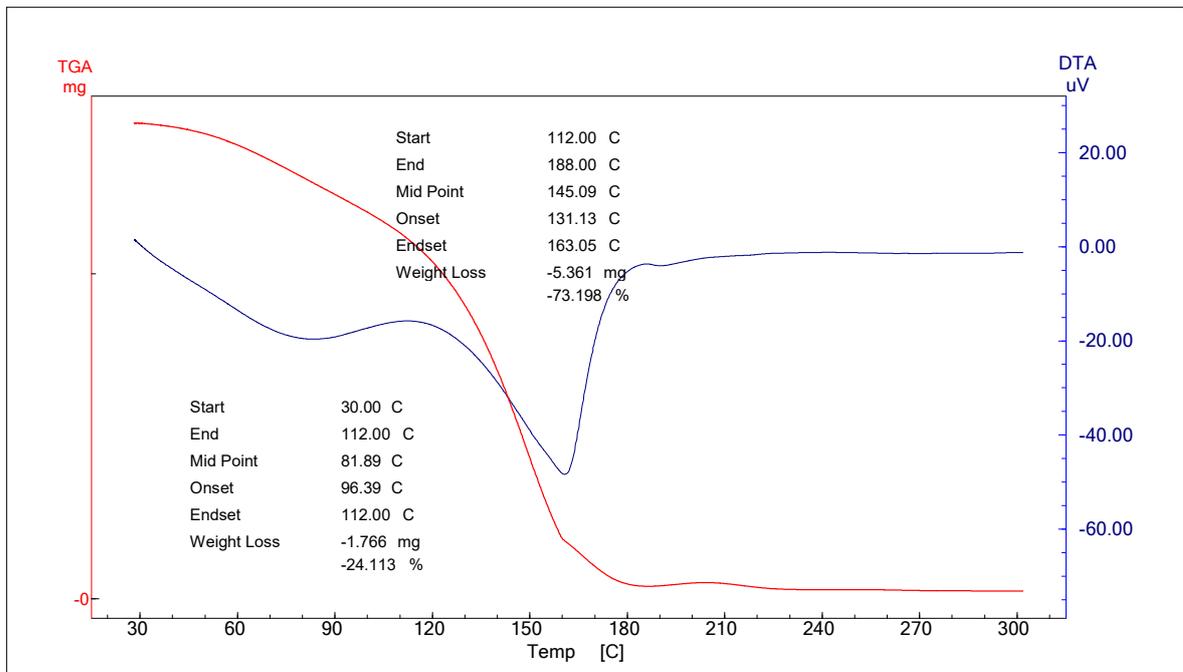


Figura 67 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.

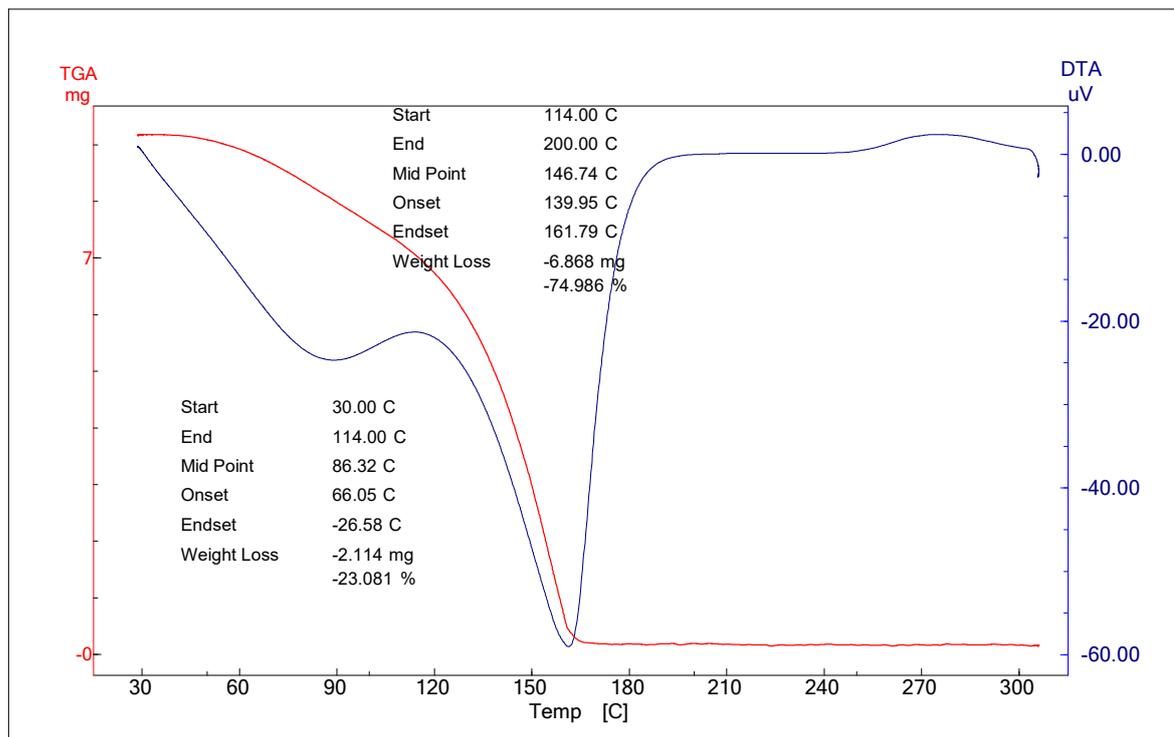


Figura 68 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 16 horas de aquecimento.

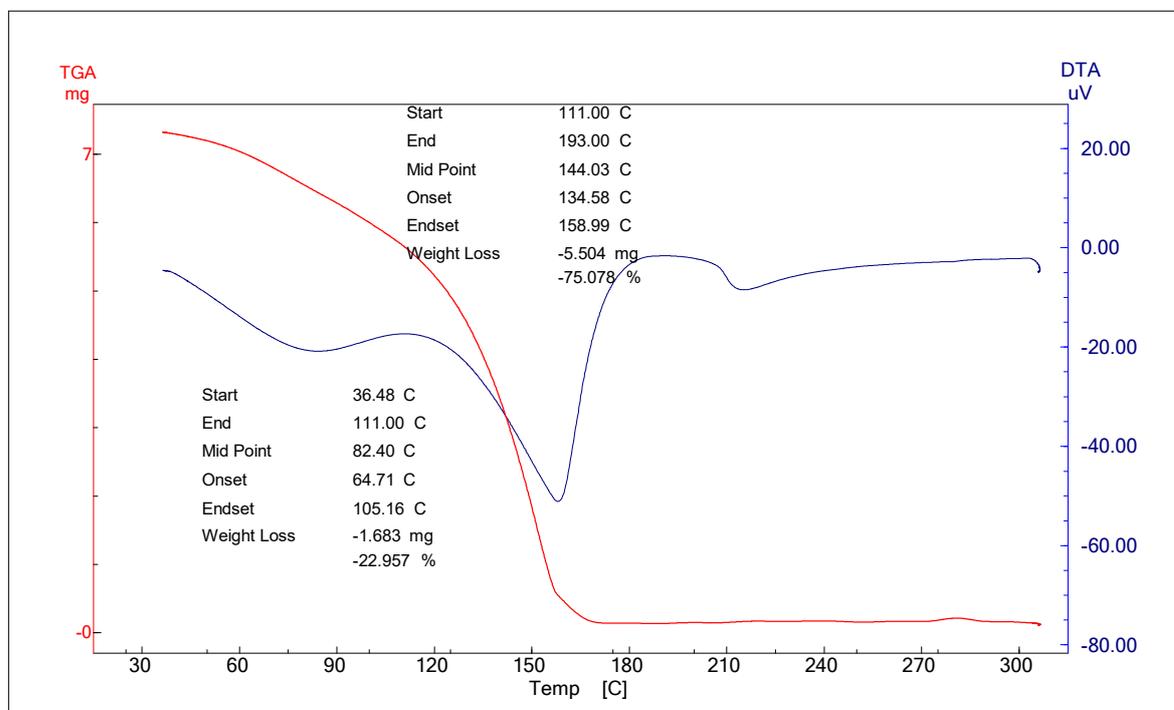


Figura 69 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 32 horas de aquecimento.

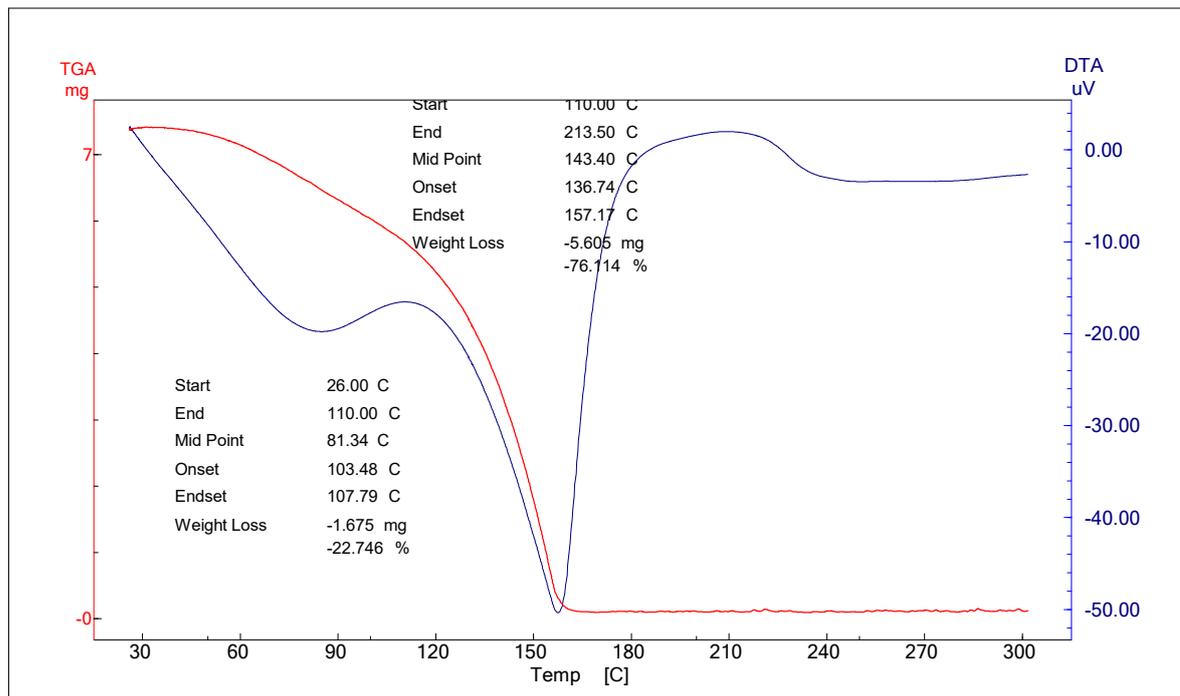


Figura 70 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 44 horas de aquecimento.

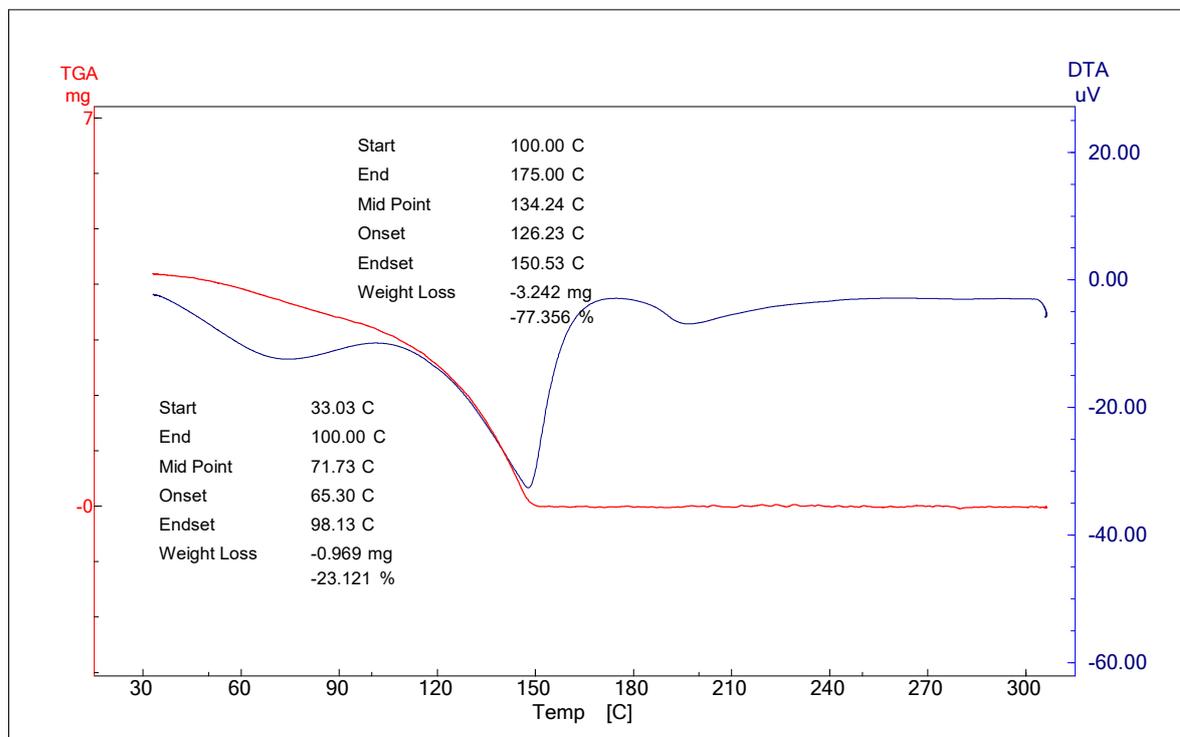
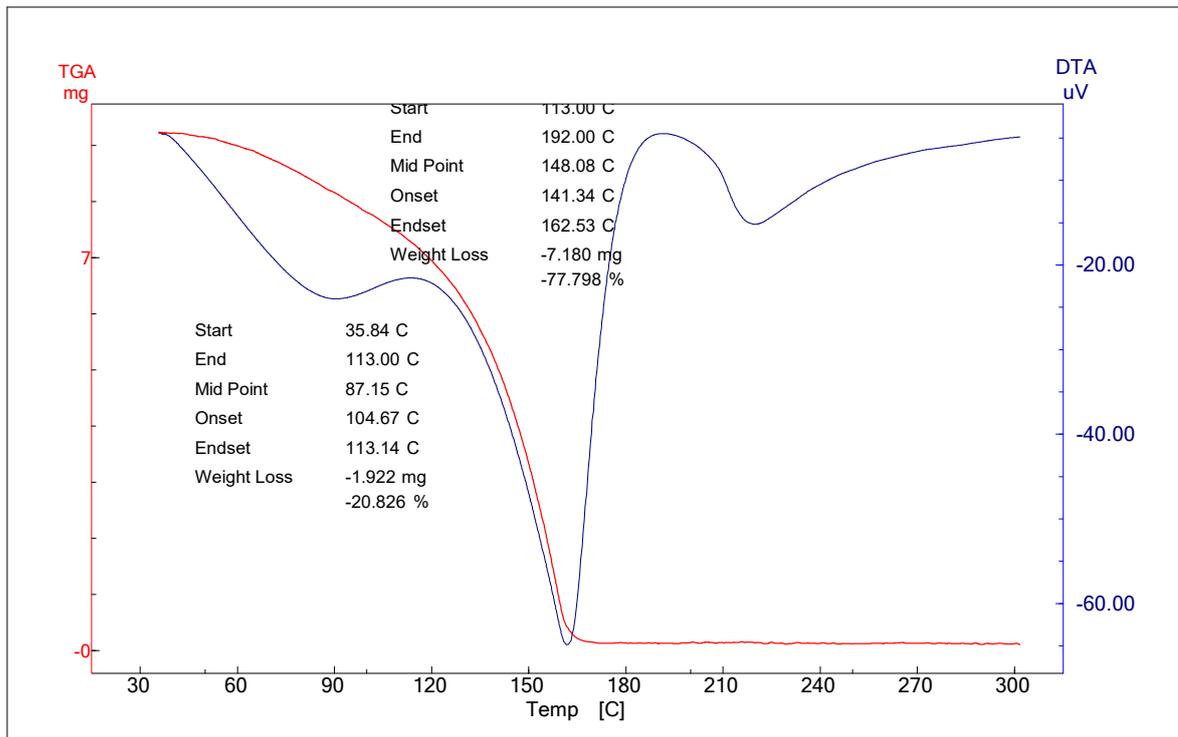


Figura 71 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 1 % de cloreto de sódio com 56 horas de aquecimento.



APÊNCIE D – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 3% DE CLORETO DE SÓDIO

Figura 72 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.

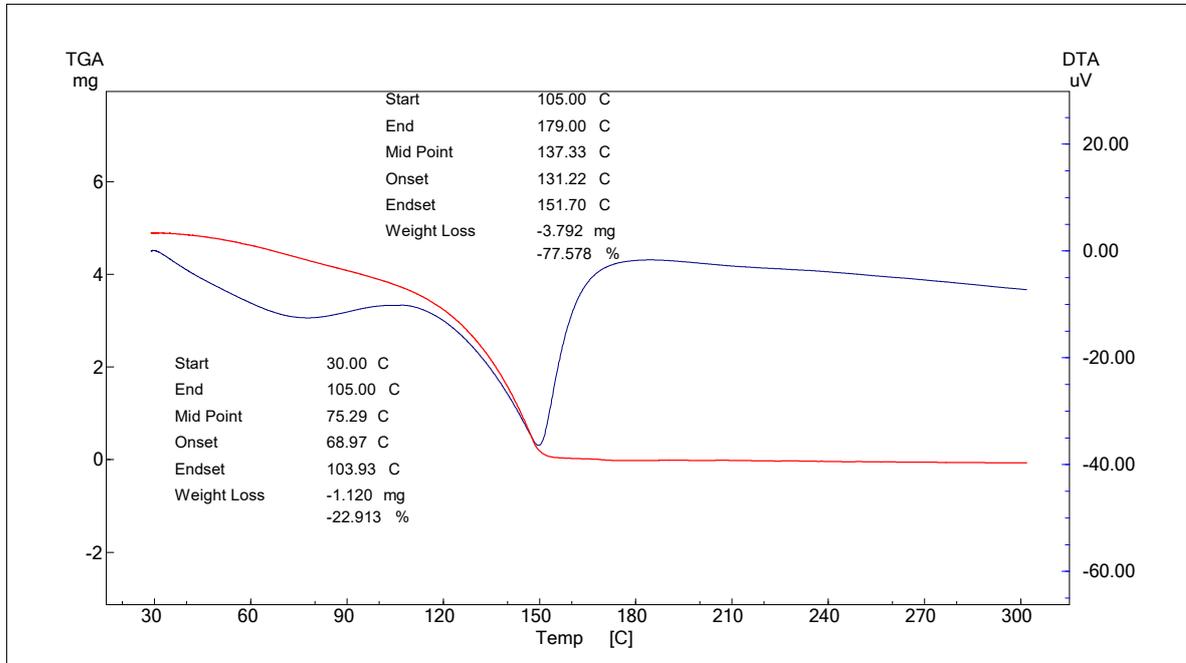


Figura 73 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 4 horas de aquecimento.

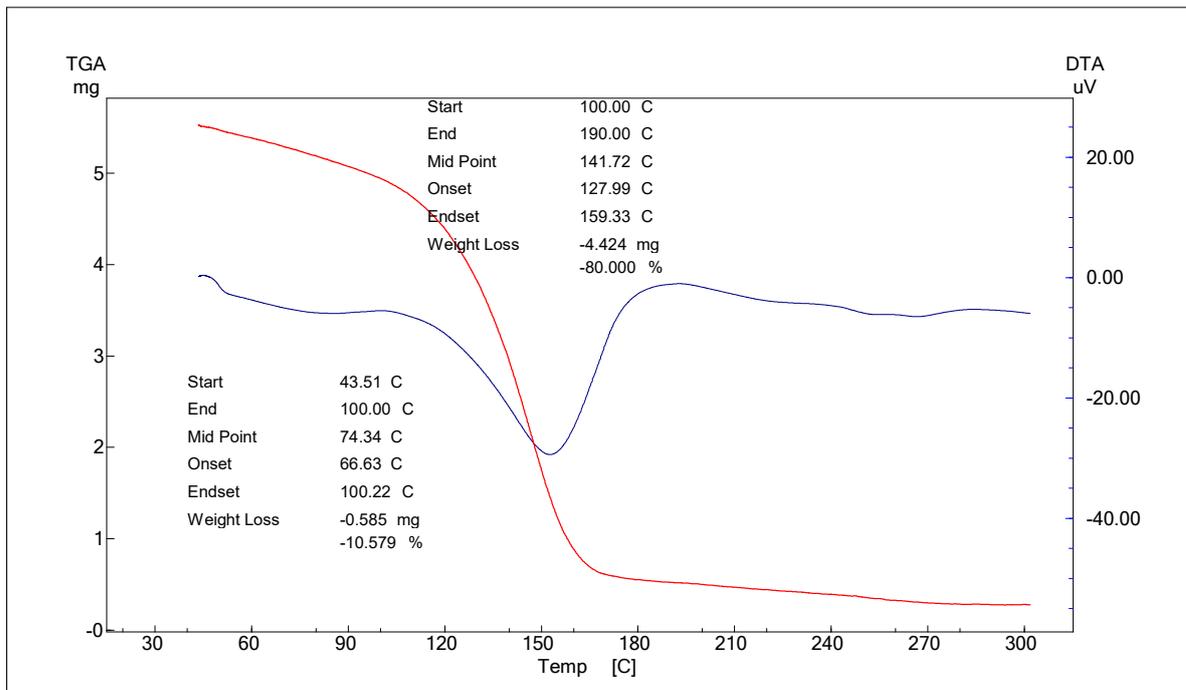


Figura 74 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.

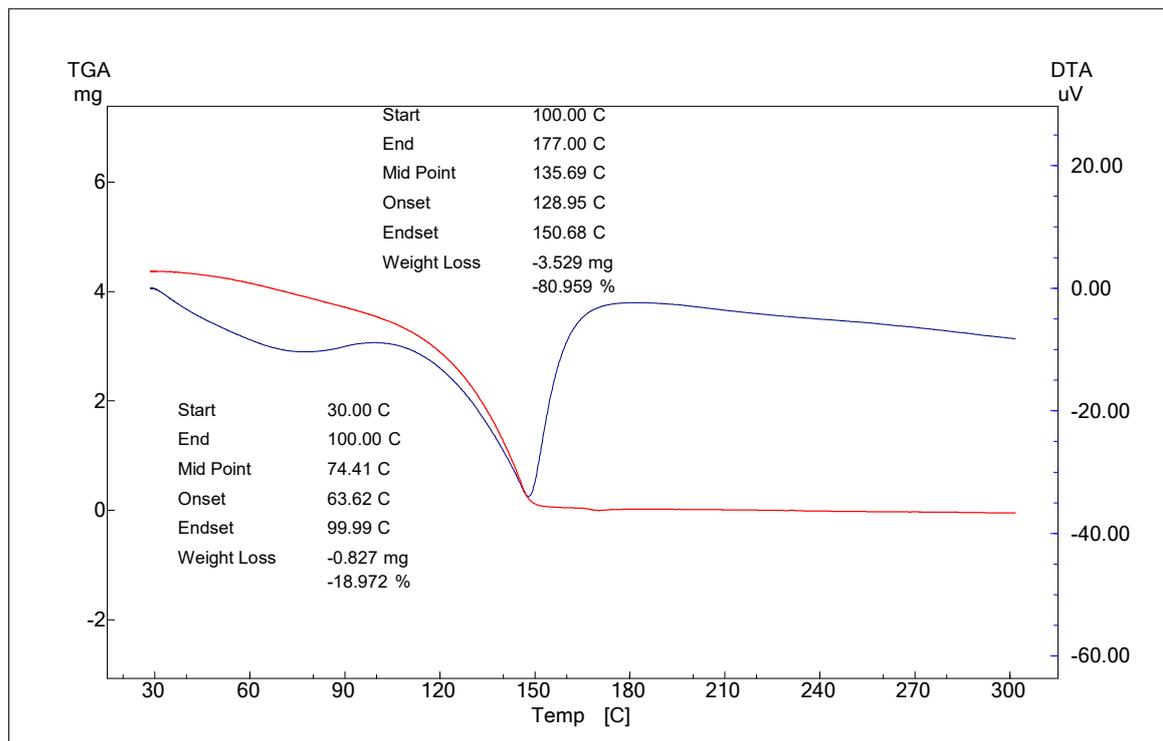


Figura 75 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 16 horas de aquecimento.

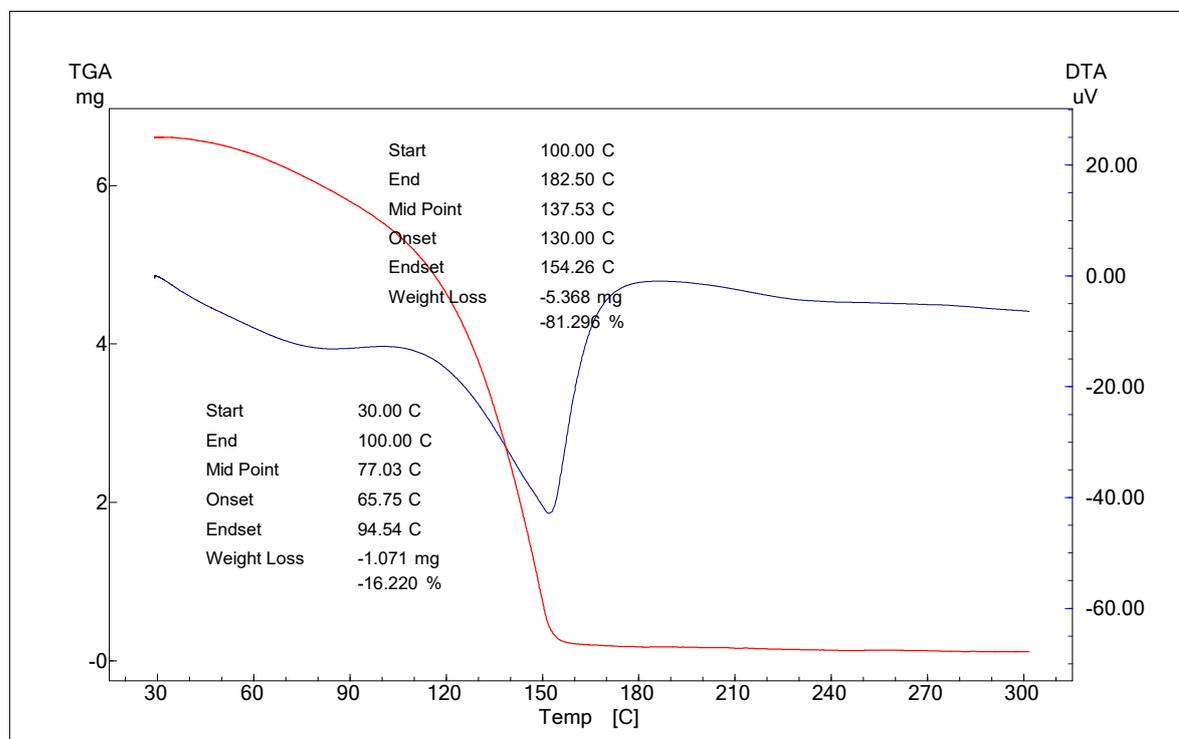


Figura 76 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 32 horas de aquecimento.

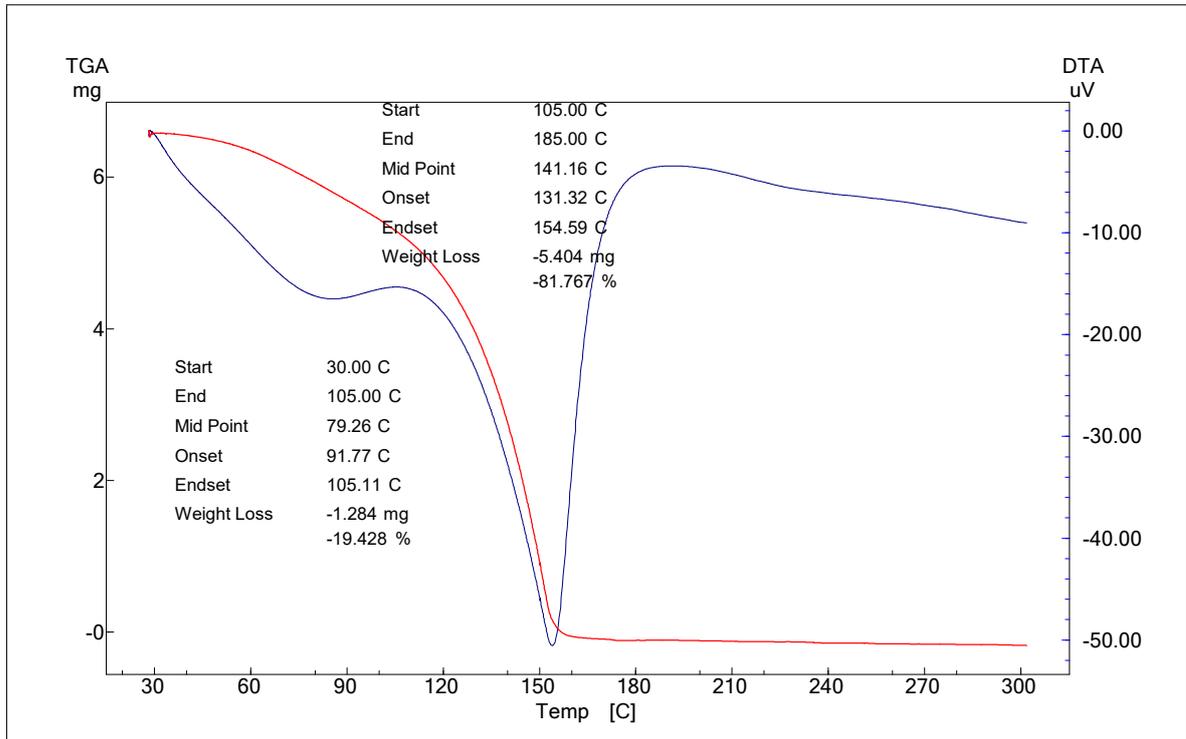


Figura 77 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 44 horas de aquecimento.

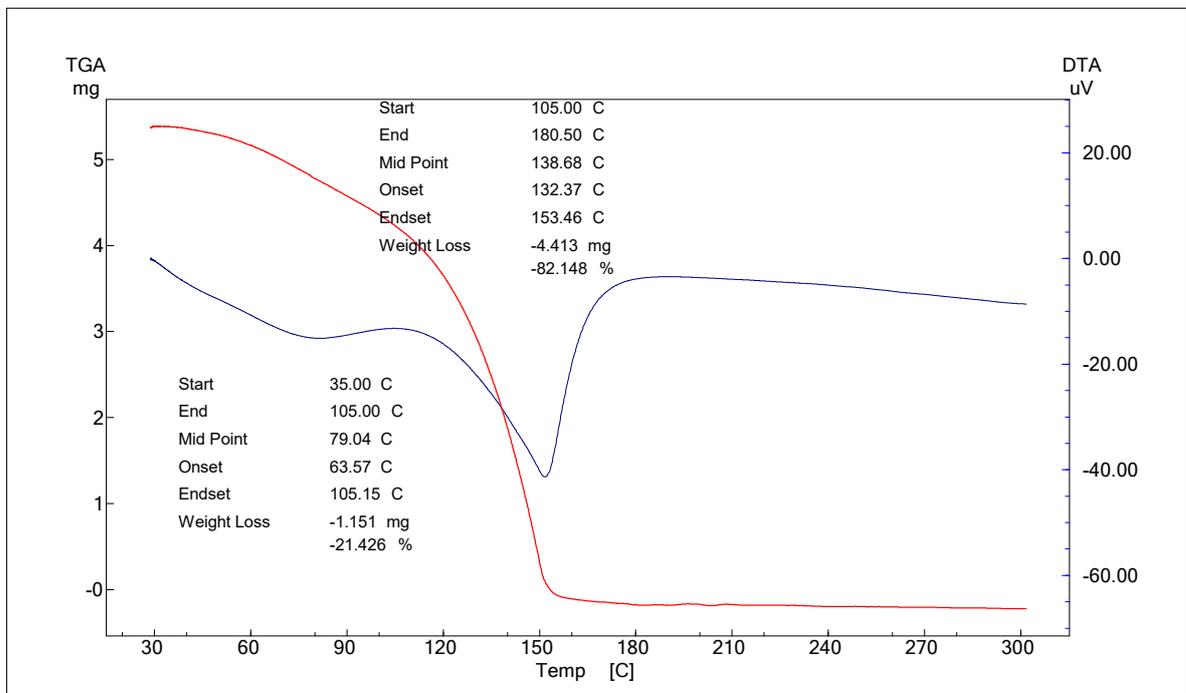
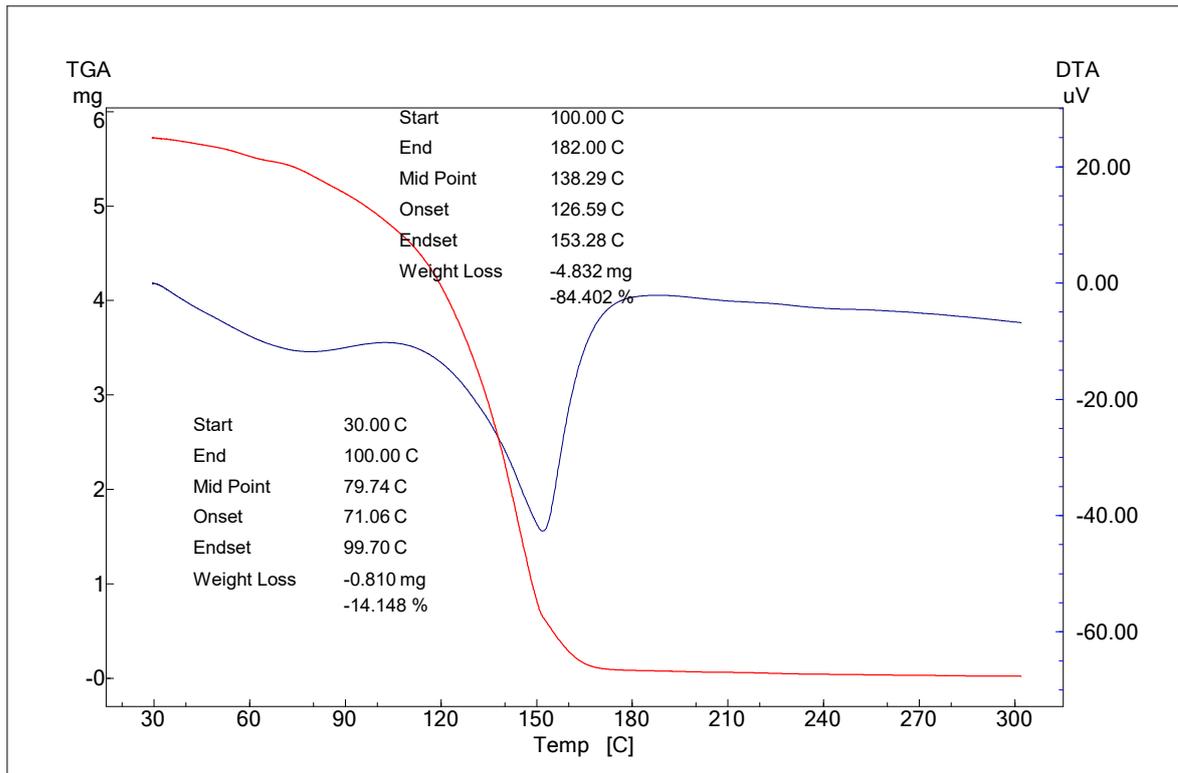


Figura 78 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 3 % de cloreto de sódio com 56 horas de aquecimento.



APÊNCIE E – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA PARA O SISTEMA CONTENDO 5% DE CLORETO DE SÓDIO

Figura 79 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 0 hora de aquecimento.

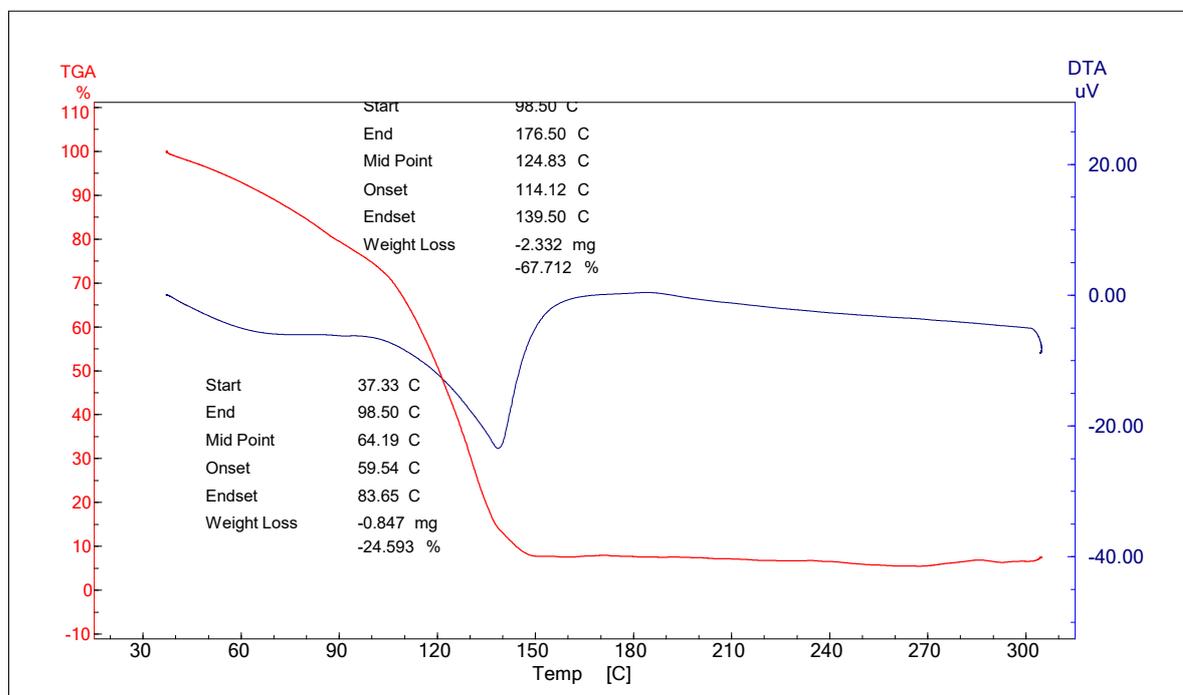


Figura 80 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 4 horas de aquecimento.

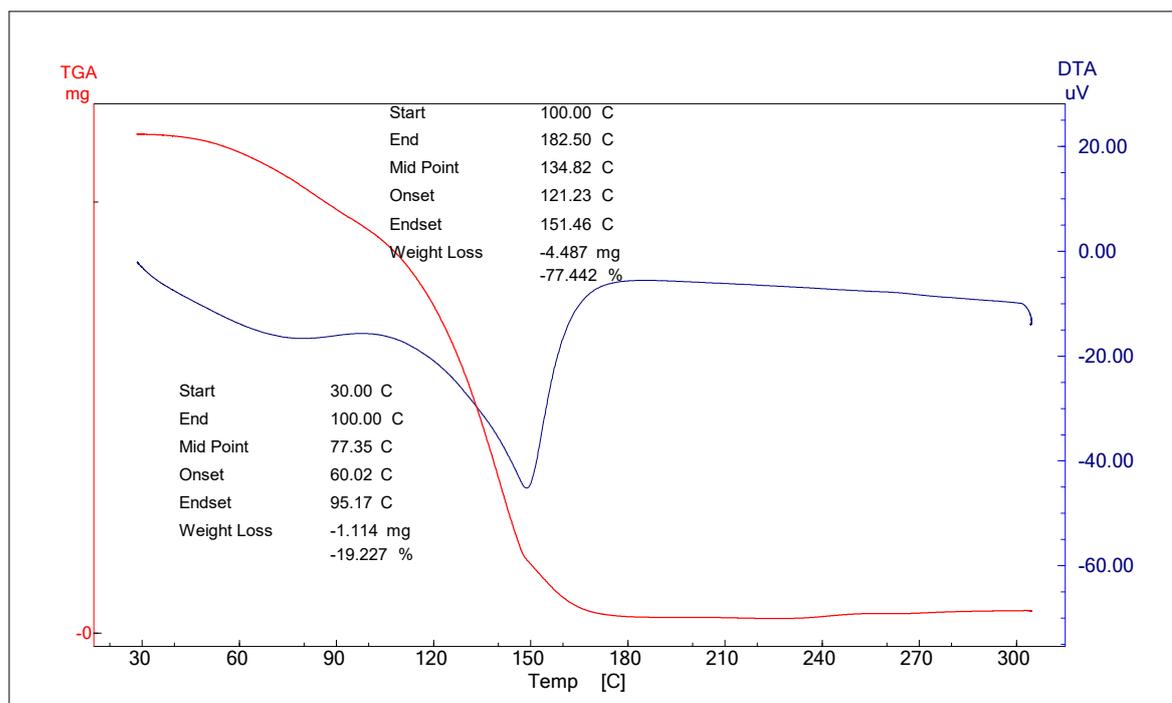


Figura 81 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 8 horas de aquecimento.

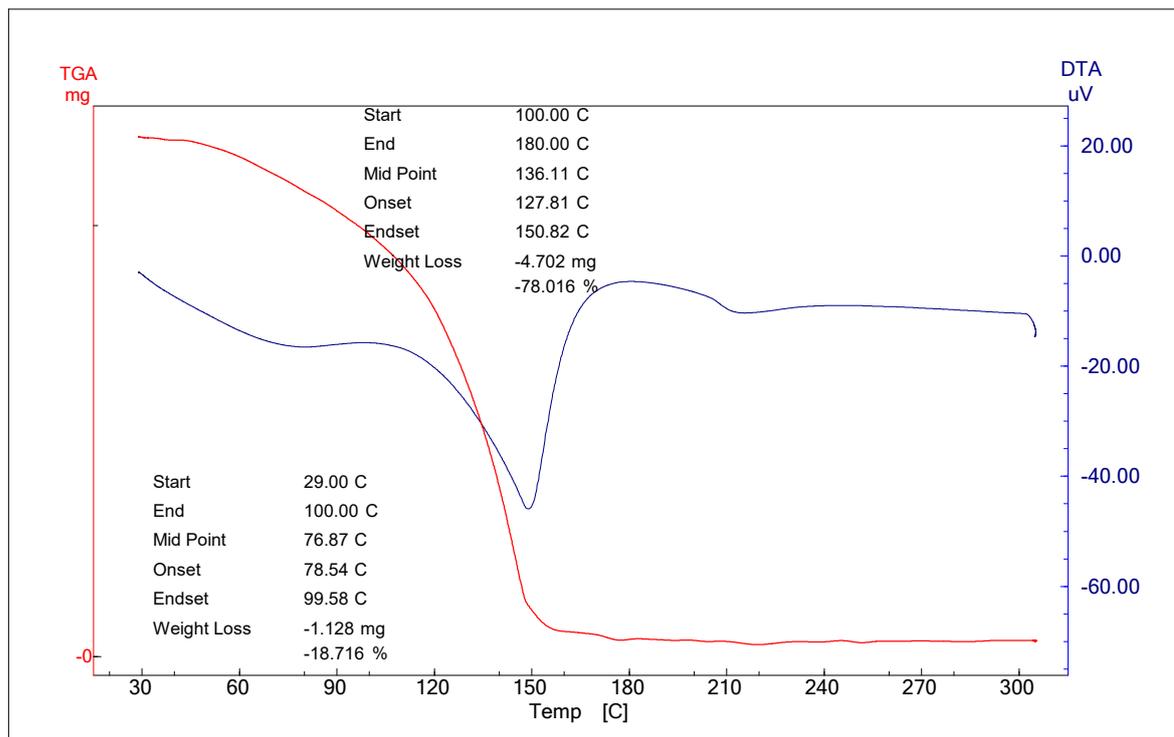


Figura 82 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 16 horas de aquecimento.

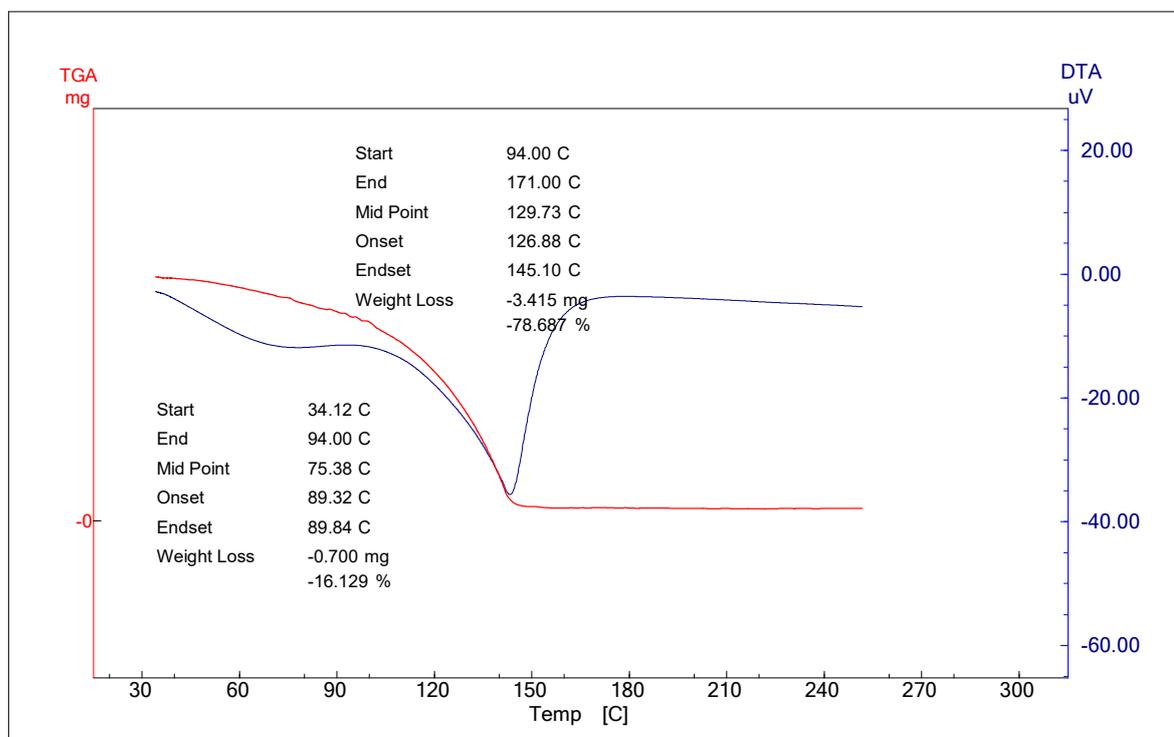


Figura 83 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 32 horas de aquecimento.

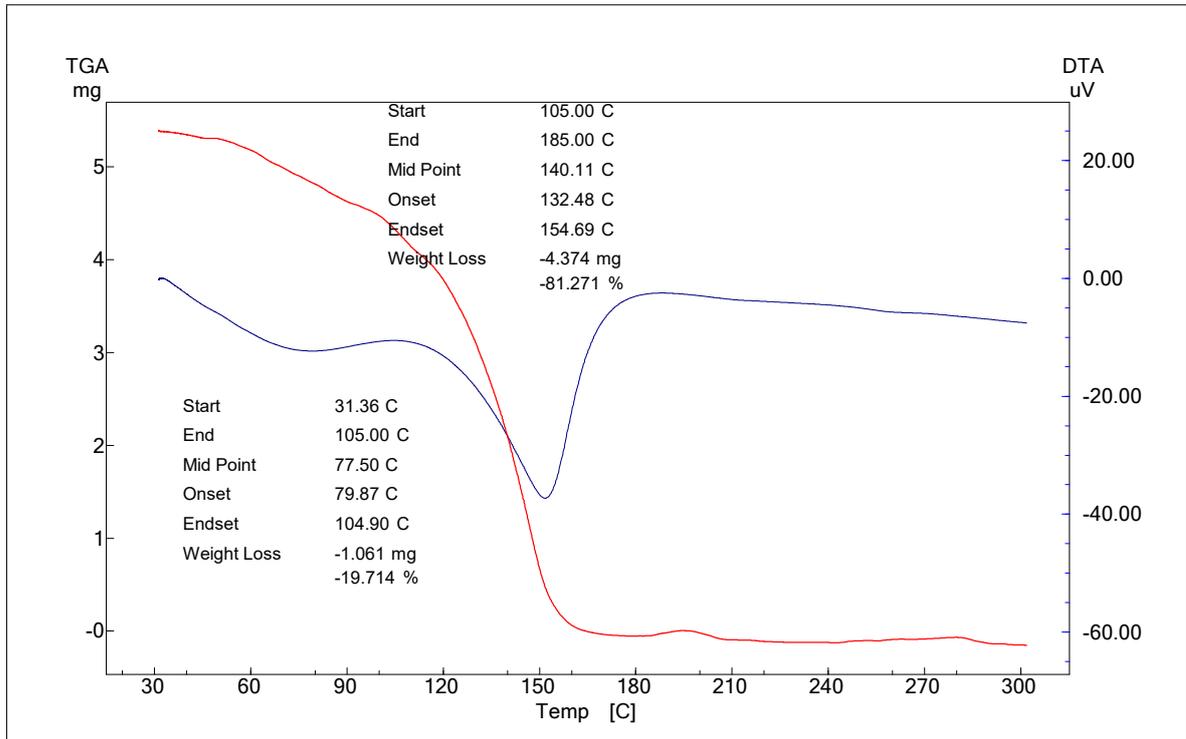


Figura 84 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 44 horas de aquecimento.

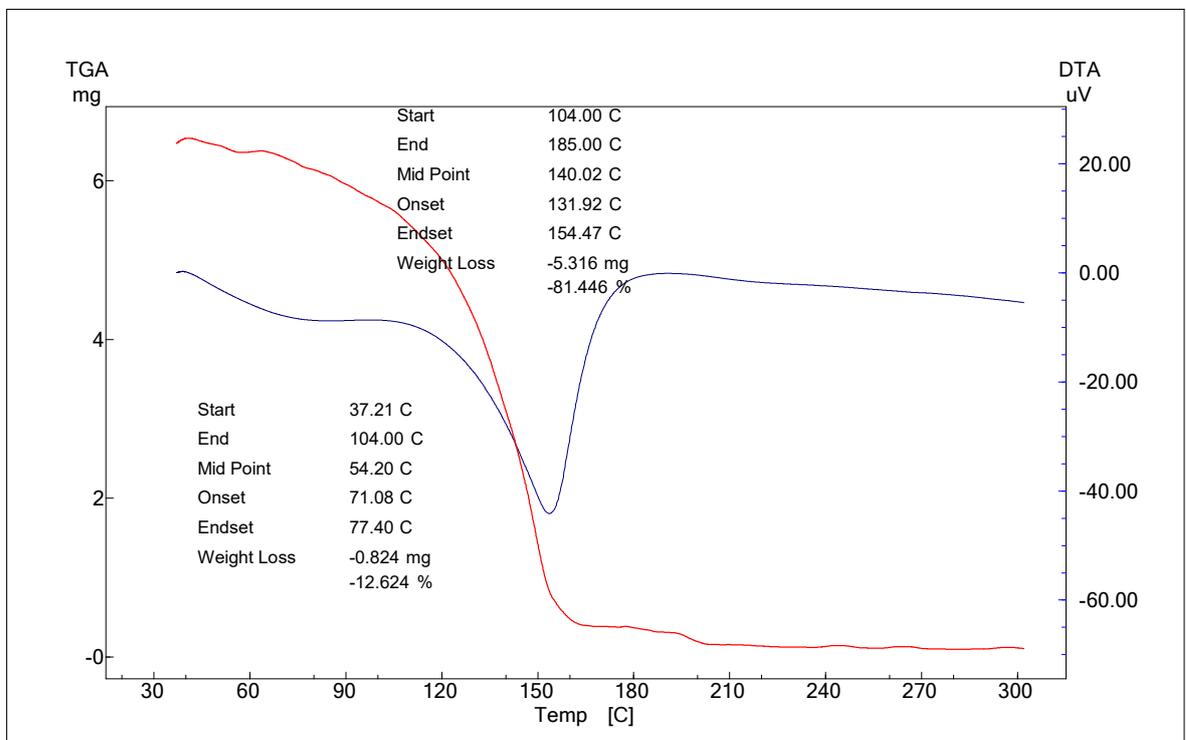
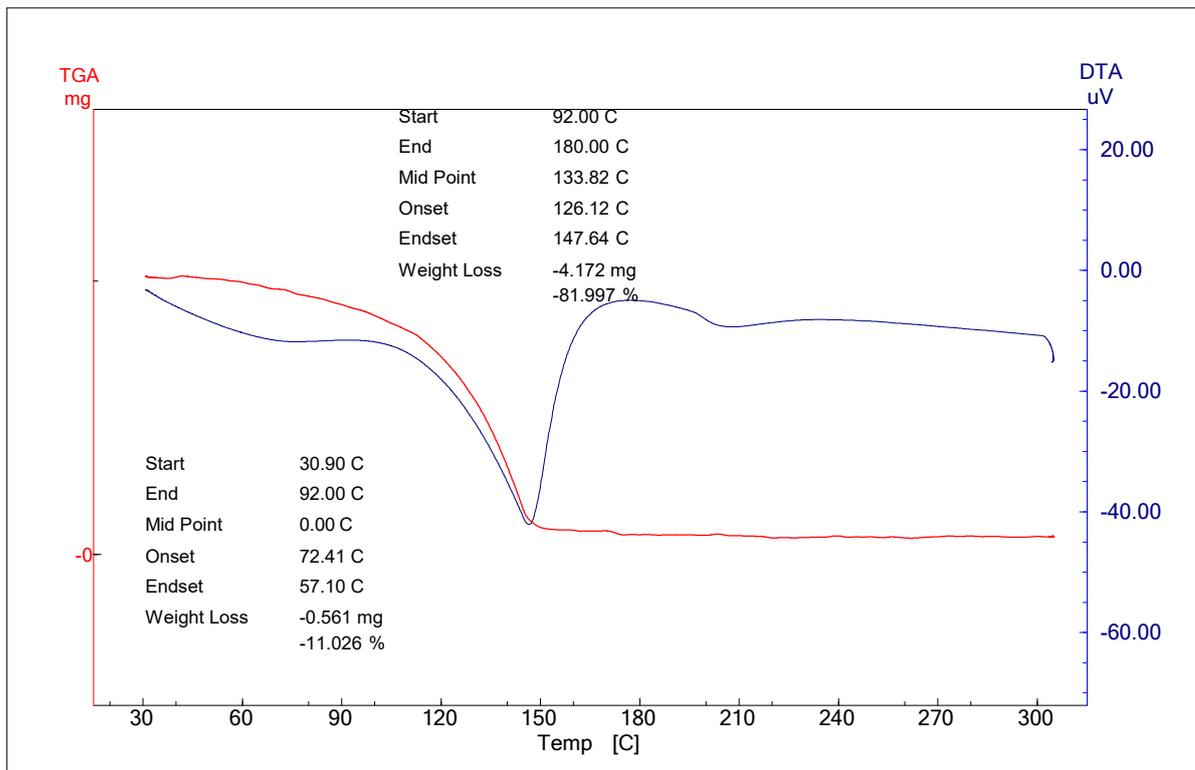


Figura 85 - Análise de termogravimetria para o sistema com MEG 89 % m/m contendo 5 % de cloreto de sódio com 56 horas de aquecimento.



ANEXO – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

Figura 86 – Ebuliômetro Othmer modificado alimentado pelo banho termostático e com temperatura controlada pela chapa aquecedora/agitadora e por uma resistência.



Figura 87 - Condutivímetro Digimed, modelo DM-32. Fonte: Digimed.



Figura 88 - DTG-60 Shimadzu. Fonte: Shimadzu.



Figura 89 - DSC-60 Plus Shimadzu. Fonte: Shimadzu.



Figura 90 - Tira universal de pH KASVI, modelo K36-014. Fonte: KASVI



Figura 91 - Densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M. Fonte: Anton Paar



Figura 92 - Espectrofotômetro Varian, modelo 50 Conc. Fonte: Própria autora.

