

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ARNALDO KARIM AL NAHAS PERALTA

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES PARA INCRUSTAÇÕES EM
TUBULAÇÕES INDUSTRIAIS**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

ARNALDO KARIM AL NAHAS PERALTA

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES PARA INCRUSTAÇÕES EM
TUBULAÇÕES INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso 2, do curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Irede Angela Lucini Dalmolin

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Tânia Maria Cassol

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

FOLHA DE APROVAÇÃO

ARNALDO KARIM AL NAHAS PERALTA

LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES PARA INCRUSTAÇÕES PARA TUBULAÇÕES INDUSTRIAIS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso 2, do curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Química.

Data de aprovação: 3 de julho de 2019.

Prof^a. Dr^a. Irede Angela Lucini Dalmolin
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão

Prof^a. Dr^a. Tânia Maria Cassol
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão

Prof^a. Me. Izadora Consalter Pereira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me guiar e iluminar na vida.

Em especial a minha mãe, Maura, por sempre me ouvir e aconselhar durante minha graduação, por não me deixar desistir nunca e sempre me apoiar de ir atrás dos meus sonhos.

A minha família que sempre está do meu lado e por me apoiarem incondicionalmente, sem medirem esforços.

A Prof^a Irede Angela Lucini Dalmolin por toda orientação, atenção e dedicação a este trabalho. Por toda sua calma e paciência nos momentos mais críticos.

A Prof^a Tânia Maria Cassol pelas sugestões, atenção e tempo dedicado a este trabalho. Por ter engrandecido este trabalho com seu conhecimento.

Ao Prof Oldair Donizeti Leite da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira, pelo auxílio na realização de análises para conclusão deste trabalho. Aos técnicos da COEXP por estarem sempre dispostos a nos ajudar e disponibilizar os laboratórios para pesquisa.

A minha namorada e companheira Stephani, por sempre estar ao meu lado, me incentivar, me cobrar e tornar tudo mais fácil. Por se preocupar tanto quanto eu por este trabalho.

Aos meus amigos, minha segunda família, pelos momentos em que foi compartilhado junto, dividindo as melhores histórias, alegrias e estresses durante todo esse tempo.

Por último, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, e a todos os Professores da minha graduação, que contribuíram para minha formação profissional e pessoal. A todos os docentes, minha eterna gratidão.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a aplicação de um método para a retirada de incrustações de carbonato de cálcio em tubos industriais. O Líquido Iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio [TEA][HSO₄] foi estudado como solvente alternativo. Foi realizado um planejamento experimental para a síntese do Líquido Iônico [TEA][HSO₄], mostrando que a sua preparação é simples e de custo baixo em comparação aos outros líquidos iônicos. Por fim, estudou-se a influência de aplicação do [TEA][HSO₄] em uma solução supersaturada de carbonato de cálcio e percebeu-se que o uso do mesmo é vantajoso.

Palavras-chave: Incrustação; o Líquido Iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio; [TEA][HSO₄]; tubos industriais; carbonato de cálcio.

ABSTRACT

This work aims to study the application of a method for the removal of calcium carbonate incrustations of the in industrial tubings. The Ionic Liquid Triethylammonium Hydrogensulfate [TEA] [HSO₄] was studied as an alternative solvent. An experimental design for the synthesis of the Ionic Liquid [TEA] [HSO₄] was carried out, showing that its preparation is simple and low cost in comparison to the other ionic liquids. Finally, the influence of the application of ionic liquid [TEA] [HSO₄] on a supersaturated solution of calcium carbonate was studied and it was noted that its use is advantageous.

Key-words: Incrustation; Ionic Liquid Triethylammonium Hydrogensulfate; [TEA] [HSO₄]; industrial tubings; calcium carbonate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Solubilidade do cálcio em função do pH	15
Figura 2 - Cinética da incrustação do carbonato de cálcio	16
Figura 3 - Demonstração da transferência de calor sobre uma parede	17
Figura 4 - Demonstração da transferência de calor sobre um cilindro	18
Figura 5 - Transferência de calor sobre um cilindro considerando T_i e T_e	19
Figura 6 - Exemplos dos cátions e ânions comumente usados na formação dos líquidos iônicos	21
Figura 7 - Passos para a preparação dos líquidos iônicos usados como exemplo um sal de amônio	21
Figura 8 – Aparato experimental para purificação do LI Hidrogenossulfato de Trietilamônio	23
Figura 9 - Aparato experimental para a síntese do LI Hidrogenossulfato de Trietilamônio	26
Figura 10. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton do [TEA][HSO ₄]	27
Figura 11- Estudo de solubilidade de Carbonato de Cálcio em Hidrogenossulfato de Trietilamônio	28
Figura 12 - Curva de calibração das diluições da solução de cálcio	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados experimentais do Espectrofotômetro de absorção em chama	29
Tabela 2 - Dados de pH e condutividade das soluções modelo	30
Tabela 3 - Dados de pH após 10 minutos da mistura de líquido iônico à solução modelo	30

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Lei de Fourier	17
Equação 2 - Troca de calor em um tubo	18
Equação 3 - Distribuição da temperatura no raio	19
Equação 4 - Taxa de calor na direção raio	19
Equação 5 - Equação de Bernoulli	20
Equação 6 - Reação do líquido iônico	24
Equação 7 - Reação do líquido iônico com carbonato de cálcio	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	INCRUSTAÇÕES	14
3.1.1	Efeito na resistência	16
3.1.2	Efeito na pressão	20
3.2	LÍQUIDOS IÔNICOS	20
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	21
4.1	SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS	23
4.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SATURADA DE CARBONATO DE CÁLCIO (SOLUÇÃO MODELO)	24
4.2.1	Solubilidade do Carbonato de Cálcio no Líquido Iônico	24
4.2.2	Quantificações de cálcio	24
4.2.3	Determinação do ph e condutividade	25
4.2.4	Análise estatística	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1	LÍQUIDO IÔNICO HIDROGENOSSULFATO DE TRIETILAMÔNIO	26
5.2	ANÁLISES	27
5.2.1	Quantificações de cálcio	28
5.2.2	Determinação do ph e condutividade	29
6	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

Tubulações de deslocamento de fluidos para diversos fins são utilizadas em várias operações industriais. Dependendo dos aspectos físico-químicos do fluido e da superfície de contato, poderá se aglomerar nesta mesma superfície precipitados gerando incrustações. A incrustação mineral ou inorgânica é causada pelo acúmulo numa superfície de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água. Sua deposição na tubulação pode comprometer, ou interromper, o escoamento (DAHER, 2013).

As incrustações afetam o processo, portanto para prevenir e manter o equipamento limpo é preciso realizar periodicamente a limpeza, de modo a eliminar ou diminuir as incrustações. A limpeza pode ser realizada de forma física ou química. As formas físicas de retirada de incrustação podem ser por meio de esferas (borracha ou poliuretano); sopragem a ar; *flushing* (fluido hidráulico autolimpante); mecanicamente (utilização da mão de obra humana com escovas rotativas). As retiradas com químicos geralmente são utilizadas quando o processo possui como finalidade em uma alta eficiência, pois são menos demoradas e mais precisas, além de que estas substâncias possuem características desengraxantes (TS AMBIENTAL, 2004).

Nesse sentido, ácidos orgânicos geralmente são utilizados como solventes para limpeza química. Esses líquidos, para serem eficientes, precisam estar concentrados, o que infere em periculosidade para os manipuladores na indústria. Soluções quelantes também podem ser aplicadas, são mais seguras, porém de elevado custo. De tal forma, buscam-se líquidos alternativos para efetuar a limpeza. Uma classe emergente de substâncias utilizadas como solventes estratégicos são representadas por Líquidos Iônicos (LI's); sais que se apresentam como líquidos à temperaturas inferiores a 100 °C.

Segunda o Thiago Barcellos da Silva (2004):

“As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos podem variar tanto quanto as possíveis combinações entre cátions e ânions. Devido a essa possibilidade de variação na estrutura iônica dos líquidos iônicos, propriedades como ponto de fusão, viscosidade, solubilidade e densidade, entre outras que podem ser otimizadas, ou seja, ajustadas de acordo com a necessidade a qual líquido iônico será aplicado. Por essa razão, em muitas publicações encontra-se o termo “designer solvente” (Silva, 2004).

A deposição de incrustações em superfícies ocorre em equipamentos como trocadores de calor, por exemplo, na produção de petróleo e gás, causando severos

problemas operacionais e danos às tubulações. Estes danos podem causar o bloqueio de sistema de tubulações, elevar a pressão, ocorrência de perda de transferência de calor devido ao aumento de 'parede', diminuição da fluidização, aumento de custos devido às manutenções, etc. (REIS et al., 2011).

Em trocadores de calor do tipo casco e tubo, independente do tratamento que o fluido de troca térmica recebeu, aglomerados cristalinos irão se depositar na superfície ao ocorrer alterações termodinâmicas. Hoje em dia existem diversos tratamentos físicos para a manutenção, porém, em sua grande maioria não possui uma alta eficiência ou são extremamente caros e demorados. Visando este cenário com os recentes avanços relacionado a líquidos iônicos, obtiveram-se resultados demonstrando que os mesmos são excelentes solventes, não apresentam toxicidade, além de serem biodegradáveis (CASSOL, 2007). Portanto, é de fato interessante realizar um estudo demonstrando os limites e as possibilidades do produto aplicando-o.

A procura por processos mais limpos na indústria e especialmente na área acadêmica tem crescido significativamente nas últimas décadas. Visando atender a demanda, processos alternativos que minimizem a quantidade de resíduos gerados têm sido exaustivamente estudados por pesquisadores, e essas novas abordagens têm recebido o nome de "green chemistry" ou química verde em português (FERREIRA, 2013).

Ainda de acordo com Ferreira (2013), dentro dos vários problemas na indústria química, ao analisar a retirada de incrustações com solventes, podemos destacar o impacto causado por solventes orgânicos voláteis. A toxicidade desses solventes e periculosidade, principalmente por carbonetos clorados, é responsável não somente por acidentes, mas também são prejudiciais à saúde humana.

De tal forma, este trabalho propõe a síntese e aplicação de LI como agentes químicos de limpeza em tubulações industriais, a partir de um sistema modelo em escala laboratorial.

Portanto, para oferecer uma alternativa ao cenário industrial, pesquisas focadas na busca de solventes verdes alternativos vêm sendo realizadas, para substituir os convencionais, diminuindo assim a quantidade de resíduos orgânicos e diminuindo o impacto ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar Líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio para aplicá-lo como solvente na retirada de incrustações em tubulações industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atender o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Estudar a aplicação em uma solução de carbonato de cálcio como sistema modelo;
- Determinar o efeito da adição do líquido iônico ao sistema modelo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INCRUSTAÇÕES

Incrustação é a formação de depósitos de sais inorgânicos em uma superfície, sendo um dos problemas mais graves para garantia de escoamento. Formados a partir de precipitação de sais presentes no fluido, geralmente água, as incrustações podem ocorrer em qualquer ponto de um sistema (DASILVEIRA, 2002).

Um processo conhecido como *estrangulamento* decorre do depósito de sais em tubulações que a princípio não deveriam sofrer variações de área de seção transversal, ou seja, variações no raio interno do tubo. A passagem de um fluido por este estrangulamento, tem como resultado deste processo a não alteração considerável da energia cinética, e sim uma queda de pressão notável. O processo de estrangulamento não produz trabalho mecânico, e tem desprezível mudança de fluxo na direção, ou seja, a variação de energia potencial é desprezível. Quando tais tubulações são isoladas, tem-se também a ausência de transferência de calor. Em um sistema em regime permanente, já em operação, o balanço de energia se reduz a variação de entalpia igual a zero. Ou seja, a entalpia antes do depósito e após o depósito é a mesma (SMITH et al., 2007).

No instante em que os fluidos começam a escoar, sofrem constantes transformações químicas e um novo sistema termodinâmico é formado através de cada queda de pressão e mudanças de temperatura. Tais mudanças geram diferentes critérios para o equilíbrio do sistema, alterando assim o processo de formação de diferentes tipos de incrustação (DASILVEIRA, 2002).

Nos processos alcalinos de polpação é comum a ocorrência de incrustações nos equipamentos de produção, sendo ainda mais frequentes nos sistemas contínuos do que por bateladas (*batch*). Os problemas de incrustações podem ser considerados como "*site specific*", ou seja, unidades industriais. Em função de suas características e particularidades, apresentam diferentes intensidades de problemas gerados pelas incrustações (MILANEZ, 2004).

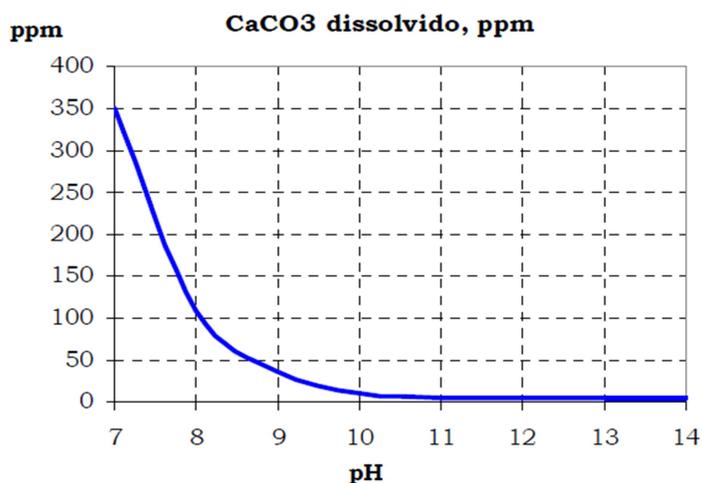
Existem basicamente dois tipos de incrustações em função de sua composição; depósitos orgânicos e depósitos inorgânicos que consistem principalmente do carbonato de cálcio e uma pequena fração de sais de sulfato. Embora a incrustação inorgânica não seja o tipo mais comum de incrustação, ela é a

mais problemática, pois forma rapidamente um depósito de difícil tratamento que pode ser removido somente por meios mecânicos ou pela utilização de agentes alcalinos quelantes (REBESCHINI, 2010). Os depósitos orgânicos são frequentemente encontrados atrás das peneiras de extrações, sendo resultado da evaporação de água causada pela queda de pressão na passagem do fluido através de peneiras. As incrustações de carbonato de cálcio são formadas pelas precipitações do carbonato presente no fluido (MILANEZ, 2004).

O carbonato de cálcio é um sal de baixa solubilidade em água ($6,9 \text{ mg.L}^{-1}$ água pura), contudo, quando encontrado em concentrações superiores ao seu limite de solubilidade; este fato traz como indicativo estratégias de controle que devam focar não somente o equilíbrio de solubilidade, mas fundamentalmente a taxa de precipitação.

As altas temperaturas e os altos valores de pH favorecem a precipitação química em sistemas aquosos. A adição de ácidos minerais à água para evitar a precipitação de carbonatos, além de alto risco, pode reduzir excessivamente o valor do pH. A solubilidade é afetada tanto pela temperatura como pelo pH, para o caso do carbonato de cálcio, o aumento da temperatura reduz a solubilidade (3 mg.L^{-1} em água pura à $180 \text{ }^\circ\text{C}$). O aumento do pH também promove uma redução significativa na solubilidade do carbonato de cálcio conforme pode ser observado na Figura 1. Já em meio ácido, o carbonato de cálcio é solubilizado, com despreendimento de gás carbônico (efervescência); e em presença de gás carbônico, sua solubilidade em água aumenta, com formação de bicarbonato de cálcio (DUARTE et al., 2011).

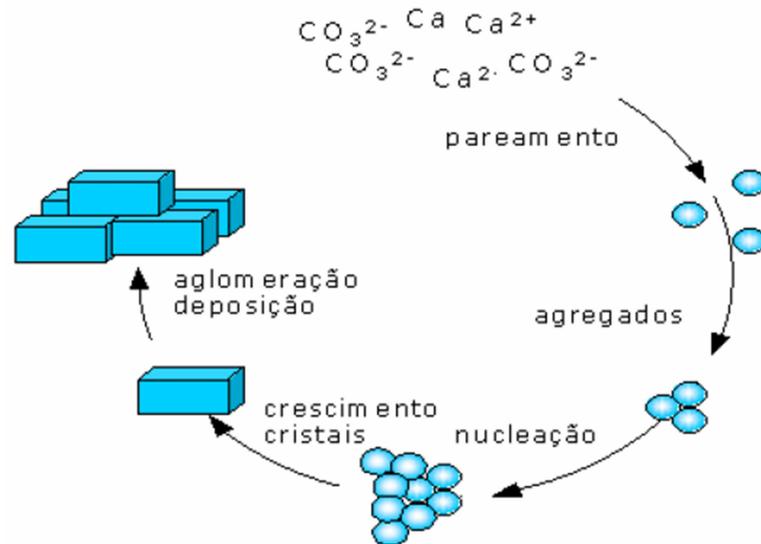
Figura 1 - Solubilidade do cálcio em função do pH



Fonte: Milanez (2004).

O conhecimento das etapas envolvidas na formação de depósitos de carbonato de cálcio é importante para o desenvolvimento das estratégias de controle. A cinética de incrustação pode ser simplificada e representada na Figura 2 a seguir (MILENEZ, A, 2004).

Figura 2 - Cinética da incrustação do carbonato de cálcio



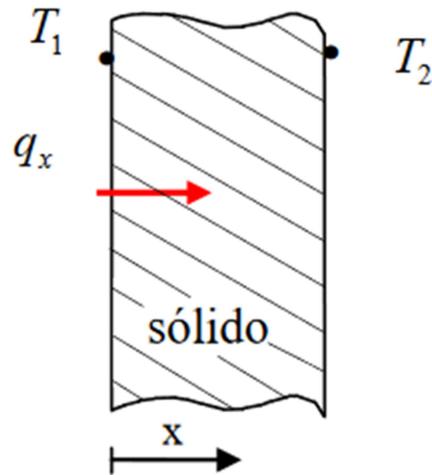
Fonte: Milanez (2004).

3.1.1 Efeito na resistência

Para a compreensão dos efeitos da incrustação na resistência deve-se observar os fenômenos de transferência de calor. A transferência de calor ocorre de três formas, quais sejam: condução, convecção e radiação térmica, neste caso, somente a transferência por condução será considerada (POLIT, 2012).

Em um sólido, a energia é transferida por vibração da rede (menos efetivo) e, também, por elétrons livres (mais efetivo), no caso de materiais bons condutores elétricos. Geralmente, bons condutores elétricos são bons condutores de calor e vice-versa. Assim como isolantes elétricos, apresentam-se como isolantes térmicos (em geral) (POLIT, 2012). Pode-se analisar casos particulares, como a Figura 3, por exemplo, para a transferência de calor ao longo da profundidade de uma parede.

Figura 3 - Demonstração da transferência de calor sobre uma parede



Fonte: Incropera e Witt (2003).

A condução de calor é regida pela lei de Fourier (1822), e pode ser representada pela Equação 1.

$$q_x \propto A \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

Em que:

q_x = Fluxo de calor;

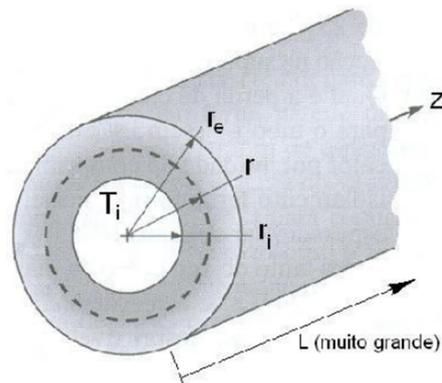
α = Constante de proporcionalidade

A = Área perpendicular ao fluxo de calor;

T = Temperatura.

Tendo em vista que o presente estudo será realizado visando simular processos de escoamento em tubos cilíndricos. Sendo assim, neste caso admita-se que a condução é unidimensional, ocorre em regime permanente e sem geração interna de calor, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Demonstração da transferência de calor sobre um cilindro



Fonte: Incropera e Witt (2003).

Neste caso, a geometria do problema indica que se deve resolver o problema em coordenadas cilíndricas. A transferência de calor em regime permanente ocorre na direção r . Na Figura 4, T_i é a temperatura interna, r_i o raio interno, r_e o raio externo e L o comprimento da tubulação na direção z .

Aplicando o balanço de energia e após algumas manipulações algébricas, a equação geral é da forma:

$$\nabla^2 T + \frac{q_G'''}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

Em que:

∇^2 = operador matemático chamado de *Laplaciano* no sistema cartesiano de coordenadas.

T = Temperatura.

q_G''' = Taxa de calor gerado na unidade de volume

k = Condutividade térmica do material

α = Constante de proporcionalidade

t = tempo

Utilizando o operador matemático Laplaciano correspondente e a partir das considerações:

- i. Não há geração interna de calor.
- ii. Regime permanente.

iii. Unidimensional, que é válido para um tubo muito longo, ou seja, T não depende de z .

iv. Há uma simetria radial, T não depende do ângulo.

As simplificações (iii) e (iv) implicam que se trata de um problema unidimensional na direção radial, r . A aplicação dessas condições, resulta em:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (3)$$

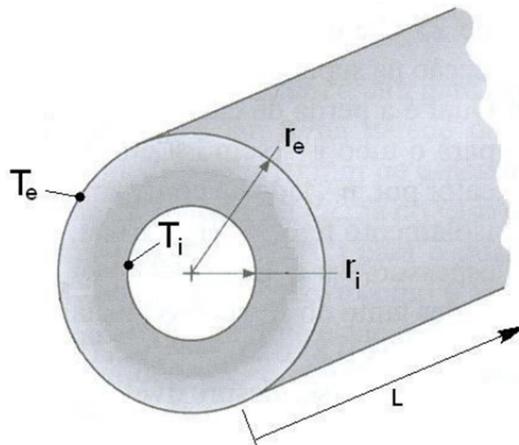
Onde a solução procurada é do tipo $T = T(r)$.

O fluxo de calor no tubo, portanto, é obtido através da Lei de Fourier, isto é:

$$q = -kA \frac{dT}{dr} \quad (4)$$

Admitindo que $q = \frac{\Delta T}{R}$ e $R = \frac{\ln(r_e/r_i)}{2\pi kL}$, onde o R é a resistência térmica, pode-se representar novamente as coordenadas de acordo com a Figura 5.

Figura 5 - Transferência de calor sobre um cilindro considerando T_i e T_e



Fonte: Incropera e Witt (2003).

Na Figura 5, T_e é a temperatura externa. É possível afirmar que com o acúmulo de incrustação, o raio interno r_i irá diminuir, e aumentar assim o efeito resistivo.

3.1.2 Efeito na pressão

Conforme já mencionado anteriormente, as incrustações diminuem o tamanho do raio do tubo, afetando assim, não somente a resistência, bem como a pressão no sistema. A equação de Bernoulli simplificada para quando a altura não varia, considerando o fluido incompressível e o atrito desprezível, é apresentado por meio da equação 5.

$$P_1 + \frac{\rho v_1^2}{2} = P_2 + \frac{\rho v_2^2}{2} \quad (5)$$

Em que

P_1 = Pressão antes da sessão incrustada

P_2 = Pressão durante a sessão incrustada

ρ = Densidade do fluido

v_1 = Velocidade antes da sessão incrustada

v_2 = Velocidade durante a sessão incrustada

Portanto, pode-se inferir que com a diminuição da área de seção transversal a velocidade aumenta e a pressão cai a uma proporção quadrática (BERNOULLI, 1968).

3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

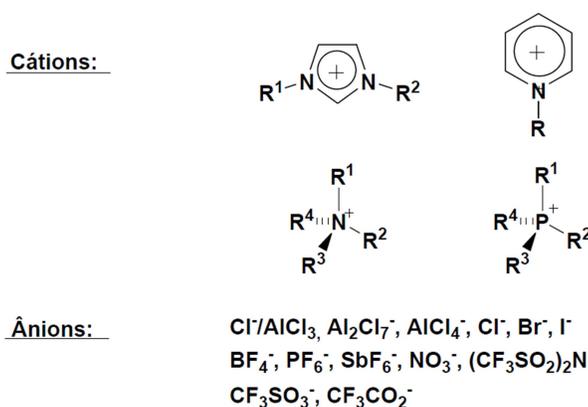
Muito se tem estudado ultimamente sobre a química verde e os líquidos iônicos estão sempre presentes para comparação de resultados. Uma vez que um dos principais problemas da indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) em seus processos. Nesse sentido, dependendo do solvente utilizado, sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte desses materiais representam aspectos que demandam extrema atenção e capital (KAKABADSE, 1984).

Os líquidos iônicos ou sais fundidos como meio reacional também são considerados como ecologicamente amigáveis. Uma das vantagens é que suas características iônicas, sua elevada densidade e baixa pressão de vapor, facilitam o

processo de isolamento dos compostos orgânicos, que são normalmente pouco solúveis no meio (MARTINS DA SILVA, et al., 2005).

Desde a síntese do primeiro líquido iônico à temperatura ambiente por Walden (1914) pela adição de ácido nítrico concentrado a etilamina, formando o nitrato do etilamônio (ponto de fusão = 12 °C), a primeira etapa na preparação tem se mantido a mesma: protonação ou quaternização de uma amina ou fosfina para a formação do cátion (SILVA, 2004). Os cátions mais usualmente utilizados na formação dos líquidos iônicos são mostrados na Figura 6:

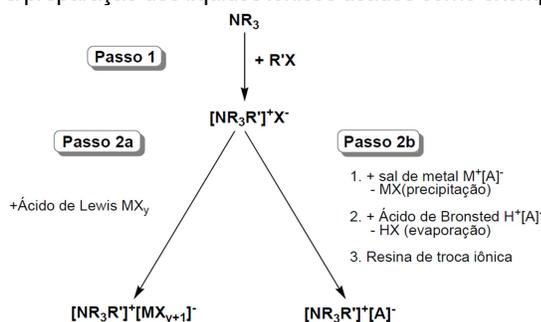
Figura 6 - Exemplos dos cátions e ânions comumente usados na formação dos líquidos iônicos



Fonte: Silva (2004).

O segundo passo na síntese dos líquidos iônicos ocorre quando o ânion desejado na reação de quaternização não se forma, ou quando este se torna instável. Este processo ocorre através da reação do haleto de cátion orgânico com um ácido de Lewis, ou através da troca de um ânion por outro (SILVA, 2004). O fluxograma presente na Figura 7 representa o explanado acima.

Figura 7 - Passos para a preparação dos líquidos iônicos usados como exemplo um sal de amônio



Fonte: Silva (2004).

De acordo com Arai e Duarte (2010), fatores como temperatura, o tamanho das partículas, a força iônica do meio, interações tipo ácido-base, efeito de íons comuns e natureza do solvente, afetam o equilíbrio iônico heterogêneo propiciando a incrustação.

Neste trabalho, procurou-se escolher um solvente alternativo, e desta forma, focou-se neste fator. Comumente trata-se incrustações de carbonato de cálcio através da passagem de solução de HCl, porém, devido à rápida reação que ocorre, demanda elevada quantidade muita solução. Para a escolha de um solvente devem-se levar em considerações algumas características do mesmo. O solvente deve ter um custo condizente com seu objetivo, de fácil recuperação, não ser tóxico, e possuir grande afinidade com o próprio soluto (HENLEY; SEADER, 1981).

Diante do exposto, líquidos iônicos têm potencial para substituição de solventes comuns no tratamento, ou até mesmo prevenção e inibição, da formação de incrustação em tubulações de escoamento de água.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A síntese do Líquido Iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio [TEA][HSO₄] foi determinada com base na metodologia proposta por Gschwend et al., 2018, com algumas modificações. Inicialmente 104,5 mL de trietilamina (75,9 g, 750 mmol) foi adicionado em um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL, e resfriado em um banho de gelo. Com auxílio de um funil de bromo, 150 mL de ácido sulfúrico 5M (750 mmol) foram adicionados à trietilamina, gota a gota. Findada a adição do ácido, como os compostos utilizados não eram P.A., água foi formada e removida utilizando um rotavaporador (modelo 801, Fisaton) sob vácuo durante um pernoite.

O aparato para a retirada da água é apresentado na Figura 8, onde é possível visualizar a bomba de vácuo, o sistema de refrigeração para condensação da água retirada. O líquido iônico sintetizado foi caracterizado por espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons, em um aparelho VARIAN-400 na central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE-Recife - RMN ¹H (400, D₂O) δ 1,1 ppm (t, *J*=7,6 Hz, 2H), δ 3,0 ppm (t, *J*=7,2 Hz, 4H).

Figura 8 – Aparato experimental para purificação do LI Hidrogenossulfato de Trietilamônio



Fonte: Autoria própria (2019).

A reação da síntese do líquido iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio [TEA][HSO₄], é melhor representada através da Equação 6.



4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SATURADA DE CARBONATO DE CÁLCIO (SOLUÇÃO MODELO)

A Solução saturada a partir da formação precipitado do sólido foi preparada através da adição de Carbonato de Cálcio sólido em um balão volumétrico com capacidade de 1000 mL e foi aferido até seu menisco com água destilada.

4.2.1 Solubilidade do Carbonato de Cálcio no Líquido Iônico

A solubilidade do Carbonato de Cálcio no líquido iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio foi realizado em três proporções diferente, 1:1, 1:5 e 1:10. O líquido iônico foi adicionado, em tais proporções, na solução modelo e homogeneizado com auxílio de um agitador magnético (MARCONI – MA089) e uma barra magnética envolta em teflon adicionada à solução de diluição, por um período de tempo de 10 min. Esta análise foi realizada em triplicata.

4.2.2 Quantificações de Cálcio

A determinação analítica de Cálcio foi realizada através de espectrometria, em um espectrômetro de absorção atômica (VARIAN - SpectrAA 220G,). As condições de trabalho utilizadas foram àquelas recomendadas pelo fabricante.

O combustível da chama do espectrômetro foi ar-acetileno, onde os reagentes utilizados na determinação de cálcio foram utilizados o branco e soluções padrões com os pontos de concentração de 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,50 (mg.L⁻¹). Uma vez determinada à curva de calibração, foi gerado o diagrama, ajustada uma equação linear aos pontos e determinado a concentração de cálcio nas amostras.

4.2.3 Determinação do pH e condutividade

Foi determinado o pH e a condutividade das soluções modelo sem e com presença do líquido iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio após o contato de 10 min, com auxílio de um pHmetro (GEHAKA – PG1800) e de um condutímetro (INSTRUTHERM – CD-820).

4.2.4 Análise Estatística

Para a análise estatística dos dados obtidos, o programa STATISTICA 12.5 (StatSoft, USA), foi usado para calcular as diferenças significativas entre as propriedades dos dados obtidos analiticamente, no intervalo de 95% de confiança, a partir do teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

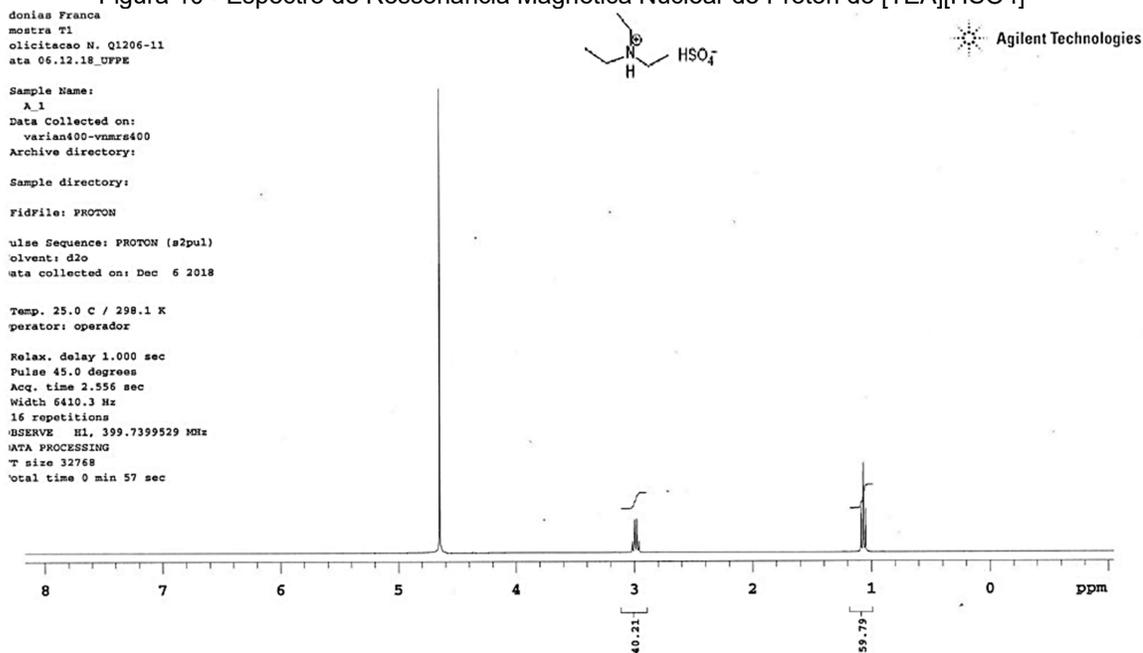
5.1 LÍQUIDO IÔNICO HIDROGENOSSULFATO DE TRIETILAMÔNIO

O líquido iônico (LI) sintetizado é um composto barato e de fácil preparo. Consiste simplesmente na adição de ácido sulfúrico em trietilamina em banho de gelo, como é possível observar na Figura 9, sem purificações extras e com um rendimento de 98%, determinado a partir da caracterização por espectroscopia, como é possível observar no espectro de ressonância magnética de prótons (Figura 10), a partir do Ponto 1,1 ppm, um tripleto atribuído ao CH_3 final, e no Ponto 3 ppm, um quadrupletto referente ao grupamento CH_2 . Dessa maneira esse LI se torna muito atrativo para sua utilização na indústria.

Figura 9 - Aparato experimental para a síntese do LI Hidrogenossulfato de Trietilamônio



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 10 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton do [TEA][HSO₄]

Fonte: Autoria própria (2019).

5.2 ANÁLISES

Após o contato da solução modelo com o líquido iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio, foi possível observar a presença de liberação de gás por meio da formação de uma espuma. Além disso, o cálcio retido na fase sólida [CaCO₃] foi completamente dissolvido pela fase líquida além de uma visível gaseificação. Todas as diluições obtiveram o mesmo resultado visual.

Na reação com o carbonato de cálcio, que é o responsável pelas incrustações em tubulações industriais, forma-se o sulfato de cálcio que é um composto completamente solúvel em água, podendo desta maneira carregar os íons cálcio destruindo o precipitado indesejável e solucionar problemas de caldeira industriais (Equação 7).

(7)

O processo foi realizado em um agitador magnético de múltiplas “chapas”, como mostrado na Figura 11 para favorecer a reprodutibilidade em triplicata.

Figura 11 - Estudo de solubilidade de Carbonato de Cálcio em Hidrogenossulfato de Trietilamônio

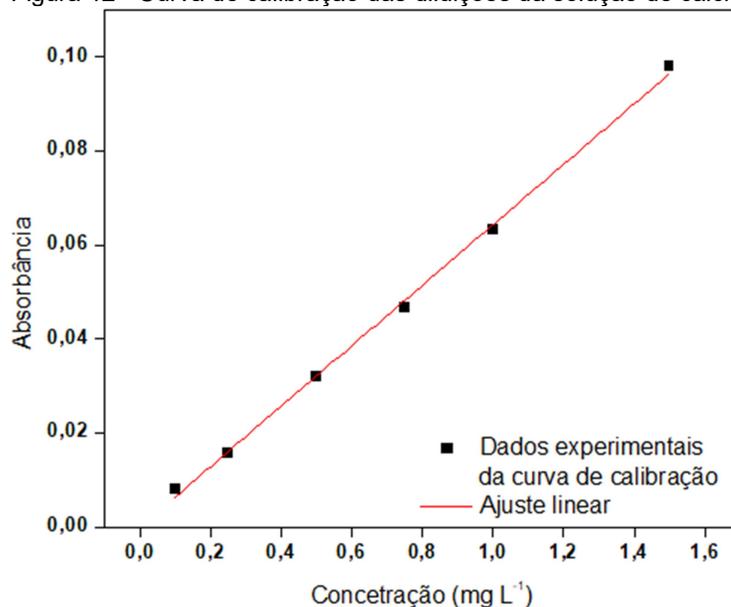


Fonte: Autoria própria (2019).

5.2.1 Quantificações de Cálcio

A concentração experimental das amostras coletadas ao final da diluição em LI foi determinada a partir da equação da reta obtida pela curva de calibração obtida a partir da leitura de absorvância do cálcio das soluções padrões de concentração ente 0 a 1,50 (mg.L^{-1}), representada na Figura 12.

Figura 12 - Curva de calibração das diluições da solução de cálcio



Fonte: Autoria própria (2019).

A expressão matemática obtida a partir do ajuste da reta aos dados das soluções que originaram a calibração está representado pela Equação 8, em que o coeficiente de determinação (r^2) foi superior a 0,99:

$$\text{Absorbância} = 0,643 \times \text{Concentração} + 0,00001 \quad (8)$$

As Absorbâncias das amostras foram utilizadas para o cálculo da concentração após a diluição para a obtenção da concentração inicial foi necessário a utilização da proporção diluída.

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos a partir do espectrofotômetro de absorção em chama. As diluições estão representadas pelos números de 1 a 3, em diluições de 1:1, 1:5 e 1:10, respectivamente.

Tabela 1 - Dados experimentais do Espectrofotômetro de absorção em chama

Diluições*	Absorbância Media (A)	Conc. Final de Cálcio (mg L ⁻¹)	Conc. Inicial de CaCO ₃ (mg L ⁻¹)
1	0,0106 ± 0,0003	8,23 ± 2,24	20,56 ± 5,59
2	0,0126 ± 0,0028	9,79 ± 2,20	24,45 ± 5,51
3	0,0141 ± 0,0035	10,96 ± 2,72	27,36 ± 6,80

Fonte: Autoria própria (2019).

A concentração da solução modelo inicial foi de 104 mg L⁻¹. Após a diluição em LI é possível presumir a concentração inicial de Carbonato de Cálcio, pré-mistura (fase líquida e sólida), antes da adição do líquido iônico [TEA][HSO₄].

Uma vez que a solução modelo, por ser uma mistura supersaturada, mesmo que sobre forte agitação, pode ter impossibilitado a transferência da fase sólida em sua totalidade ao mudar a solução de recipiente. Isto poderia explicar o motivo pelo qual as concentrações CaCO₃ iniciais medidas foram inferiores a 104 mg L⁻¹ como pode ser vista na tabela. Após a mistura da solução modelo com o LI, foi possível observar a presença de liberação de gás por meio da formação de uma espuma.

Ao analisar as concentrações de cálcio e de carbonato de cálcio é possível observar que o ponto de saturação do CaCO₃ na água (14 mg L⁻¹) foi vencido e a solução heterogênea se transformou em uma solução homogênea.

Com a formação do gás, possivelmente induziu o acontecimento de uma reação química na mistura e a origem do gás proveniente, provavelmente o dióxido de carbono (CO₂). Com base na literatura a reação é descrita na Equação 7.

5.2.2 Determinação do pH e condutividade

Antes da solubilização com o LI, foi realizada a determinação do pH e condutividade das soluções modelo. Os dados obtidos estão descritos na Tabela 2.

Assim como na Tabela 1, as diluições estão representadas pelos números de 1 a 3, em diluições de 1:1, 1:5 e 1:10, respectivamente.

Tabela 2 - Dados de pH e condutividade das soluções modelo

Amostras	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1	$7,82 \pm 0,40^a$	$61,00 \pm 15,9^b$
2	$7,83 \pm 0,47^a$	$84,66 \pm 5,16^a$
3	$8,50 \pm 0,34^b$	$86,79 \pm 3,13^a$

Legenda: Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

Fonte: autoria própria (2019).

Observa-se que a solução retirada da solução modelo possui um pH básico, próximo ao neutro. Segundo o Lager (2000) a água dura (presença de bicarbonatos e/ou sulfatos de magnésio e cálcio em concentrações significativas) possui característica alcalina, ou seja, a solução modelo está de acordo com os resultados obtidos pelo autor citado e está dentro dos padrões de água dura, mostrando que o estudo da precipitação do cálcio e estudo da solubilidade do mesmo ao adicionar o líquido iônico [TEA][HSO_4] se aproxima de uma realidade industrial. A condutividade se encontra com características de água potável, como a solução modelo foi construída a partir de água destilada ($1 \mu\text{S/cm}$), em vista disso, a condutividade denota a grande presença do carbonato de cálcio.

Ao adicionar o líquido iônico na solução e agitado por um espaço de tempo de 10 min, foi medido novamente o pH e a condutividade. Estima-se que o pH diminua conforme aumente a proporção de líquido iônico.

A Tabela 3 apresenta os valores de pH e condutividade após a homogeneização da solução modelo com o líquido iônico por 10 min. Assim como nas tabelas anteriores apresentadas.

Tabela 3 - Dados de pH após 10 min da mistura de líquido iônico à solução modelo

Amostra**	pH	condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
1	$0,59 \pm 0,09^a$	$61,12 \pm 11,77^b$
2	$0,75 \pm 0,02^{ab}$	$79,34 \pm 11,69^a$
3	$0,93 \pm 0,14^b$	$84,77 \pm 4,87^a$

Legenda: *Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey.

Fonte: autoria própria (2019).

Percebe-se que os valores de pH diminuíram conforme a porcentagem de líquido iônico aumentou, porém os valores são próximos ao LI puro, demonstrando que o caráter ácido do Hidrogenossulfato de Trietilamônio foi em excesso e diluiu todo o carbonato de cálcio. Este comportamento se assemelha aos estudos do

Henrique et al. (2014). Portanto, para trabalhos futuros, a determinação do ponto de equilíbrio é um possível tema de estudo.

6 CONCLUSÃO

O estudo de líquidos iônicos como solventes para incrustações em tubulações industriais é inédito e requer mais aprofundamento, mesmo que as indústrias sofram, desde sempre, com a pausa do processo para retirada do incrustante da parede dos tubos. Uma vez que o Líquido Iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio [TEA][HSO₄] é de baixo custo, o estudo realizado demonstra a viabilidade econômica para aplicação do método em comparação aos outros líquidos iônicos.

O Hidrogenossulfato de Trietilamônio [TEA][HSO₄] apresentou resultados positivos, possibilitando a aplicação para dissolver o carbonato de cálcio incrustado na superfície de tubos. Entretanto, esta pesquisa atua em uma área recente e foi realizado com o intuito de observar a possibilidade da utilização de um novo método para a retirada de incrustante sem necessidade de pausar o processo industrial. Neste sentido o trabalho teve êxito, abrindo um leque de pesquisa para esta área.

Estes resultados podem servir como base para o estudo de um modelo teórico para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, como análises da cinética de reação para o sistema e modelagem termodinâmica. Pode-se também realizar o estudo do líquido iônico em escoamento em um tubo, observando assim a interferência da pressão e temperatura, etc. Posteriormente, uma caracterização completa através da cinética de reação, e como a temperatura, concentração, pressão durante o escoamento afetam o sistema.

REFERÊNCIAS

- ARAI, A., DUARTE, L. R. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2010.
- BERNOULLI D., **Hydrodynamics**, tradução conjunta com Bernoulli, J. *Hydraulics do latim* por T. Carmody e H. Kobus, Dover Pub. Co., 1968.
- BESSLER, K. E. et al. OS POLIMORFOS DE CRBONATO DE CÁLCIO - UMA SÍNTESE FÁCIL DE ARAGONITA. v. 31, n. 1, p. 178–180, 2008.
- BRITAIN, G. DESIGN OF REACTION/SEPARATION NETWORKS USING DETAILED MODELS. v. 19, n. 95, 1995.
- CASSOL, Cláudia C. **Líquidos Iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados de frações de petróleo**. Dissertação (mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- CORRÊA, N. T. Cinética da redução de cor ICUMSA em caldo de cana-de-açúcar por ozonização em reator RPA / CSTR para produção sulfur-free de açúcar branco. 2016.
- COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F., **Tecnologia Química: Operações unitárias**. Trad. C.R. Carlos. 2º ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.(V.II).
- HENLEY, E.J.; SEADERS, J.D., **Equilibrium-stage separations in chemical engineering**. USA: John Wiley e sons, 1981.
- CRISTINA, I.; FONTES, S. **Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas**. v. 2, p. 13–25, 2010.
- CURAN, R., **Caracterização e origem da composição química da incrustação e simulação de cenários de perda de energia em setor da rede de abastecimento de água da cidade de abastecimento de água da cidade de rio claro – sp**. Dissertação (trabalho de conclusão de curso) - Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010.
- DASILVEIRA, R. Potencial de incrustações carbonáticas no sistema de produção de petróleo. **Mycological Research**, v. 106, n. 11, p. 1323–1330, 2002.
- DA SILVA, F. et al. **Desenvolvimento sustentável e química verde**. Journal: Química Nova. volume: 28. p. 103-110, 2005.
- DZYUBA, S. V.; BARTSCH, R. A. **Expanding the polarity range of ionic liquids**. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 26, p. 4657–4659, 2002.
- DAHER, SERGIO. **Entrevista: Incrustações Inorgânicas**. Petrobras, 16 out. 2013.
- Ernest J. Henley and J. D. **Chemical equilibrium and Separation Technology**., 1981.

FOUST, A. S. et al., **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, p. 670, 1982..

FERREIRA, V. F. et al., **Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de vida**. Revista virtual de Química, 2014.

GOMES, R. M., COSTA R. F. D. **Garantia de Escoamento: Incrustações Inorgânicas**. Apostila, Salvador: Universidade Petrobras, 2009.

GSCHWEND, F. J. V et al. Rapid pretreatment of Miscanthus using the low-cost ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate at elevated temperatures. **Green Chemistry**, v. 20, p. 3486–3498, 2018.

HENLEY, E. J. and SEADER, J. D., **Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. Publishe by John Wiley & Sons, New York, 1981.

HENRIQUE, L. et al. Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico. v. 6, n. 4, 2014.

INCROPERA, F. **Fundamentos da transferência de calor e de massa**. Ed. LTC. 5 edição, p. 63-102, 2003.

KAKABADSE, G.; **Solvent Problems in Industry**, Elsevier: London, 1984.

LAGGER, J. R. et al. La importancia de la calidad del agua en producción lechera. v. 17, n. 165, p. 1–5, 2000.

MILANEZ, A. **INCRUSTAÇÕES DE CÁLCIO EM DIGESTOR CONTÍNUO TRATAMENTO COM ANTIINCRUSTANTES**. p. 1–12, 2004.

MOREIRA, J. R. S., **P M E – 2361 Processos de Transferência de Calor**. 2012.

POLIT, E. **P M E – 2361 Processos de Transferência de Calor**. [s.l: s.n.].

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 6th. ed., New York, McGraw-Hill Book Co., 1984.

RIISAGER, A., et al. **Supported ionic liquids: Versatile reaction and separation media**. Journal : Topics in Catalysis. p. 91-102, 2006.

SILVA, T. B. DA. **Líquidos Iônicos - Alguns Aspectos Sobre As Propriedades , Preparação E Aplicações**. p. 49, 2004.

STOJANOVIC Anja; **KEPPLER Bernhard K. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals, Separation Science and Technology**. 2012.