



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Gabriel Azarias

**MODELAGEM DA SOLUBILIDADE DE CO₂ E H₂S EM SOLUÇÕES DE AMINAS
VIA MODELO DE KENT-EISENBERG**

São Carlos – SP

2025

Gabriel Azarias

**MODELAGEM DA SOLUBILIDADE DE CO₂ E H₂S EM SOLUÇÕES DE AMINAS
VIA MODELO DE KENT-EISENBERG**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.º Dr. João Paulo Silva Queiroz

São Carlos – SP

2025

Azarias, Gabriel.

MODELAGEM DA SOLUBILIDADE DE CO₂ E H₂S EM SOLUÇÕES DE AMINAS VIA MODELO DE KENT-EISENBERG / Gabriel Azarias. – 2025
82 f.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,
campus São Carlos, São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz.

Banca examinadora: Fábio Bentes Freire; João Paulo Silva Queiroz;
Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro.

Inclui referências

1. Modelagem. 2. Termodinâmica de equilíbrio. 3. Tratamento de gás. 4. Simulação. I. Azarias, Gabriel. II. Título.

GABRIEL AZARIAS

**MODELAGEM DA SOLUBILIDADE DE CO₂ E H₂S EM SOLUÇÕES DE AMINAS
VIA MODELO DE KENT-EISENBERG**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

Prof. Dr. Fábio Bentes Freire

Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro

Dedico este trabalho ao meu pai, Jorge Aurélio de Souza, *in memoriam*, que mesmo após sua partida tornou possível a realização deste sonho. Seu amor e seu legado permanecem comigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, cuja presença, embora silenciosa, se fez sentir nos momentos mais decisivos dessa jornada.

Sou grato a todo grupo do PRH-39 e à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela oportunidade de integrar o Programa de Recursos Humanos em Engenharia de Desenvolvimento de Biocombustíveis, uma experiência que ampliou minha visão sobre transição energética e processos sustentáveis, contribuindo de forma decisiva para minha formação. Sou igualmente grato à professora Dra. Gabriela Cantarelli Lopes, cuja orientação ao longo do período de especialização foi decisiva para o amadurecimento da pesquisa desenvolvida.

Reconheço, com sincera consideração, o trabalho dos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, que se destacam pela excelência como educadores e pela contribuição à minha formação. Dirijo um agradecimento especial ao professor Dr. João Paulo Silva Queiroz, que se dispôs a me orientar neste trabalho.

À minha família, deixo um agradecimento especial. Foram eles que sustentaram meus passos com incentivo constante e confiança no meu potencial. Em particular, registro meu carinho e gratidão à minha avó, Mariana, e à minha mãe, Débora, por todo o apoio, cuidado e palavras de encorajamento que me acompanharam ao longo dessa trajetória.

Aos meus amigos, cuja presença tornou a graduação mais leve e inesquecível, deixo registrada minha gratidão por compartilharem comigo não apenas os momentos de alegria e descontração, dentro e fora da rotina acadêmica, mas também os dias de cansaço e incerteza.

Por fim, estendo meus agradecimentos ao meu antigo gestor na Petrobras, Dr. Cláudio Neves Borges, cujo incentivo foi essencial para que eu tivesse a confiança de trabalhar com o tema deste trabalho. Seu apoio e exemplo profissional contribuíram diretamente para minha formação acadêmica e pessoal.

RESUMO

O tratamento de gás natural e de correntes gasosas de refinaria exige a remoção de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), contaminantes que afetam a segurança operacional, a integridade dos equipamentos e o desempenho ambiental, além de dificultarem o atendimento aos limites de qualidade estabelecidos pela ANP para o gás comercial. Nessa realidade, modelos termodinâmicos capazes de descrever, com boa precisão e complexidade moderada, a solubilidade de gases ácidos em soluções aquosas de aminas são ferramentas importantes para o projeto e a otimização de unidades de adoçamento. Este trabalho tem por objetivo modelar o equilíbrio entre CO_2 , H_2S e soluções aquosas de monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) por meio do modelo de Kent–Eisenberg, formulado com constantes aparentes de equilíbrio e coeficientes de Henry efetivos ajustados a dados experimentais. A metodologia baseia-se na implementação numérica das equações de equilíbrio químico, balanços elementares e eletroneutralidade, acopladas às relações de equilíbrio líquido-vapor, e na resolução iterativa do sistema para diferentes cargas de gás ácido, temperaturas (25 – 140 °C) e concentrações de solvente representativas de condições industriais (15 – 40 % m/m). A validação é realizada por comparação com dados de solubilidade da literatura para soluções aquosas de MEA (15,3 % m/m a 40 °C) e DEA (19,3 % m/m a 40 °C) em presença de CO_2 e H_2S simultaneamente. Os resultados mostram concordância quantitativa satisfatória, com desvios médios de 6 % para H_2S e 16 % para CO_2 em MEA, e desempenho consistente para o sistema com DEA, com desvios médios de 12 % para H_2S e 10 % para CO_2 . As curvas de equilíbrio reproduzem adequadamente o aumento da pressão parcial com a temperatura e com a carga gasosa, bem como a maior solubilidade relativa do H_2S em comparação ao CO_2 . As previsões de pH e de especiação química são fisicamente coerentes e evidenciam o papel distinto de carbamato e bicarbonato em aminas primárias e secundárias. Conclui-se que o modelo de Kent–Eisenberg descreve de forma satisfatória a solubilidade de CO_2 e H_2S em MEA e DEA nas faixas de operação analisadas, constituindo base consistente para estudos de projeto e de melhoria da eficiência energética e ambiental de unidades de remoção de gases ácidos.

Palavras-chave: modelagem; simulação; tratamento de gás; dióxido de carbono; sulfeto de hidrogênio; termodinâmica de equilíbrio.

ABSTRACT

Natural gas and refinery gas conditioning requires the removal of carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S), contaminants that affect operational safety, equipment integrity and environmental performance and must comply with strict quality limits established by Brazilian regulation for commercial gas. In this context, thermodynamic models able to represent, with reasonable accuracy and moderate complexity, the solubility of acid gases in aqueous amine solutions are key tools for the design and optimization of gas sweetening units. This work aims to model the equilibrium between CO₂, H₂S and aqueous solutions of monoethanolamine (MEA) and diethanolamine (DEA) using the Kent–Eisenberg model, formulated with apparent equilibrium constants and effective Henry coefficients regressed from experimental data. The methodology is based on the numerical implementation of chemical-equilibrium relations, elemental balances and electroneutrality, coupled to vapour–liquid equilibrium equations, and on the iterative solution of this system for different acid-gas loadings, temperatures (25 – 140 °C) and solvent concentrations representative of industrial operation (15 – 40 % m/m). Model validation was carried out by comparing simulation results with solubility data from the literature for aqueous MEA (15.3 wt% at 40 °C) and DEA (19.3 wt% at 40 °C) solutions in the presence of CO₂ and H₂S simultaneously. The results show satisfactory quantitative agreement, with average deviations of 6% for H₂S and 16% for CO₂ in MEA, and consistent performance for the DEA system, with average deviations of 12% for H₂S and 10% for CO₂. The equilibrium curves correctly reproduce the increase in partial pressure with temperature and gas loading, as well as the higher relative solubility of H₂S compared with CO₂. Predicted pH trends and speciation patterns are physically consistent and highlight the different roles of carbamate and bicarbonate in primary and secondary amines. It is concluded that the Kent–Eisenberg model satisfactorily describes CO₂ and H₂S solubility in MEA and DEA over the analysed operating ranges, providing a consistent basis for process design and for improving the energy and environmental performance of acid-gas removal units.

Keywords: modelling; simulation; gas treatment; carbon dioxide; hydrogen sulfide; equilibrium thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado do processo de tratamento de gás ácido por absorção com aminas.....	29
Figura 2 - Algoritmo de otimização do modelo	45
Figura 3 - Pressão parcial de H ₂ S e CO ₂ no sistema contendo MEA 15,3% em massa a 40 °C.	49
Figura 4 - Pressão parcial de H ₂ S e CO ₂ no sistema contendo 19,3% em massa de DEA a 40 °C.....	50
Figura 5 - Isotermas de solubilidade de CO ₂ para solução de MEA a 15,3% m/m.....	51
Figura 6 - Solubilidade de CO ₂ para diferentes concentrações de MEA a 40 °C.	53
Figura 7 – Isotermas de solubilidade de CO ₂ para solução de DEA a 20% m/m.....	54
Figura 8 - Isotermas de solubilidade de H ₂ S para solução de MEA a 20,5% m/m.	56
Figura 9 - Isotermas de solubilidade de H ₂ S para solução de DEA a 20% m/m.....	58
Figura 10 – Isotermas de pH do sistema em MEA–CO ₂ a 15,3% m/m.	60
Figura 11 – Isotermas de pH do sistema em MEA–H ₂ S a 20,5% m/m.....	61
Figura 12 - Distribuição das espécies químicas de MEA–CO ₂ (MEA 15,3% m/m e 40°C)....	62
Figura 13 - Distribuição das espécies químicas de MEA–H ₂ S (MEA 20,5% m/m e 40°C). ...	63
Figura 14 - Distribuição das espécies químicas de DEA–CO ₂ (DEA 20% m/m e 65,56°C)...	64
Figura 15 - Distribuição das espécies químicas de DEA–H ₂ S (DEA 20% m/m e 65,56 °C). .	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de gás natural (mol %)	19
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas relevantes da MEA e da DEA	28
Tabela 3 - Sistema de reações de equilíbrio consideradas no modelo	36
Tabela 4 - Parâmetros das constantes de equilíbrio do sistema reacional	41
Tabela 5 - Solubilidade de CO ₂ e H ₂ S em solução aquosa contendo MEA 15,3% em massa a 40 °C	47
Tabela 6 - Solubilidade de CO ₂ e H ₂ S em solução aquosa contendo 19,3% em massa de DEA a 40 °C	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Valores-limite de concentração de SO ₂ por intervalo de exposição estabelecidos por organismos internacionais	21
Quadro 2 - Limites de especificação comercial do gás natural segundo a ANP	22
Quadro 3 - Condições operacionais e faixas de variáveis adotadas nas simulações do modelo desenvolvido.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Petróleo, gênese e composição do gás natural.....	17
2.1.1	Formação do petróleo e do gás natural	17
2.1.2	Composição típica do gás natural: hidrocarbonetos leves, frações inertes e traços. ...	18
2.1.3	Contaminantes no gás: dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio	19
2.2	Meio ambiente e regulação do CO₂ e H₂S em combustíveis	20
2.2.1	Impactos ambientais	20
2.2.2	Regulamentação de qualidade do gás (ANP): limites de CO ₂ , H ₂ S e enxofre total ...	22
2.3	Termodinâmica de equilíbrio aplicada	22
2.3.1	Condição de equilíbrio químico.....	23
2.3.2	Equilíbrio químico em meio aquoso	25
2.4	Tratamento de gases ácidos por absorção em aminas.....	27
2.4.1	Monoetanolamina (MEA) e Dietanolamina (DEA)	27
2.4.2	Processo industrial de tratamento de gases com aminas	29
2.4.3	Critérios de seleção da amina	30
2.5	Modelo de Kent–Eisenberg: hipóteses, espécies e reações.....	31
3	METODOLOGIA.....	33
3.1	Condições avaliadas: faixas de temperatura e concentração de solvente	33
3.2	Fundamentação metodológica do modelo de equilíbrio.....	35
3.2.1	Reações químicas adotadas.....	36
3.3	Equacionamento do equilíbrio termodinâmico	36
3.3.1	Constantes de equilíbrio	37
3.3.2	Formulação da Lei de Henry aplicada ao modelo	38
3.4	Balancos de massa aplicados ao sistema.....	38
3.4.1	Balanco elementar de C, N e S	38
3.5	Eletroneutralidade e balanço de carga	39
3.5.1	Parâmetros termodinâmicos de referência para simulação.....	40
3.5.2	Hipóteses e premissas do modelo adotado	41
3.6	Problema de otimização	43

3.6.1	Função objetivo	44
3.6.2	Método de Nelder-Mead.....	44
3.6.3	Algoritmo de otimização	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Validação do Modelo	46
4.1.1	Avaliação estatística global (pressões parciais).....	48
4.2	Curvas de equilíbrio de CO₂.....	50
4.2.1	CO ₂ em MEA – efeito da temperatura	50
4.2.2	CO ₂ em MEA – efeito da concentração da amina	51
4.2.3	CO ₂ em DEA – efeito da temperatura.....	53
4.3	Curvas de equilíbrio de H₂S	55
4.3.1	H ₂ S em MEA – efeito da temperatura	55
4.3.2	H ₂ S em DEA – efeito da temperatura	56
4.3.3	Comparação qualitativa entre a solubilidade de CO ₂ e H ₂ S em aminas.....	58
4.4	Variação de pH.....	59
4.4.1	pH em sistemas MEA–CO ₂	59
4.4.2	pH em sistemas MEA–H ₂ S.....	60
4.5	Especiação química	61
4.5.1	Especiação do sistema MEA–CO ₂	61
4.5.2	Especiação do sistema MEA–H ₂ S	63
4.5.3	Especiação do sistema DEA–CO ₂	64
4.5.4	Especiação do sistema DEA–H ₂ S.....	65
5	CONCLUSÃO.....	67
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A – CÓDIGO EM PYTHON PARA SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO MEA– CO₂–H₂S.....	73
	APÊNDICE B – CÓDIGO EM PYTHON PARA SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DEA– CO₂–H₂S.....	78

1 INTRODUÇÃO

A crescente participação do gás natural e de correntes gasosas oriundas do refino na matriz energética impõe requisitos cada vez mais rigorosos de qualidade e de controle ambiental. Em seu estado bruto, esses gases normalmente contêm dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) em concentrações que comprometem o poder calorífico, intensificam processos de corrosão e representam risco direto à saúde humana e ao meio ambiente (Kohl; Nielsen, 1997). O CO_2 atua como diluente e contribui para o aumento das emissões de gases de efeito estufa, enquanto o H_2S é altamente tóxico e, quando queimado, dá origem a dióxido de enxofre e outros compostos sulfurados, associados à chuva ácida e a impactos ambientais severos (Masson-Delmotte, V. et al., 2023; WHO, 2021; EPA, 1995). Nesse contexto, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece limites máximos de CO_2 , H_2S e enxofre total para o gás natural comercial, definindo faixas restritas de concentração que precisam ser atendidas de forma simultânea para viabilizar o uso do gás como combustível ou matéria-prima (ANP, 2008).

A remoção desses contaminantes é usualmente realizada por absorção química em soluções aquosas de alcanolaminas, destacando-se, entre elas, a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA). Esses solventes apresentam elevada basicidade em meio aquoso, formam espécies iônicas estáveis com CO_2 e H_2S e possuem baixa volatilidade, o que favorece sua utilização em ciclos de absorção e regeneração em unidades de adoçamento de gás natural (Kohl; Nielsen, 1997).

A eficiência de tais unidades, expressa em termos de grau de remoção de gases ácidos, consumo de vapor na regeneração e integridade dos equipamentos, depende diretamente do equilíbrio termodinâmico entre a fase gasosa e a fase líquida reativa, bem como dos equilíbrios ácido-base que governam a especiação química em solução. Assim, a capacidade de prever de forma confiável a solubilidade de CO_2 e H_2S em função da temperatura, da concentração de amina e da carga molar de gás ácido é requisito central para o dimensionamento e a otimização de processos de tratamento de gás.

A descrição termodinâmica de sistemas reativos eletrolíticos como soluções de MEA e DEA não é trivial. Em tais meios coexistem espécies moleculares e iônicas em múltiplos equilíbrios de protonação, formação de carbamatos, bicarbonato e bissulfeto, além da autoprotólise da água. Modelos eletrolíticos avançados, baseados em coeficientes de atividade explícitos, permitem tratar esse problema com elevado grau de detalhe, porém à custa de grande número de parâmetros e de significativo esforço computacional.

Em situações de projeto preliminar, estudos de sensibilidade ou rotinas de otimização, torna-se particularmente atraente o uso de modelos de pseudo-equilíbrio que concentram os efeitos de não idealidade em constantes aparentes de equilíbrio e em constantes de Henry efetivas, ajustadas a extensos bancos de dados experimentais. Nessa classe se insere o modelo de Kent–Eisenberg, proposto em 1976 para descrever o equilíbrio de CO_2 e H_2S em soluções de MEA e DEA.

O modelo de Kent–Eisenberg formula um conjunto reduzido de reações de equilíbrio em meio aquoso e utiliza correlações empíricas em função da temperatura para as constantes de equilíbrio e para as constantes de Henry aparentes de CO_2 e H_2S . Parte-se da hipótese de que efeitos mais complexos de não idealidade, como interações íon–íon e dependências finas de coeficientes de atividade, podem ser incorporados de forma efetiva nesses parâmetros aparentes, desde que o domínio de aplicação (temperatura, concentração de amina e faixa de carga de gás ácido) permaneça compatível com a base de dados utilizada na calibração. Ao simplificar o tratamento termodinâmico dessa maneira, o modelo torna-se particularmente adequado para implementação em códigos de cálculo e simuladores de processo, permitindo avaliar rapidamente diferentes cenários operacionais e analisar o impacto de decisões de projeto sobre o desempenho do sistema de adoçamento (Kent; Eisenberg, 1976).

Apesar de sua ampla adoção em simuladores comerciais e em correlações de projeto, grande parte das aplicações reportadas na literatura concentra-se em condições específicas de solvente ou em faixas limitadas de temperatura, muitas vezes com foco predominante em CO_2 . Permanecem, assim, questões relevantes quanto à robustez do modelo quando aplicado simultaneamente a MEA e DEA, em presença de CO_2 e H_2S , em intervalos de temperatura e concentração de solvente representativos de unidades industriais modernas que operam sob requisitos ambientais mais exigentes. Mais do que discutir apenas dados experimentais isolados, interessa, do ponto de vista de engenharia de processos e de sustentabilidade, avaliar se um modelo compacto como o de Kent–Eisenberg é capaz de fornecer previsões suficientes para orientar decisões de projeto que conciliem atendimento às especificações da ANP, redução de consumo energético na regeneração e minimização das emissões de CO_2 e compostos sulfurados.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como foco central a modelagem termodinâmica da solubilidade de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de MEA e DEA por meio do modelo de Kent–Eisenberg. O estudo concentra-se em faixas de temperatura entre 25 e 140 °C e em concentrações de amina entre aproximadamente 15,3 e 40 % em massa, escolhidas de forma a representar condições típicas de absorção e regeneração em unidades de adoçamento, sem

extrapolar para domínios em que as hipóteses de idealidade aparente se tornem claramente inadequadas. Nessas faixas, busca-se avaliar de forma sistemática a capacidade do modelo em reproduzir dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor disponíveis na literatura para os sistemas aquosos de MEA-CO₂, MEA-H₂S, DEA-CO₂ e DEA-H₂S, quantificando desvios em termos de pressões parciais e analisando o comportamento previsto para pH e especiação química.

O objetivo geral deste trabalho é, portanto, implementar numericamente o modelo de Kent-Eisenberg e analisar sua aplicabilidade na predição da solubilidade de CO₂ e H₂S em MEA e DEA em condições de interesse industrial, sob a ótica da engenharia de processos e da sustentabilidade. Como desdobramentos, pretende-se compilar e organizar bancos de dados de equilíbrio para diferentes composições de solvente, validar o modelo em cenários representativos, examinar o efeito de temperatura, concentração de amina e carga de gás ácido sobre as curvas de equilíbrio, o pH e a distribuição de espécies químicas na fase líquida e, finalmente, discutir os principais domínios de validade e limitações do modelo. Dessa forma, busca-se oferecer uma avaliação crítica e fundamentada do uso de um modelo termodinâmico simplificado no apoio ao projeto e à operação de unidades de remoção de gases ácidos em gás natural e correntes afins.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO, GÊNESE E COMPOSIÇÃO DO GÁS NATURAL

2.1.1 Formação do petróleo e do gás natural

Petróleo é um composto orgânico, inflamável e de elevada complexidade composicional, constituído majoritariamente por hidrocarbonetos com frações menores contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, acumulado em rochas-reservatório sedimentares sob selos geológicos eficazes; o termo provém do latim *petra* e *oleum*, óleo de rocha (Viswanathan, 2017). Na perspectiva geoquímica, a matéria orgânica depositada em bacias sedimentares é soterrada e transformada em querogênio; com o aumento de temperatura e pressão ao longo do tempo geológico, esse material gera hidrocarbonetos líquidos e gasosos que migram e se aprisionam em armadilhas estruturais ou estratigráficas, formando acumulações onde o gás natural pode estar dissolvido no óleo, em capa de gás ou em reservatórios exclusivamente gasíferos (Viswanathan, 2017; Tissot; Welte, 1984).

De acordo com Tissot e Welte (1984), a evolução termoquímica da matéria orgânica soterrada pode ser estruturada em três domínios, diagênese; catagênese e metagênese, definidos por faixas de temperatura/tempo e transformações geoquímicas que determinam o produto predominante e, por consequência, a natureza do gás observado no reservatório e à superfície, distinguindo-se gás seco, gás úmido e ocorrência de condensados.

- **Diagênese:** Transformações rasas dominadas por atividade microbiana convertem a matéria orgânica em querogênio; já pode haver geração de metano biogênico, resultando em gás essencialmente seco (predominância de CH₄).
- **Catagênese:** Principal fase de formação de óleo; concomitantemente cresce a produção de gás com frações C₂–C₄ (gás úmido) e, em estágios mais avançados, ocorre o craqueamento, intensificando a geração de componentes leves.
- **Metagênese:** Após o pico de geração de óleo, cessam quantidades significativas de líquidos e prevalece a formação de metano termogênico, caracterizando novamente gás seco; é o trecho final da janela orgânica antes do metamorfismo pleno.

Essa trajetória explica também a ocorrência de sistemas gás-condensado: parte dos hidrocarbonetos líquidos permanece dissolvida em subsuperfície e se separa como condensado

quando pressão e temperatura declinam ao aproximar-se da superfície, exigindo estágios de separação de campo e condicionamento na superfície (Wang, 2022).

Em síntese, a gênese orgânica e o grau de maturação controlam se o gás ocorrerá dissolvido no óleo, em capa de gás sobre a coluna de óleo ou em reservatórios exclusivamente gasíferos e moldam sua natureza seco ou úmido, inclusive com a possibilidade de condensado, enquanto a composição típica é dominada por metano com teores variáveis de etano, propano e butanos e por não-hidrocarbonetos como CO₂, H₂S, N₂ e He, variando entre bacias e condições de separação (Khilyuk et al., 2000).

2.1.2 Composição típica do gás natural: hidrocarbonetos leves, frações inertes e traços.

O gás natural é, em termos composicionais, uma mistura majoritariamente parafínica, com predomínio de metano e participação decrescente de etano, propano e butanos, acompanhada de frações menores de hidrocarbonetos mais pesados; coexistem ainda componentes não-hidrocarbonetos como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio e hélio (Khilyuk et al., 2000).

A composição do gás que chega à superfície não reflete apenas a origem do fluido no reservatório, mas também o caminho termodinâmico entre subsuperfície e planta. Para uma mesma corrente produzida, ajustes nas pressões dos estágios de separação óleo-gás deslocam o equilíbrio líquido-vapor, reduzindo a fração de metano no gás separado e elevando a participação relativa de C₂⁺ quando se operam pressões mais baixas; o inverso ocorre em pressões mais altas (Khilyuk et al., 2000).

Ademais, parte dos hidrocarbonetos líquidos pode permanecer dissolvida no gás em subsuperfície e separar-se como condensado quando pressão e temperatura caem no trajeto até o topo de plataforma, caracterizando sistemas gás-condensado e alterando a leitura composicional na planta. Outro fator recorrente em condições de campo é a saturação hídrica: o gás bruto tende a alcançar a superfície parcial ou totalmente saturado de vapor d'água, o que antecipa a inclusão de uma etapa de desidratação a jusante para atendimento de ponto de orvalho e requisitos de transporte e uso (Khilyuk et al., 2000; Wang, 2022).

A Tabela 1 mostra a composição percentual em base molar de gases oriundos de diferentes bacias, evidenciando a composição típica para tipos de gases diferentes.

Tabela 1 - Composição típica de gás natural (mol %)

Componente	Gás seco ¹	Gás ácido ²	Gás de condensado ³
H ₂ S	0	3,3	0
CO ₂	0	6,7	0,68
N ₂ + ar	0,8	0	0
CH ₄	95,8	84	74,55
C ₂ H ₆	2,9	3,6	8,28
C ₃ H ₈	0,4	1	4,74
i-C ₄	0,1	0,3	0,89
n-C ₄	traço	0,4	1,93

Fonte: Adaptado de KHILYUK et al., 2000

2.1.3 Contaminantes no gás: dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio

O CO₂ é um gás em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) definidas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), molécula linear e eletronicamente estável, amplamente presente em correntes de gás natural e gás combustível. Do ponto de vista de soluções aquosas, apresenta comportamento ácido fraco porque, ao se dissolver, dá origem a espécies que reduzem o pH e consomem bases disponíveis; em termos práticos de engenharia, isso explica por que solventes alcalinos e amínicos possuem afinidade com o CO₂. (Rochelle, 2009; Kohl; Nielsen, 1997).

O H₂S é um gás nas CNTP, molécula angular e quimicamente mais reativa do que o CO₂ em meios aquosos e amínicos. Em água, comporta-se como ácido fraco e, por isso, protona bases disponíveis; em soluções de amina, essa característica se manifesta como captura preferencial e mais rápida do H₂S quando comparada ao CO₂. Em plantas de processo, esse caráter ácido e a elevada afinidade por bases explicam por que o H₂S é removido com prioridade nas unidades de amina, antes de etapas subsequentes de recuperação de enxofre; ao mesmo tempo, seu perfil toxicológico exige camadas de proteção (detecção, ventilação e procedimentos), aspecto extensivamente documentado em avaliações internacionais (Kohl; Nielsen, 1997; Chou, 2003).

Em processamento de gás, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio são designados gases ácidos, pois se comportam como ácidos fracos quando dissolvidos em água, reduzindo o

¹ Gás de Los Medanos, California

² Gás de Jumping Pound, Canadá

³ Gás de Paloma, California

pH e motivando a etapa de adoçamento para atender especificações de venda e requisitos de segurança (Wang, 2022).

A presença de CO₂ e H₂S decorre da própria variabilidade composicional do gás natural, que, além de hidrocarbonetos parafínicos, pode conter frações de CO₂, H₂S, N₂ e hélio, em proporções que variam com a origem geológica e as condições de separação a montante (Khilyuk et al., 2000). Nessa leitura, a classificação *sweet/sour* resume a carga de H₂S e orienta a severidade do adoçamento, enquanto o teor de CO₂ influencia tanto a especificação comercial quanto a seleção de solvente e a estratégia de regeneração (Wang, 2022).

Em síntese, CO₂ e H₂S constituem os contaminantes críticos do ponto de vista de especificação e segurança, definindo a necessidade de adoçamento e condicionando o encadeamento subsequente de desidratação e, quando aplicável, tratamento do gás ácido; a literatura de engenharia de superfície descreve esse encadeamento como parte do condicionamento do gás rumo à qualidade de venda (Wang, 2022; Khilyuk et al., 2000).

2.2 MEIO AMBIENTE E REGULAÇÃO DO CO₂ E H₂S EM COMBUSTÍVEIS

2.2.1 Impactos ambientais

O CO₂ é o principal gás de efeito estufa de longa permanência associado às atividades humanas e responde pela maior parcela da forçante radiativa antropogênica nas últimas décadas; sua acumulação na atmosfera está diretamente ligada ao aquecimento observado, com robustez de evidência e alto grau de confiança (Masson-Delmotte et al., 2021; “AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023”, 2023). Em síntese, trata-se de um poluente global: mesmo quando emitido por fontes industriais pontuais (refino, processamento de gás, geração térmica), seus efeitos se manifestam no sistema climático por meio do balanço radiativo planetário, e não apenas na escala local (Seinfeld; Pandis, 2016).

Já o H₂S tem impactos ambientais e sanitários que se dão em duas frentes. Na escala imediata, é um gás de toxicidade aguda com odor marcante a baixas concentrações e risco de desmaio e morte em exposições elevadas, exigindo controles técnicos e procedimentais rigorosos em plantas de processo (Chou, 2003; ATSDR/EPA, 2017). Na escala atmosférica, o H₂S é rapidamente oxidado no ar, sobretudo por radicais hidroxila, formando SO₂ e, subsequentemente, sulfato, contribuindo para degradação da qualidade do ar, redução de visibilidade e formação de chuva ácida. Em termos práticos, isso significa que emissões fugitivas ou episódicas de H₂S tendem a se converter em SO₂ e sulfato, deslocando o problema

para a dimensão ambiental/atmosférica mesmo quando não há exposição ocupacional direta (Seinfeld; Pandis, 2016; Rubright et al., 2017).

No refino e no processamento de gás, o processo adotado é remoção de H₂S e CO₂ em unidades de amina, unidade de recuperação de enxofre e incineração/*tail-gas treatment* para conversão final de traços reduzidos a SO₂ e/ou retorno como H₂S como reciclo. Mesmo com eficiências globais de remoção de enxofre superiores a 99 %, desvios operacionais e paradas podem gerar picos de SO₂ na chaminé de incineradores ou no *tail-gas* (EPA, 1995; Rajapakshe et al., 2025). Esses episódios aparecem de forma clara em inventários e guias técnicos por apresentarem SO₂ residual no efluente final quando o balanço de oxigênio/temperatura não está otimizado ou quando há subprodutos como COS e CS₂ na URE (EPA, 1995).

Exposições a SO₂ são avaliadas sobretudo em janelas curtas, porque os efeitos respiratórios agudos aparecem rapidamente, picos de minutos a poucas horas agravam sintomas em asmáticos e aumentam atendimentos de emergência. Na prática regulatória, isso se traduz em padrões de 10 minutos, 1 hora e 24 horas (Quadro 1), que orientam redes de monitoramento, cálculo por percentis/excedências e gestão de episódios próximos a fontes industriais que oxidam H₂S a SO₂ (e, depois, a sulfatos), como refinarias e unidades de recuperação de enxofre (WHO, 2021; EPA, 2010; União Europeia, 2008).

Quadro 1 - Valores-limite de concentração de SO₂ por intervalo de exposição estabelecidos por organismos internacionais

Jurisdição	Janela de tempo	Valor	Fonte
OMS (Diretrizes Globais)	24 h	40 µg·m ⁻³	(WHO, 2021)
	10 min	500 µg·m ⁻³	(WHO, 2021)
EUA (NAAQS, padrão primário)	1 h	75 ppb	(EPA, 2010)
União Europeia (Diretiva 2008/50/CE)	1 h	350 µg·m ⁻³	(UNIÃO EUROPEIA, 2008)
	24 h	125 µg·m ⁻³	(UNIÃO EUROPEIA, 2008)

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.2 Regulamentação de qualidade do gás (ANP): limites de CO₂, H₂S e enxofre total

No Brasil, as especificações de qualidade do gás natural são definidas pela ANP. Elas fixam limites de contaminantes e condições de acondicionamento para garantir segurança operacional, compatibilidade com redes e equipamentos, e atendimento às aplicações industriais e energéticas. Entre os parâmetros críticos estão CO₂, H₂S e enxofre total previstos no anexo normativo apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 - Limites de especificação comercial do gás natural segundo a ANP

Norma	Substância	Valor-limite
Resolução ANP nº 982/2025	CO ₂ (máx.)	3,0 % mol.
	H ₂ S (máx.)	10–13 mg/m ³
	Enxofre total (máx.)	70 mg/m ³

Fonte: Elaborado pelo autor, com base na Resolução ANP nº 982/2025.

2.3 TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO APLICADA

A descrição termodinâmica de sistemas líquido-vapor reativos parte do princípio de que, em equilíbrio, o sistema atinge um estado de mínima energia livre de Gibbs para as condições impostas de temperatura, pressão e composição. Em termos práticos, isso significa que o potencial químico de cada componente é o mesmo em todas as fases presentes, de modo que não haja tendência líquida de transferência de massa ou de avanço de reação química (Prausnitz; Lichtenthaler; Gomes, 1999). Em sistemas gás-líquido, essa ideia é formulada por meio do conceito de fugacidade, que generaliza a noção de pressão efetiva em fluidos reais; assim, para cada componente i , o equilíbrio de fases entre vapor (v) e líquido (l) é expresso por

$$f_i^{(v)} = f_i^{(l)} \quad (1)$$

Em condições moderadas de pressão, a fase vapor costuma ser tratada com boa aproximação como gás ideal, de modo que a fugacidade é representada pela pressão parcial,

$$f_i^{(v)} \approx y_i P, \quad (2)$$

onde y_i é a fração molar do componente no gás e P é a pressão total. Já na fase líquida, a fugacidade é relacionada à atividade da espécie dissolvida por

$$f_i^{(l)} = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (3)$$

em que x_i é a fração molar no líquido, γ_i é o coeficiente de atividade e f_i° é a fugacidade de referência da espécie pura (Prausnitz; Lichtenthaler; Gomes, 1999). Quando o soluto está muito diluído em um solvente majoritário, torna-se conveniente introduzir a Lei de Henry, que postula uma proporcionalidade linear entre a pressão parcial e a fração molar do soluto:

$$y_i P = H_i x_i. \quad (4)$$

Esse comportamento linear é observado experimentalmente para muitos gases pouco solúveis em água ou solventes diluídos, desde que o sistema opere em temperaturas e pressões moderadas, e justifica o uso de constantes de Henry ajustadas a dados experimentais (Prausnitz; Lichtenthaler; Gomes, 1999).

Esses conceitos de equilíbrio de fases fornecem o pano de fundo para a formulação de modelos em que a dissolução física do gás é descrita pela Lei de Henry, enquanto a parte reativa é tratada por equações de equilíbrio químico em meio aquoso.

2.3.1 Condição de equilíbrio químico

O equilíbrio químico de uma reação em qualquer fase é estabelecido quando o potencial químico combinado dos reagentes e produtos atinge um mínimo, o que se traduz em uma relação fixa entre as atividades das espécies presentes. Para uma reação genérica:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (5)$$

a condição de equilíbrio pode ser escrita em termos da constante de equilíbrio K ,

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (6)$$

em que a_i é a atividade da espécie A_i e ν_i é o coeficiente estequiométrico (positivo para produtos, negativo para reagentes). Em soluções líquidas, as atividades são normalmente representadas como

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ} \quad (7)$$

onde C_i é a concentração molar, γ_i o coeficiente de atividade e C° uma concentração padrão, tipicamente $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Atkins; de Paula, 2014). Dependendo da convenção adotada, a constante de equilíbrio pode ser adimensional (quando as atividades são definidas em relação ao estado padrão) ou ter unidades associadas à forma em que as concentrações aparecem na expressão de K .

Do ponto de vista termodinâmico, a constante de equilíbrio está diretamente relacionada à variação de energia livre padrão da reação, ΔG° , por meio da expressão

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

Essa relação mostra que uma reação com $\Delta G^\circ < 0$ apresenta $K > 1$ e, portanto, favorece a formação de produtos em equilíbrio, ao passo que $\Delta G^\circ > 0$ implica $K < 1$ e predomínio de reagentes (Atkins; de Paula, 2014).

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é descrita pela equação de van't Hoff, derivada combinando a definição de ΔG° com a equação de Gibbs–Helmholtz. Na forma diferencial simplificada, tem-se:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (9)$$

onde ΔH° é a variação de entalpia padrão da reação. Para muitas reações em solução, ΔH° pode ser considerado aproximadamente constante em faixas de temperatura moderadas, permitindo a integração dessa equação para obter uma expressão do tipo Arrhenius,

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (10)$$

o que explica o uso frequente de correlações empíricas lineares ou polinomiais de $\ln K$ em função de $\frac{1}{T}$ em modelos termodinâmicos de equilíbrio (Prausnitz; Lichtenthaler; Gomes, 1999). A escolha adequada das unidades para K e a forma funcional de sua dependência com a temperatura são aspectos cruciais para garantir consistência entre dados experimentais e previsões de modelos.

2.3.2 Equilíbrio químico em meio aquoso

Em soluções aquosas, o meio solvente desempenha papel ativo na química do sistema por meio da autoprotólise da água e de múltiplos equilíbrios ácido-base. A autoprotólise é descrita pela seguinte reação:



cuja constante de equilíbrio, K_w , é dada por:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (12)$$

A 25 °C, K_w assume valor aproximado de $1,0 \times 10^{-14}$ ($\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$), o que conduz à relação clássica $pH + pOH = 14$ em água pura (Brown et al., 2014). Em soluções contendo outros ácidos e bases, esse equilíbrio continua a vigorar e precisa ser considerado juntamente com todas as demais reações ácido-base do sistema.

Para um ácido genérico HA em solução aquosa, o equilíbrio de dissociação é representado por



com constante de acidez

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (14)$$

enquanto para uma base B a reação



define a constante de basicidade

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (16)$$

admitindo a representação por concentrações quando a atividade do solvente é considerada aproximadamente constante. A introdução das escalas $pK_a = -\log K_a$ e $pK_b = -\log K_b$ facilita a comparação da força relativa de ácidos e bases e permite relacionar diretamente o valor de pH às frações de espécies protonadas e desprotonadas em equilíbrio (Atkins; de Paula, 2014; Brown et al., 2014).

Em sistemas com múltiplos equilíbrios simultâneos, como aqueles envolvendo dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, aminas e seus respectivos íons conjugados, a distribuição de espécies é determinada pela solução conjunta de todas as expressões de equilíbrio associadas, combinadas com duas famílias de restrições algébricas: a eletroneutralidade e os balanços elementares. A eletroneutralidade impõe que a soma algébrica das cargas de todas as espécies presentes seja nula,

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (17)$$

em que z_i é a carga da espécie i e C_i sua concentração molar. Já os balanços elementares asseguram que a quantidade total de cada elemento químico permaneça constante (Austgen; Rochelle; Chen, 1991).

A combinação entre as equações de equilíbrio, a autoprotólise da água, as relações pK_a/pK_b , a condição de eletroneutralidade e os balanços elementares constitui o arcabouço matemático necessário para descrever rigorosamente o equilíbrio químico em meio aquoso. Esse conjunto de princípios é adotado de forma praticamente universal em modelos de soluções eletrolíticas, seja em abordagens simplificadas com atividades aproximadas por concentrações, seja em formulações avançadas que incorporam coeficientes de atividade calculados por modelos como Debye–Hückel estendido, Pitzer ou Electrolyte-NRTL (Prausnitz; Lichtenthaler; Gomes, 1999; Austgen; Rochelle; Chen, 1991).

2.4 TRATAMENTO DE GASES ÁCIDOS POR ABSORÇÃO EM AMINAS

A remoção de CO₂ e H₂S de correntes gasosas em unidades de aminas constitui uma operação central no condicionamento de gás natural, gás de refinaria e correntes de processo na indústria de petróleo e gás. Essas unidades se fundamentam na absorção química promovida por soluções aquosas de aminas, que reagem seletivamente com gases ácidos por meio de mecanismos combinados de dissolução física, protonação e formação de espécies reativas em solução.

2.4.1 Monoetanolamina (MEA) e Dietanolamina (DEA)

A monoetanolamina é a etanolamina primária mais simples, resultante da reação entre amônia e óxido de etileno, sendo normalmente obtida em mistura com dietanolamina e trietanolamina e posteriormente separada por destilação fracionada (Scheiman, 1962).

Estruturalmente, trata-se de um aminoálcool bifuncional, com um grupo amina alifática primária e um grupo hidroxila na mesma cadeia, combinação que confere caráter simultaneamente básico e hidroxilado à molécula e favorece forte interação por ligações de hidrogênio. Nas CNTP, apresenta-se como líquido incolor, viscoso e higroscópico, de odor levemente amoniacal, totalmente miscível em água e em álcoois de baixa massa molar, mas praticamente insolúvel em solventes apolares, o que a caracteriza como solvente fortemente polar protônico.

Do ponto de vista de propriedades físico-químicas relevantes ao uso como solvente, a monoetanolamina possui densidade ligeiramente superior à da água, baixa volatilidade e temperatura de ebulição relativamente elevada para um composto de baixa massa molar, o que reduz perdas por arraste em operações de absorção e regeneração (Scheiman, 1962). Em solução aquosa, comporta-se como base fraca a moderada, produzindo soluções alcalinas já em concentrações tecnicamente usuais; a combinação entre constante dielétrica elevada e capacidade de formar extensas redes de ligação de hidrogênio confere à MEA grande aptidão para solvatar íons e espécies carregadas, favorecendo reações ácido-base e de adição com dióxido de carbono e outros gases ácidos.

A dietanolamina é uma etanolamina secundária, contendo dois grupos 2-hidroxiethyl ligados ao nitrogênio, e é igualmente obtida pela amonólise do óxido de etileno, em geral juntamente com mono- e trietanolamina. Trata-se de um aminoálcool bifuncional de maior massa molar que a MEA, que pode se apresentar como líquido viscoso ou como cristais incolores em função da temperatura ambiente, sempre com forte caráter higroscópico e odor

levemente amoniacal. É totalmente miscível em água e em diversos solventes polares próticos ou apróticos (como metanol e acetona), mas pouco solúvel em hidrocarbonetos e outros solventes apolares, formando sais com relativa facilidade na presença de ácidos minerais ou orgânicos fortes (Melnick; Tomaszewski, 1990).

Como solvente, a dietanolamina apresenta densidade significativamente maior do que a da água, viscosidade mais elevada e temperatura de ebulição alta, combinadas com pressão de vapor muito baixa, o que resulta em perdas reduzidas por volatilização em processos de absorção a quente. Em solução aquosa, manifesta caráter fortemente alcalino, típico de aminas secundárias, gerando meios básicos mesmo em concentrações moderadas; sua alta polaridade e a presença de dois grupos hidroxietil favorecem interações intensas por ligação de hidrogênio e solvatação de espécies iônicas, o que é particularmente importante em sistemas de absorção de gases ácidos (Melnick; Tomaszewski, 1990).

Em termos de aplicação, a DEA é amplamente utilizada como agente absorvente de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em unidades de tratamento de gás natural e de correntes de refino, tirando proveito da combinação entre basicidade significativa, boa capacidade de carga e baixa volatilidade, que permite empregar concentrações de solvente mais elevadas com menor risco de perdas por arraste (Melnick; Tomaszewski, 1990).

As principais propriedades físico-químicas de ambas as aminas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas relevantes da MEA e da DEA

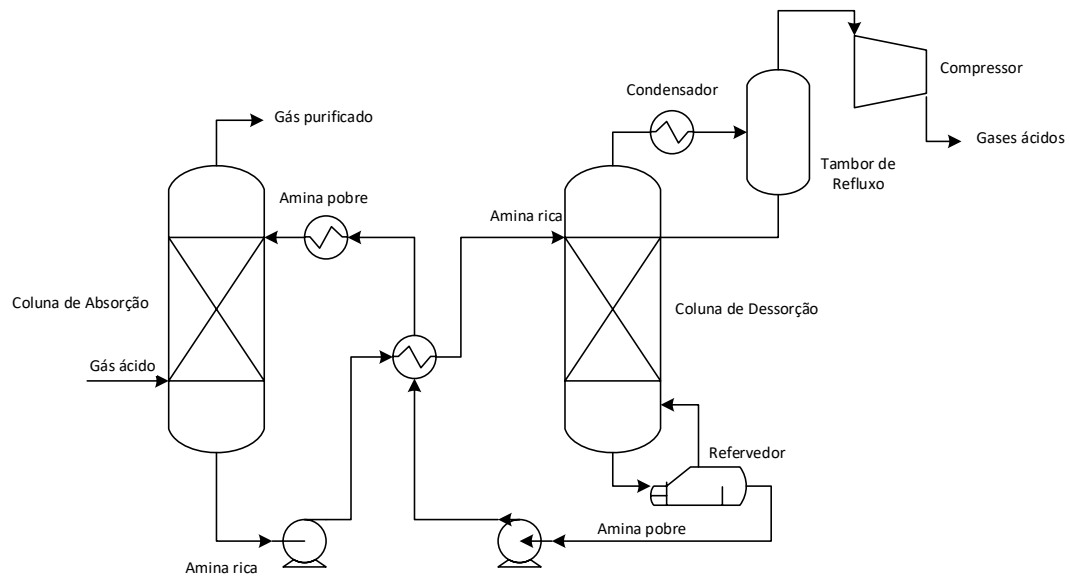
Propriedade	MEA	DEA
Fórmula molecular	C ₂ H ₇ NO	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Massa molar (g·mol ⁻¹)	61,08	105,14
Tipo de amina	Primária	Secundária
Ponto de ebulição (CNTP, °C)	170–172	268–270
Densidade (g·cm ⁻³ , 20–25 °C)	1,01–1,02	1,09

Fonte: Adaptado de Scheiman (1962) e Melnick; Tomaszewski (1990).

2.4.2 Processo industrial de tratamento de gases com aminas

A Figura 1 apresenta um esquema simplificado do processo industrial, contendo os principais equipamentos e correntes envolvidos ao longo da rota de tratamento com aminas. Nesse diagrama são indicadas, de forma integrada, as etapas de alimentação do gás ácido, contato com a solução de amina no absorvedor, envio do solvente carregado para a seção de regeneração, bem como as correntes de produto tratado, gás de topo e solvente regenerado que retorna ao processo, proporcionando uma visão geral do funcionamento global da unidade.

Figura 1 - Esquema simplificado do processo de tratamento de gás ácido por absorção com aminas.



Fonte: Elaborado pelo autor, com base em Bezerra et al., 2024.

No absorvedor, o gás contaminado entra ao fundo da coluna enquanto a amina pobre desce contracorrente a partir do topo. À medida que o contato gás-líquido ocorre ao longo dos estágios, a solução absorve CO_2 e H_2S , enriquecendo-se em espécies protonadas e carbamato, de acordo com a química característica de cada amina. A amina rica deixa o fundo do absorvedor e segue para o trocador rico-pobre, onde é aquecida antes de ser introduzida no regenerador.

Na coluna de dessorção, a aplicação de calor no refervedor promove a reversão dos equilíbrios ácido-base responsáveis pela absorção. A elevação de temperatura diminui a solubilidade das espécies associadas ao CO_2 e H_2S , desloca as reações no sentido da liberação dos gases ácidos e permite a regeneração da amina. O vapor que deixa o topo do regenerador é parcialmente condensado para remover água e retorná-la ao sistema, enquanto o gás residual,

tipicamente rico em H_2S e CO_2 , segue para unidade de recuperação de enxofre. Após resfriamento e eventuais ajustes térmicos, a amina regenerada retorna à coluna de absorção, fechando o ciclo operacional.

Esse arranjo representa o coração das unidades de adoçamento e sua eficiência depende diretamente das propriedades termodinâmicas e cinéticas das reações envolvidas. Portanto, modelos de equilíbrio, como o de Kent; Eisenberg (1976), tornaram-se fundamentais para estimar pressões parciais, cargas ricas, limitações de absorção e comportamento operacional em diferentes combinações de amina, temperatura, pressão e composições de gás ácido.

2.4.3 Critérios de seleção da amina

A escolha entre MEA e DEA nas unidades de adoçamento com aminas está diretamente ligada a compromissos entre eficiência de remoção, carga de solvente, consumo energético e aspectos operacionais. No modelo original de Kent e Eisenberg, ambas as aminas foram tratadas com o mesmo arcabouço termodinâmico justamente por representarem dois tipos distintos de desempenho.

A MEA, uma amina primária de alta reatividade, proporciona velocidades de reação elevadas com CO_2 e H_2S e, portanto, é particularmente adequada para situações em que se deseja abatimento profundo de gases ácidos em colunas relativamente compactas, à custa de maior calor de reação, maior energia de regeneração e maior tendência à corrosão (Kent; Eisenberg, 1976).

A DEA, como amina secundária menos reativa, apresenta cinética mais lenta, mas permite operar com concentrações mais elevadas e com menor carga térmica na regeneração, sendo frequentemente apontada como solvente de compromisso para plantas em que se busca boa capacidade de carga com consumo energético moderado e menor degradação oxidativa, como discutido nos estudos experimentais de equilíbrio em DEA de Villarreal (1989) e nas correlações refinadas de Chakma e Meisen (1990) para solubilidade de CO_2 .

Trabalhos posteriores que comparam diferentes aminas em termos de solubilidade, calor de absorção e propriedades de transporte reforçam esse quadro: a MEA tende a ser preferida em aplicações de baixa pressão e alta remoção de CO_2 , em que a limitação cinética é dominante, enquanto a DEA é favorecida em serviços de remoção conjunta de CO_2 e H_2S , em que a prioridade recai sobre menor energia de regeneração, menor corrosividade e maior estabilidade do solvente ao longo do ciclo de absorção–dessorção (Deshmukh; Mather, 1981; Austgen; Rochelle; Chen, 1991; Patil; Malik; Jobson, 2006).

2.5 MODELO DE KENT–EISENBERG: HIPÓTESES, ESPÉCIES E REAÇÕES

O modelo de Kent–Eisenberg (KE), introduzido em 1976, representa uma das formulações mais influentes já utilizadas para prever o equilíbrio vapor–líquido de sistemas amina/ $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$. O objetivo original de Kent e Eisenberg foi desenvolver uma representação matemática que pudesse extrapolar dados experimentais e fornecer previsões confiáveis da absorção em MEA e DEA em uma época em que modelos eletrolíticos completos não eram acessíveis e quando dados experimentais eram limitados a poucas faixas de concentração, temperatura e carga (Kent; Eisenberg, 1976).

A formulação foi construída sobre um conjunto restrito de reações químicas ácido-base e rotas de formação de carbamato, associadas a expressões de Henry para as espécies moleculares de CO_2 e H_2S .

Diferentemente dos modelos posteriores, como Deshmukh-Mather (1981), Austgen; Rochelle; Chen, (1991) e o framework eletrolítico utilizado no Aspen Plus (ELECNRTL), o KE assume comportamento ideal tanto na fase líquida quanto na fase vapor. Esse conjunto de simplificações permitiu que o modelo fosse resolvido analiticamente com grande facilidade computacional, motivo pelo qual permaneceu como padrão industrial por décadas.

Hipóteses e considerações fundamentais do modelo original:

1. Idealidade da fase líquida, onde atividades das espécies são substituídas por concentrações molares (molaridade);
2. Ausência de termo eletrostático e desconsideração explícita da força iônica;
3. Idealidade da fase vapor.
4. Representação da dissolução física do CO_2 e H_2S pela Lei de Henry;
5. Consideração apenas das reações ácido–base dominantes e exclusão de múltiplas espécies secundárias presentes em solução;
6. Correlação empírica das constantes de equilíbrio ajustadas por regressão para se obter boa concordância com dados de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{MEA}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{DEA}$.

No modelo original de Kent e Eisenberg (1976), a Lei de Henry constitui o eixo central da representação do comportamento de CO_2 e H_2S na fase líquida. A formulação assume que a fração molecular não reagida de cada gás ácido, isto é, $\text{CO}_2(\text{aq})$ e $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ antes de qualquer protonação ou hidratação, encontra-se em equilíbrio físico com a fase vapor de acordo com uma

relação linear entre a concentração dissolvida e a pressão parcial no gás. Essa abordagem expressa uma simplificação deliberada: em vez de empregar modelos termodinâmicos eletrolíticos capazes de capturar interações iônicas, cargas locais e efeitos de força iônica, Kent e Eisenberg optaram por utilizar coeficientes de Henry ajustados empiricamente que absorvem, de forma indireta, uma parte considerável dessas não-idealidades.

Essas hipóteses, apesar de simplificadoras, possibilitaram uma modelagem robusta, estável numericamente e capaz de capturar tendências físico-químicas essenciais, motivo pelo qual elas são até hoje discutidas como marco histórico na modelagem de sistemas de absorção de gases ácidos.

3 METODOLOGIA

Com o propósito de estabelecer uma descrição termodinâmica consistente para sistemas reativos formados por dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) em soluções aquosas de aminas, este trabalho se dedica ao desenvolvimento de um modelo de equilíbrio capaz de representar a solubilidade desses gases em condições características do tratamento de correntes gasosas industriais. O modelo é construído a partir dos princípios fundamentais que regem o equilíbrio químico em meio aquoso, incorporando as reações ácido-base pertinentes, as relações de pressão parcial decorrentes da Lei de Henry e as restrições impostas pelos balanços elementares e pela eletroneutralidade. Essa formulação fornece uma base teórica sólida para interpretar o comportamento do sistema em diferentes faixas de temperatura, composição e carregamento do solvente.

3.1 CONDIÇÕES AVALIADAS: FAIXAS DE TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE

A etapa inicial da metodologia consiste na definição das condições operacionais em que o modelo termodinâmico de equilíbrio será aplicado. Sabe-se que a solubilidade de CO_2 e H_2S em soluções de aminas depende fortemente da temperatura e da concentração do solvente; ao mesmo tempo, o modelo original possui uma série de simplificações (ver seção 2.5). Por esse motivo, a seleção das condições de cálculo não busca cobrir todo o envelope possível de operação, mas sim delimitar uma faixa de aplicação que seja, ao mesmo tempo, relevante do ponto de vista industrial e coerente com as hipóteses de idealidade embutidas no modelo.

Nesse contexto, foram definidos intervalos de temperatura compreendidos entre 25 e 140 °C e concentrações mássicas de amina na faixa de 15,3 a 40 % em massa, abrangendo soluções diluídas e moderadamente concentradas de MEA e DEA. Essa escolha atende a dois critérios principais. Em primeiro lugar, essas faixas são representativas das condições encontradas em seções frias de absorvedores (temperaturas próximas de ambiente) e em pontos aquecidos de regeneradores e trocadores associados, sem extrapolar para temperaturas extremas em que efeitos de degradação térmica, volatilização de solvente ou variações acentuadas de propriedades físicas passariam a exigir uma modelagem termodinâmica mais sofisticada (com atividades explícitas, coeficientes de virial etc.). Em segundo lugar, as combinações de temperatura e concentração selecionadas coincidem com aquelas para as quais existe um corpo

consistente de dados experimentais na literatura, o que permite realizar a validação quantitativa do modelo.

Dessa forma, a análise de equilíbrio desenvolvida neste trabalho concentra-se em um domínio operacional em que as hipóteses de idealidade aparente e de incorporação de efeitos complexos nas constantes de pseudo-equilíbrio permanecem plausíveis e existe base experimental suficiente para avaliar criticamente o desempenho do modelo.

O Quadro 3 sintetiza esse domínio de aplicação, reunindo os intervalos de temperatura e as concentrações de amina considerados nos cálculos subsequentes e nas etapas de validação frente aos dados de literatura.

Quadro 3 - Condições operacionais e faixas de variáveis adotadas nas simulações do modelo desenvolvido

Variável avaliada	Valores considerados	Justificativa técnica
Faixa de temperatura (°C)	25 – 140	Abrange condições típicas de absorção (baixa T) e regeneração (alta T)
Concentração de amina (% m/m)	15,3 – 40,0	Representa solvente diluído, faixa industrial padrão e solução concentrada (DEA e MEA)
CO ₂	Faixa ampla de cargas gasosas, com CO ₂ praticamente puro e misturas de CO ₂ e H ₂ S.	Necessário para reproduzir uma boa variabilidade experimental e avaliar o desempenho do modelo em baixas e altas pressões parciais dos principais contaminantes regulados pela ANP
H ₂ S	Faixa ampla de cargas gasosas, com H ₂ S praticamente puro e misturas de H ₂ S e CO ₂ .	

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 FUNDAMENTAÇÃO METODOLÓGICA DO MODELO DE EQUILÍBRIO

A análise termodinâmica de equilíbrio é fundamental para a modelagem da absorção de CO_2 e H_2S em soluções de aminas, pois as condições de operação das unidades industriais de tratamento de gases são determinadas diretamente pelos estados de equilíbrio entre as fases. A distribuição das espécies químicas na solução, as pressões parciais dos gases ácidos e o pH resultante são grandezas derivadas desses equilíbrios e constituem a base para prever a eficiência de captura e a capacidade de carregamento do solvente.

A metodologia adotada neste trabalho baseia-se na formulação de um modelo de equilíbrio para sistemas reativos gás-líquido formados por dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), água e aminas aquosas. Em cada condição de temperatura, concentração de solvente e carregamento do gás ácido, o sistema é descrito por um conjunto de equações algébricas não lineares que relacionam as concentrações das espécies em solução às pressões parciais de CO_2 e H_2S na fase gasosa. O foco da formulação é representar o estado de equilíbrio entre as fases, sem considerar explicitamente efeitos transientes de transferência de massa ou cinética química, de forma a obter uma relação consistente entre condições operacionais e capacidade de remoção de contaminantes.

O núcleo do modelo é construído a partir da articulação entre três conjuntos de relações fundamentais. Em primeiro lugar, empregam-se as equações de equilíbrio químico associadas às reações descritas na Tabela 3, formuladas em termos de constantes aparentes de equilíbrio. Em seguida, introduzem-se as relações de equilíbrio de fases para as espécies moleculares de CO_2 e H_2S , representadas pela Lei de Henry, que estabelecem o vínculo entre as concentrações das espécies dissolvidas na fase líquida e as pressões parciais correspondentes na fase gasosa.

Por fim, formulam-se as equações de balanço de massa para a amina, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, levando em conta as espécies iônicas formadas, complementadas pela condição de eletroneutralidade global da fase líquida, de modo a assegurar a conservação de massa e de carga no sistema. A combinação dessas relações resulta em um sistema fechado de equações, cuja solução numérica, para cada cenário de temperatura, concentração de amina e nível de carregamento, permite determinar a distribuição de espécies em solução e as pressões parciais de equilíbrio dos gases ácidos, possibilitando verificar a conformidade do gás tratado com as especificações regulatórias.

3.2.1 Reações químicas adotadas

A formulação do modelo de equilíbrio requer a definição de um conjunto consistente de reações químicas capaz de representar os principais mecanismos de interação entre CO_2 , H_2S , água e a amina considerada. As reações são selecionadas de modo a descrever a protonação e desprotonação da amina, a formação e hidrólise do carbamato, a hidratação e subsequente dissociação do CO_2 , as etapas de dissociação ácido-base do H_2S e a autoprotólise da água, compondo um esquema reacional reduzido, porém suficiente para capturar o comportamento predominante do sistema nas faixas de temperatura e concentração avaliadas.

Além dessas reações em solução, a modelagem incorpora a Lei de Henry para CO_2 e H_2S moleculares, que estabelece uma relação direta entre a concentração dissolvida da espécie e sua pressão parcial na fase gasosa. A Tabela 3 apresenta o conjunto completo de reações consideradas.

Tabela 3 - Sistema de reações de equilíbrio consideradas no modelo

Descrição da reação química	Reação de Equilíbrio
Protonação e desprotonação da amina	$RR'NH_2^+ + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} H^+ + RR'NH$
Hidrólise do carbamato	$RR'NCOO^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_2} RR'NH + HCO_3^-$
Hidratação do dióxido de carbono	$CO_2 + H_2O \xrightleftharpoons{K_3} H^+ + HCO_3^-$
Autoprotólise da água	$H_2O \xrightleftharpoons{K_4} H^+ + OH^-$
Dissociação do bicarbonato	$HCO_3^- \xrightleftharpoons{K_5} H^+ + CO_3^{2-}$
Primeira dissociação do H_2S	$H_2S \xrightleftharpoons{K_6} H^+ + HS^-$
Segunda dissociação do H_2S	$HS^- \xrightleftharpoons{K_7} H^+ + S^{2-}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 EQUACIONAMENTO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A formulação matemática do modelo de equilíbrio baseia-se na aplicação direta das reações químicas selecionadas (Tabela 3). Para cada reação, empregam-se as respectivas constantes aparentes de equilíbrio $K_j(T)$, expressas como função explícita da temperatura (Equação 18), bem como as atividades das espécies envolvidas. Sob as condições de solução diluída predominantes em sistemas aquosos de aminas, as atividades são aproximadas por

concentrações molares, o que permite reescrever as expressões de equilíbrio em termos diretamente utilizáveis no algoritmo numérico.

3.3.1 Constantes de equilíbrio

As constantes aparentes de equilíbrio são representadas por relações exponenciais dependentes da temperatura (Equação 18) conforme os coeficientes A, B, C, D e E (Tabela 4).

$$K_j(T) = \exp \left[A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \frac{E}{T^4} \right] \quad (18)$$

Aplicando essa formulação às reações selecionadas, obtêm-se as expressões de equilíbrio em função da concentração das espécies:

$$K_1 = \frac{[H^+][RR'NH]}{[RR'NH_2^+]} \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{[RR'NH][HCO_3^-]}{[RR'NCOO^-]} \quad (20)$$

$$K_3 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (21)$$

$$K_4 = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (22)$$

$$K_5 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (23)$$

$$K_6 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (24)$$

$$K_7 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (25)$$

Essas expressões constituem o núcleo matemático que determina a distribuição das espécies em solução para cada condição de temperatura, concentração de amina e composição do gás ácido.

3.3.2 Formulação da Lei de Henry aplicada ao modelo

O vínculo entre concentrações das espécies moleculares dissolvidas e as pressões parciais de CO_2 e H_2S na fase gasosa é estabelecido pelas relações da Lei de Henry. Como o modelo considera apenas as espécies moleculares $CO_2(aq)$ e $H_2S(aq)$ como participantes da transferência gás-líquido, suas atividades são aproximadas por concentrações molares, resultando nas formas operacionais:

$$P_{CO_2} = \mathcal{H}_{CO_2} \cdot [CO_2] \quad (26)$$

$$P_{H_2S} = \mathcal{H}_{H_2S} \cdot [H_2S] \quad (27)$$

onde \mathcal{H}_{CO_2} e \mathcal{H}_{H_2S} correspondem às constantes de Henry ajustadas para a temperatura analisada.

3.4 BALANÇOS DE MASSA APLICADOS AO SISTEMA

A formulação do modelo requer que as concentrações calculadas em regime de equilíbrio satisfaçam simultaneamente os balanços de massa referentes aos elementos envolvidos e às espécies químicas produzidas pelas reações consideradas. Esses balanços garantem que o processo iterativo não apenas respeite os equilíbrios químicos, mas também mantenha a consistência material do sistema analisado.

As equações apresentadas nesta seção representam o fechamento material do sistema líquido, vinculado às quantidades totais de amina, CO_2 e H_2S inicialmente dissolvidas, bem como às espécies iônicas geradas pelas reações de hidratação, dissociação e protonação.

3.4.1 Balanço elementar de C, N e S

Os balanços elementares asseguram que todo o carbono, nitrogênio e enxofre introduzidos no sistema permaneçam distribuídos apenas entre suas possíveis espécies químicas. Assim:

Balanço do nitrogênio (N) total de amina na solução:

$$[DEA] = [RR'NH] + [RR'NH_2^+] + [RR'NCOO^-] \quad (28)$$

Balço do carbono (C) total associado ao CO₂ absorvido:

$$[DEA]\alpha_{CO_2} = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [RR'NCOO^-] \quad (29)$$

Balço do enxofre (S) total associado ao H₂S absorvido:

$$[DEA]\alpha_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (30)$$

Essas três expressões definem a relação entre as quantidades totais de cada elemento e sua distribuição entre as formas moleculares, protonadas e dissociadas.

3.5 ELETRONEUTRALIDADE E BALANÇO DE CARGA

Além dos balanços elementares, o sistema deve atender ao balanço das espécies carregadas, que constitui o fechamento adicional necessário para garantir coerência entre os equilíbrios de dissociação e protonação.

A neutralidade elétrica da fase líquida é uma condição física fundamental que deve ser rigorosamente satisfeita para qualquer solução aquosa verdadeira. No contexto do modelo, a eletroneutralidade atua como uma restrição global que deve ser atendida simultaneamente com os balanços de massa e as equações de equilíbrio químico.

A equação (31) representa explicitamente essa condição, agrupando todas as espécies catiônicas e aniônicas geradas a partir das reações selecionadas. Assim, durante o processo iterativo de solução do sistema não linear, a convergência só é aceita quando a soma das cargas positivas iguala a soma das cargas negativas, garantindo consistência físico-química da solução simulada.

$$[RR'NH_2^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [RR'NCOO^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (31)$$

3.5.1 Parâmetros termodinâmicos de referência para simulação

O desenvolvimento do modelo proposto por Kent e Eisenberg fundamenta-se na utilização de um conjunto consolidado de constantes de equilíbrio e coeficientes de Henry ajustados empiricamente a partir de dados experimentais. Esses parâmetros constituem a base físico-química sobre a qual o modelo foi estruturado e representam, até hoje, um dos conjuntos de referência mais empregados na modelagem de sistemas contendo CO_2 e H_2S absorvidos por soluções aquosas de aminas. Para permitir uma formulação uniforme, os autores reuniram constantes provenientes de diversas fontes experimentais clássicas, convertendo-as para uma mesma correlação funcional dependente da temperatura (Kent; Eisenberg, 1976).

A consolidação desses dados envolveu a padronização das unidades e a conversão de todas as constantes para uma mesma forma funcional, dependente da temperatura, garantindo consistência entre as diferentes fontes originais e o ajuste simultâneo dos parâmetros que descrevem a protonação da amina, a hidratação e dissociação do CO_2 , a dissociação do H_2S , a autoionização da água, a formação de carbamato e as constantes de Henry aplicáveis às espécies moleculares $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e $\text{H}_{2\text{S}(\text{aq})}$. Com isso, Kent e Eisenberg criaram um conjunto coerente e operacional de constantes que permitiu que o sistema químico fosse resolvido analiticamente, mesmo em uma época em que modelos eletrolíticos completos ainda não estavam disponíveis.

Além das constantes físico-químicas, o modelo foi ajustado por meio de um conjunto de dados experimentais que relaciona carregamentos líquidos de H_2S e CO_2 com as respectivas pressões parciais em solução aquosa de MEA. Esses dados, compilados da literatura e reorganizados pelos próprios autores, serviram como base para avaliar a capacidade do modelo de reproduzir medições reais de equilíbrio vapor-líquido. A interface entre o sistema químico e o comportamento da fase vapor foi validada diretamente por meio dessas medições, que abrangem desde baixas pressões parciais até condições próximas ao limite de carregamento da solução.

Neste estudo são adotados os conjuntos de constantes aparentes de equilíbrio definidos originalmente por Kent e Eisenberg (1976) para os sistemas MEA e DEA contendo CO_2 e H_2S (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros das constantes de equilíbrio do sistema reacional

$K_j(T) = \exp\left[A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \frac{E}{T^4}\right]$ para T em °R						
Constante de Equilíbrio	Unidade	A	B × 10 ⁻⁴	C × 10 ⁻⁸	D × 10 ⁻¹¹	E × 10 ⁻¹³
K ₁ (MEA)	mol/L	-3,3636	-1,0532	0.0	0.0	0.0
K ₁ (DEA)	mol/L	-2,551	-1,0174	0.0	0.0	0.0
K ₂ (MEA)	mol/L	6,69425	-0,55635	0.0	0.0	0.0
K ₂ (DEA)	mol/L	4,8255	-0,33926	0.0	0.0	0.0
K ₃	mol/L	-241,818	53,6855	-4,8123	1,94	-2,96445
K ₄	(íons/L) ²	39,5554	-17,7822	1,843	-0,8541	-1,4292
K ₅	íons/L	-294,74	65,5893	-5,9667	2,4249	-3,7192
K ₆	íons/L	-304,689	69,6979	6,31007	2,5551	-3,91757
K ₇	íons/L	-657,965	164,936	-15,8964	6,72472	-10,6043
H _{H₂S}	mmHg/mol/L	104,518	-24,6254	2,39029	-1,01898	1,59734
H _{CO₂}	mmHg/mol/L	22,2819	-2,48951	0,223996	-0,09092	0,12601

Fonte: Adaptado de Kent; Eisenberg, (1976).

Todas essas constantes apresentam dependência explícita com a temperatura, descrita por equações ajustadas a partir de dados experimentais. A faixa de aplicação típica dessas correlações compreende temperaturas aproximadamente entre 25 °C e 140 °C, intervalo que corresponde às condições industriais usuais de absorção por aminas. Para CO₂, a base experimental cobre uma amplitude um pouco maior. Para H₂S, os ajustes são mais robustos em regiões de baixa pressão parcial e baixo carregamento.

3.5.2 Hipóteses e premissas do modelo adotado

O modelo de equilíbrio desenvolvido neste trabalho é fundamentado em um conjunto de hipóteses simplificadoras que visam tornar a formulação matematicamente tratável e compatível com a disponibilidade de dados termodinâmicos para o sistema amina/CO₂/H₂S/água. Essas hipóteses orientam todas as manipulações algébricas realizadas, justificam as aproximações adotadas na representação das fases e das reações químicas e delimitam o domínio de validade dos resultados obtidos. A seguir, apresentam-se explicitamente as premissas consideradas.

1. **Idealidade da fase vapor:** Admite-se que a fase gasosa se comporta como gás ideal nas faixas de pressão e temperatura avaliadas, de modo que as pressões parciais de CO₂ e

H₂S são calculadas diretamente a partir das frações molares dos componentes no gás e da pressão total do sistema. Em consequência, não são introduzidos coeficientes de fugacidade na fase vapor, e a condição de equilíbrio de fases é expressa em termos de pressões parciais em vez de fugacidades.

2. **Aproximação de idealidade na fase líquida:** Considera-se que as atividades das espécies em solução podem ser aproximadas por suas concentrações molares, o que equivale a assumir coeficientes de atividade unitários. Dessa forma, as constantes de equilíbrio químico são tratadas como constantes aparentes expressas em função de concentrações, e os efeitos de não idealidade do meio eletrolítico são incorporados de forma implícita nos valores numéricos dessas constantes e nos coeficientes de Henry utilizados. Em consequência, não são empregados modelos específicos de coeficiente de atividade, como Debye–Hückel, Pitzer ou eletrolítico-NRTL.
3. **Representação da dissolução física por meio da Lei de Henry:** A dissolução física de CO₂ e H₂S na fase líquida é descrita por relações lineares do tipo Lei de Henry, que conectam a pressão parcial do gás à concentração da espécie molecular não reagida em solução. Assume-se que os coeficientes de Henry dependem apenas da temperatura, sendo obtidos por correlações empíricas provenientes da literatura, e que essa relação linear é válida nas faixas de pressão e composição consideradas. Efeitos de não linearidade em altas pressões ou concentrações muito elevadas de gás dissolvido são, portanto, desconsiderados.
4. **Equilíbrio químico estabelecido:** Supõe-se que todas as reações ácido-base e de formação de carbamato ocorrem de forma suficientemente rápida para que, nas condições estudadas, o sistema possa ser tratado como em equilíbrio termodinâmico. Não são introduzidos termos de cinética química nas equações, e a especiação é determinada exclusivamente pelas constantes de equilíbrio, pelos balanços elementares e pela condição de eletroneutralidade.
5. **Homogeneidade da fase líquida e ausência de outras fases condensadas:** Admite-se que a solução amínica constitui uma única fase líquida homogênea, completamente miscível, sem formação de fases líquidas adicionais ou precipitados sólidos na faixa de temperatura e composição analisada. Dessa forma, não são considerados fenômenos de separação de fases, formação de sais sólidos ou condensação de fases orgânicas ou aquosas adicionais.
6. **Esquema reacional reduzido e desconsideração de espécies minoritárias:** O modelo utiliza um conjunto reduzido de reações, selecionadas para representar os principais

mecanismos de interação entre CO_2 , H_2S , água e amina. Espécies minoritárias, associações de ordem superior e complexos menos relevantes do ponto de vista estequiométrico são deliberadamente desconsiderados, de modo a limitar o número de incógnitas e simplificar a resolução numérica. Essa escolha implica que o modelo descreve o comportamento global de equilíbrio, mas não pretende reproduzir com exatidão todas as possíveis microespécies presentes em solução.

7. **Validade das correlações termodinâmicas na faixa de estudo:** As correlações empregadas para as constantes de equilíbrio químico e coeficientes de Henry são consideradas válidas apenas nos intervalos de temperatura para os quais foram originalmente ajustadas. Na aplicação do modelo, restringe-se a análise às faixas de temperatura em que essas correlações foram reportadas na literatura, não sendo realizada extrapolação para condições significativamente distintas. Eventuais desvios associados às incertezas dos parâmetros de correlação são aceitos como parte das limitações do modelo.
8. **Regime isotérmico e isobárico em cada cenário avaliado:** Em cada cenário de cálculo assume-se que o sistema se encontra em regime isotérmico e isobárico, com temperatura e pressão constantes e uniformes na região de contato gás-líquido. Variações espaciais de temperatura, gradientes de pressão hidrostática e efeitos de transferência de calor são desconsiderados na formulação de equilíbrio, sendo a influência da temperatura incorporada apenas por meio da dependência das constantes de equilíbrio e dos coeficientes de Henry.

Essas hipóteses, em conjunto, sustentam as simplificações utilizadas nas manipulações matemáticas e na resolução numérica do sistema de equações. Ao mesmo tempo, delimitam o alcance dos resultados, que devem ser interpretados à luz das condições de idealidade assumidas e das faixas de temperatura, concentração e pressão para as quais os dados termodinâmicos de entrada são confiáveis.

3.6 PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO

O sistema de equações que representa o modelo termodinâmico (Equações 19–31) é altamente não linear e acoplado. Em vez de resolver explicitamente cada equação, o problema deve ser reformulado como um problema de minimização de resíduos. Assim, procura-se o

conjunto de concentrações que torna simultaneamente mínimos os desvios em relação aos balanços e à neutralidade elétrica do meio.

3.6.1 Função objetivo

Nessa formulação, define-se uma função-objetivo $\phi(x)$ como a soma dos quadrados dos resíduos normalizados dos balanços de massa e de carga elétrica (Equação 32).

$$\phi(x) = \left(\frac{r_{amina}}{[amina]_{tot}} \right)^2 + \left(\frac{r_{CO_2}}{[CO_2]_{tot}} \right)^2 + \left(\frac{r_{H_2S}}{[H_2S]_{tot}} \right)^2 + \left(\frac{r_{carga}}{[amina]_{tot}} \right)^2 \quad (32)$$

r_{amina} , r_{CO_2} e r_{H_2S} são, respectivamente, os resíduos dos balanços globais de amina, carbono e enxofre. r_{carga} é o desvio da condição de eletroneutralidade e x é o vetor das variáveis logarítmicas. O problema de equilíbrio é então resolvido buscando o mínimo dessa função-objetivo, de modo que uma solução fisicamente aceitável corresponde a Φ suficientemente pequena (abaixo de uma tolerância pré-definida).

3.6.2 Método de Nelder-Mead

A minimização de Φ é realizada por meio do método de Nelder-Mead, também conhecido como método do simplex (Nelder; Mead, 1965). Trata-se de um método de otimização direta, que não requer o cálculo explícito de derivadas e é particularmente adequado para problemas de baixa dimensão com funções não lineares e, em geral, não suaves. Em cada ponto da malha de simulação, definido pela combinação de temperatura e carga de gás ácido, o algoritmo é inicializado com um chute para as variáveis independentes e faz sucessivas reflexões, expansões e contrações do simplex até encontrar um mínimo local da função-objetivo. A convergência é assumida quando a variação relativa de Φ entre iterações e o módulo dos resíduos normalizados ficam abaixo de um limite estabelecido. Para melhorar a robustez numérica, a solução ótima encontrada em um ponto é utilizada como condição inicial do ponto seguinte, explorando a continuidade do equilíbrio em função do carregamento de CO_2 e H_2S .

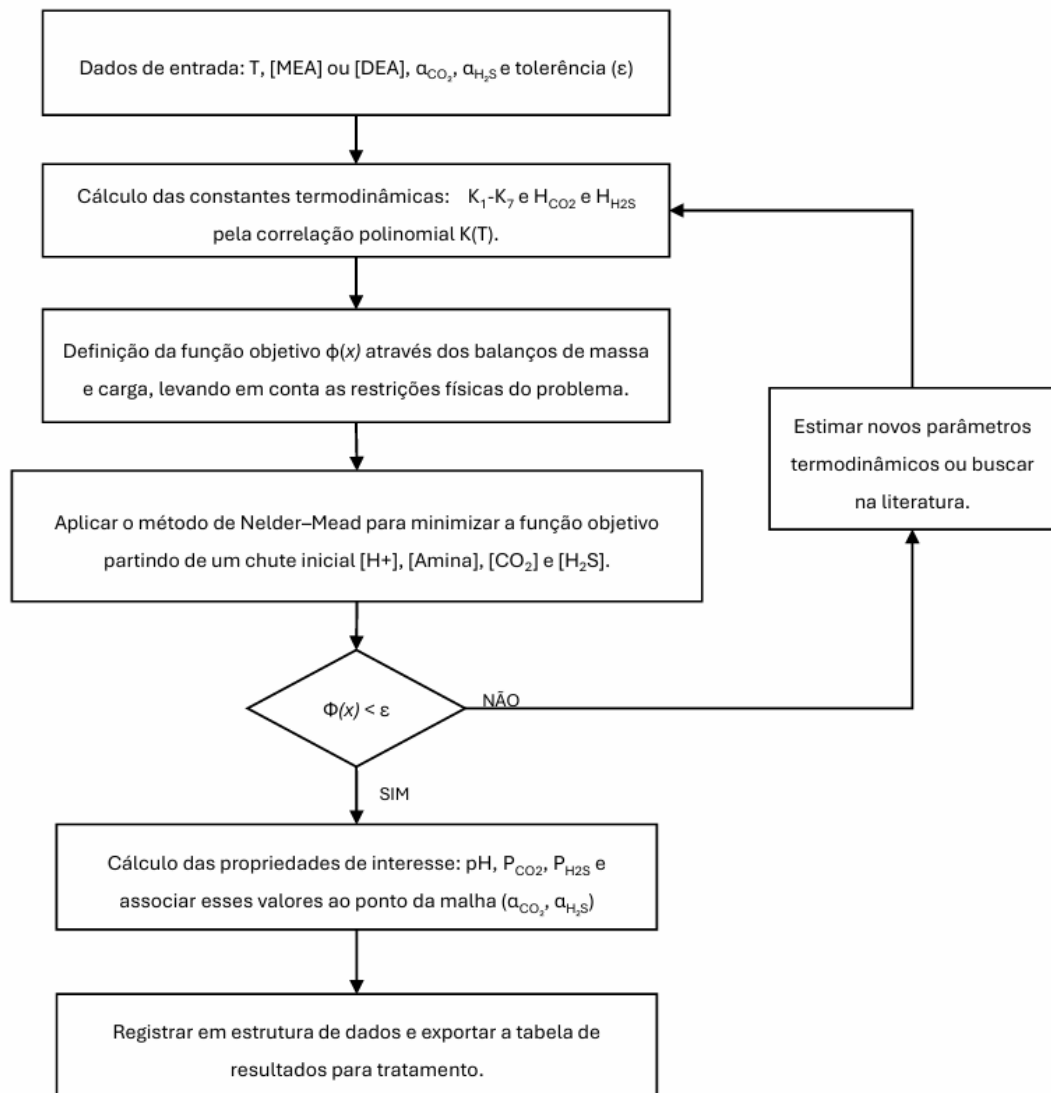
3.6.3 Algoritmo de otimização

A sequência lógica empregada para a solução numérica do modelo termodinâmico é sintetizada no algoritmo de otimização apresentado na Figura 2. Esse diagrama reúne, de forma

resumida, as etapas necessárias para a determinação das concentrações de equilíbrio e das pressões parciais dos gases ácidos, desde o pré-processamento das condições de entrada até a avaliação dos critérios de convergência.

O detalhamento da implementação do método para solução do modelo proposto está descrito em detalhes no Apêndice A para o sistema aquoso MEA-CO₂-H₂S e no Apêndice B para o sistema aquoso DEA-CO₂-H₂S.

Figura 2 - Algoritmo de otimização do modelo



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a implementação e calibração do modelo termodinâmico baseado em Kent–Eisenberg para os sistemas aquosos MEA–CO₂, MEA–H₂S, MEA–CO₂–H₂S, DEA–CO₂, DEA–H₂S e DEA–CO₂–H₂S.

4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

Para a etapa de verificação e avaliação do desempenho, o modelo desenvolvido foi confrontado com dois conjuntos experimentais de referência, selecionados por refletirem condições típicas de operação de unidades industriais de remoção de gases ácidos.

Inicialmente, o conjunto clássico reportado por Kent e Eisenberg (1976) foi utilizado exclusivamente para o sistema MEA, com o objetivo de verificar a consistência da implementação numérica em relação ao modelo original. Nesse trabalho original de Kent e Eisenberg, as pressões parciais de CO₂ e H₂S foram determinadas em equilíbrio com soluções aquosas de MEA a partir de misturas gasosas contendo os dois solutos, sem menção ao uso de gases inertes na composição da fase gasosa, de modo que se assume que os valores publicados correspondem às pressões parciais efetivamente medidas em condição de equilíbrio (Tabela 5). A pressão total do sistema não é mencionada, mas não há indicativos de pressões elevadas durante a condução dos experimentos.

Em seguida, a avaliação do desempenho do modelo para soluções de DEA foi conduzida utilizando o conjunto experimental de Lal, Otto e Mather (1985) como referência, no qual foram obtidos dados de solubilidade de CO₂ e H₂S em DEA. Nos experimentos envolvendo misturas simultâneas de CO₂ e H₂S, as soluções líquidas eram previamente preparadas com ambos os solutos dissolvidos e, em seguida, colocadas em contato com um fluxo contínuo de nitrogênio saturado com vapor d'água. O N₂, atuando exclusivamente como gás inerte de arraste, borbulhava através da solução e permitia a coleta do gás na saída para análise cromatográfica, sem remover a fração quimicamente absorvida dos gases ácidos. Dessa forma, as pressões parciais medidas correspondem à composição da fase vapor em equilíbrio com o líquido, sendo CO₂ e H₂S sempre avaliados como componentes diluídos em uma matriz gasosa majoritariamente composta por N₂. A pressão total do sistema não foi mencionada pelos autores, mas não há indicação de operação sob pressões mais elevadas. Esse conjunto experimental é particularmente adequado para avaliar o comportamento do modelo em condições de baixa

pressão parcial (até cerca de 3 kPa), faixa relevante para aplicações industriais de absorção em DEA e para a análise da capacidade preditiva do modelo.

Tabela 5 - Solubilidade de CO₂ e H₂S em solução aquosa contendo MEA 15,3% em massa a 40 °C.⁴

Carga [Mol/Mol de MEA]		Pressão Parcial [kPa]					
		H ₂ S			CO ₂		
H ₂ S	CO ₂	Experimental	Simulado	Desvio	Experimental	Simulado	Desvio
0,0164	0,387	0,15	0,151	3%	0,19	0,22	18%
0,0214	0,424	0,28	0,302	8%	0,41	0,505	22%
0,0282	0,4	0,29	0,319	9%	0,25	0,323	28%
0,0248	0,48	0,69	0,739	7%	1,79	2,113	18%
0,0272	0,472	0,72	0,74	3%	1,77	1,77	0%
0,0612	0,392	0,76	0,79	4%	0,33	0,39	17%
0,044	0,436	0,77	0,85	10%	0,72	0,884	23%
0,101	0,349	1,01	1,08	6%	0,19	0,24	29%
0,0056	0,652	1,16	1,07	8%	57,86	60,335	4%
0,0199	0,527	1,17	1,09	7%	5,76	6,587	14%
0,314	0,335	14,4	13,61	6%	2,47	2,414	2%
0,0488	0,488	2,03	1,989	2%	3,49	3,644	4%
0,106	0,412	2,24	2,42	8%	1	1,078	8%
0,0123	0,658	2,61	2,56	2%	60,66	69,552	15%
0,149	0,424	5,73	5,73	0%	2,37	2,706	14%
0,351	0,293	10,19	11,23	10%	1,04	1,205	16%
0,0712	0,62	17,07	15,10	12%	69,59	66,585	4%
0,235	0,415	15,6	16,65	7%	6,08	7,303	20%
0,327	0,414	44,93	47,75	6%	19,73	23,449	19%
0,425	0,406	112,26	110,29	2%	47,06	55,76	18%
Desvio Médio		6%			16%		

Fonte: Elaborado pelo autor.

⁴ Dados experimentais extraídos de Kent, Eisenberg (1976).

Tabela 6 - Solubilidade de CO₂ e H₂S em solução aquosa contendo 19,3% em massa de DEA a 40 °C.⁵

Carga (Mol/Mol de DEA)		Pressão Parcial (kPa)					
		H ₂ S			CO ₂		
H ₂ S	CO ₂	Experimental	Simulado	Desvio	Experimental	Simulado	Desvio
0,055	0,178	0,329	0,374	14%	0,224	0,219	2%
0,061	0,182	0,431	0,440	2%	0,250	0,243	3%
0,064	0,093	0,187	0,240	28%	0,070	0,053	25%
0,083	0,101	0,410	0,379	8%	0,070	0,073	4%
0,090	0,130	0,573	0,533	7%	0,133	0,131	2%
0,090	0,226	0,784	1,006	28%	0,470	0,542	15%
0,091	0,180	0,625	0,761	22%	0,252	0,288	14%
0,092	0,207	0,782	0,920	18%	0,369	0,424	15%
0,101	0,058	0,387	0,367	5%	0,033	0,031	6%
0,105	0,077	0,524	0,459	12%	0,057	0,052	9%
0,119	0,165	1,057	1,041	2%	0,270	0,277	3%
0,120	0,095	0,633	0,659	4%	0,099	0,085	14%
0,131	0,062	0,700	0,603	14%	0,048	0,044	9%
0,134	0,093	0,881	0,786	11%	0,090	0,090	0%
0,154	0,107	0,897	1,107	23%	0,114	0,135	18%
0,155	0,045	1,001	0,729	27%	0,041	0,032	21%
0,172	0,148	1,390	1,750	26%	0,283	0,298	5%
0,177	0,090	1,108	1,284	16%	0,116	0,113	2%
0,185	0,068	1,344	1,212	10%	0,063	0,074	18%
0,186	0,067	1,243	1,217	2%	0,068	0,073	7%
0,191	0,175	2,231	2,498	12%	0,450	0,500	11%
0,203	0,182	3,392	2,922	14%	0,549	0,593	8%
0,247	0,141	3,185	3,384	6%	0,332	0,419	26%
Desvio Médio		12%			10%		

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1 Avaliação estatística global (pressões parciais)

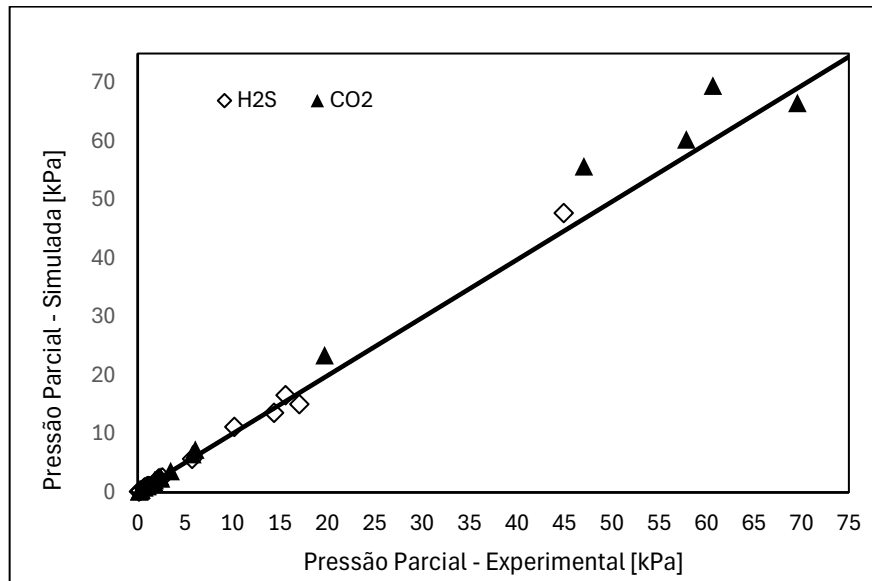
A avaliação estatística global do modelo é sintetizada em diagramas de paridade, nos quais a linha de 45° representa a condição de concordância perfeita entre pressões simuladas e experimentais.

Na Figura 3, observa-se que os pontos de CO₂ e de H₂S se distribuem majoritariamente em torno da linha de paridade, indicando boa aderência global do modelo ao conjunto de dados.

⁵ Dados experimentais de (Lal; Otto; Mather, 1985)

As discrepâncias individuais são, em geral, moderadas e não revelam tendência clara de superestimativa ou subestimativa sistemática ao longo da faixa de pressões analisada, o que reforça a consistência da calibração obtida para MEA nesse intervalo de condições e os baixos desvios mostrados na Tabela 5.

Figura 3 - Pressão parcial de H₂S e CO₂ no sistema contendo MEA 15,3% em massa a 40 °C.



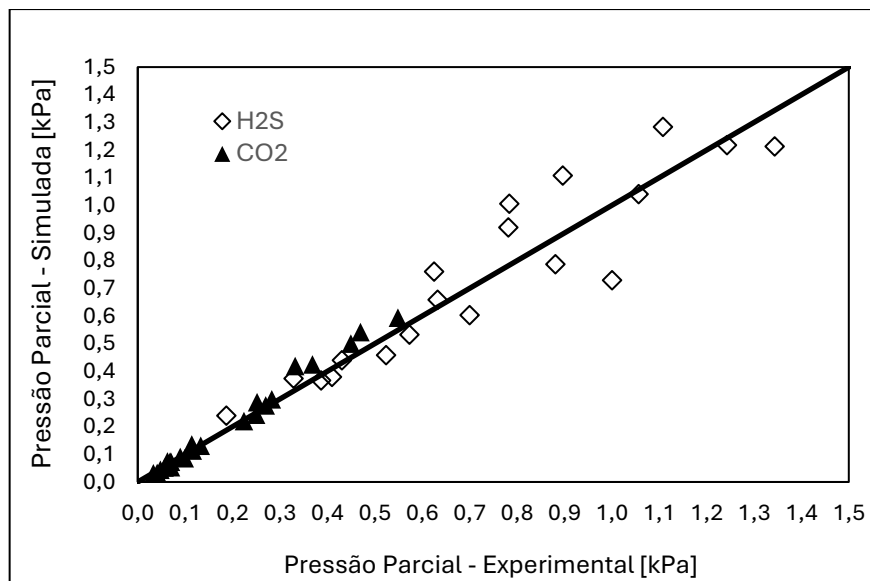
Fonte: Elaborado pelo autor. Dados experimentais extraídos de Kent e Eisenberg (1976).

A Figura 4 ilustra o ajuste obtido para o sistema DEA 19,3 % m/m a 40 °C, utilizando os dados de Lal, Otto e Mather (1985). Observa-se que os pontos de CO₂ se distribuem próximos à linha de paridade ao longo de toda a faixa de pressões parciais (até cerca de 0,6 kPa), em concordância com o desvio médio relativamente baixo reportado na Tabela 6 (10 %). Para o H₂S, a maior parte dos pontos também permanece em torno da linha de paridade, mas com dispersão ligeiramente mais pronunciada, refletida em um desvio médio de 12 % e valores pontuais que podem ultrapassar 20 %, sobretudo em condições de maior carga combinada de CO₂ e H₂S. Esse comportamento indica que, embora o modelo descreva de forma globalmente satisfatória o regime de baixas pressões parciais em DEA, a representação termodinâmica do equilíbrio H₂S–DEA mostra-se mais sensível às condições experimentais e às simplificações adotadas.

Cabe destacar que os dados de Lal et al. (1985) foram obtidos em regime de baixas pressões parciais, com CO₂ e H₂S sempre diluídos em N₂ úmido e valores típicos de pressão parcial inferiores a aproximadamente 1,5 kPa. O modelo de Kent–Eisenberg adotado neste trabalho, por sua vez, assume fase gasosa ideal e solução líquida ideal, tratando efeitos de força

iônica e interações específicas de forma implícita, por meio de constantes aparentes de equilíbrio ajustadas a um conjunto global de dados de CO₂ e H₂S em aminas, e não calibradas de maneira dedicada para o sistema DEA 19,3 % m/m a 40 °C. Nessa combinação de hipóteses simplificadoras com um regime de pressões parciais muito baixas, é esperado que pequenas diferenças entre a especiação real e a representação do modelo se traduzam em desvios modestos nas pressões parciais previstas. Além disso, os próprios autores estimam uma incerteza da ordem de ±15 % nas pressões parciais superiores a 0,05 kPa, o que é compatível com a magnitude dos desvios médios obtidos neste trabalho (Tabela 6). Assim, os resultados para o sistema DEA–H₂S devem ser entendidos como previsões de boa qualidade para fins de projeto e análise comparativa de cenários, ainda que não representem com exatidão todos os detalhes finos da especiação nesse regime de operação.

Figura 4 - Pressão parcial de H₂S e CO₂ no sistema contendo 19,3% em massa de DEA a 40 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor. Dados experimentais extraídos de Lal; Otto; Mather (1985).

4.2 CURVAS DE EQUILÍBRIO DE CO₂

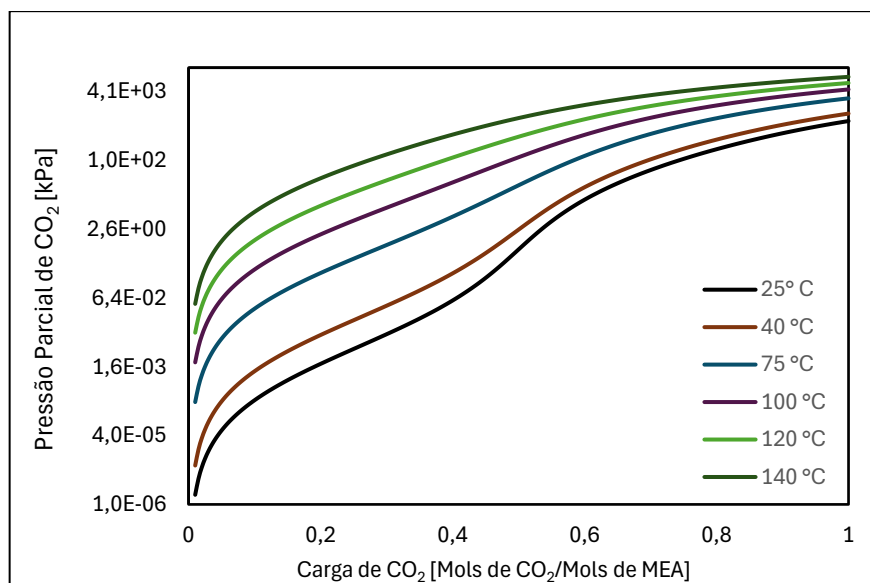
4.2.1 CO₂ em MEA – efeito da temperatura

A influência da temperatura no equilíbrio CO₂–MEA pode ser analisada a partir das curvas de pressão parcial em função da carga apresentadas na Figura 5. Para toda a faixa de cargas, observa-se que o aumento da temperatura leva a valores mais elevados de pressão parcial de CO₂, indicando redução da solubilidade efetiva do gás na solução aquosa de MEA. Em cargas muito baixas, mesmo pequenas variações de temperatura já produzem diferenças

perceptíveis entre as curvas, o que evidencia a elevada sensibilidade do equilíbrio nessa região em que a solução ainda dispõe de grande quantidade de amina livre. À medida que a carga aumenta, a pressão parcial cresce acentuadamente e as isotermas passam a se afastar de forma mais intensa em cargas intermediárias, diminuindo a distância gradualmente em cargas próximas à saturação, quando a disponibilidade de sítios reativos se torna limitada.

Do ponto de vista termodinâmico, esse comportamento é coerente com o caráter exotérmico das reações de absorção de CO_2 em aminas, em especial a formação de carbamato e bicarbonato. A elevação da temperatura reduz as constantes de equilíbrio associadas a essas reações, deslocando o equilíbrio global no sentido de maior fração de CO_2 não reagido na fase líquida e, portanto, de maiores pressões parciais para uma mesma carga total de gás na solução. O formato das curvas simuladas, com aumento sistemático da pressão parcial de CO_2 com a temperatura e tendência de aproximação das isotermas em cargas elevadas, é consistente com resultados clássicos de Kent; Eisenberg (1976) e com modelos termodinâmicos mais detalhados, como o de Deshmukh e Mather (1981), reforçando que o modelo implementado reproduz adequadamente o efeito da temperatura sobre o equilíbrio CO_2 -MEA na faixa de operação considerada.

Figura 5 - Isotermas de solubilidade de CO_2 para solução de MEA a 15,3% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 CO_2 em MEA – efeito da concentração da amina

O efeito da concentração de MEA sobre o equilíbrio com CO_2 a 40°C é evidenciado na Figura 6, que compara as curvas de pressão parcial de CO_2 em função da carga molar para

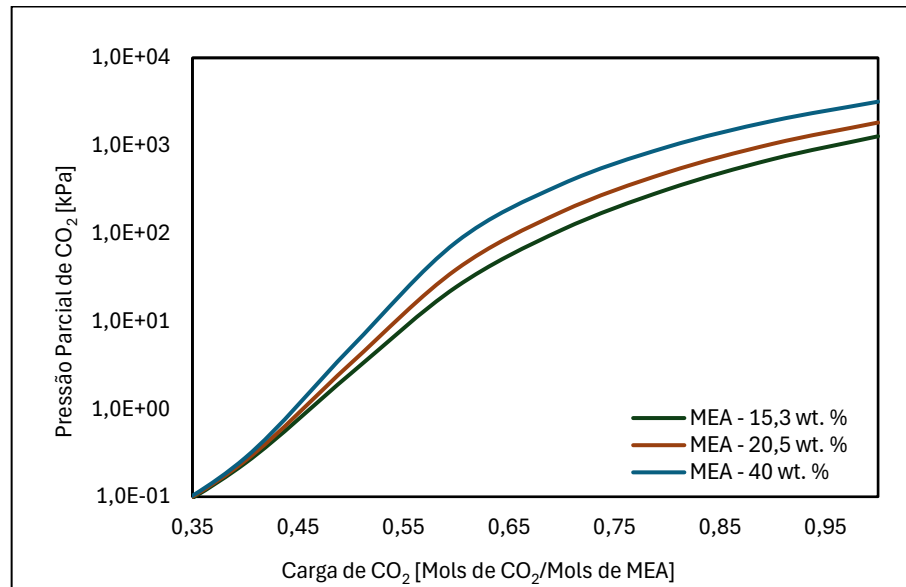
soluções contendo 15,3; 20,5 e 40% m/m de MEA. Quando a variável independente é a carga adimensional ($\text{mol CO}_2/\text{mol MEA}$), observa-se inicialmente que as três curvas permanecem relativamente próximas ao longo de boa parte da faixa de carga, o que confirma que a razão gás ácido/amina é, de fato, o parâmetro dominante na descrição do equilíbrio.

À medida que a carga aumenta, porém, torna-se possível distinguir um efeito sistemático da concentração de MEA. Em cargas mais elevadas, as curvas passam a se separar de forma mais nítida, e verifica-se que, para um mesmo valor de carga, a solução mais concentrada exibe as maiores pressões parciais de CO_2 , seguida pela solução intermediária e, por último, pela solução mais diluída.

Esse comportamento pode ser interpretado combinando aspectos estequiométricos e de meio. Mantendo-se fixa a carga adimensional, o aumento da concentração total de MEA implica, por construção, um aumento proporcional da quantidade total de CO_2 presente por unidade de volume de solução. Em cargas baixas, essa quantidade adicional ainda é relativamente pequena e é absorvida com facilidade pela solução, de modo que o acréscimo de pressão é mínimo e as curvas se mantêm próximas. Já em cargas elevadas, a solução passa a conter uma quantidade de CO_2 por litro significativamente maior, ao mesmo tempo em que a alta concentração de MEA e de suas espécies ionizadas aumenta a força iônica e reduz a fração de água disponível como solvente livre. Em meios fortemente eletrolíticos, a solubilidade física das espécies sem carga tende a diminuir (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999), o que torna menos favorável manter grandes quantidades de CO_2 na forma molecular dissolvida. Como consequência, o sistema necessita de pressões de equilíbrio progressivamente maiores na fase gasosa para acomodar o aumento de carbono total em solução, efeito que só se torna claramente visível na região de cargas altas.

Assim, mesmo sem um tratamento explícito de coeficientes de atividade, o modelo consegue reproduzir uma situação em que a concentração absoluta de MEA modula o nível de pressão de equilíbrio principalmente em cargas elevadas, enquanto em cargas baixas o comportamento é praticamente governado apenas pela razão molar CO_2/MEA , em concordância com o que é observado na Figura 6.

Figura 6 - Solubilidade de CO₂ para diferentes concentrações de MEA a 40 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 CO₂ em DEA – efeito da temperatura

A influência da temperatura no equilíbrio CO₂–DEA é apresentada na Figura 7, que mostra as curvas de pressão parcial de CO₂ em função da carga molar para solução de DEA a 20% m/m em diferentes temperaturas, sobrepostas aos dados experimentais de Villarreal (1989).

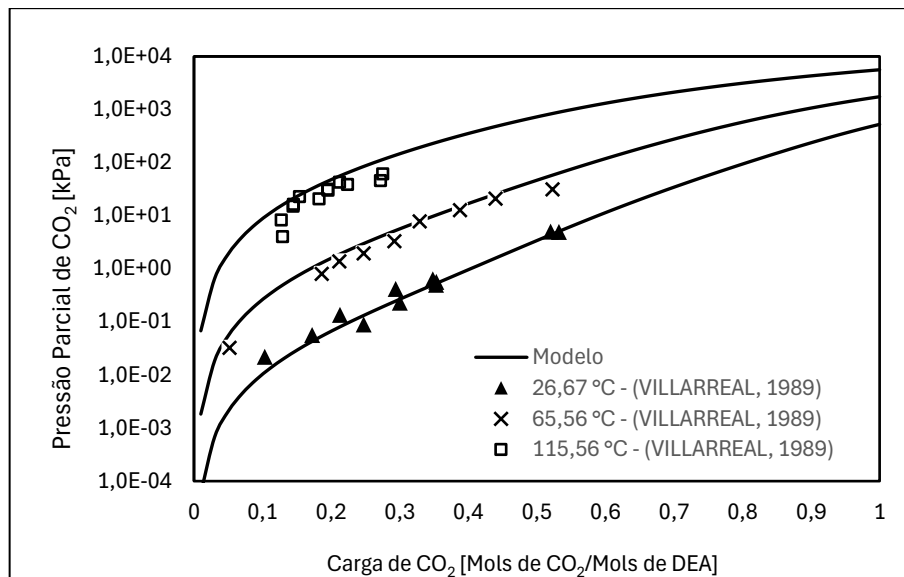
Observa-se, em primeiro lugar, que o modelo reproduz corretamente a tendência qualitativa esperada: para uma dada carga, a pressão parcial de CO₂ aumenta com a elevação da temperatura, refletindo a redução da afinidade da solução pelo gás ácido em condições mais quentes. A forma das curvas calculadas acompanha de maneira consistente o padrão descrito pelos pontos experimentais, com crescimento monotônico de P_{CO_2} com a carga e separação crescente entre as isotermas à medida que a carga aumenta, o que indica que o modelo captura de forma adequada o acoplamento entre temperatura e saturação em CO₂ no sistema DEA–água.

A comparação pontual entre as curvas simuladas e os dados experimentais indica que a concordância é, em termos gerais, bastante satisfatória ao longo de toda a faixa de temperaturas considerada, com as isotermas calculadas acompanhando de perto o deslocamento dos pontos experimentais à medida que a temperatura aumenta. Em particular, observa-se que o modelo reproduz de forma consistente o efeito da temperatura sobre o equilíbrio CO₂–DEA, capturando o aumento sistemático da pressão parcial para uma dada carga quando o sistema é aquecido e

preservando a forma característica das curvas em todas as condições avaliadas. Eventuais discrepâncias localizadas tendem a ser mais perceptíveis nas extremidades da faixa de carga; em cargas muito baixas, onde incertezas experimentais na medição de pressões parciais pequenas podem gerar aparente dispersão, e em cargas elevadas associadas às temperaturas mais altas, nas quais o modelo pode superestimar levemente a pressão de equilíbrio. Contudo, esses desvios são relativamente sutis e não alteram o padrão global de ajuste, que permanece coerente e compatível com as limitações inerentes a dados de equilíbrio e ao emprego de constantes de pseudo-equilíbrio ajustadas sobre uma base de dados múltipla.

Quando se compara o comportamento de CO_2 em MEA e em DEA, a partir das Figura 5 e Figura 7, nota-se que, embora ambas as aminas apresentem o mesmo tipo de resposta qualitativa à temperatura (aumento de P_{CO_2} com T para uma dada carga), as curvas de DEA tendem a ser menos íngremes e a apresentar pressões parciais ligeiramente mais elevadas para cargas equivalentes nas mesmas condições de temperatura. Isso indica que, para uma mesma razão mol CO_2 /mol amina, a solução de DEA exibe uma capacidade efetiva de retenção de CO_2 ligeiramente menor do que a solução de MEA, em acordo com o fato de a DEA formar carbamatos menos estáveis e favorecer, em maior extensão, formas associadas a bicarbonato.

Figura 7 – Isotermas de solubilidade de CO_2 para solução de DEA a 20% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 CURVAS DE EQUILÍBRIO DE H₂S

4.3.1 H₂S em MEA – efeito da temperatura

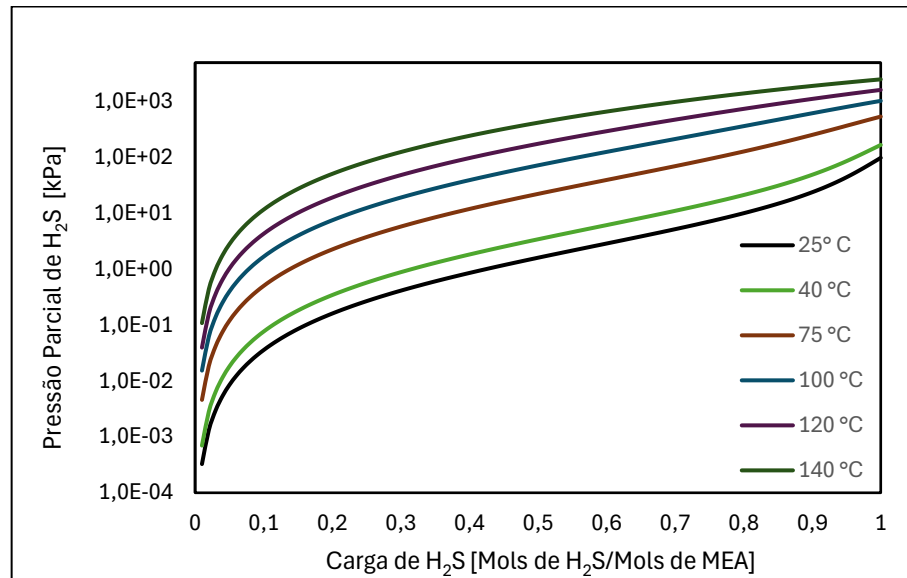
O comportamento do equilíbrio H₂S–MEA em função da temperatura é apresentado na Figura 8. De modo análogo ao observado para o CO₂, verifica-se que, para uma dada carga de H₂S, a pressão parcial aumenta monotonicamente com a elevação da temperatura, o que indica redução da capacidade de absorção do solvente em condições térmicas mais elevadas. As isotermas mantêm-se ordenadas em toda a faixa de carga, com valores mais baixos de pressão em 25 °C e valores progressivamente maiores nas temperaturas subsequentes.

Comparando-se qualitativamente as Figura 5 e Figura 8, nota-se que, em cargas intermediárias e elevadas, as pressões de equilíbrio de H₂S em MEA tendem a ser menores do que as pressões de CO₂ para cargas equivalentes, sugerindo uma solubilidade efetiva globalmente maior do H₂S na solução de MEA. Em cargas muito baixas, entretanto, as curvas de CO₂ e H₂S situam-se na mesma ordem de grandeza, de modo que a diferença entre os dois gases ainda não se manifesta de forma tão pronunciada.

A forma das curvas de H₂S em MEA apresenta uma curvatura mais acentuada na vizinhança de cargas muito baixas, com aumento rápido da pressão parcial a partir de valores próximos de zero, seguido de um crescimento mais gradual em cargas intermediárias e altas. Essa morfologia reflete a passagem de um regime em que pequenas quantidades de H₂S são prontamente convertidas em HS⁻ e MEAH⁺, mantendo a fração de H₂S molecular em níveis muito reduzidos, para um regime em que a capacidade tamponante local se aproxima da saturação e a pressão de H₂S passa a responder de forma mais sensível a incrementos de carga.

A dependência com a temperatura segue o padrão esperado para um processo globalmente exotérmico: o aumento de T reduz a extensão das reações de protonação e dissociação que estabilizam o H₂S em solução, deslocando o equilíbrio na direção da forma molecular e elevando a pressão parcial para uma mesma carga. Assim, a resposta do modelo para o sistema MEA–H₂S é coerente com a natureza ácido–base do sistema e com a hierarquia de afinidades entre CO₂ e H₂S em aminas aquosas.

Figura 8 - Isotermas de solubilidade de H₂S para solução de MEA a 20,5% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A forma das curvas de H₂S em MEA apresenta uma curvatura mais acentuada na vizinhança de cargas muito baixas, com um aumento relativamente rápido da pressão parcial a partir de valores próximos de zero, seguido de um crescimento mais gradual em cargas intermediárias e elevadas. Essa morfologia reflete a transição entre um regime em que a solução se comporta como um absorvente teoricamente infinito para pequenas quantidades de H₂S, consumindo quase todo o gás na forma de HS⁻ e amina protonada, com pressões muito reduzidas, e um regime em que a capacidade de tamponamento se aproxima da saturação local e a pressão de H₂S aumenta de forma mais sensível com a carga. A dependência com a temperatura segue o padrão termodinamicamente esperado para um processo globalmente exotérmico: o aumento de T reduz a extensão das reações de protonação e dissociação que estabilizam o H₂S em solução, deslocando o equilíbrio para a forma molecular e elevando a pressão parcial para uma mesma carga. Assim, a resposta do modelo para o sistema MEA–H₂S é coerente com a natureza ácido–base do sistema e com a hierarquia de afinidades observada entre CO₂ e H₂S em aminas aquosas.

4.3.2 H₂S em DEA – efeito da temperatura

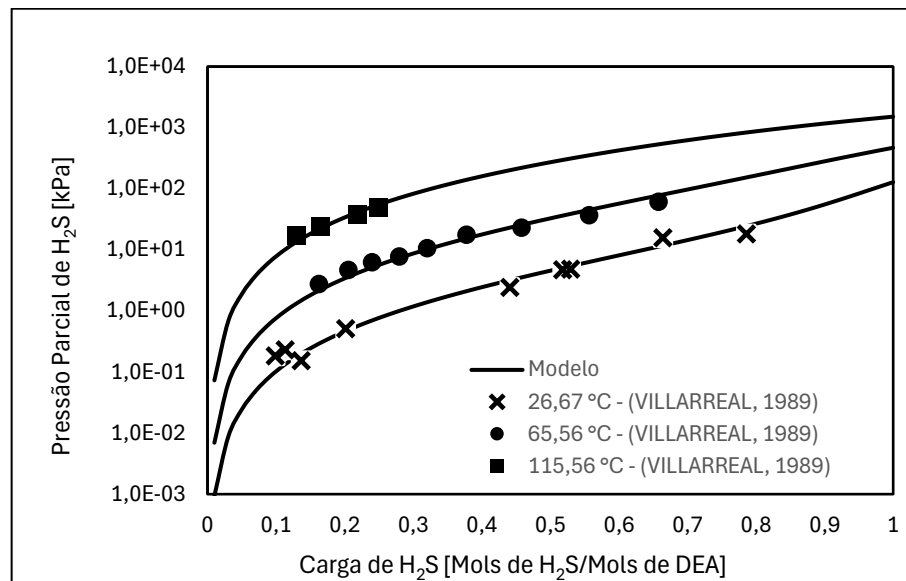
O efeito da temperatura sobre o equilíbrio H₂S–DEA é apresentado na Figura 9, na qual se comparam as curvas calculadas de pressão parcial de H₂S em função da carga molar para solução de DEA a 20% m/m, em diferentes temperaturas, com os dados experimentais da literatura de referência. Observa-se que o modelo reproduz de forma consistente a tendência

global do sistema: para uma dada carga de H_2S , a pressão parcial aumenta com a elevação da temperatura, e as isotermas se organizam de maneira ordenada, sem cruzamentos espúrios, com separação crescente à medida que a solução se aproxima de cargas mais elevadas. Os pontos experimentais acompanham a tendência das curvas simuladas ao longo da maior parte da faixa de carga, com alguns desvios, indicando boa qualidade de ajuste e confirmando que as pseudo-constantes de equilíbrio adotadas são capazes de descrever adequadamente o equilíbrio H_2S -DEA nas condições avaliadas por Villarreal (1989).

De modo geral, a concordância quantitativa entre modelo e experimento é satisfatória, com desvios ponto a ponto que se mantêm em níveis compatíveis com a incerteza esperada para dados de equilíbrio envolvendo H_2S . Pequenas diferenças tornam-se mais perceptíveis nas extremidades da faixa de carga, em cargas muito baixas, onde a própria medição de pressões parciais reduzidas está sujeita a maior incerteza relativa, e em cargas mais altas associadas às temperaturas mais elevadas, nas quais o gradiente de pressão em função da carga é mais acentuado. Esses desvios, contudo, são sutis e não alteram o padrão global de ajuste: as curvas calculadas passam, em sua maioria, pelo centro da nuvem de pontos experimentais, sem indicar super ou subestimativa sistemática em uma região específica de operação.

Cabe ressaltar que a comparação entre o conjunto ternário de Lal et al. (1985) (Tabela 6) e os resultados de Villarreal (1989) (Figura 9) ajuda a esclarecer o alcance do modelo para soluções de DEA. No trabalho de Lal, o equilíbrio é estudado em um meio aquoso ternário DEA- CO_2 - H_2S , com os dois gases ácidos dissolvidos sob baixas pressões parciais, de modo que há competição direta entre CO_2 e H_2S pelos sítios protonados de DEA e uma especiação mais complexa. Já em Villarreal (1989), os dados referem-se a sistemas binários aquosos DEA- H_2S e DEA- CO_2 , em que apenas um gás ácido está presente em cada ensaio. Embora não tenha sido calculado um desvio médio formal para esses dados, a inspeção das figuras mostra que os pontos experimentais se alinham de forma consistente às curvas previstas pelo modelo ao longo da faixa de temperatura considerada, sem tendências sistemáticas marcantes de superestimação ou subestimação. Essa boa concordância qualitativa indica que, em sistemas binários e faixas de carregamento compatíveis com aplicações industriais, a formulação de Kent-Eisenberg implementada neste trabalho é capaz de representar de maneira coerente o efeito da temperatura sobre a pressão de equilíbrio dos gases ácidos em DEA. Em conjunto com os resultados obtidos para o sistema ternário de Lal et al. (1985), isso sugere que as discrepâncias observadas naquele caso, embora pequenas, refletem, em parte, a maior complexidade termodinâmica da mistura CO_2 - H_2S em DEA sob baixas pressões parciais, mais do que uma limitação do modelo para descrever esse solvente.

Figura 9 - Isotermas de solubilidade de H₂S para solução de DEA a 20% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.3 Comparação qualitativa entre a solubilidade de CO₂ e H₂S em aminas

A comparação qualitativa entre os comportamentos de CO₂ e H₂S em soluções de MEA e DEA, evidencia de forma clara a maior solubilidade efetiva do H₂S em relação ao CO₂ em toda a faixa de condições estudada. Para cargas molares equivalentes (mol de gás ácido por mol de amina) e temperaturas comparáveis, as pressões parciais de H₂S são sistematicamente menores do que as de CO₂, tanto em MEA quanto em DEA, o que resulta em curvas de equilíbrio deslocadas para baixo no plano P × carga.

Do ponto de vista de engenharia de processos, essa diferença implica que, em condições de projeto semelhantes, é mais fácil atingir especificações rigorosas de remoção de H₂S do que de CO₂, na medida em que o H₂S é mais fortemente “retido” pelo solvente e atinge concentrações residuais em fase gasosa mais baixas para uma mesma circulação de solução.

Por outro lado, essa maior afinidade do H₂S pela fase líquida tem implicações diretas na etapa de regeneração do solvente. A fração de H₂S quimicamente estabilizada em solução (sob a forma de HS⁻ e de amina protonada) é maior, de modo que a remoção de H₂S na coluna de *stripping* requer condições mais severas de temperatura e/ou menor pressão para deslocar o equilíbrio no sentido da dessorção. Em termos operacionais, isso pode se traduzir em maior demanda energética específica para regenerar o solvente. O modelo desenvolvido captura essas diferenças de maneira consistente, uma vez que incorpora explicitamente as estruturas de

equilíbrio distintas de CO_2 e H_2S e reflete, nas curvas de equilíbrio, a maior acidez e a maior tendência de ionização do H_2S em meio alcalino.

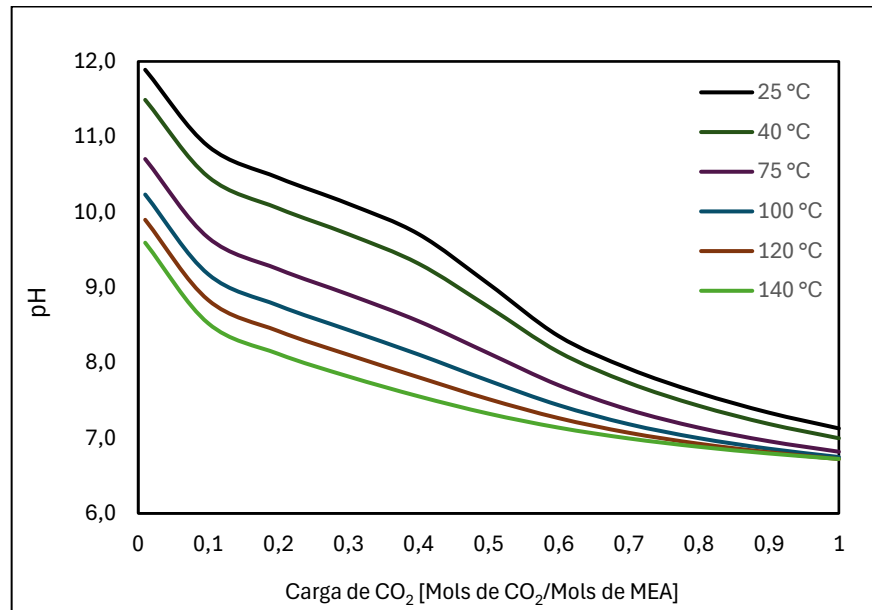
4.4 VARIAÇÃO DE pH

4.4.1 pH em sistemas MEA- CO_2

A influência da carga de CO_2 sobre o pH da solução de MEA é apresentada na Figura 10, para a concentração de 15,3% m/m em diferentes temperaturas. Em todas as isotermas, a solução inicia em um pH alcalino elevado, compatível com a predominância de amina livre em meio aquoso, e sofre uma queda progressiva de pH à medida que a carga de CO_2 aumenta. A redução é mais acentuada nas cargas baixas e intermediárias, faixa em que há conversão mais intensa de amina livre em MEA^+ e carbamato, com posterior formação crescente de bicarbonato em cargas mais elevadas. Esse comportamento está de acordo com a expectativa de consumo da basicidade da solução à medida que o CO_2 é absorvido e convertido em espécies ácido-base.

Para uma mesma carga de CO_2 , a Figura 10 mostra que o pH da solução diminui à medida que a temperatura aumenta: a isoterma de 25 °C apresenta sistematicamente os maiores valores de pH, enquanto a de 140 °C apresenta os menores em toda a faixa de carga. À primeira vista, isso pode parecer contraintuitivo, pois o aquecimento tende a desfavorecer a protonação da amina; contudo, é preciso lembrar que a constante de autoprotólise da água, K_w , aumenta com a temperatura, de modo que o pH teoricamente neutro desloca-se para valores numericamente menores. Assim, mesmo que a fração de amina protonada não aumente (ou até diminua) com o aquecimento, o valor numérico de pH da solução tende a reduzir-se. A tendência observada na Figura 10 é compatível com as curvas de solubilidade da Figura 5, nas condições de maior temperatura, em que o pH calculado é mais baixo para uma mesma carga, as pressões parciais de CO_2 são mais elevadas, indicando maior fração de CO_2 não combinada em solução e confirmando o acoplamento entre o equilíbrio ácido-base e o equilíbrio vapor-líquido no sistema MEA- CO_2 .

Figura 10 – Isotermas de pH do sistema em MEA–CO₂ a 15,3% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

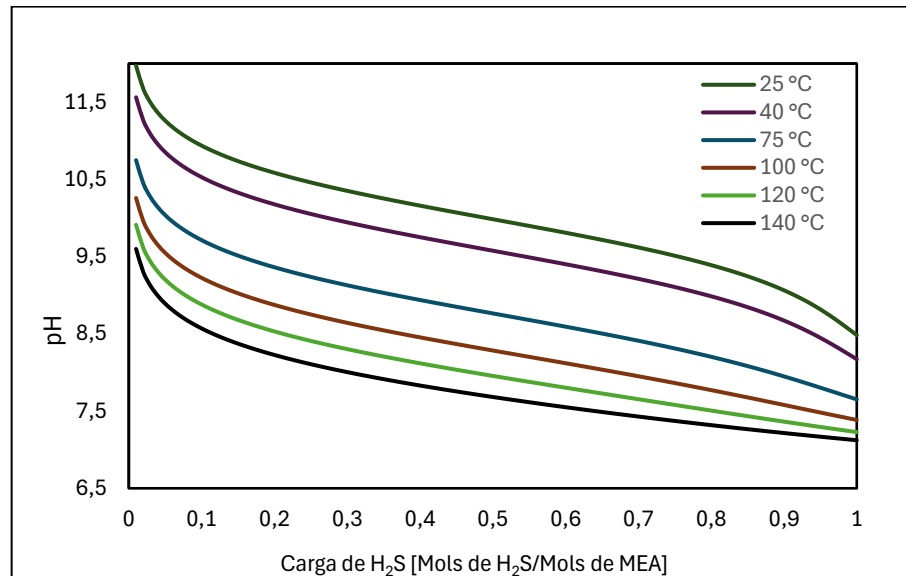
4.4.2 pH em sistemas MEA–H₂S

A Figura 11 apresenta as isotermas de pH para o sistema MEA–H₂S a 20,5% m/m em diversas temperaturas. Assim como no caso de CO₂, observa-se que o pH inicial é alto e diminui de forma significativa com o aumento da carga de H₂S. A queda é mais brusca nas cargas muito baixas, indicando que pequenas quantidades de H₂S já são suficientes para deslocar os equilíbrios ácido–base em direção à formação de MEAH⁺ e HS⁻, e torna-se mais suave à medida que a solução se aproxima de cargas mais elevadas, quando grande parte da amina já se encontra protonada e o sistema passa a se comportar como um tampão, ou seja, um sistema constituído, em geral, por um par ácido fraco/base conjugada ou base fraca/ácido conjugado, presente em concentrações comparáveis, capaz de minimizar variações de pH quando submetido à adição de pequenas quantidades de ácido ou base ou a moderadas diluições.

As curvas de pH também exibem uma ordenação clara em função da temperatura, para qualquer valor de carga de H₂S, a isoterma de 25 °C apresenta pH superior às de temperaturas mais elevadas, de modo que o aumento da temperatura leva, novamente, a valores de pH mais baixos para a mesma carga. Dessa forma, tanto para CO₂ quanto para H₂S, o modelo indica que soluções mais quentes são mais ácidas em termos de pH, quando comparadas a soluções mais frias sob a mesma razão mol gás ácido/mol MEA.

O perfil de queda do pH em função da carga, contudo, difere ligeiramente entre CO_2 e H_2S . No caso de H_2S , a redução é particularmente intensa nas cargas iniciais, com posterior suavização, enquanto para CO_2 a transição entre a região de queda rápida e a de decréscimo mais gradual é mais espalhada ao longo do eixo de carga.

Figura 11 – Isotermas de pH do sistema em MEA– H_2S a 20,5% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 ESPECIAÇÃO QUÍMICA

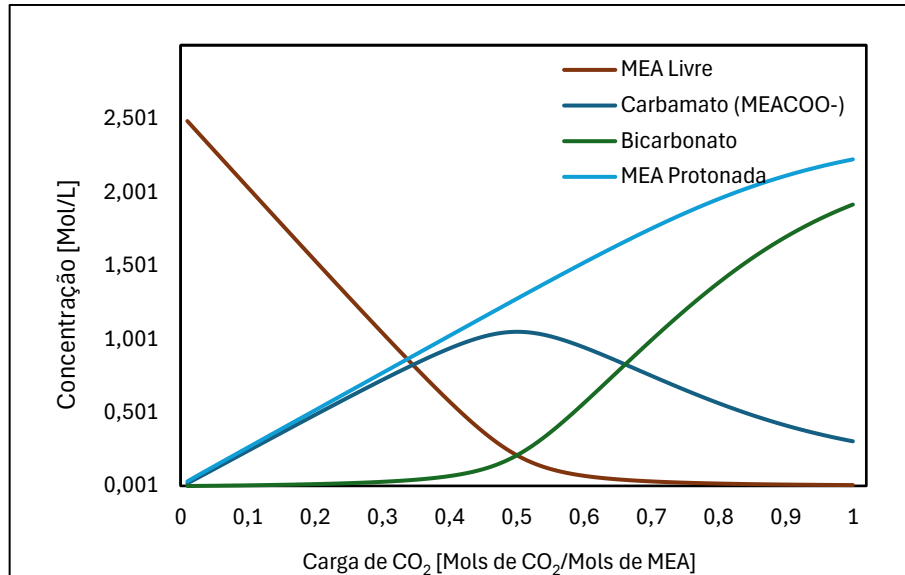
4.5.1 Especificação do sistema MEA– CO_2

A Figura 12 apresenta a distribuição das principais espécies químicas no sistema MEA– CO_2 em função da carga de CO_2 . Para baixas cargas ($\alpha_{\text{CO}_2} < 0,1$), observa-se o predomínio da MEA livre, cuja concentração inicial é da ordem de $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e decai rapidamente à medida que o CO_2 é introduzido. Nessa região, as concentrações de carbamato e bicarbonato ainda são reduzidas, e a amina atua essencialmente como base livre em meio aquoso, em concordância com os valores elevados de pH observados na Figura 10.

À medida que a carga aumenta para a faixa intermediária, a concentração de carbamato (MEACOO^-) apresenta um máximo bem definido, enquanto a MEA livre continua a diminuir e a fração de MEA protonada cresce de forma quase monótona. Esse comportamento indica que, nessa faixa de operação, a absorção de CO_2 ocorre majoritariamente via formação de carbamato, com estabilização adicional pela protonação da amina. Termodinamicamente, trata-se da região em que o equilíbrio entre as reações de formação de carbamato e de bicarbonato é

mais sensível à carga, o que se reflete tanto no perfil de pH, havendo queda acentuada nas cargas intermediárias, quanto na forma das curvas de solubilidade da Figura 5, que exibem aumento mais pronunciado da pressão parcial de CO_2 com a carga nessa mesma faixa.

Figura 12 - Distribuição das espécies químicas de MEA- CO_2 (MEA 15,3% m/m e 40°C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

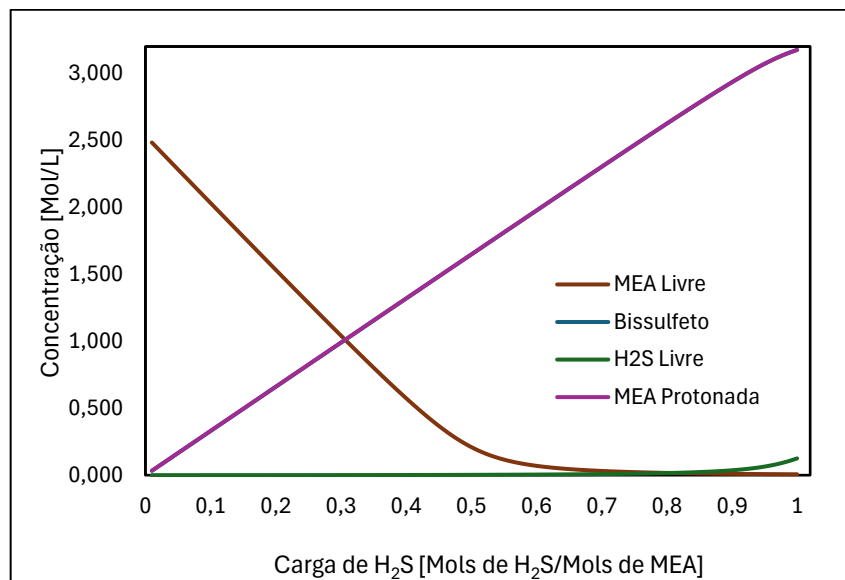
Em cargas elevadas ($\alpha_{\text{CO}_2} \rightarrow 1$), a concentração de carbamato declina e a de bicarbonato passa a aumentar de forma significativa, aproximando-se de valores da ordem de $1,5\text{--}2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Simultaneamente, a MEA encontra-se majoritariamente na forma protonada. Esse deslocamento indica que, em condições de saturação relativa de CO_2 , o mecanismo dominante deixa de ser a formação de carbamato e passa a ser a conversão de CO_2 em bicarbonato em meio alcalino, com a amina atuando principalmente como agente de transferência de prótons.

Essa transição é consistente com a tendência de redução da capacidade de formar carbamato em soluções já altamente carregadas e com a observada elevação da pressão parcial de CO_2 nas altas cargas (Figura 5), uma vez que a formação de bicarbonato, embora contribua para a retenção do gás ácido, não é capaz de conter indefinidamente acréscimos de CO_2 sem aumento correspondente da pressão de equilíbrio. Em conjunto, a Figura 12 confirma que o modelo reproduz o padrão qualitativo esperado para soluções de MEA: domínio de amina livre em baixas cargas, região de carbamato máximo em cargas intermediárias e predomínio de bicarbonato em condições de elevada saturação de CO_2 .

4.5.2 Especificação do sistema MEA–H₂S

A distribuição de espécies para o sistema MEA–H₂S é mostrada na Figura 13. Desde as menores cargas, verifica-se que o H₂S molecular permanece em concentrações muito baixas, enquanto a espécie bissulfeto (HS⁻) cresce de forma quase linear com a carga, acompanhada de um aumento igualmente linear da concentração de MEA protonada (sobrepota à de bissulfeto). Em contrapartida, a concentração de MEA livre decresce praticamente de forma monotônica até se tornar praticamente nula na faixa de carga de 0,5–0,6. Esse padrão indica que o H₂S é extensivamente desprotonado em meio alcalino, gerando HS⁻, e que a amina é protonada de maneira quase estequiométrica, em linha com a maior força ácida do H₂S quando comparado ao CO₂.

Figura 13 - Distribuição das espécies químicas de MEA–H₂S (MEA 20,5% m/m e 40°C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

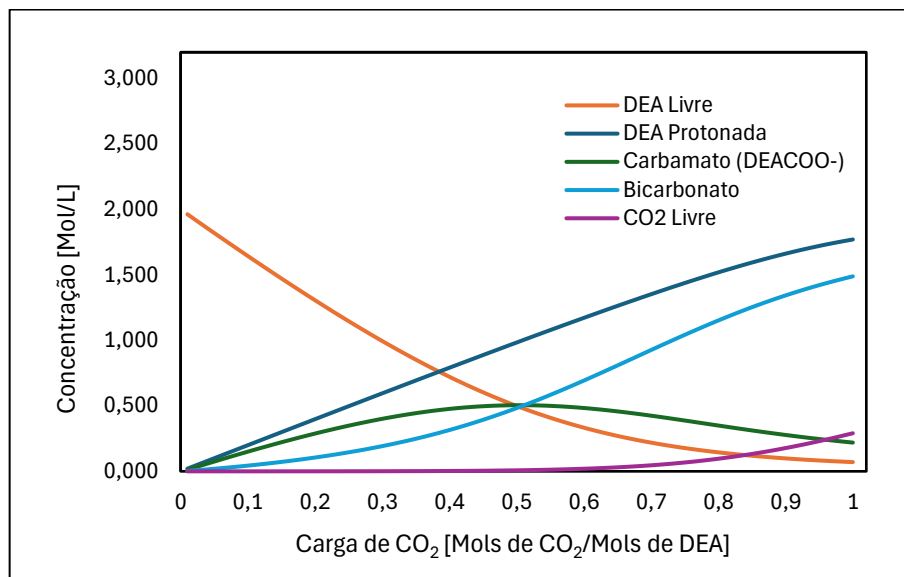
O predomínio de HS⁻ sobre H₂S molecular ao longo de praticamente toda a faixa de carga explica diretamente as baixas pressões parciais de H₂S observadas nas curvas de equilíbrio (Figura 8), pois a maior parte do enxofre total permanece na forma iônica, fortemente estabilizada em solução, restando uma fração muito pequena disponível como H₂S não dissociado para estabelecer o equilíbrio com a fase gasosa. Embora a espécie S²⁻ não esteja explicitamente representada no gráfico, os valores de pH calculados (Figura 11) e a própria forma das curvas de especificação sugerem que a contribuição de S²⁻ é desprezível nas condições analisadas; o par ácido/base relevante é essencialmente H₂S/HS⁻, com a amina assumindo o

papel de base conjugada via MEA^{H^+} . O grau elevado de protonação da MEA em toda a faixa de carga é consistente com a queda pronunciada de pH observada na Figura 11 e reforça a interpretação de que o sistema $\text{MEA}-\text{H}_2\text{S}$ se comporta como um tampão ácido-base fortemente deslocado para a forma protonada da amina.

4.5.3 Especificação do sistema $\text{DEA}-\text{CO}_2$

A especificação do sistema $\text{DEA}-\text{CO}_2$ é mostrada na Figura 14. Em contraste com o caso de MEA, a formação de carbamato de DEA é menos pronunciada e apresenta um máximo relativamente modesto em torno de $\alpha_{\text{CO}_2} \approx 0,4-0,5$, com valores significativamente inferiores aos observados para carbamato de MEA na Figura 12. Em paralelo, a concentração de bicarbonato aumenta de forma contínua com a carga, tornando-se a espécie aniônica dominante em grande parte da faixa de operação. A DEA livre decresce de maneira monotônica, como esperado, mas mesmo em cargas elevadas observa-se uma fração residual apreciável de amina não protonada, denotando uma menor propensão à formação de carbamato estável em comparação com a MEA.

Figura 14 - Distribuição das espécies químicas de $\text{DEA}-\text{CO}_2$ (DEA 20% m/m e $65,56^\circ\text{C}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

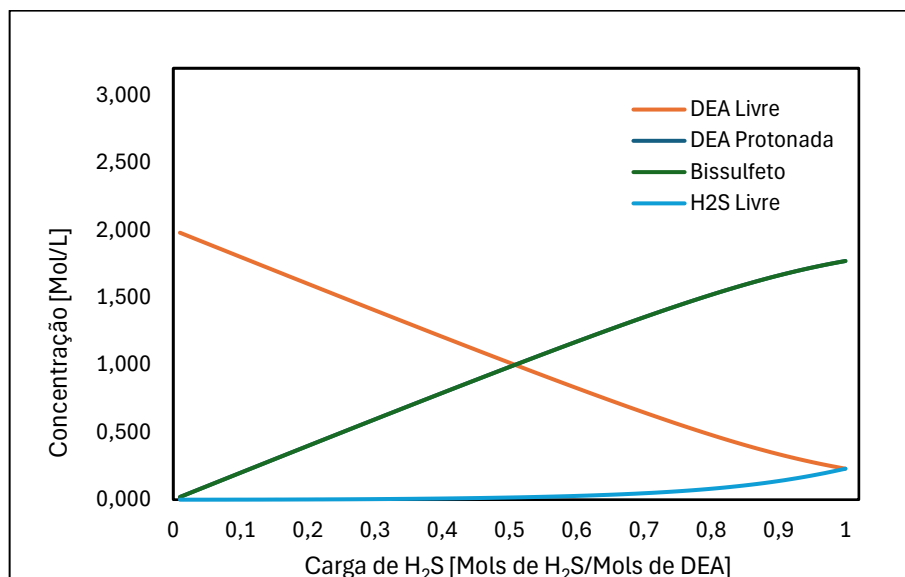
A concentração de CO_2 livre em solução permanece baixa ao longo de toda a faixa de carga, porém apresenta crescimento mais acentuado para $\alpha_{\text{CO}_2} > 0,6$, acompanhando o esgotamento progressivo da capacidade da solução em formar carbamato e bicarbonato adicionais. Mesmo em $\alpha_{\text{CO}_2} \approx 1$, a fração de CO_2 molecular permanece significativamente

menor do que a de bicarbonato, mas sua elevação é suficiente para justificar o aumento expressivo da pressão parcial de CO_2 observado nas curvas de solubilidade da Figura 7 em altas cargas. Em síntese, o modelo indica que, para DEA, o CO_2 é absorvido predominantemente via formação de bicarbonato, com contribuição relativamente menor de carbamato, em concordância com o entendimento consolidado de que aminas secundárias formam carbamatos menos estáveis que as aminas primárias. Essa diferença de especiação explica, de forma consistente, as pressões de equilíbrio tipicamente mais altas obtidas com DEA em comparação à MEA para cargas equivalentes.

4.5.4 Especiação do sistema DEA– H_2S

A Figura 15 mostra a especiação do sistema DEA– H_2S . De modo geral, o padrão é semelhante ao de MEA– H_2S , mas com algumas diferenças relevantes. À medida que a carga de H_2S aumenta, a concentração de DEA livre diminui continuamente, enquanto a de bissulfeto (HS^- , sobreposta à de amina protonada) cresce quase de forma linear, chegando a valores próximos de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para cargas em torno de $1 \text{ mol H}_2\text{S/mol DEA}$. A fração de H_2S molecular permanece baixa em toda a faixa, porém torna-se um pouco mais visível em cargas mais altas, com concentrações maiores do que as observadas para MEA– H_2S (Figura 13). Isso indica que, nas mesmas condições, o sistema com DEA retém uma proporção ligeiramente maior de H_2S na forma não dissociada, o que é coerente com a menor basicidade da DEA e com uma protonação menos intensa da amina em comparação à MEA.

Figura 15 - Distribuição das espécies químicas de DEA– H_2S (DEA 20% m/m e $65,56 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa forma de especiação ajuda a interpretar o porquê a capacidade efetiva de retenção de H_2S em DEA tende a ser um pouco menor do que em MEA, já que uma fração maior do gás permanece como H_2S molecular e contribui diretamente para a pressão de equilíbrio; e também a presença relativamente maior de H_2S não dissociado torna o sistema mais sensível à forma como o modelo representa a volatilidade do H_2S (constante de Henry aparente), bem como a possíveis incertezas experimentais na medição de pressões parciais. Ao mesmo tempo, o fato de ainda existir uma fração apreciável de DEA não protonada em certas faixas de carga indica um estoque de basicidade residual, que pode amplificar efeitos de não idealidade não explicitamente descritos pelo modelo. Apesar dessas nuances, o quadro global permanece claro: a DEA é progressivamente convertida em formas protonadas, o HS^- domina a fase líquida e o H_2S molecular é mantido em baixa concentração, em linha com as pressões de equilíbrio relativamente reduzidas observadas na Figura 9.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade do modelo de Kent–Eisenberg em descrever a solubilidade de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em soluções aquosas de monoetanolamina e dietanolamina, em faixas de temperatura e de concentração de solvente representativas de unidades de adoçamento de gás natural.

A comparação com dados experimentais de literatura indicou que o modelo apresenta desempenho global satisfatório na predição das pressões parciais de CO₂ e H₂S em soluções de MEA e DEA, com desvios relativos, em geral, da mesma ordem de grandeza entre os diferentes sistemas e sem tendências sistemáticas marcantes. Embora alguns conjuntos de dados apresentem maior dispersão pontual, sobretudo em faixas específicas de operação, as curvas calculadas reproduzem de forma coerente as tendências esperadas de variação da pressão parcial com a carga de gás ácido e a temperatura, bem como as diferenças de comportamento entre CO₂ e H₂S.

As curvas de equilíbrio obtidas reproduzem adequadamente o aumento da pressão parcial com a temperatura e com a carga de gás ácido, bem como a maior solubilidade de H₂S em relação ao CO₂. As previsões de pH e a distribuição de espécies químicas mostram-se fisicamente coerentes, evidenciando a maior participação de carbamato em soluções de MEA e o papel predominante de bicarbonato nas soluções de DEA, além da forte retenção de H₂S na forma de bissulfeto. Esses resultados reforçam a consistência interna da modelagem e oferecem base interpretativa para as diferenças observadas entre os sistemas estudados.

Conclui-se, portanto, que o modelo de Kent–Eisenberg, na forma implementada, é adequado para representar a solubilidade de CO₂ e H₂S em MEA e DEA dentro do domínio de operação analisado, constituindo ferramenta útil para estudos de projeto e de otimização de unidades de tratamento de gás sob a ótica da eficiência energética e ambiental.

Como continuidade natural deste trabalho, recomenda-se a aplicação do modelo em estudos de caso de unidades reais de absorção em aminas, confrontando as previsões com dados operacionais de plantas industriais e empregando-o como suporte para análises de otimização de condições de operação, avaliação de cenários de *revamping* e redimensionamento de equipamentos de absorção e regeneração de solvente. Dessa forma, é possível avaliar o quanto um modelo, em termos gerais mais simples, é aplicável a casos reais e, quando necessário, propor ajustes nas premissas e nos parâmetros utilizados.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008. Estabelece especificações para o gás natural comercial. Diário Oficial da União, Brasília, 18 jun. 2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Anual do Gás Natural 2023. Rio de Janeiro: ANP, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: 27 nov. 2025.

AUSTGEN, D. M.; ROCHELLE, G. T.; CHEN, C.-C. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of H₂S and CO₂ solubility in aqueous MDEA and CO₂ solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 30, n. 3, p. 543–555, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00051a016>

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. 10. ed. Oxford; New York: Oxford University Press, 2014.

ATSDR/EPA. *Hydrogen Sulfide: ToxFAQs*. [S.l.]: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2017.

BAHADORI, A. *Natural Gas Processing and Technology: Technology and Engineering Design*. Oxford: Elsevier, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-13070-X>

BASTOS, A. B. F. D. O. et al. Gestão de gases ácidos nas refinarias da Petrobras com foco em redução de emissões atmosféricas. In: CONEPETRO, 2015, Campina Grande. *Anais...* Campina Grande, 2015.

BEZERRA, A. M. L. et al. Uso de soluções aquosas à base de aminas na captura de CO₂ pós-combustão: estado atual da arte e desafios futuros In: IBP, 2024. DOI: <https://doi.org/10.48072/2525-7579>

BLANCHON LE BOUHELEC-TRIBOUILLOIS, E.; MOUGIN, P.; BARREAU, A. et al. Simultaneous solubilities of CO₂ and H₂S in diethanolamine aqueous solution. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP*, Rueil-Malmaison, v. 63, n. 3, p. 363–372, 2008. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2008014>

BROWN, T. L. et al. *Química: la ciencia central*. México D.F.: Pearson Educación, 2014.

CAMPBELL, J. M. *Gas Conditioning and Processing*. Norman, Ok.: John M. Campbell & Co., 2014.

CHAKMA, A.; MEISEN, A. Improved Kent-Eisenberg model for predicting CO₂ solubilities in aqueous diethanolamine (DEA) solutions. *Gas Separation and Purification*, Oxford, v. 4, n. 1, p. 37–40, 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(90\)80025-G](https://doi.org/10.1016/0950-4214(90)80025-G)

CHOU, S. J. *Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects*. [S.l.]: World Health Organization, 2003.

DESHMUKH, R. D.; MATHER, A. E. A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*, Oxford, v. 36, n. 2, p. 355–362, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)85015-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85015-4)

EEA. *Air Quality in Europe – 2022 Report*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2022.

EIA. U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2021*. Washington, DC, 2021.

EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *National Air Quality and Emissions Trends Report*. Washington, 1995.

EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Primary National Ambient Air Quality Standard for Sulfur Dioxide (SO₂); Final Rule. *Federal Register*, Washington, v. 75, n. 119, p. 35520–35603, 2010.

FOGG, P. G. T. *Hydrogen sulfide in aqueous solvents*. In: FOGG, P. G. T.; YOUNG, C. L. (Ed.). *Hydrogen sulfide, deuterium sulfide and hydrogen selenide*. Oxford: Pergamon Press, 1987. (IUPAC Solubility Data Series, v. 32).

GABRIELSEN, J. et al. A model for estimating CO₂ solubility in aqueous alkanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 44, n. 9, p. 3348–3354, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie048857i>

GPSA. *Engineering Data Book*. 11. ed. Tulsa: Gas Processors Suppliers Association, 1991.

GUIDOTTI, T. L. Hydrogen Sulfide. *International Journal of Toxicology*, v. 29, n. 6, p. 569–581, 2010.

HUTTENHUIS, P. J. G.; VERSTEEG, G. F. A comparison of different models for prediction of acid gas solubility in alkanolamine solutions. In: LAURANCE REID GAS CONDITIONING CONFERENCE, 56., 2006, Norman. *Proceedings...* Norman, 2006.

IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology – Gold Book: Standard conditions for gases*. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook.S05910>.

KENT, R. L.; EISENBERG, B. Better data for amine treating. *Hydrocarbon Processing*, Houston, v. 55, n. 2, p. 87–90, 1976.

KHILYUK, L. F. et al. Typical composition of natural gases. In: KHILYUK, L. F. (Ed.). *Natural Gas*. Amsterdam: Elsevier, 2000. p. 238–247. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-088415430-3/50017-3>

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R. *Fundamentals of Natural Gas Processing*. Boca Raton: CRC Press, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420014044>

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. *Gas Purification*. 5. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997. ISBN: 0080507204.

LAL, D.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E. The solubility of H₂S and CO₂ in a diethanolamine solution at low partial pressures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 63, n. 4, p. 681–685, 1 ago. 1985. DOI: <https://doi.org/10.1002/CJCE.5450630423>.

LEE, J. I.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E. *Design data for diethanolamine acid gas treating systems*. Calgary, 24 May 1972. [S.l.: s.n.], 1972.

LI, M.-H.; SHEN, K.-P. Calculation of equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, Amsterdam, v. 85, p. 129–140, 1993. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)80008-B](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)80008-B)

MA'MUN, S. et al. Experimental and modeling study of the solubility of carbon dioxide in aqueous 30 mass % 2-((2-aminoethyl)amino)ethanol solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 45, n. 8, p. 2505–2512, 2006. doi: <https://doi.org/10.1021/ie0505209>

MASSON-DELMOTTE, V. et al. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the IPCC. 2021.

MEDEIROS, J. L. de; BARBOSA, L. C.; ARAÚJO, O. Q. F. Equilibrium approach for CO₂ and H₂S absorption with aqueous solutions of alkanolamines: theory and parameter estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 52, n. 25, p. 9203–9216, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie302558b>

MELNICK, R. L.; TOMASZEWSKI, K. E. Diethanolamine. In: BUHLER, D. R.; REED, D. J. (Ed.). *Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents: Nitrogen and Phosphorus Solvents*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990. p. 401–412.

MOON, J.-H. et al. Experimental and modeling study of vapor liquid equilibrium for a methyldiethanolamine–CO₂–H₂S–water quaternary system using activity coefficient models with corrected equilibrium constants. *Energy & Fuels*, Washington, v. 33, n. 5, p. 4401–4411, 2019. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04329>

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. *Corrosion Science*, Oxford, v. 49, n. 12, p. 4308–4338, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>

NIST. National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. Gaithersburg, 2024.

PARK, K. et al. Mitigation strategies of hydrogen sulphide emission in sewer networks: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Amsterdam, v. 95, p. 251–261, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.02.013>

PATIL, P.; MALIK, Z.; JOBSON, M. Prediction of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an extended Kent and Eisenberg model. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, Rugby, v. 152, p. 498–510, 2006. Link de acesso: [Prediction of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an extended Kent and Eisenberg model](#)

POSEY, M. L.; TAPPERSON, K. G.; ROCHELLE, G. T. A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines. *Gas Separation & Purification*, Oxford, v. 10, n. 3, p. 181–186, 1996. Doi: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(96\)00019-9](https://doi.org/10.1016/0950-4214(96)00019-9)

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1999. ISBN: 0139777458

RAJAPAKSHE, R. W. K. et al. Air Quality Impact from Petroleum Refinery at Sapugaskanda, Sri Lanka. *Engineer: Journal of the Institution of Engineers, Sri Lanka*, v. 58, n. 1, p. 39–48, 2025. Doi: <https://doi.org/10.4038/engineer.v58i1.7676>

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science*, v. 325, n. 5948, p. 1652–1654, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1126/science.1176731>

RUBRIGHT, S. L. M. et al. Environmental Toxicology of Hydrogen Sulfide. *Nitric Oxide: Biology and Chemistry*, v. 71, p. 1–13, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.niox.2017.09.011>

SCHEIMAN, M. A. A Review of Monoethanolamine Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 62, n. 1, p. 19–44, 1962.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2016.

SPEIGHT, J. G. *Natural Gas: A Basic Handbook*. Amsterdam: Elsevier, 2019. ISBN: 0128095709

STEWART, M.; ARNOLD, K. *Surface Production Operations: Design of Oil-Handling Systems and Facilities*. 4. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7853-7.X5001-7>

SULEMAN, H.; MAULUD, A. S.; MAN, Z. Review and selection criteria of classical thermodynamic models for acid gas absorption in aqueous alkanolamines. *Reviews in Chemical Engineering*, Berlin, v. 31, n. 6, p. 599–639, 2015. <https://doi.org/10.1515>

SULEMAN, H.; MAULUD, A. S.; SYALSABILA, A. Thermodynamic modelling of carbon dioxide solubility in aqueous amino acid salt solutions and their blends with alkanolamines. *Journal of CO₂ Utilization*, Amsterdam, v. 26, p. 336–349, 2018. <https://doi.org/10.1016>

SULEMAN, H. et al. A review of semi-empirical equilibrium models for CO₂–alkanolamine–H₂O solutions and their mixtures at high pressure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 104713, 2021.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. ISBN: 364287813X

UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial da União Europeia*, L 152, p. 1–44, 11 jun. 2008.

VILLARREAL, E. M. E. *Experimental equilibrium and modeling for the absorption of acid gases in diethanolamine solutions at low and high partial pressures*. 1989. Tese (Ingeniero Químico) – Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, 1989.

VISWANATHAN, B. Petroleum. In: VISWANATHAN, B. *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 29–57. Doi: <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05048-2>

WANG, Q. *Surface Process, Transportation, and Storage*. Amsterdam: Elsevier, 2022. ISBN: 9780128242087

WHO. World Health Organization. *WHO Global Air Quality Guidelines: PM_{2.5}, PM₁₀, O₃, NO₂, SO₂ and CO*. Geneva, 2021.

APÊNDICE A – CÓDIGO EM PYTHON PARA SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO MEA–CO₂–H₂S.

```

import numpy as np
from scipy.optimize import minimize
import pandas as pd

# =====
# 1. PAINEL DE CONTROLE
# =====

# --- ESCOLHA DO MODO DE SIMULAÇÃO (SWITCH CASE) ---
# 1 = Varia CO2 (Eixo X), mantendo H2S fixo (Padrão)
# 2 = Varia H2S (Eixo X), mantendo CO2 fixo (Estudo de impacto do
contaminante)
# 3 = Varia AMBOS (Loop Aninhado): Para cada H2S, varre todo o range de
CO2.
# A opção 3 só é interessante quando um contaminante tem poucos pontos
# e o outro tem muitos

OPCAO_SIMULACAO = 2

# --- Processo ---
# Essa parte é completamente personalizável.
CONFIG_PROCESSO = {
    "T_C": 150.00,          # Temperatura em °C
    "C_MEA_TOTAL": 3.3,    # Concentração de MEA (mol/L)

    # --- Parâmetros de Carga (Loadings) ---

    # 1. VALORES PARA O CASO "FIXO" (Usados quando a espécie não está
variando)
    "H2S_FIXO": 0.0,      # Usado no Modo 1 (mol/mol)
    "CO2_FIXO": 0.0,      # Usado no Modo 2 (mol/mol)

    # 2. FAIXAS DE VARREDURA (Usadas para a variável do eixo X)
    "FAIXA_MIN": 0.01,    # Início da curva
    "FAIXA_MAX": 1.0,     # Fim da curva

    # 3. RESOLUÇÃO
    "PONTOS_CO2": 0,      # Quantos pontos de CO2 calcular
    "PONTOS_H2S": 100     # Quantos pontos de H2S calcular (Importante p/
Modo 3 não ficar lento demais)
}

# --- Arquivos de Saída ---
ARQUIVO_EXCEL = f"Simulacao_EquilibrioMEA_Modo_{OPCAO_SIMULACAO}.xlsx"

# =====
# 2. MODELO TERMODINÂMICO (Kent & Eisenberg 1976)
# =====

def get_constants_KE1976(T_K):
    """
    Retorna todas as constantes K e Henry necessárias.
    """
    T_R = T_K * 1.8 # Rankine

    def K_poly(A, B, C, D, E):

```

```

    exponent = A + (B*1e4)/T_R + (C*1e8)/(T_R**2) +
(D*1e11)/(T_R**3) + (E*1e13)/(T_R**4)
    return np.exp(exponent)

# --- Reações da Amina e Água ---
K1 = K_poly(-3.3636, -1.0532, 0, 0, 0) # Protonação MEA
K2 = K_poly(6.69425, -0.556349, 0, 0, 0) # Carbamato MEA
K3 = K_poly(-241.818, 53.6855, -4.8123, 1.94, -2.96445) # Hidrólise
CO2
K4 = K_poly(39.5554, -17.7822, 1.843, -0.8541, -1.4292) # Kw (Água)
K5 = K_poly(-294.740, 65.5893, -5.9667, 2.4249, -3.7192) #
Bicarbonato

# --- Reações do H2S (Fundamentais) ---
K6 = K_poly(-304.689, 69.6979, -6.31007, 2.55510, -3.91757) # K6 H2S
K7 = K_poly(-657.965, 164.936, -15.8964, 6.72472, -10.6043) # K7 HS-

# --- Constantes de Henry (Volatilidade: kPa * L / mol) ---
# O artigo original retorna o ajuste em mmHg, e gostaria-se de
expressar
# em unidades de kPa (no S.I.)
H_CO2_mmhg = K_poly(22.2819, -2.48951, 0.223996, -0.090918, 0.12601)
H_H2S_mmhg = K_poly(104.518, -24.6254, 2.39029, -1.01898, 1.59734)

# Conversão mmHg para kPa
mmhg_kpa = 101.325 / 760

# Conversão das constantes de Henry
H_CO2, H_H2S = H_CO2_mmhg * mmhg_kpa, H_H2S_mmhg * mmhg_kpa

return K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, H_CO2, H_H2S

# =====
# 3. SOLVER (SISTEMA DE EQUAÇÕES)
# =====

def solve_system(x_guess, alpha_co2, alpha_h2s, T_K, C_MEA):
    """
    Resolve o sistema de equilíbrio para um ponto, dado um chute inicial
    (x_guess).
    """
    K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, H_CO2, H_H2S = get_constants_KE1976(T_K)

    C_C_total = alpha_co2 * C_MEA
    C_S_total = alpha_h2s * C_MEA

    def objective(vars_log):
        # Variáveis independentes (logarítmicas)
        H_ion, MEA, CO2, H2S = 10**vars_log

        # Dependentes
        HCO3 = (K3 * CO2) / H_ion
        CO3 = (K5 * HCO3) / H_ion
        MEA_COO = (HCO3 * MEA) / K2
        HS = (K6 * H2S) / H_ion
        S_ion = (K7 * HS) / H_ion
        OH = K4 / H_ion
        MEA_H = (H_ion * MEA) / K1

        # Balanços

```

```

res_MEA = (MEA + MEA_H + MEA_COO) - C_MEA
res_C = (CO2 + HCO3 + CO3 + MEA_COO) - C_C_total
res_S = (H2S + HS + S_ion) - C_S_total

# Carga
pos = H_ion + MEA_H
neg = OH + HCO3 + MEA_COO + HS + 2*CO3 + 2*S_ion
res_chg = pos - neg

return (res_MEA/(C_MEA + 1e-20))**2 + \
        (res_C/(C_C_total + 1e-20))**2 + \
        (res_S/(C_S_total + 1e-20))**2 + \
        (res_chg/(C_MEA + 1e-20))**2

res = minimize(objective, x_guess, method='Nelder-Mead', tol=1e-9,
options={'maxiter': 5000})

H_ion, MEA, CO2, H2S = 10**res.x

# Recalcula finais
OH = K4 / H_ion
MEA_H = (H_ion * MEA) / K1
HCO3 = (K3 * CO2) / H_ion
CO3 = (K5 * HCO3) / H_ion
MEA_COO = (HCO3 * MEA) / K2
HS = (K6 * H2S) / H_ion
S_ion = (K7 * HS) / H_ion

return {
    "x_opt": res.x,
    "pH": -np.log10(H_ion),
    "P_CO2_kPa": CO2 * H_CO2,
    "P_H2S_kPa": H2S * H_H2S,
    "MEA_Livre": MEA, "MEA_Protonada": MEA_H, "Carbamato": MEA_COO,
    "Bicarbonato": HCO3, "Bissulfeto": HS,
    "CO2_Livre": CO2, "H2S_Livre": H2S
}

# =====
# 4. PREPARAÇÃO E LOOP DE SIMULAÇÃO
# =====

print(f"--- Configurando Simulação (MODO {OPCAO_SIMULACAO}) ---")
T_K = CONFIG_PROCESSO["T_C"] + 273.15
C_MEA = CONFIG_PROCESSO["C_MEA_TOTAL"]

# Arrays de Varredura
# Definimos os vetores base de CO2 e H2S
range_co2 = np.linspace(CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MIN"],
CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MAX"], CONFIG_PROCESSO["PONTOS_CO2"])
range_h2s = np.linspace(CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MIN"],
CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MAX"], CONFIG_PROCESSO["PONTOS_H2S"])

resultados = []
# Chute inicial genérico
base_guess = [-10.0, np.log10(C_MEA/3), -4.0, -4.0]

# --- LÓGICA DO SWITCH CASE ---

if OPCAO_SIMULACAO == 1:

```

```

# CASO 1: Varia CO2, H2S Fixo
print(f"-> Varrimento: CO2 | Fixo: H2S =
{CONFIG_PROCESSO['H2S_FIXO']}")

current_guess = base_guess
h2s_val = CONFIG_PROCESSO["H2S_FIXO"]

for co2_val in range_co2:
    try:
        res = solve_system(current_guess, co2_val, h2s_val, T_K,
C_MEA)
        current_guess = res["x_opt"] # Warm Start linear

        dados = res.copy()
        dados["Loading_CO2"] = co2_val
        dados["Loading_H2S"] = h2s_val
        dados["Var_Eixo_X"] = co2_val # Coluna auxiliar para
plotagem fácil
        del dados["x_opt"]
        resultados.append(dados)
        print(f"Load CO2: {co2_val:.6f} | P_CO2:
{res['P_CO2_kPa']:.3f}")
    except: pass

elif OPCAO_SIMULACAO == 2:
    # CASO 2: Varia H2S, CO2 Fixo
    print(f"-> Varrimento: H2S | Fixo: CO2 =
{CONFIG_PROCESSO['CO2_FIXO']}")

    current_guess = base_guess
    co2_val = CONFIG_PROCESSO["CO2_FIXO"]

    for h2s_val in range_h2s: # Note que usa o range de H2S agora
    try:
        res = solve_system(current_guess, co2_val, h2s_val, T_K,
C_MEA)
        current_guess = res["x_opt"] # Warm Start linear

        dados = res.copy()
        dados["Loading_CO2"] = co2_val
        dados["Loading_H2S"] = h2s_val
        dados["Var_Eixo_X"] = h2s_val # Coluna auxiliar: agora é H2S
        del dados["x_opt"]
        resultados.append(dados)
        print(f"Load H2S: {h2s_val:.6f} | P_H2S:
{res['P_H2S_kPa']:.3f}")
    except: pass

elif OPCAO_SIMULACAO == 3:
    # CASO 3: Loop ANINHADO (Matriz completa)
    print(f"-> Varrimento Aninhado: {len(range_h2s)} curvas de H2S x
{len(range_co2)} pontos de CO2")

    # Loop Externo: H2S (Para cada nível de contaminante...)
    for h2s_val in range_h2s:
        print(f"    > Calculando curva para H2S = {h2s_val:.6f}...")

        # Reseta o chute inicial para cada nova curva de H2S para evitar
vícios
        current_guess = base_guess

```

```

# Loop Interno: CO2 (Gera a curva completa)
for co2_val in range_co2:
    try:
        res = solve_system(current_guess, co2_val, h2s_val, T_K,
C_MEA)
        current_guess = res["x_opt"] # Warm Start ao longo da
curva de CO2

        dados = res.copy()
        dados["Loading_CO2"] = co2_val
        dados["Loading_H2S"] = h2s_val
        # Var_Eixo_X pode ser tanto CO2 como H2S
        dados["Var_Eixo_X"] = co2_val
        #dados["Var_Eixo_X"] = h2s_val
        del dados["x_opt"]
        resultados.append(dados)
    except: pass

else:
    print("Opção inválida. Escolha 1, 2 ou 3.")

# =====
# 5. EXPORTAÇÃO PARA O EXCEL
# =====

if resultados:
    # Salva Excel
    df = pd.DataFrame(resultados)
    df.to_excel(ARQUIVO_EXCEL, index=False)
    print(f"\nDados salvos em: {ARQUIVO_EXCEL}")

else:
    print("Nenhum resultado foi gerado. Verifique as configurações.")

```

APÊNDICE B – CÓDIGO EM PYTHON PARA SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DEA-CO₂-H₂S.

```

import numpy as np
from scipy.optimize import minimize
import pandas as pd

# =====
# 1. PAINEL DE CONTROLE
# =====

# --- ESCOLHA DO MODO DE SIMULAÇÃO ---
# 1 = Varia CO2 (Eixo X), mantendo H2S fixo (Padrão)
# 2 = Varia H2S (Eixo X), mantendo CO2 fixo (Estudo de impacto do
contaminante)
# 3 = Varia AMBOS (Loop Aninhado): Para cada H2S, varre todo o range de
CO2.
# A opção 3 só é interessante quando um contaminante tem poucos pontos e
o outro tem
# muitos
OPCAO_SIMULACAO = 1

# --- Processo ---
# Essa parte é completamente personalizável.
CONFIG_PROCESSO = {
    "T_C": 40.0,          # Temperatura em °C
    "C_DEA_TOTAL": 2.0,  # Concentração de DEA (mol/L)

    # --- Parâmetros de Carga (Loadings) ---

    # 1. VALORES PARA O CASO "FIXO" (Usados quando a espécie não está
variando)
    "H2S_FIXO": 0.1,     # Usado no Modo 1 (mol/mol)
    "CO2_FIXO": 0.1,     # Usado no Modo 2 (mol/mol)

    # 2. FAIXAS DE VARREDURA (Usadas para a variável do eixo X)
    "FAIXA_MIN": 0.01,   # Início da curva
    "FAIXA_MAX": 1.00,   # Fim da curva

    # 3. RESOLUÇÃO
    "PONTOS_CO2": 30,     # Quantos pontos de CO2 calcular
    "PONTOS_H2S": 100     # Quantos pontos de H2S calcular
(Importante p/ Modo 3 não ficar lento demais)
}

# --- Arquivos de Saída ---
ARQUIVO_EXCEL = f"Simulacao_Equilibrio_Modo_{OPCAO_SIMULACAO}.xlsx"

# =====
# 2. MODELO TERMODINÂMICO (Kent & Eisenberg 1976)
# =====

def get_constants_KE1976(T_K):
    """
    Retorna todas as constantes K e Henry necessárias.
    """
    T_R = T_K * 1.8 # Rankine

```

```

def K_poly(A, B, C, D, E):
    exponent = A + (B*1e4)/T_R + (C*1e8)/(T_R**2) +
(D*1e11)/(T_R**3) + (E*1e13)/(T_R**4)
    return np.exp(exponent)

# --- Reações da Amina e Água ---
K1 = K_poly(-2.5510, -1.0174, 0, 0, 0) # Protonação
DEA
K2 = K_poly(4.8255, -0.33926, 0, 0, 0) # Carbamato
DEA
K3 = K_poly(-241.818, 53.6855, -4.8123, 1.94, -2.96445) # Hidrólise
CO2
K4 = K_poly(39.5554, -17.7822, 1.843, -0.8541, -1.4292) # Kw (Água)
K5 = K_poly(-294.740, 65.5893, -5.9667, 2.4249, -3.7192) #
Bicarbonato

# --- Reações do H2S (Fundamentais) ---
K6 = K_poly(-304.689, 69.6979, -6.31007, 2.55510, -3.91757) # K6 H2S
K7 = K_poly(-657.965, 164.936, -15.8964, 6.72472, -10.6043) # K7 HS-

# --- Constantes de Henry (Volatilidade: kPa * L / mol) ---
# O artigo original retorna o ajuste em mmHg, e gostaria-se de
expressar
# em unidades de kPa (no S.I.)
H_CO2_mmhg = K_poly(22.2819, -2.48951, 0.223996, -0.090918, 0.12601)
H_H2S_mmhg = K_poly(104.518, -24.6254, 2.39029, -1.01898, 1.59734)

# Conversão mmHg para kPa
mmhg_kpa = 101.325 / 760

# Conversão das constantes de Henry
H_CO2, H_H2S = H_CO2_mmhg * mmhg_kpa, H_H2S_mmhg * mmhg_kpa

return K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, H_CO2, H_H2S

# =====
# 3. SOLVER (SISTEMA DE EQUAÇÕES)
# =====

def solve_system(x_guess, alpha_co2, alpha_h2s, T_K, C_DEA):
    """
    Resolve o sistema de equilíbrio para um ponto, dado um chute inicial
    (x_guess).
    """
    K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, H_CO2, H_H2S = get_constants_KE1976(T_K)

    C_C_total = alpha_co2 * C_DEA
    C_S_total = alpha_h2s * C_DEA

    def objective(vars_log):
        # Variáveis independentes (logarítmicas)
        H_ion, DEA, CO2, H2S = 10**vars_log

        # Dependentes
        HCO3 = (K3 * CO2) / H_ion
        CO3 = (K5 * HCO3) / H_ion
        DEA_COO = (HCO3 * DEA) / K2
        HS = (K6 * H2S) / H_ion
        S_ion = (K7 * HS) / H_ion
        OH = K4 / H_ion

```

```

DEA_H = (H_ion * DEA) / K1

# Balanços
res_DEA = (DEA + DEA_H + DEA_COO) - C_DEA
res_C = (CO2 + HCO3 + CO3 + DEA_COO) - C_C_total
res_S = (H2S + HS + S_ion) - C_S_total

# Carga
pos = H_ion + DEA_H
neg = OH + HCO3 + DEA_COO + HS + 2*CO3 + 2*S_ion
res_chg = pos - neg

return (res_DEA/(C_DEA + 1e-20))**2 + \
        (res_C/(C_C_total + 1e-20))**2 + \
        (res_S/(C_S_total + 1e-20))**2 + \
        (res_chg/(C_DEA + 1e-20))**2

res = minimize(objective, x_guess, method='Nelder-Mead', tol=1e-9,
options={'maxiter': 5000})

H_ion, DEA, CO2, H2S = 10**res.x

# Recalcula finais
OH = K4 / H_ion
DEA_H = (H_ion * DEA) / K1
HCO3 = (K3 * CO2) / H_ion
CO3 = (K5 * HCO3) / H_ion
DEA_COO = (HCO3 * DEA) / K2
HS = (K6 * H2S) / H_ion
S_ion = (K7 * HS) / H_ion

return {
    "x_opt": res.x,
    "pH": -np.log10(H_ion),
    "P_CO2_kPa": CO2 * H_CO2,
    "P_H2S_kPa": H2S * H_H2S,
    "DEA_Livre": DEA, "DEA_Protonada": DEA_H, "Carbamato": DEA_COO,
    "Bicarbonato": HCO3, "Bissulfeto": HS,
    "CO2_Livre": CO2, "H2S_Livre": H2S
}

# =====
# 4. PREPARAÇÃO E LOOP DE SIMULAÇÃO
# =====

print(f"--- Configurando Simulação (MODO {OPCAO_SIMULACAO}) ---")
T_K = CONFIG_PROCESSO["T_C"] + 273.15
C_DEA = CONFIG_PROCESSO["C_DEA_TOTAL"]

# Arrays de Varredura
# Definimos os vetores base de CO2 e H2S
range_co2 = np.linspace(CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MIN"],
CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MAX"], CONFIG_PROCESSO["PONTOS_CO2"])
range_h2s = np.linspace(CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MIN"],
CONFIG_PROCESSO["FAIXA_MAX"], CONFIG_PROCESSO["PONTOS_H2S"])

resultados = []
# Chute inicial genérico
base_guess = [-10.0, np.log10(C_DEA/2), -4.0, -4.0]

```

```

# --- LÓGICA DO SWITCH CASE ---

if OPCAO_SIMULACAO == 1:
    # CASO 1: Varia CO2, H2S Fixo
    print(f"-> Varrimento: CO2 | Fixo: H2S =
{CONFIG_PROCESSO['H2S_FIXO']}")

    current_guess = base_guess
    h2s_val = CONFIG_PROCESSO["H2S_FIXO"]

    for co2_val in range_co2:
        try:
            res = solve_system(current_guess, co2_val, h2s_val, T_K,
C_DEA)
            current_guess = res["x_opt"] # Warm Start linear

            dados = res.copy()
            dados["Loading_CO2"] = co2_val
            dados["Loading_H2S"] = h2s_val
            dados["Var_Eixo_X"] = co2_val # Coluna auxiliar para
plotagem fácil
            del dados["x_opt"]
            resultados.append(dados)
            print(f"Load CO2: {co2_val:.5f} | P_CO2:
{res['P_CO2_kPa']:.5f}")
        except: pass

elif OPCAO_SIMULACAO == 2:
    # CASO 2: Varia H2S, CO2 Fixo
    print(f"-> Varrimento: H2S | Fixo: CO2 =
{CONFIG_PROCESSO['CO2_FIXO']}")

    current_guess = base_guess
    co2_val = CONFIG_PROCESSO["CO2_FIXO"]

    for h2s_val in range_h2s: # Note que usa o range de H2S agora
        try:
            res = solve_system(current_guess, co2_val, h2s_val, T_K,
C_DEA)
            current_guess = res["x_opt"] # Warm Start linear

            dados = res.copy()
            dados["Loading_CO2"] = co2_val
            dados["Loading_H2S"] = h2s_val
            dados["Var_Eixo_X"] = h2s_val # Coluna auxiliar: agora é H2S
            del dados["x_opt"]
            resultados.append(dados)
            print(f"Load H2S: {h2s_val:.5f} | P_H2S:
{res['P_H2S_kPa']:.5f}")
        except: pass

elif OPCAO_SIMULACAO == 3:
    # CASO 3: Loop ANINHADO (Matriz completa)
    print(f"-> Varrimento Aninhado: {len(range_h2s)} curvas de H2S x
{len(range_co2)} pontos de CO2")

    # Loop Externo: H2S (Para cada nível de contaminante...)
    for h2s_val in range_h2s:
        print(f"    > Calculando curva para H2S = {h2s_val:.5f}...")

```

```

# Reseta o chute inicial para cada nova curva de H2S para evitar
vícios
current_guess = base_guess

# Loop Interno: CO2 (Gera a curva completa)
for co2_val in range_co2:
    try:
        res = solve_system(current_guess, co2_val, h2s_val, T_K,
C_DEA)
        current_guess = res["x_opt"] # Warm Start ao longo da
curva de CO2

        dados = res.copy()
        dados["Loading_CO2"] = co2_val
        dados["Loading_H2S"] = h2s_val
        # Var_Eixo_X pode ser tanto CO2 como H2S
        dados["Var_Eixo_X"] = co2_val
        #dados["Var_Eixo_X"] = h2s_val
        del dados["x_opt"]
        resultados.append(dados)
    except: pass

else:
    print("Opção inválida. Escolha 1, 2 ou 3.")

# =====
# 5. EXPORTAÇÃO PARA O EXCEL
# =====

if resultados:
    # Salva em um planilha do Excel
    df = pd.DataFrame(resultados)
    df.to_excel(ARQUIVO_EXCEL, index=False)
    print(f"\nDados salvos em: {ARQUIVO_EXCEL}")

else:
    print("Nenhum resultado foi gerado. Verifique as configurações.")

```