

Monografia

Novas formulações de lubrificantes a partir de óleos básicos regionais

Davidson Willans da Silva Alves

Natal, dezembro de 2004

UFRN - CT - NUPEG - Campus Universitário - CEP: 59070-970 - Natal-RN - Brasil
Fone-Fax: (84) 215-3773 - www.nupeg.ufrn.br - nupeg@eq.ufrn.br

Sumário

PARTE 1: Novas Formulações de Lubrificantes a partir de Óleos Básicos Regionais	1
1. Introdução	1
2. Objetivos	1
2.1. Objetivo Geral.....	1
2.2. Objetivos específicos	1
3. Estado da Arte.....	1
4. Revisão Bibliográfica	2
4.1. Lubrificantes	2
4.2. Fluidos de Corte.....	2
4.2.1. Tipos de Fluidos de Corte.....	3
4.2.2. Propriedades dos Fluidos de Corte.....	3
4.2.3. Composição.....	4
4.3. Emulsões.....	4
4.3.1. Tipos e Fases de uma Emulsão	4
4.3.1.1. Emulsão do tipo O/A e A/O	5
4.3.2. Propriedades das Emulsões O/A e A/O	5
4.3.3. Determinação do tipo de Emulsão	6
5. Metodologia.....	6
6. Resultados	7
PARTE 2: Solubilização de Aditivos em Combustíveis	8
1. Introdução	8
2. Objetivos	8
2.1. Objetivo Geral.....	8
2.2. Objetivos Específicos	8
3. Aspectos Teóricos.....	9
3.1. Combustíveis	9
3.1.1. Gasolina	9
3.1.2. Óleo Diesel.....	10
3.1.3. Características de um Bom Combustível	10
3.2. Aspectos Gerais Sobre Tensoativos	11
3.2.1. Classificação dos Tensoativos	11
3.2.1.1. Quanto a Natureza do Grupo Hidrofílico	11
3.2.1.2. Quanto a Estrutura Química.....	12
3.3. Aspectos Gerais Sobre Microemulsões.....	12
3.3.1. Estrutura das Microemulsões	12
3.3.2. Diagramas de Representação das Fases de Microemulsões.....	13
3.3.3. Classificação de Winsor	14

4. Materiais e Metodologia	15
4.1. Condições Experimentais e Equipamentos	15
4.2. Extração do Álcool da Gasolina	15
4.3. Determinação das Regiões de Winsor	16
5. Resultados e Discussões	17
5.1. Extração do Álcool da Gasolina	17
5.2. Diagramas de Fases para os Sistemas Estudados.....	17
5.2.1. Influência da Concentração do Aditivo na Região de Microemulsão	19
6. Conclusões	20
8. Referências	21

PARTE 1: Novas Formulações de Lubrificantes a partir de Óleos Básicos Regionais

1. Introdução

Os óleos básicos naftênicos produzidos na região nordeste não têm sido utilizados de acordo com a sua produção.

A indústria metal-mecânica na região é forte, o que garante um mercado significativo de óleos de engrenagens, de corte e de compressores. A utilização desses óleos naftênicos na obtenção de novas formulações de óleos de corte é uma vantagem devido ao fato de que na formulação destes tipos de lubrificantes não são exigidos necessariamente óleos de base parafínica.

A possibilidade de utilização de aditivos produzidos na região, poderá levar ao desenvolvimento de novos produtos, substituindo os importados, gerando novos negócios e ampliando as perspectivas de mercado para a BR e para a LUBNOR.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Obter novas formulações de lubrificantes a partir de óleos básicos da região.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos deste trabalho são:

- » •Otimizar o desenvolvimento de novas formulações de óleos lubrificantes (inicialmente, óleo de corte e posteriormente de engrenagens e compressores) a partir de óleos básicos da região.
- » Estudar a eficiência de novos aditivos produzidos na região em formulações de óleos lubrificantes.
- » Estudar o uso de aditivos biodegradáveis na obtenção de lubrificantes.

3. Estado da Arte

Em nossas pesquisas foram encontrados os seguintes trabalhos sobre fluidos de corte patenteados nos Estados Unidos:

- » Hewson *et al* – 1999: Desenvolvimento de uma formulação isenta de compostos clorados visando evitar problemas de saúde nas pessoas que manipulam esses fluidos, sendo tão eficientes quanto os fluidos comerciais que contém cloro disponíveis no mercado;
- » De Montlaur – 1999: Utilização de sais de ácidos sulfônicos de alto peso molecular, derivados de hidrocarbonetos normais, contendo grupos alquila como agentes emulsificantes;

» Kobessho *et al* – 1999: Utilização de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos na formulação do fluido de corte e compostos com enxofre como agentes de alta pressão.

4. Revisão Bibliográfica

4.1. Lubrificantes

Os óleos lubrificantes são formulados para terem uma boa durabilidade, diferenciando-se de óleos lubrificantes automotivos que são formados para a queima. Lubrificante é um fluido interposto entre duas superfícies com funções de redução de atrito e dissipação de calor. Para a redução do atrito, o lubrificante é encontrado entre dois corpos em movimento, impedindo o contato direto entre os mesmos, evitando assim, o desgaste das superfícies. Para corpos em repouso, o resfriamento é realizado dissipando-se o calor gerado pelo equipamento para as paredes, para isso o óleo deve possuir baixo ponto de fluidez e baixa viscosidade para que possa circular com rapidez, mesmo a baixas temperaturas.

Os lubrificantes podem ser divididos em óleos minerais, graxas, lubrificantes sintéticos e de composições betuminosas, tendo para cada um destes tipos aplicações diferentes, inclusive como fluidos de corte.

4.2. Fluidos de Corte

Fluidos de corte são definidos como qualquer fluido usado para corte ou usinagem de metais e/ou outros materiais. Atualmente são composições muito complexas que variam de acordo com a operação a ser desenvolvida e dos metais que serão utilizados.

Apresentam diversas funções, estando divididas em: primárias e secundárias.

As funções primarias dos fluidos de corte são:

- » Refrigeração
- » Lubrificação
- » Redução do esforço e do desgaste

e as secundárias são:

- » Remoção de cavacos
- » Proteção contra corrosão
- » Melhoramento do acabamento das peças
- » Lubrificação de guias e barramentos

Para que um óleo de corte seja de boa qualidade, é necessário que a emulsão ou a solução dure o maior tempo possível, portanto, devido a esse motivo, os fluidos de corte não podem ser biodegradáveis devendo sim, ser bioestável e compatível com o meio ambiente. O que se almeja é que a água resultante do descarte da emulsão, não contenha de forma alguma produtos agressivos ao meio ambiente e para tanto, é preciso

que a formulação do fluido de corte contenha alguns componentes, os quais facilitem e reduzam o custo do descarte.

4.2.1. Tipos de Fluidos de Corte

O primeiro fluido de corte utilizado como refrigerante com o intuito de controlar o aquecimento na região de corte foi a água que ainda é utilizada até hoje em operações de pouca precisão. Entretanto a água apresenta algumas desvantagens como a de manchar as peças em operação e provocar ferrugem em peças de origem ferrosa.

Atualmente, com o grande desenvolvimento da indústria mecânica, os fluidos de corte são formulados a partir de dois fluidos básicos diferentes, a água e o óleo, dividido em dois tipos: Aquosos e os oleosos. Existem ainda os fluidos que são formulados da mistura óleo/água que são as emulsões.

Tipos Aquosos: São fluidos de corte formulados a partir da água. Estes óleos conservam a característica da água de ser um líquido refrigerante e são chamados de Soluções Químicas.

Emulsões: São fluidos formulados tendo como básicos, a água e o óleo, que são os chamados óleos solúveis.

Óleos de corte puros: São fluidos de corte que não apresentam mistura com a água. Podem ser chamados também de Óleos integrais.

Fluidos semi-sintéticos: São fluidos que contêm uma pequena quantidade de óleo mineral. São usados misturados em água, onde formam emulsões muito finas, parecidas com as soluções.

Fluidos sintéticos: São fluidos que não contém óleos minerais. São usados misturados em água, na qual geralmente formam soluções.

4.2.2. Propriedades dos Fluidos de Corte

Dentre as propriedades dos fluidos de corte podemos destacar:

- | | |
|--|--------------------------|
| » Calor específico | » Umectação |
| » Condutividade térmica | » Antidesgaste |
| » Propriedades antiespumantes | » Antisolda ou EP |
| » Propriedades anticorrosivas | » Estabilidade do fluido |
| » Propriedades antioxidante | » Odores |
| » Compatibilidade com o meio ambiente | » Precipitados |
| » Absorção de calor | » Viscosidade |
| » Propriedade de lavagem e decantação de cavacos | » Transparência |

4.2.3. Composição

Dentre os fluidos básicos que dão origem aos fluidos de corte, mencionamos os seguintes:

Óleos minerais: Estes fluidos podem ser de base parafínica ou naftênica, dependendo do cru que lhe deu origem.

Fluidos sintéticos: Bastante utilizado na indústria automotiva, raramente são empregados na formulação de óleos de corte, pois possui alto custo e fraca capacidade de resistência a corrosão.

Óleos vegetais e animais: Devido a seu alto custo e fraca capacidade de resistência a corrosão não houve sucesso nas tentativas de formular fluidos de corte com este tipo de óleo. Entretanto são muito utilizados como forma de aditivos em fluidos de corte.

Emulgadores: São tensoativos polares e formam uma película monomolecular relativamente estável na interface óleo/água.

4.3. Emulsões

Emulsões são misturas íntimas de dois líquidos imiscíveis, sendo um deles disperso no outro sob forma de finas gotículas. A miscibilidade de dois líquidos é conseguida mediante duas situações:

1. Adição de energia mecânica ao sistema, ou seja submetendo o sistema a forte agitação; neste caso os dois líquidos se misturam por um curto período, quando cessada a agitação mecânica os dois líquidos voltam a se separar.
2. Adição de pequenas quantidades de uma terceira substância (agente emulsificante) seguido por agitação, nesta situação ao invés de haver a separação dos líquidos, com o término da agitação, verifica-se a formação de uma mistura leitosa que aparentemente é uniforme, dessa maneira se produz uma emulsão.

Para a formação de uma emulsão são necessários pelo menos três constituintes, dois líquidos imiscíveis e uma terceira substância que promove e estabiliza a emulsão, essa terceira substância é chamada de agente emulsificante.

4.3.1. Tipos e Fases de uma Emulsão

As duas diferentes partes que aparecem na Figura 01 são denominadas de fases de uma emulsão; uma fase é uma parte fisicamente distinta de um sistema que pode ser separada por meios mecânicos.

As emulsões são compostas de duas fases distintas, a fase interna e a fase externa. A fase interna é formada pelas microgotículas havendo a interrupção da

continuidade, motivo pelo qual é denominada de fase descontínua, a fase que circunda as gotículas formando uma fase contínua.

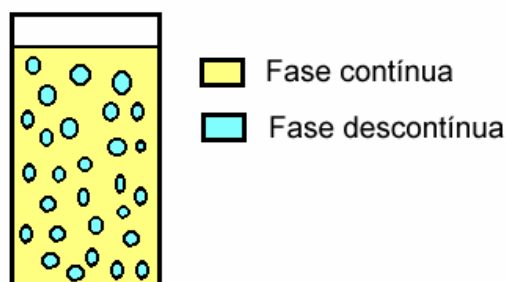


Figura 01: Representação das fases de uma emulsão

4.3.1.1. Emulsão do tipo O/A e A/O

Uma emulsão é dita do tipo óleo em água (O/A) quando sua fase óleo é emulsionada na fase aquosa, ou seja, a fase aquosa dessa emulsão consiste na fase contínua sendo a fase óleo dispersa sob a forma de gotículas. A Figura 02a representa esquematicamente uma emulsão do tipo O/A.

Quando a fase contínua da emulsão é formada pela fase óleo tendo a fase aquosa dispersa no meio sob a forma de gotículas, diz-se que esta emulsão é do tipo água em óleo. Uma emulsão do tipo A/O é representada esquematicamente pela Figura 02b.

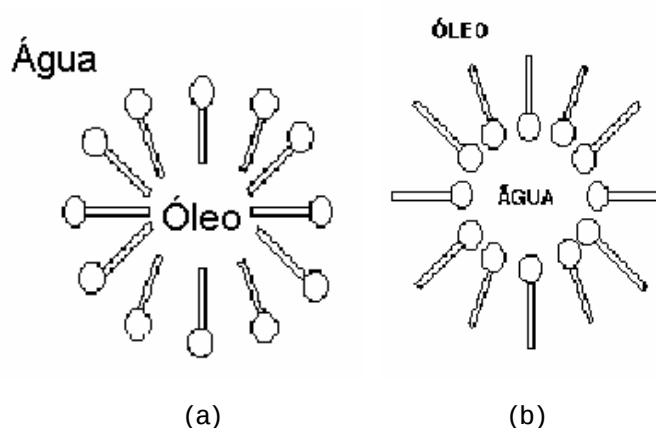


Figura 02: Representação esquemática de uma emulsão (a) O/A e (b) A/O

4.3.2. Propriedades das Emulsões O/A e A/O

As propriedades gerais das emulsões são freqüentemente determinadas pela fase externa, dessa forma uma emulsão O/A, que tem a fase externa formada pela água, comporta-se como sendo um sistema aquoso, e emulsões A/O, onde o óleo é fase externa e conseqüentemente o comportamento físico é análogo a um sistema oleoso.

Quando adiciona-se água a uma emulsão A/O, esta acarretará um aumento na viscosidade, uma vez que a fase externa será aumentada em termos de volume. Uma emulsão do tipo A/O não conduz a corrente elétrica, ao contrário de emulsão do O/A.

4.3.3. Determinação do tipo de Emulsão

A determinação do tipo de uma emulsão é uma tarefa árdua quando executada visualmente, pois dessa forma as diferentes propriedades físicas devem ser examinadas para a determinação do tipo de emulsão.

Um teste bastante prático na determinação do tipo de emulsão é o teste da diluição, que é baseado na diferença de comportamento ao longo da diluição e pode ser facilmente efetuado como se segue.

Toma-se dois beakers contendo água e adiciona-se ao primeiro poucas gotas de emulsão do tipo O/A, observa-se que a emulsão se dispersa no meio e rapidamente produz uma opacidade na água, caracterizando uma emulsão do tipo O/A. Na caracterização de uma emulsão do tipo A/O adiciona-se também gotas de uma emulsão O/A ao segundo becker e observa-se que a água contida no becker permanece limpa, pois a fase externa dessa emulsão é óleo que não é miscível na água.

5. Metodologia

Na realização deste projeto, pretendia-se utilizar a seguinte metodologia:

- » **Definir as formulações alvo:** Definição das formulações de óleos de corte e de engrenagens, utilizando óleos básicos naftênicos e realização de estudos de suas propriedades, visando a comparação com formulações comerciais. Sendo utilizada a quimiometria como ferramenta, de modo a garantir a obtenção dos resultados mais rapidamente e com maior confiabilidade.
- » **Testar as formulações e verificar as suas especificações:** Determinação das propriedades das emulsões, visando obter a especificação do lubrificante formulado, bem como, através de resultados da análise quimiométrica, obter informações sobre a influência de certos aditivos nas formulações, visando uma modelagem seja matemática, seja termodinâmica.
- » **Realizar testes de biodegradabilidade e de impacto ambiental das emulsões água/óleo:** Realização de testes simples, visando determinar a biodegradabilidade das formulações obtidas, sendo comparado os resultados com as formulações comerciais, e verificação do impacto ambiental das emulsões água/óleo visando possíveis correções e/ou modificações.

6. Resultados

Durante a realização deste trabalho foi executada apenas a pesquisa bibliográfica, visto que logo em seguida o bolsista se desligou desta pesquisa, passando a integrar o projeto descrito na 2ª parte deste relatório.

PARTE 2: Solubilização de Aditivos em Combustíveis

1. Introdução

Produzir combustíveis que apresentem um maior poder de queima nos motores é uma batalha que vem se travando há muito tempo. Esta luta teve seu início com o surgimento dos primeiros combustíveis aditivados, que além de proporcionar uma maior queima do combustível (alguns aditivos funcionam como catalisadores) mantêm o interior da câmara de combustão limpo, uma vez que a maioria dos combustíveis aditivados possui em sua fórmula detergentes e dispersantes, aditivos que ajudam a limpar e retirar os resíduos de carvão depositados nas câmaras de combustão do motor. Dessa forma, o veículo apresenta um desempenho mais eficiente.

Neste projeto, pretende-se solubilizar aditivos em combustíveis comerciais (óleo diesel e gasolina), procurando melhorar a eficiência dos mesmos quanto à sua aplicação. Como os aditivos estarão solubilizados em soluções aquosas, e o combustível apresentase na forma de óleo será necessário a introdução de substâncias com características tensoativas para que possamos “solubilizar” os aditivos na fase oleosa (combustível).

Nesta parte do presente relatório será apresentada uma pequena fundamentação teórica referente a ação de tensoativos e aos combustíveis que serão objetos deste trabalho, a metodologia que foi utilizada na realização do mesmo e por fim serão apresentados os resultados obtidos durante a realização do trabalho.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é solubilizar aditivos em combustíveis para, desta forma, aumentar seu rendimento no interior das câmaras de combustão dos motores.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- ▶ Manter o interior das câmaras de combustão mais limpas, uma vez que na formulação do combustível aditivado, iremos utilizar moléculas tensoativas.
- ▶ Reduzir a emissão de poluentes para a atmosfera, pois utilizando aditivos que funcionem como catalisadores a queima no interior do motor será praticamente completa, liberando assim para o meio ambiente apenas CO₂ com pequenas frações de CO.

3. Aspectos Teóricos

3.1. Combustíveis

Os combustíveis objetos deste estudo (óleo diesel e gasolina) são produzidos em refinarias através da destilação do petróleo. A Figura 03 mostra de forma esquemática o processo de destilação do petróleo e a produção de óleo diesel e gasolina.

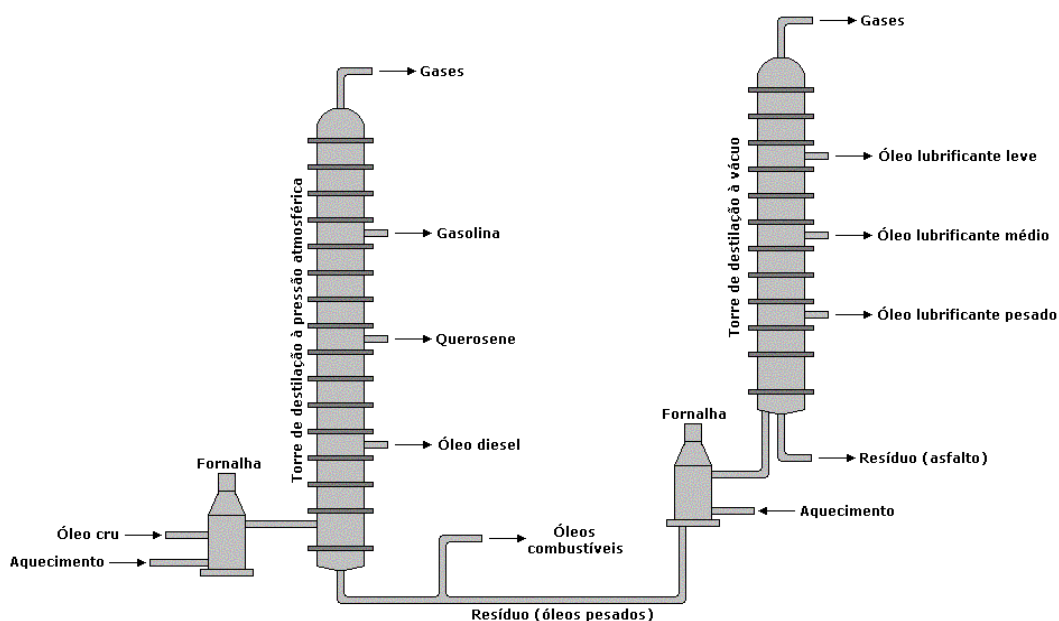


Figura 03: Esquema da destilação do petróleo e produção de diesel e gasolina

3.1.1. Gasolina

A gasolina é um produto intermediário do Petróleo, na faixa de hidrocarbonetos de 5 a 20 átomos de carbono, com ponto final de destilação de cerca de 220 °C. Existem, distribuídos ao longo desta faixa, compostos diversos, como as olefinas, aromáticos e nitrogenados, que introduzem um certo grau de instabilidade ao produto. Esta instabilidade molecular é responsável pelo início do processo de oxidação, que começa logo após a sua produção, tendo sua continuidade ao longo de todo período de estocagem.

Como subprodutos destas reações de oxidação, surgem os ácidos e os polímeros de mais alto peso molecular - as gomas. Durante a estocagem, em função da adoção de práticas operacionais inadequadas, das condições de armazenagem e das variações de temperatura, o processo de geração de goma será acelerado. A goma se depositará ao longo do sistema de combustível do veículo, desde o tanque até a câmara de combustão. No carburador, estes depósitos se acumulam em grande quantidade, ocasionando mistura não apropriada e queima deficiente.

A introdução da gasolina aditivada é uma resposta às exigências do mercado automobilístico, cuja tecnologia está cada vez mais avançada. O produto é voltado, principalmente, para veículos com motores mais compactos, que trabalham a rotações e temperaturas mais elevadas e dispõem de sistemas de injeção eletrônica, entre outros.

Desde o final de 1990, a Petrobras Distribuidora vem trabalhando no desenvolvimento da sua gasolina BR Supra Aditivada. Inicialmente foi conduzida uma bateria de testes de laboratório e em bancadas, para identificação do aditivo que melhor se adaptava às características do mercado brasileiro, como a gasolina e o clima tropical.

No total, foram mais de 500 mil km de testes de campo, onde foram utilizados veículos de diferentes marcas e modelos, com gasolinas de várias refinarias. Definiu-se a cor verde para diferenciar a gasolina BR Supra Aditivada da gasolina comum.

3.1.2. Óleo Diesel

Mistura de hidrocarbonetos com uma faixa de ponto de ebulição variando aproximadamente entre 170 °C e 370 °C, o que corresponde a destilados intermediários do petróleo (Figura 03).

A composição química é muito variável no que diz respeito à distribuição desses hidrocarbonetos, que podem ser classificados em quatro tipos: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou outro tipo depende do petróleo que o deu origem e do processamento e tratamento que ele sofreu na refinaria.

No Brasil é produzido apenas um tipo de diesel, porém a ASTM, na norma padronizada ASTM D 075, classifica três tipos de óleo diesel, nos graus nº 1-D, nº 2-D e nº 4-D. Os dois primeiros são destilados usados em motores diesel de alta velocidade e em motores estacionários de velocidades medias.

3.1.3. Características de um Bom Combustível

Para que um combustível seja considerado bom, deve apresentar algumas características, as quais são listadas a seguir:

- ▶ Permitir boa partida;
- ▶ Proporcionar um aquecimento uniforme e uma aceleração suave;
- ▶ Proporcionar uma operação suave sem problemas de “detonação”;
- ▶ Minimizar a fumaça;
- ▶ Conservar limpos os injetores, câmara de combustão e a área de exaustão;
- ▶ Minimizar a corrosão e o desgaste;
- ▶ Evitar excessiva diluição do óleo lubrificante;
- ▶ Proporcionar uma longa vida aos filtros;
- ▶ Dar a máxima quilometragem por litro.

3.2. Aspectos Gerais Sobre Tensoativos

Tensoativos são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades físico-químicas, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, isto é, moléculas que possuem em sua estrutura duas partes de polaridades diferentes associadas. A representação genérica de uma molécula anfifílica é a apresentada na Figura 04.

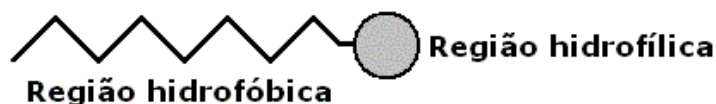


Figura 04: Representação genérica de uma molécula anfifílica

Tais moléculas possuem grupos funcionais que interagem com moléculas vizinhas para formar uma variedade de estruturas que dependem de pequenas variações de concentração, pH e temperatura. Elas se organizam para minimizar interações desfavoráveis entre si e com o meio, modificando acentuadamente suas propriedades físico-químicas ao se adsorverem nas interfaces de sistemas dispersos do tipo óleo em água (O/A), água em óleo (A/O), ou ainda, em superfícies sólidas.

3.2.1. Classificação dos Tensoativos

Pode-se classificar os tensoativos segundo a natureza de seu grupo hidrofílico ou quanto a natureza da estrutura química.

3.2.1.1. Quanto a Natureza do Grupo Hidrofílico

Quanto a natureza do grupo hidrofílico os tensoativos são classificados em:

- ▶ Tensoativos iônicos: Caracterizados por dissociarem-se em água gerando íons, podendo ser divididos em:
 - ▶ Tensoativos catiônicos: Quando dissociados em água originam íons com carga positiva.
 - ▶ Tensoativos aniônicos: Quando dissociados em água originam íons com carga negativa.
 - ▶ Tensoativos anfóteros: Possuem caráter iônico duplo, isto é, pode apresentar-se como tensoativos catiônicos (baixos valores de pH) ou aniônicos (altos valores de pH).
- ▶ Tensoativos não-iônicos: Apresentam-se como moléculas não dissociadas em soluções aquosas.

A Figura 05 apresenta de forma esquematizada esta classificação dos tensoativos.

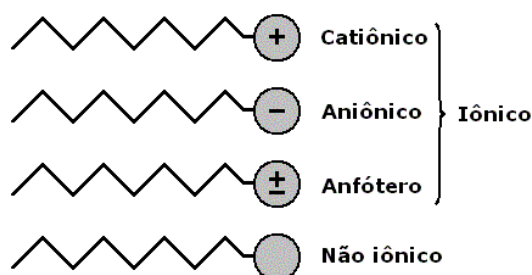


Figura 05: Classificação dos tensoativos quanto a natureza do grupo hidrofílico

3.2.1.2. Quanto a Estrutura Química

Quanto a estrutura química dos tensoativos, estes são classificados em relação ao número de cadeias hidrocarbonéticas em mono, bi e tricatenários clássicos e quanto ao número de cabeças polares e sua disposição na cadeia, em geminados, bolafomes e assimétrico com um ou mais centros quirais na cadeia polar.

Esta classificação pode ser observada na Figura 06.

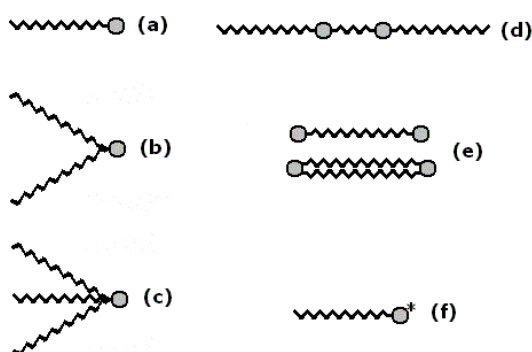


Figura 06: Classificação dos tensoativos segundo a estrutura química (a) monocatenário, (b) bicatenário, (c) tricatenário, (d) geminado, (e) bolaformos com cadeias simples e duplas e (f) assimétrico

3.3. Aspectos Gerais Sobre Microemulsões

Microemulsões são sistemas transparentes, homogêneos, opticamente isotrópicos, formados pela mistura de água e óleo estabilizado por quantidades determinadas de tensoativos e algumas vezes um cotensoativo. Sua formação espontânea confirma sua estabilidade termodinâmica.

3.3.1. Estrutura das Microemulsões

O modelo estrutural clássico de uma microemulsão consiste de um grande número de microgotículas dinâmicas monodispersas em interações. Como as microemulsões, as microgotículas são classificadas em óleo em água (O/A), possuindo estrutura semelhante às micelas diretas, ricas em água, e água em óleo (A/O), semelhantes às micelas inversas, ricas em óleo.

A Figura 07 representa esta classificação das microemulsões.

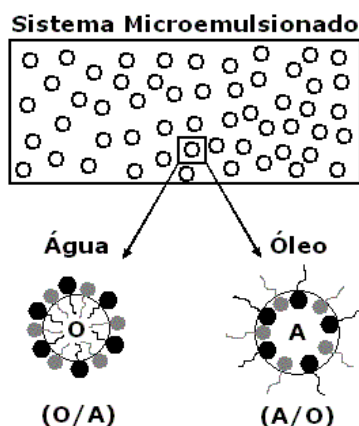


Figura 07: Representação de microemulsões (O/A e A/O)

As microemulsões se reorganizam para formar uma variedade de estruturas a fim de minimizar interações desfavoráveis a sua estabilidade.

3.3.2. Diagramas de Representação das Fases de Microemulsões

A representação das fases para sistemas microemulsionados é feita através de diagramas ternários e quaternários, de acordo com o número de constituintes (Figura 08).

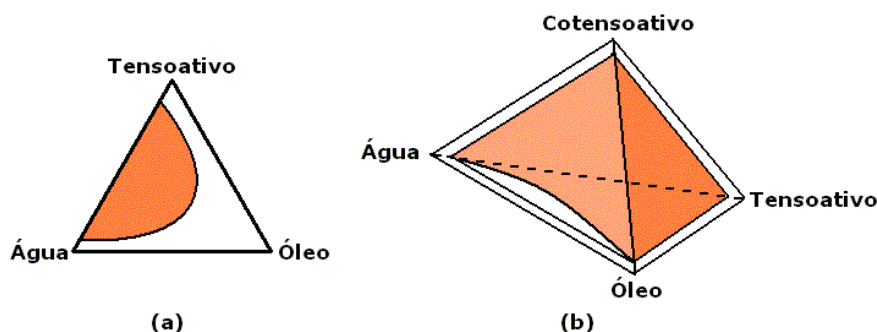


Figura 08: Diagrama ternário (a) e diagrama quaternário (b) representando sistemas microemulsionados

O diagrama de fase ternário representa os sistemas a três constituintes, permitindo uma fácil localização da zona de microemulsão (representada pela área hachuriada na Figura 08), enquanto que no sistema quaternário a região de microemulsão localiza-se no interior de um tetraedro.

Com o objetivo de facilitar a determinação e representação dos sistemas quaternários, foram adotados diagramas pseudoternários (Figura 09), nos quais um dos vértices do triângulo representa uma relação constante de dois constituintes do sistema.

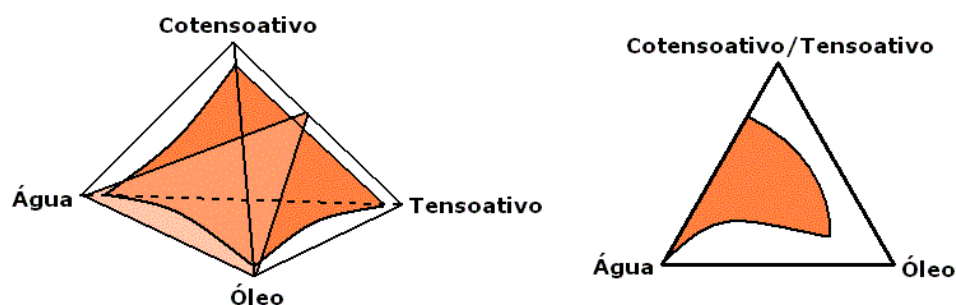


Figura 09: Diagrama quaternário e sua representação pseudoternária para um razão C/T constante

3.3.3. Classificação de Winsor

O equilíbrio de fases dos sistemas microemulsionados, com excesso de fase aquosa ou fase oleosa, ou ambas as fases, foi primeiramente classificado por Winsor em quatro tipos. Esta classificação está representada na Tabela 01 e na Figura 10.

Tabela 01: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados

Tipo	Representação	Descrição
1	WI	A microemulsão O/A encontra-se em equilíbrio com uma fase oleosa em excesso.
2	WII	A microemulsão A/O encontra-se em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
3	WIII	É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com ambas as fases, aquosa e oleosa.
4	WIV	É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído apenas por microemulsão.

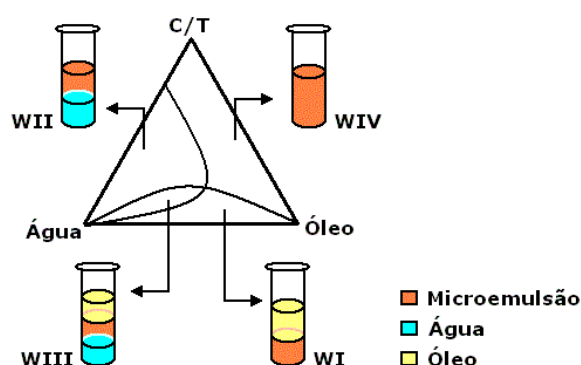


Figura 10: Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários

4. Materiais e Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho consiste em determinar as regiões de solubilidade do combustível (fase oleosa) em uma fase aquosa.

4.1. Condições Experimentais e Equipamentos

No desenvolvimento deste trabalho utilizou-se alguns reagentes e solventes classificados de acordo com a sua utilização como um dos quatro constituintes dos sistemas estudados.

- ▶ Tensoativos (T): OCS e AS-1/RX;
- ▶ Cotensoativos (C): Etanol e Butanol-1;
- ▶ Fase aquosa (FA): Água;
- ▶ Fase oleosa (FO): Gasolina (sem álcool).

Utilizamos, também, os seguintes equipamentos:

- ▶ Balança analítica digital;
- ▶ Centrifuga;
- ▶ Agitadores magnéticos.

4.2. Extração do Álcool da Gasolina

Pra extração do álcool presente na gasolina, utilizou-se os princípios básicos de extração líquido-líquido a contato simples, utilizando água como solvente. A Figura 11 mostra de forma simplificada a metodologia utilizada para essa operação.

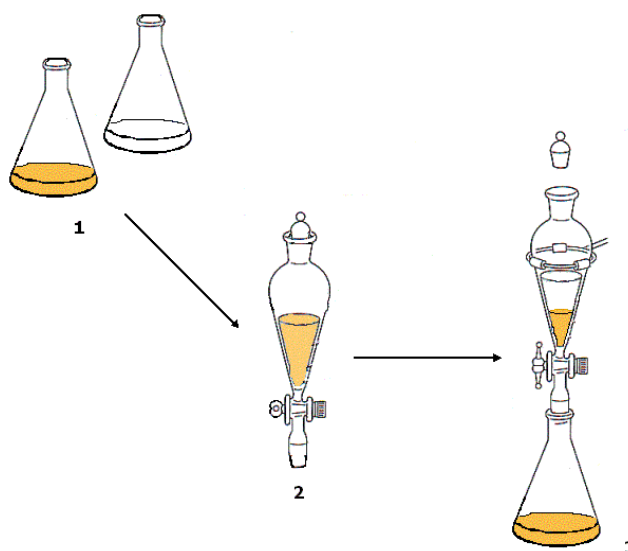


Figura 11: Esquema da metodologia de extração do álcool da gasolina

Como pode se observar na figura, volumes iguais de gasolina e água (1) foram adicionados a um funil de decantação (2), onde o sistema foi agitado por algum tempo e em seguida foi deixado em repouso para que as fases se separassem. E, finalmente, foi coletada a gasolina isenta do álcool em um outro recipiente (3).

4.3. Determinação das Regiões de Winsor

Nesta etapa do projeto foram realizados testes com os sistemas apresentados na Tabela 02.

Tabela 02: Descrição dos sistemas utilizados no estudo

Sistema	T	C	FA	FO
S1	OCS	EN	Água	Óleo diesel
S2	Isento	EN	Água	Óleo diesel
S3	OCS	BN	Água	Óleo diesel
S4	AS-1	BN	Água	Óleo diesel
S5	OCS	Etanol	Água	Gasolina
S6	AS-1/RX (1:1)	Butanol-1	Água	Gasolina
S7	AS-1/RX (1:1)	-	Água	Gasolina

Para determinar as regiões de solubilidade do óleo na água (regiões de microemulsão), bem como as demais regiões de Winsor no diagrama pseudoternário utilizou-se o método que envolve a determinação de pontos de solubilidades máximas da matéria ativa (tensoativo + cotensoativo) nas fases aquosas e oleosas, por meio de titulações mássicas.

Inicialmente, titulou-se a matéria ativa com a fase aquosa, até atingir o ponto de viragem **S** (Figura 12), caracterizado por uma mudança no aspecto físico do sistema, passando de turvo para límpido, ou vice-versa. Em seguida, preparou-se um ponto de composição conhecida, pontos de **1** a **8** na Figura 12, e titulou-se com o componente do vértice oposto, observando os pontos de viragem e anotando as massas dos mesmos. A partir de um balanço material foram determinados os pontos limites das curvas de solubilidade das regiões de Winsor nos sistemas estudados.

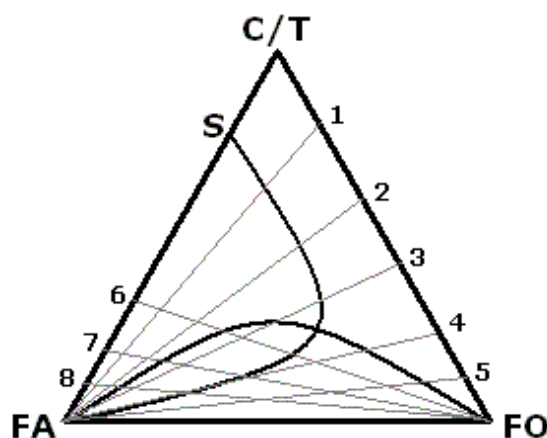


Figura 12: Diagrama esquemático da determinação das regiões de Winsor para os sistemas estudados

5. Resultados e Discussões

5.1. Extração do Álcool da Gasolina

Após o ensaio de extração do álcool presente na gasolina, verificou-se que a gasolina resultante estava completamente isenta do álcool, pois se observou uma redução de volume da fase orgânica (gasolina) em torno de 20% (fração de álcool na gasolina automotiva) e conseqüentemente um aumento equivalente na fase aquosa.

A afirmação acima pode ser comprovada verificando-se a Figura 13, pois a mesma é um espectro de infravermelho da gasolina após a extração do álcool.

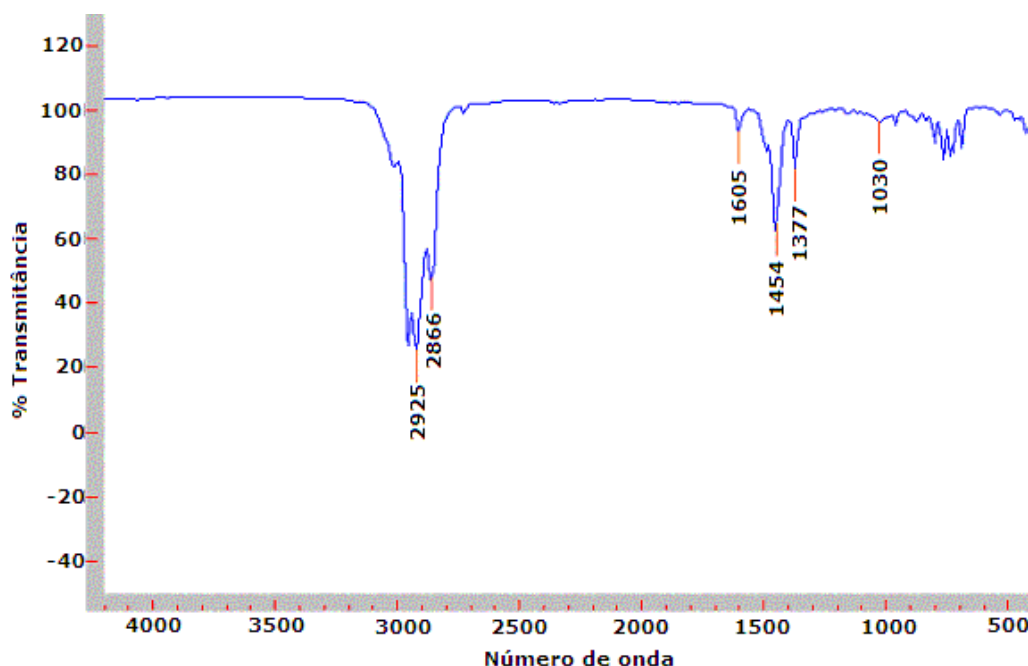


Figura 13: Espectro de infravermelho para a gasolina após a extração do álcool

A análise na figura acima mostra que na mesma não aparece a banda característica do grupo hidroxila (OH) presente na estrutura dos álcoois numa região com número de onda próximo de 3500 cm^{-1} , o que confirma a inexistência de álcool na amostra.

5.2. Diagramas de Fases para os Sistemas Estudados

Após a determinação das regiões de solubilidade entre as fases óleo e água dos sistemas estudados, plotou-se os diagramas de fases para os sistemas estudados, os quais são representados na Figura 14.

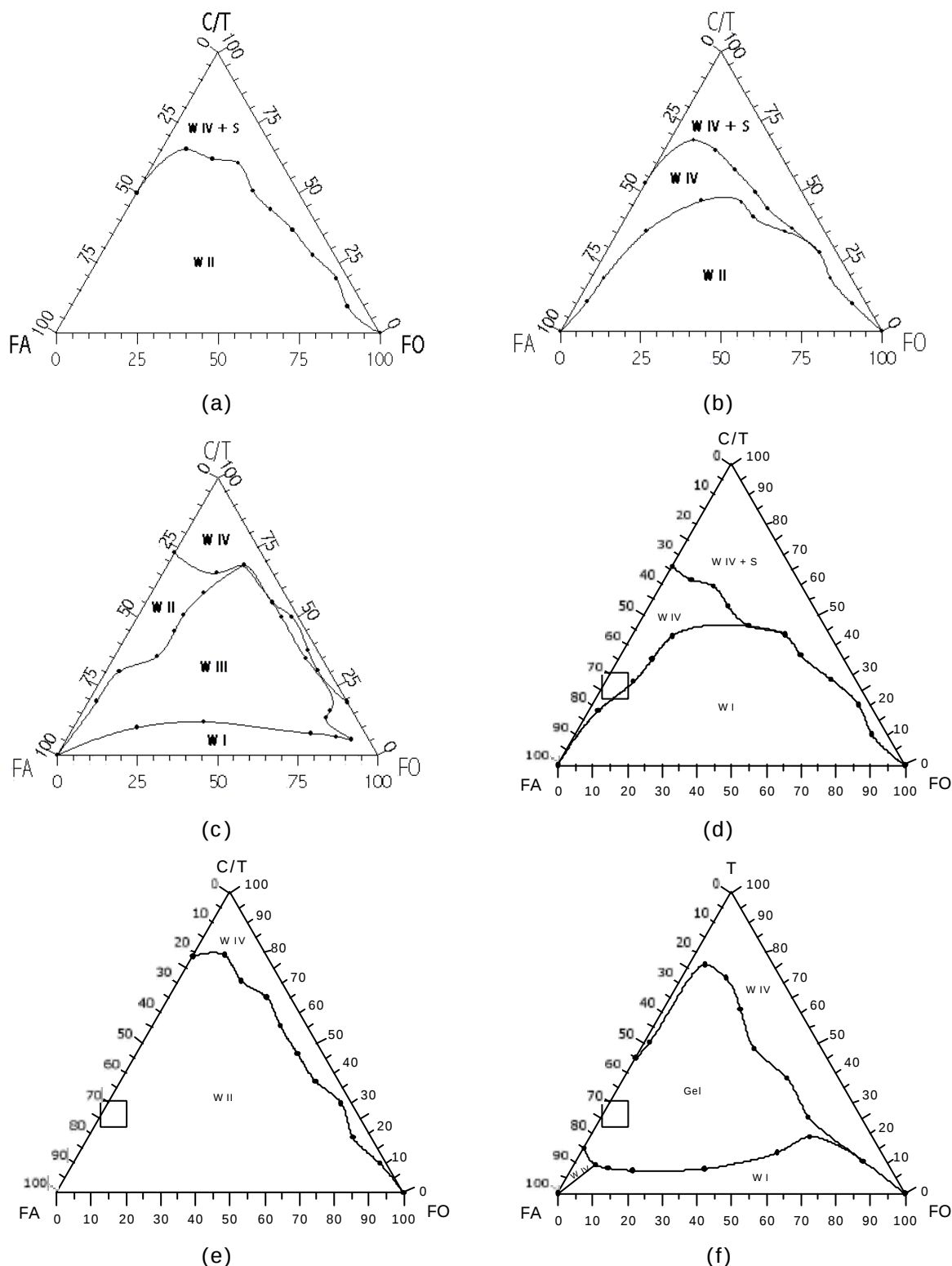


Figura 14: Diagramas de fases para os sistemas: (a) S1, (b) S3, (c) S4, S5, (d) S6 e (e) S7

Na figura acima não está representado o diagrama referente ao sistema S2, uma vez que o mesmo não apresentou região de solubilidade entre as fases óleo e água.

Analisando a Figura 14a, verificamos que o sistema S1 possui uma região de microemulsão relativamente boa, contudo a presença de sólidos insolúveis na mesma

descarta a possibilidade de se utilizar este sistema na continuidade do trabalho. O sistema S3 (Figura 14b), além da região que apresenta sólidos insolúveis, possui uma região de microemulsão relativamente menor que a apresentada pelo sistema S1, mas a mesma poderá ser utilizada na continuidade dos estudos.

Mesmo sendo a menor de todas as regiões de microemulsão encontradas nos sistemas com óleo diesel, a região apresentada pelo sistema S4 (Figura 14c) é aquela que possui sua melhor localização dentro do diagrama de fases, uma vez que se localiza muito próximo do binário C/T-FO, tendo desta forma a menor quantidade de água possível na sua constituição.

Na Figura 14d, verificamos que o sistema S5 apresenta duas regiões de microemulsão, uma constituída exclusivamente por microemulsão que se encontra numa região do diagrama desfavorável a sua utilização nos estudos, e outra numa região do diagrama que possibilita a sua utilização. Contudo, a presença de sólidos insolúveis (W IV + S) nesta última descarta a possibilidade de se utilizar este sistema na continuidade do trabalho.

Os sistemas S6 e S7 (Figuras 14e e 14f), não apresentam regiões com sólidos insolúveis. Sendo, portanto, possível a utilização dos mesmos na continuidade do projeto. Porém, o fato de o sistema S7 apresentar uma região de microemulsão maior que o sistema S6, próximo ao vértice FO do diagrama, ou seja, com menores quantidades de água em sua composição, faz deste o sistema ideal para a realização dos ensaios subseqüentes.

5.2.1. Influência da Concentração do Aditivo na Região de Microemulsão

Uma vez determinado o sistema para continuação dos ensaios, variou-se a concentração do aditivo na fase aquosa de acordo com a Tabela 03.

Tabela 03: Composições do aditivo na fase aquosa

Sistema	Concentração (ppm)
S7	0
S7a	50
S7b	100
S7c	150

Foram construídos os diagramas de fases para os sistemas apresentados na tabela acima, os quais são apresentados na Figura 15, explicitando apenas a região de interesse nos estudos.

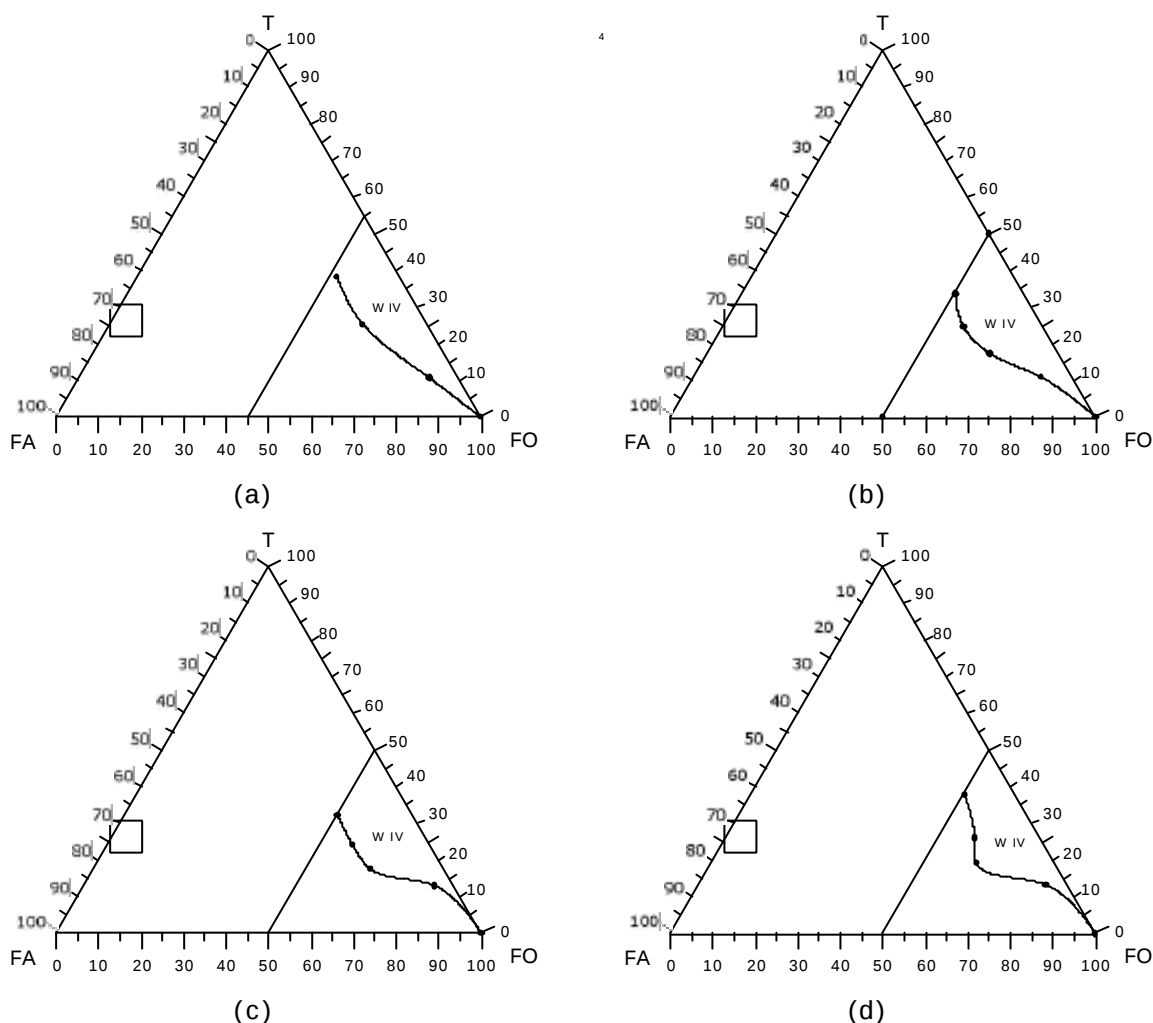


Figura 15: Diagrama de fases para o sistema escolhido a diferentes concentrações do aditivo. (a) 0 ppm, (b) 50 ppm, (c) 100 ppm e (d) 150 ppm

Analisando a Figura 15, verifica-se que ao ser adicionado o aditivo ao sistema ocorre um aumento na região de microemulsão. Contudo, ao variarmos a concentração do aditivo não se verifica muita alteração nas regiões.

6. Conclusões

Como conclusões deste projeto temos:

- ▶ O sistema S1 apresenta uma boa região de solubilidade entre o óleo e a água. Entretanto, apresenta sólidos insolúveis na mesma, o que impossibilita a sua utilização.
- ▶ O sistema S2 não apresentou regiões de solubilização das fases óleo e água, por isto mesmo, não tem aplicação para o presente estudo.
- ▶ O sistema S3 apresenta, além da região de sólidos insolúveis, uma região de microemulsão (um pouco menor que a do sistema S1) e será utilizado na realização dos testes.
- ▶ O sistema S4 a exemplo do sistema S3, também apresentou uma região de microemulsão menor que a do sistema S1. Contudo devido à localização da

região no diagrama (próximo ao binário C/T-FO), apresenta-se como o sistema que apresentou os melhores resultados até o presente momento, na realização deste trabalho.

» O sistema S5 apresenta uma boa região de solubilidade entre o óleo e a água. Entretanto, a mesma ou está numa região do diagrama que impede sua utilização neste projeto ou apresenta sólidos insolúveis na mesma, o que, também, impossibilita a sua utilização.

» Os sistemas S6 e S7 apresentaram regiões de solubilização das fases óleo e água, por isto mesmo, podem ser aplicados na continuidade do presente estudo.

» O sistema S7 apresentou a região de microemulsão na melhor área do diagrama de fases. Por este motivo foi escolhido para os testes com os aditivos

» A adição do aditivo no sistema aumenta a região de microemulsão. No entanto, a variação da concentração do aditivo no meio não exerce influencia significativa, com relação a região de microemulsão.

De uma forma geral, podemos concluir que o trabalho está sendo bastante interessante uma vez que está nos “forçando” a estudar sobre um assunto até então não estudados por nós, o que só favorece ao enriquecimento, seja cultural, seja profissional das pessoas envolvidas no projeto.

8. Referências

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactant system. 1a ed, New York, London: British Library Cataloguing, 1983

DE MONTLAUR, GEORGE DE VILLARDI, Synthetic emulsifiers and their use, United States Patent: 5.929.003, 1999

FELTRE, R., Química, Química Orgânica, 4ª ed., São Paulo, Ed. Moderna, 1994 , v. 3.

FERREIRA MOURA, E., Sistemas microemulsionados como inibidores de corrosão do aço-carbono em HCl-0,1M e NaCl-0,1M, Tese de Doutorado, PPGEQ/UFRN, 2002.

HEWSON, WILLIAM DONALD; GEROW, GERALD KEITH, High performance metal working oil, United States Patent: 5.958.849, 1999

KOBESSHO, MASAHIRO; MATSUMOTO, KOMEI, Metal working oil composition, United States Patent: 5.908.816, 1999

MOURA, C. R. S.; CARRETEIRO, R. P.; Lubrificantes e Lubrificação, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 1975; Rio de Janeiro

Anexo

Relatório de Estágio



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – PRH/ANP-14
CENTRO DE TECNOLOGIAS DO GÁS - CTGÁS

***PROJETO DE UM PROTÓTIPO PARA ENSAIOS
DE ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL POR
ADSORÇÃO***

Aluno/Estagiário

Davidson Willans da Silva Alves

Professor Orientador

Eduardo Lins de Barros Neto

Supervisores

José Roberto de Souza

Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Colaborador

José Harlen Albino Dantas

Natal/RN

Setembro de 2003

DAVIDSON WILLANS DA SILVA ALVES

**PROJETO DE UM PROTÓTIPO PARA ENSAIOS DE
ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO**

Relatório apresentado ao Departamento de Engenharia Química da UFRN como pré-requisito para obtenção do conceito na disciplina DEQ0330–Estágio Supervisionado, visando a conclusão do curso de graduação em Engenharia Química.

NATAL/RN
SETEMBRO DE 2003

Silva Alves, Davidson Willans – Projeto de um protótipo para ensaios de armazenamento de gás natural por adsorção. Relatório de Estágio Supervisionado, UFRN, Departamento de Engenharia Química, PRH/ANP-14, Natal – RN.

Professor Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto

Supervisores: José Roberto de Souza e Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Colaborador: José Harlen Albino Dantas

Resumo: O presente relatório tem caráter curricular para o estagiário. Realizado nas dependências do Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS, precisamente no Laboratório de Processamento de Gás – LPG, tem por objetivo (além do já citado) buscar informações para o desenvolvimento de novas formas de armazenamento de gás natural veicular, visando reduzir problemas referentes a perda de espaço interno no veículo e redução na autonomia do mesmo. Para tanto se realizou uma pesquisa bibliográfica sobre armazenamento de gás natural, contatou-se com diversas empresas buscando parcerias para realização do projeto e por fim pretendia-se realizar testes de adsorção do gás natural em adsorventes porosos, objetivando armazenar volumes de gás superiores aos sistemas convencionais em níveis de pressão inferiores. Ao término do estágio verificou-se um enriquecimento do LPG quanto ao acervo bibliográfico, bem como aos parceiros adquiridos. E, para o estagiário o estágio apresentou-se como excelente fonte para o seu complemento acadêmico.

Palavras-chaves: Gás Natural, Adsorção, Armazenamento

Dedico este trabalho à minha madrinha Marlene de Oliveira Silva, que sempre torceu pelo meu sucesso. E, embora tenha deixado o convívio neste mundo, tenho certeza que continua torcendo por mim em seu novo lar.

Agradecimentos

A Deus primeiramente por sua infinita bondade e a força que Ele me concedeu nos momentos de dificuldades para que eu não desistisse de meu objetivo e a meus amigos espirituais pela companhia constante ao longo de toda minha vida.

À minha família pelas constantes palavras de incentivo e paciência que tiveram comigo, mesmo nos momentos de puro *stress*. Em particular a meus pais, Maria Santana e João Batista, pelos momentos de extrema felicidade que passamos juntos e pelos ensinamentos que me conduziram sempre pelos caminhos do bem; meus irmãos, Ana Míria, Wellington Nouschangs, Hudson Rodrigo e Hilton Luan, pela nossa união e amizade e minha avó, Francisca Dantas, pela presença constante.

À minha futura esposa, Juliana Emanuelle, pelo companheirismo e dedicação que foram muito importantes nesta fase de minha vida.

A Aninha, Emanuel, Dr. Jaime e Baracho, que sempre nos momentos de dificuldade apareciam indicando qual a melhor saída qualquer que fosse o problema.

A José Haroldo, que como se fosse meu pai me mostrou os caminhos que tem o mundo e sempre indicou qual o melhor a seguir.

Aos professores Eduardo Lins e Afonso Avelino (DEQ/UFRN) e às professoras Tereza Neuma e Everlane Moura (DQ/UFRN) pelos ensinamentos que me proporcionaram. Aos professores Cláudia Ossanai e Jorge Ourique (DEQ/UFRN) pela amizade conquistada apesar do pouco tempo de convivência. Aos demais professores do DEQ/UFRN que, de forma direta ou indireta, contribuíram para minha formação.

Aos amigos de curso pelos divertidos momentos que passamos. Em especial a Huganisa Dantas e Felipe Fialho que foram fundamentais para manter a “sanidade” dos amigos e Marina Rabelo pela amizade sincera. Aos amigos do CTGÁS pelo companheirismo e colaboração em todos os momentos. Especialmente aos companheiros do Laboratório de Processamento de Gás, José Roberto, Leopoldo Alcazar, Harlen Dantas, Ana Karla e Andréa Santana, pela dedicação na realização deste trabalho. Aos amigos dos Laboratórios de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (Operações Unitárias) da UFRN pelos momentos de aprendizado em conjunto que tivemos, principalmente a Alcides Wanderley, Cátia Guaraciara, Cláudia Alves, Daliane Araújo, Kaline Oliveira, Priscilla Mara, Roberta Pegado, Sheldakelle Pinheiro, Suzan Ialy, Túlio Ytérbio e Verônica Lopes pela força de nossa amizade.

A ANP, através da comissão gestora do PRH-14, e ao CNPq pelo apoio financeiro que me foi concedido através dos projetos de pesquisa que participei ao longo do curso.

A todos acima citados e a outros que não aparecem na lista de forma explícita, mas que sempre serão reconhecidos. **Muito obrigado!**

Davidson Willans da Silva Alves

Sumário

Agradecimentos iv

Lista de Figuras vii

Lista de Tabelas viii

Nomenclatura ix

1. Introdução Geral 1

2. A Empresa 3

2.1. Introdução	3
2.2. Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia	4
2.3. LPG – Laboratório de Processamento de Gás	6
2.3.1. Desenvolvimento de Novos Sistemas de Armazenamento do Gás Natural em Veículos Automotores.....	7

3. Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura 8

3.1. Gás Natural.....	8
3.1.1. Introdução	8
3.1.2. Aplicações do Gás Natural.....	9
3.1.3. Gás Natural como Combustível Automotivo	10
3.1.3.1. Vantagens do Gás Natural Automotivo	10
3.1.4. Armazenamento do Gás Natural.....	12
3.2. Adsorção	13
3.2.1. Introdução	13
3.2.2. Tipos de Adsorção	14
3.2.3. Adsorventes	17
3.2.3.1. Principais Adsorventes Industriais	17
3.2.4. Isotermas de Adsorção.....	18
3.2.4.1. Modelo de Brunauer, Emmett e Teller – BET	19
3.2.4.2. Modelo de Langmuir	20
3.2.4.3. Modelo de Freundlich.....	21
3.2.5. Processo de Dessorção	21
3.3. Gás Natural Adsorvido (GNA)	22

4. Descrição das Atividades Realizadas 23

5. Desenvolvimento das Atividades e Discussões	25
5.1. Levantamento Bibliográfico.....	25
5.2. Projeto Preliminar do Protótipo	28
5.3. Orçamento Preliminar do Projeto	28
5.4. Engenharia de Detalhes do Projeto.....	29
5.5. Orçamento Final	29
5.6. Fabricação do Protótipo.....	29
5.7. Montagem da Unidade Piloto de Adsorção, Testes de Operação e Levantamento de Dados Preliminares de Adsorção	29
5.7.1. Metodologia para Realização dos Testes de Adsorção.....	30
5.8. Confeção e entrega do relatório	32
6. Conclusões	33
7. Referências	34
Anexos	36
Anexo 1. Plano de Trabalho de Estágio Supervisionado	36
Anexo 2. Cronograma de Atividades	38
Anexo 3. Informações Relevantes para o Projeto do Suporte.....	39
Anexo 4. Espessura Mínima para Cilindro P-31,5 (CTGAS) Conforme Norma ASME VIII DIV. 1ª Edição 2001	40

Lista de Figuras

Figura 01: Localização geográfica do CTGÁS e dos núcleos regionais (CTGÁS)	3
Figura 02: Modelo organizacional do CTGÁS (CTGÁS)	4
Figura 03: Fluxograma organizacional da Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia (CTGÁS)	5
Figura 04: Esquema de reservatórios contendo gás (a) associado e (b) não-associado (POTIGAS)	9
Figura 05: Comparação da emissão de poluentes entre o GNV e outros combustíveis (ENGVA ³)	11
Figura 06: Comparação da emissividade de CO ₂ entre o GNV e outros combustíveis (ENGVA)	11
Figura 07: Possíveis fases de um processo de adsorção (Souza, 2002)	14
Figura 08: Classificação da adsorção em (a) monocamada, (b) multicamada, (c) monocomponente e (d) multicomponente (Souza, 2002)	14
Figura 09: Classificação de isotermas segundo a IUPAC (Souza, 2002)	19
Figura 10: Fluxograma de atividades propostas para a realização do projeto	24
Figura 11: Esquema do sistema utilizado por Mota (Mota, 1999)	26
Figura 12: Resultados obtidos por Mota (Mota, 1999)	26
Figura 13: Sistema utilizado por Chang e colaboradores em seus experimentos (Chang <i>et al</i> , 1996)	27
Figura 14: Resultados obtidos por Sun e colaboradores (Sun <i>et al</i> , 1996)	28
Figura 15: Esquema do sistema experimental para os testes de adsorção	30
Figura 16: Prováveis configurações para o suporte do cilindro	31
Figura 17: Proposta para carga e descarga do gás no sistema experimental	32

Lista de Tabelas

Tabela 01: Componentes do gás natural – % em mol (Thomas <i>et al</i> , 2001).....	8
Tabela 02: Comparação das propriedades do GN frente a outros combustíveis (Natural Gas Vehicle Coalition ³).....	12
Tabela 03: Entalpias máximas de adsorção física (Atkins, 1999).....	15
Tabela 04: Entalpia de adsorção química, ΔH [kJ/mol] (Atkins, 1999).....	15
Tabela 05: Diferenças entre a adsorção física e química (Silva Curbelo, 2002)	16
Tabela 06: Classificação IUPAC de poros segundo sua largura (Souza, 2002).....	17
Tabela 07: Aplicações de alguns adsorventes industriais (Souza, 2002).....	18

Nomenclatura

SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTGÁS – Centro de Tecnologias do Gás
CTPETRO – Programa do Ministério de Tecnologia para o Setor de Petróleo e Gás
DEQ – Departamento de Engenharia Química
DQ – Departamento de Química
ENGVA – *European Natural Gas Vehicle Association*
FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
GMV – Gás Metano Veicular
GN – Gás Natural
GNA – Gás Natural Adsorvido
GNC – Gás Natural Comprimido
GNL – Gás Natural Liquefeito
GNV – Gás Natural Veicular
GTL – *Gas to Liquid*
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LPG – Laboratório de Processamento de Gás
PRH – Programa de Recursos Humanos
PETROBRAS – Petróleo do Brasil S.A.
POTIGÁS – Companhia Distribuidora de Gás do Rio Grande do Norte
REGÁS – Rede integrada de Pesquisas no Setor de Gás Natural
SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UTE – Usina Térmica de Eletricidade

SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DISCRIMINAÇÃO
b	Constante de equilíbrio de adsorção (k_a/k_d)
c	Constante da equação de BET
C	Concentração do adsorbato (mg/L) – Equação de Langmuir
E_1	Calor de adsorção na 1ª camada (kJ/mol)
E_L	Calor de condensação (kJ/mol)
E_R	Calor de adsorção da rede (kJ/mol)

K	Capacidade de adsorção – Modelo de Freundlich
k_a	Constante de adsorção
k_d	Constante de dessorção
n	Energia de adsorção – Modelo de Freundlich
n	Número de moles (mol)
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p	Pressão (bar)
p_0	Pressão de vapor de saturação do adsorativo (bar)
p/p_0	Pressão relativa do adsorativo
q	Concentração do adsorbato (mg/g)
q_m	Capacidade da monocamada (mg/g)
R	Constante universal dos gases (8,314 J.mol/K)
T	Temperatura (K)
V	Volume (L)
Z	Fator de compressibilidade
ΔG	Variação de energia livre (kJ/mol)
ΔH	Variação de entalpia (kJ/mol)
ΔS	Variação de entropia (kJ/(mol.K))
θ	Fração de cobertura

*“O que importa de verdade na vida não são
os objetivos a que nos propomos, mas os caminhos
que seguimos para conseguí-los”.*

Peter Bamn

*“Não se pode ensinar tudo a alguém, pode-se
apenas ajudá-lo a encontrar a si mesmo”.*

Galileu Galilei

*“Mestre não é quem sempre ensina, mas
quem de repente aprende”.*

João Guimarães Rosa

1. Introdução Geral

A oferta do gás natural garantida pela disponibilidade do produto nacional ou importado, associada às características físico-químicas que proporcionam uma combustão cujos índices de emissões são menores, comparados com os demais combustíveis líquidos, e uma efetiva economia na conta final do consumidor, são fatores essenciais para a consolidação do mercado GNV. No entanto, todas essas características não são suficientes se não estiverem associadas à garantia da qualidade dos produtos e serviços oferecidos ao usuário final.

Apesar do rápido crescimento apresentado pelo mercado GNV nos últimos três anos, este setor ainda apresenta dificuldades que o impede de crescer ainda mais. Dentre estas dificuldades, podemos citar:

- » O poder calorífico do gás natural inferior ao do diesel e da gasolina, diminuindo a autonomia do veículo;
- » A utilização de recipientes caros e pesados para estocar o combustível comprimido a 230 bar;
- » O fato de, normalmente, não existirem veículos fabricados originalmente para utilizar GNV e a conversão ser cara;
- » A perda de espaço interno útil, gerada pelos recipientes de estoque do combustível em veículos de passeio.

Várias pesquisas vêm sendo realizadas, com o objetivo de solucionar alguns dos problemas acima citados, aumentando desta forma o mercado GNV.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma nova tecnologia de armazenamento do gás natural utilizando adsorventes porosos, visando armazenar volumes maiores do gás sob pressões inferiores às atualmente empregadas nos sistemas convencionais. Desta forma, pode-se pensar em confeccionar recipientes para armazenamento do gás com materiais mais leves e de volumes menores, resolvendo assim o problema de perda do espaço interno do veículo e de peso dos recipientes.

O presente trabalho tem caráter curricular para o relator, e será apresentado neste relatório da seguinte forma:

No Item 2 será feita uma rápida apresentação da empresa, mostrando seus objetivos e estrutura e o modelo organizacional da mesma.

No Item 3 será apresentada a fundamentação teórica, enfocando os temas gás natural e adsorção, sem a qual não será possível a compreensão dos resultados que se obterá, e um estado da arte mostrando alguns dos trabalhos que vêm se realizando sobre esta nova tecnologia.

O Item 4 foi destinado à descrição das atividades realizadas no período de estágio.

No Item 5 serão apresentados os resultados alcançados e as discussões, numa forma de comparação com as atividades apresentadas no Item 4.

Nos Itens 6 e 7 serão apresentadas, respectivamente, as conclusões obtidas durante a realização deste trabalho e a bibliografia que foi usada como suporte para o desenvolvimento do mesmo.

2. A Empresa

2.1. Introdução

O Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS é o resultado da parceria entre a PETROBRAS e o SENAI. O CTGÁS adota dois modelos de gestão de tecnologias: o modelo dos Centros de Excelência da PETROBRAS e o modelo dos Centros Nacionais de Tecnologia do SENAI.

Através de uma rede que integra empresas, universidades e outras entidades do país e do exterior o CTGÁS contribui para projetar a imagem do Brasil no cenário tecnológico internacional. Para tanto, mantém núcleos regionais em quinze estados do Brasil (Figura 01), através dos quais incrementa a utilização de gás natural (GN) oferecendo serviços de investigações aplicadas, suporte técnico e formação de recursos humanos.

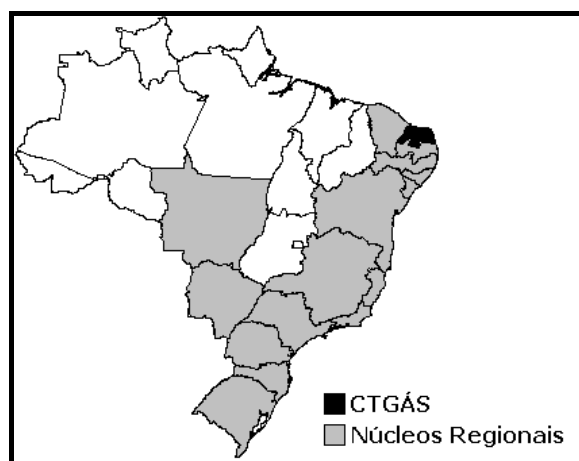


Figura 01: Localização geográfica do CTGÁS e dos núcleos regionais (CTGÁS¹)

Com uma estrutura composta por 10 laboratórios de pesquisa, 24 salas de aula, 5 laboratórios de ensino, 2 auditórios com capacidade para 70 e 270 pessoas, 7 oficinas-escola, mais de 30 profissionais com nível superior e pós-graduação e uma biblioteca, o CTGÁS possui os seguintes objetivos:

- » Aumentar a disponibilidade e a confiabilidade dos sistemas de utilização do gás natural e de outros combustíveis gasosos;
- » Conscientizar e promover a utilização da energia de gás natural enfatizando aspectos de custo, eficiência, segurança e impacto ambiental;
- » Contribuir para o aumento da competitividade das indústrias com a utilização do gás natural;

¹ Disponível em www.ctgas.com.br

» Maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todos os segmentos de aplicação do GN;

» Contribuir para a melhoria das condições ambientais do país, a partir do incentivo para a utilização da energia do gás natural em substituição a outras fontes ou insumos energéticos.

Para tanto, a empresa apresenta o modelo organizacional esquematizado no fluxograma apresentado na Figura 02.

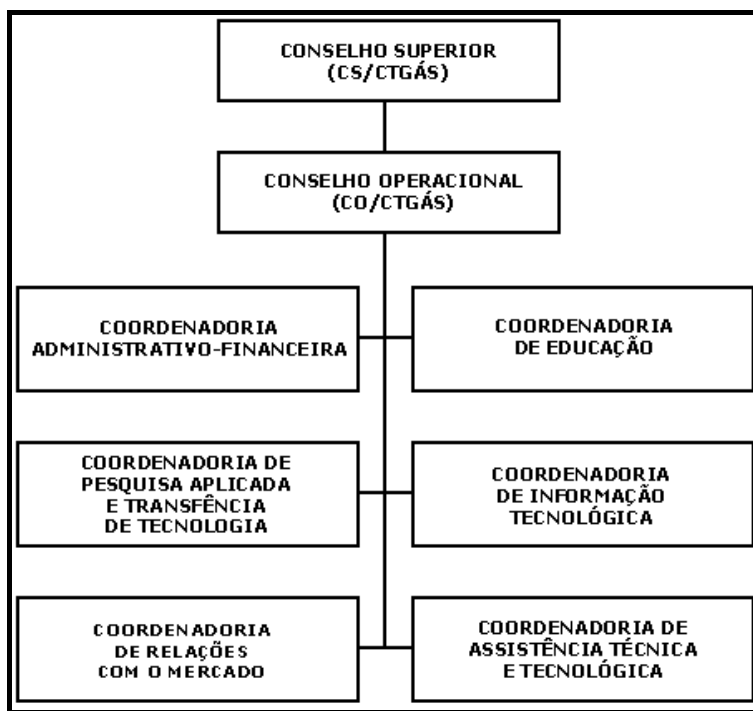


Figura 02: Modelo organizacional do CTGÁS (CTGÁS)

Dentre as coordenadorias apresentadas na Figura 02, será dada uma maior abordagem a Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia, uma vez que o estágio foi realizado dentro da mesma.

2.2. Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia

Esta coordenadoria é a responsável por todos os laboratórios de pesquisa que compõem o consorcio CTGÁS, e a mesma possui as seguintes metas:

» Desenvolvimento tecnológico para atividades relacionadas ao uso do gás natural, através de:

- Projetos de pesquisa aplicada;
- Projetos de engenharia;

- Serviços técnicos especiais, isto é, que demandem longo tempo ou grande apropriação de mão de obra;
- AT&T nas áreas de atuação da coordenadoria;
 - Análises laboratoriais;
 - Calibrações
 - Ensaios Laboratoriais (testes de cilindros entre outros);
- Prestar consultoria especializada;
- Transferência de tecnologia.

Entretanto, frente aos consorciados a coordenadoria possui papel específico para cada um deles. Estes papéis são os apresentados a seguir:

- Frente ao SENAI
 - Prestar apoio aos núcleos da REGÁS;
 - Venda de serviços técnicos, através dos laboratórios;
 - Transferência de tecnologia ao setor industrial.
- Frente à PETROBRAS
 - Desenvolvimento de tecnologia;
 - Apoiar a RedeGásEnergia.

Para cumprir com todos os seus objetivos e metas, bem como com o seu papel frente aos consorciados a Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia apresenta a estrutura organizacional mostrada na Figura 03.

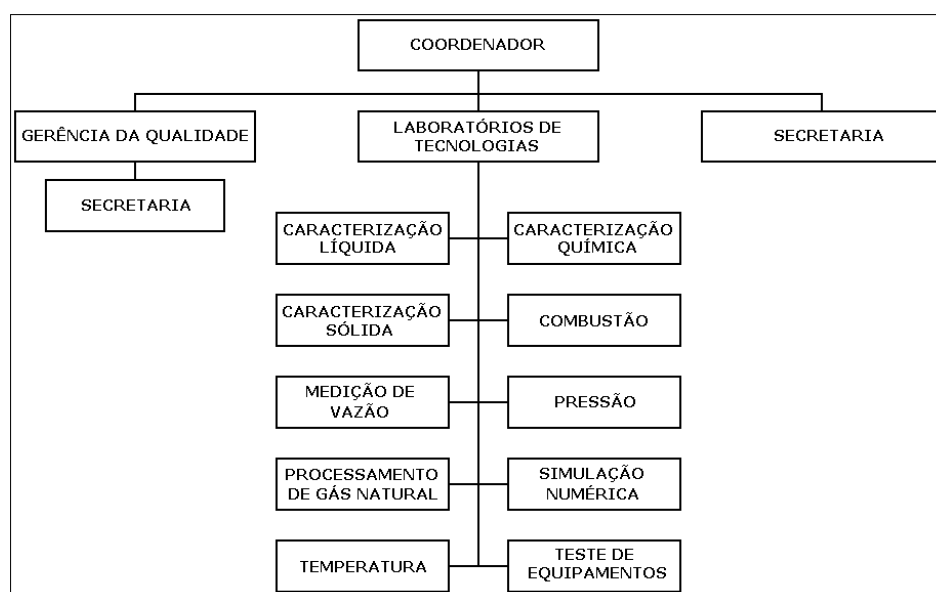


Figura 03: Fluxograma organizacional da Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia (CTGÁS)

No item a seguir será apresentado o Laboratório de Processamento de Gás, pois este foi o local onde se realizou as atividades contidas no plano de estágio (ver Anexo 1).

2.3. LPG – Laboratório de Processamento de Gás

Visando ampliar suas áreas de atuação frente ao gás natural, o CTGÁS em parceria com o CTPETRO/FINEP criou o Laboratório de Processamento de Gás (LPG), que tem por finalidade prestar serviços e desenvolver pesquisas na área de processamento do gás. Destacam-se a busca do domínio da tecnologia GTL (*Gas to liquid*), a manufatura de catalisadores/adsorventes empregados nas transformações físicas e químicas do gás natural, assim como o levantamento de dados que possibilitem pôr em funcionamento unidades de conversão do gás natural em escala industrial.

A seguir serão listados os objetivos do LPG, bem como os resultados esperados em seus projetos.

» Objetivos:

- Obter o domínio da tecnologia GTL;
- Desenvolver catalisadores/adsorventes a serem empregados nas transformações físico-químicas do gás natural;
- Realizar ensaios de validação de catalisadores/adsorventes, de modo a permitir sua produção em escala industrial;
- Integrar grupos de pesquisadores que atuem no desenvolvimento/estudo de tecnologias relacionadas ao processamento do gás natural;
- Desenvolver/implementar metodologias para a caracterização dos produtos obtidos através das reações de Fischer-Tropsch.

» Resultados esperados:

- Agregar valor ao gás natural através de sua transformação em outros produtos;
- Credenciar o LPG junto ao INMETRO e/ou outro órgão competente de modo a possibilitar ao LPG a prestação certificada de serviços na avaliação de catalisadores/adsorventes;
- Suprir o país, em especial a região Nordeste, de serviços e pesquisas na área de processamento de gás;
- Apresentar os ganhos, as vantagens estratégicas e os benefícios das conversões químicas do gás natural.

No que diz respeito à prestação de serviços, o LPG visa prestar os seguintes serviços à sociedade:

- » Manufatura de unidades de testes catalíticos diferenciais;
- » Avaliação de desempenho de catalisadores usados no processamento de gás natural;
- » Avaliação de materiais adsorventes para remoção de enxofre por adsorção;
- » Desenvolvimento de processos de adsorção;
- » Otimização de parâmetros de processos em reatores de leito fixo e trifásico;

» Desenvolvimento de processos relacionados ao tratamento e conversão do gás natural.

Atualmente, o LPG vem desenvolvendo dois projetos. O projeto GTL, que dispõe de uma planta em escala semipiloto para geração de gás de síntese (CO e H_2) e combustíveis líquidos (através do processo de Fischer-Tropsch), ambos a partir do gás natural e o projeto de armazenamento de gás que será detalhado a seguir.

2.3.1. Desenvolvimento de Novos Sistemas de Armazenamento do Gás Natural em Veículos Automotores

Este projeto tem por objetivo aumentar a capacidade de armazenamento de gás natural veicular (GNV) por meio da inserção (nos cilindros) de materiais microporosos que permitam o armazenamento do gás natural em maior volume e nível de pressão inferiores aos atualmente empregados, bem como o desenvolvimento de novas geometrias para os reservatórios visando um aproveitamento maior do espaço interno do veículo que é totalmente prejudicado pelos sistemas convencionais.

Pesquisas bibliográficas realizadas durante a execução do projeto, apontam que materiais porosos aumentam consideravelmente o volume de gás armazenado a uma pressão inferior aos 230 bar dos sistemas atuais, através da adsorção do gás nestes materiais. Maiores detalhes desta pesquisa bibliográfica serão apresentados na seção 3.3 deste relatório.

3. Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

3.1. Gás Natural

3.1.1. Introdução

O gás natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos cuja composição abrange do metano (CH_4) ao hexano (C_6H_{14}), sendo o metano seu principal componente, conforme apresentado na Tabela 01. Apresenta, também, pequenas quantidades de componentes diluentes, como nitrogênio e o vapor d'água, e contaminantes (gás sulfídrico, e dióxido de carbono). É considerado rico quando a soma das percentagens de todos os componentes mais pesados que o propano (C_3), inclusive, é menor que 7% (Thomas *et al*, 2001).

Tabela 01: Componentes do gás natural – % em mol (Thomas *et al*, 2001)

Componente	Campos de gás natural	Gás natural liberado do óleo
Nitrogênio	traços – 15%	traços – 10%
Dióxido de carbono	traços – 5%	traços – 4%
Gás sulfídrico	traços – 3%	traços – 6%
Hélio	traços – 5%	–
Metano	70 – 90 %	45 – 92 %
Etano	1 – 10 %	4 – 21 %
Propano	traços – 5%	1 – 15 %
Butanos	traços – 2%	0,5 – 2 %
Pentanos	traços – 1%	traços – 3%
Hexanos	traços – 0,5%	traços – 2%
Heptanos +	traços – 0,5%	traços – 1,5%

O gás natural é extraído de jazidas naturais subterrâneas formadas por rochas sedimentares porosas e permeáveis e cobertas por estratos impermeáveis que impedem a sua saída para o exterior. O gás, assim como o petróleo, formou-se nessas jazidas subterrâneas como resultado da decomposição de sedimentos naturais ao longo de muitos milhares de anos. O gás natural pode estar acompanhado por petróleo – gás associado (Figura 04.a) – ou é encontrado constituindo um reservatório de gás – gás não-associado (Figura 04.b) (POTIGAS²).

² Disponível em www.potigas.com.br em 28/05/2003

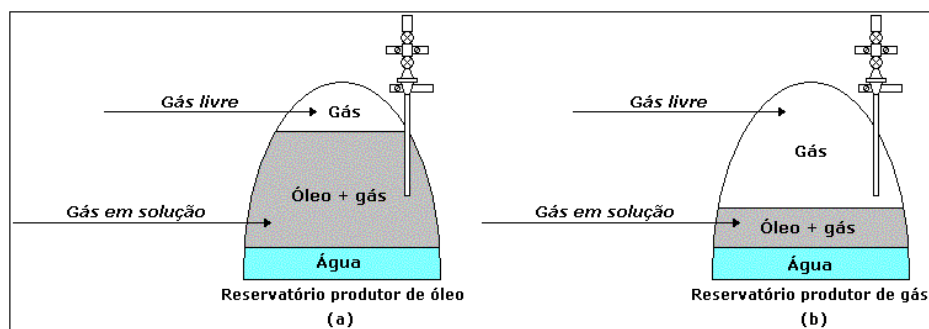


Figura 04: Esquema de reservatórios contendo gás (a) associado e (b) não-associado (POTIGAS)

Em virtude de seu estado gasoso e suas características físico-químicas, qualquer operação sobre o gás natural, seja compressão, expansão, evaporação, variação de temperatura, liquefação ou transporte exigirá um tratamento termodinâmico como qualquer outro gás.

Sendo uma tarefa difícil desenvolver um modelo que represente o comportamento dos gases reais, uma alternativa é a utilização da equação dos gases perfeitos (deduzida a partir de considerações, que permitem idealizar os gases facilitando sua modelagem) para relacionar o volume do gás com propriedades termodinâmicas como pressão e temperatura. Esta equação é a apresentada a seguir.

$$p \times V = n \times R \times T \quad (01)$$

Entretanto, quando as condições se afastam da idealidade, o gás não obedece mais a Equação (01). Uma alternativa para a resolução deste problema é a inserção de um termo denominado fator de compressibilidade (Z) que aproxima o gás em condições reais das condições ideais. Desta forma, o comportamento do gás em condições reais é representado pela Equação (02).

$$p \times V = Z \times n \times R \times T \quad (02)$$

3.1.2. Aplicações do Gás Natural

O gás natural é amplamente utilizado na indústria, comércio, residências, veículos e na geração de energia elétrica.

Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, como matéria-prima nos setores químicos, petroquímicos e de fertilizantes, como redutor siderúrgico e geração de eletricidade.

No comércio e serviços, substitui com vantagens o GLP, o óleo diesel e a lenha (no caso de panificadoras, restaurantes e lavanderias entre outros).

Como combustível veicular o gás natural é utilizado em automóveis, ônibus e caminhões, substituindo a gasolina, álcool e o óleo diesel. Porém, esta utilização para o GN será abordada com maiores detalhes posteriormente.

O programa brasileiro de expansão da capacidade de geração de energia elétrica está fortemente apoiado na instalação de UTE's movidas a gás natural. Mais recentemente o gás natural tem sido muito utilizado em projetos de co-geração que proporcionam alta eficiência energética na produção de eletricidade, calor e frio (POTIGAS).

3.1.3. Gás Natural como Combustível Automotivo

O gás natural, no caso de aplicações automotivas, recebe o nome de gás natural veicular (GNV), podendo, algumas vezes, aparecer com diferentes nomenclaturas, como gás metano veicular (GMV) ou gás natural comprimido (GNC) (GASNET).

Um bom motivo para a utilização do gás natural como combustível reside no fato de o metano (principal constituinte do GN) possuir uma razão hidrogênio/carbono superior aos demais combustíveis hidrocarbônicos, o que lhe proporciona uma maior octanagem (130 contra 87 da gasolina) (Cook *et al*, 1999).

O gás natural veicular é uma excelente opção de combustível moderno e econômico para qualquer veículo automotor. Todos os veículos que utilizam gasolina ou álcool podem ser convertidos, de forma simples, para utilizar o GNV, visto que esses combustíveis trabalham em ciclo Otto (ignição por faísca). Os veículos que utilizam óleo diesel como combustível, são mais difíceis de serem convertidos, pois trabalham em ciclo Diesel (ignição por compressão). Aliás, o termo “conversão”, embora largamente utilizado quando o assunto é GNV, não seria a expressão mais apropriada, visto que, na verdade, o veículo é “adaptado” para trabalhar com mais um combustível, isto é, ele torna-se bicomcombustível, utilizando tanto o gás natural veicular quanto o combustível original do mesmo (GASNET).

3.1.3.1. Vantagens do Gás Natural Automotivo

As vantagens do uso do gás natural como combustível automotivo são muitas, tanto para o consumidor quanto para a sociedade. A seguir, vamos destacar algumas delas.

► **Economia**³: a utilização do GNV proporciona economia em dois níveis. Por um lado, na base de um litro equivalente, o gás natural custa cerca de 70% menos que o

³ Disponível em www.amertis.pt em 22/05/2003. O mesmo se aplica para os outros itens desta seção.

gasóleo. Por outro, o GNV é um combustível de queima limpa, que reduz a necessidade de manutenção no que diz respeito a trocas de óleo, por exemplo.

» **Ambiente:** o GN é o mais limpo dos combustíveis alternativos. As emissões de escape dos veículos a GNV são muito inferiores às dos veículos movidos a gasolina, como pode ser observado na Figura 05.

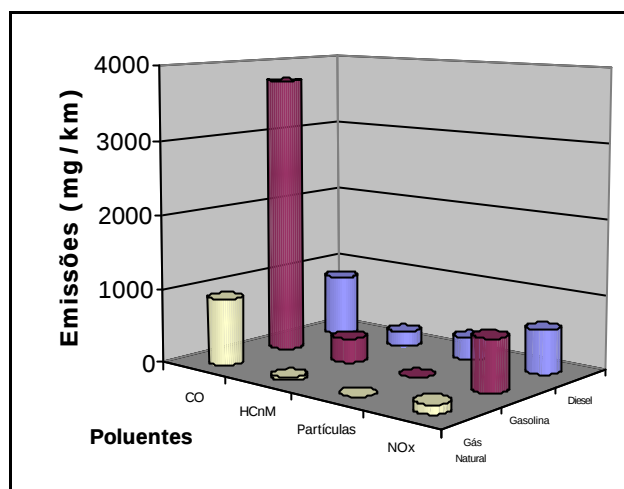


Figura 05: Comparação da emissão de poluentes entre o GNV e outros combustíveis (ENGVA³)

Além das emissões de poluentes inferiores, o GNV também emite quantidades significativamente inferiores de gases que provocam efeito estufa, em especial o CO₂, por apresentar menos carbono por unidade de energia que qualquer outro combustível fóssil. A comparação da emissão de CO₂ frente aos demais combustíveis é apresentada na Figura 06.

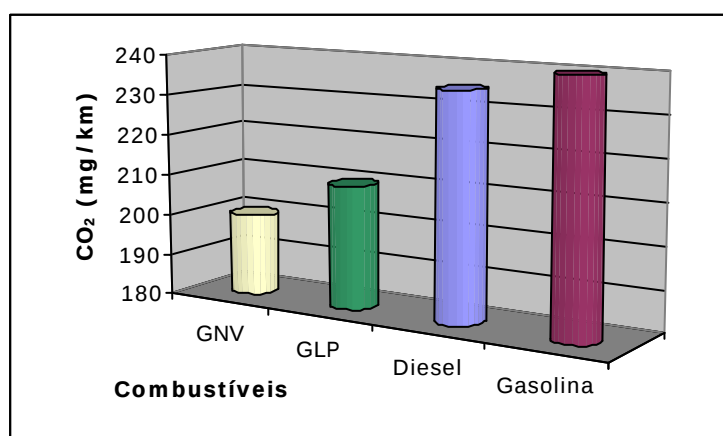


Figura 06: Comparação da emissividade de CO₂ entre o GNV e outros combustíveis (ENGVA)

Os motores a gás natural distinguem-se pelo fato da emissão de partículas ser devida principalmente ao óleo lubrificante e ao odorizante adicionado ao combustível para tornar vazamentos detectáveis. O fato de alguns tipos de gás natural não conterem enxofre (ou conterem apenas em pequenas quantidades) permite que as emissões de veículos a gás natural sejam isentas de compostos sulfurados.

» **Segurança:** os sistemas de GNV são “selados”, o que impede quaisquer fugas ou perdas evaporativas. Mesmo que ocorra fuga num sistema GNV, o gás natural dissipar-se-ia na atmosfera, pois o mesmo é cerca de 50% mais leve que o ar.

O gás natural tem uma temperatura de ignição bastante superior à da gasolina e ao gasóleo. Além disso, os limites de inflamabilidade são superiores, ou seja, são necessárias maiores concentrações de gás no ar para que haja combustão. A Tabela 02 mostra estas diferenças propriedades.

Tabela 02: Comparação das propriedades do GN frente a outros combustíveis (Natural Gas Vehicle Coalition³)

Propriedade	Gás Natural	Gasolina	Diesel
Limites de inflamabilidade (% _{vol} no ar)	5 – 15	1,4 – 7,6	0,6 – 5,5
Temperatura de auto-ignição (°C)	450	300	230
Energia de ignição mínima (10 ⁶ kJ)	0,26	0,22	0,22
Temperatura-pico de chama (°C)	1884	1977	2054

3.1.4. Armazenamento do Gás Natural

Historicamente, são duas as formas de armazenar o gás natural: como gás comprimido (GNC) ou no estado líquido (GNL).

O GNC quando comparado à gasolina apresenta uma densidade de energia cerca de 1/3 menor (11 MJ/L do GNC contra 32 MJ/L da gasolina). Disto resulta uma redução no desempenho do veículo, a menos que grande parte do espaço interno do mesmo seja utilizada para armazenamento do gás.

Já o GNL, mesmo possuindo alta densidade energética, gera algumas preocupações quanto a segurança, pois trata-se de um líquido criogênico (-160 °C). Além do mais o GNL pode apresentar problemas operacionais se o veículo não for operado frequentemente. O líquido vaporiza-se rapidamente, pressurizando o vaso de armazenamento, devendo ser liberado para a atmosfera, se o veículo não usa bastante combustível, para manter a “agitação” sob controle. Os cilindros de armazenamento do

GNC e os tanques super isolados para o GNL adicionam-se significativamente ao custo do GNV.

Inúmeros métodos alternativos têm sido considerados com o objetivo de aumentar a densidade energética do gás natural e assim facilitar seu uso como combustível veicular automotivo. Dentre outras alternativas, o uso de adsorventes mesoporosos para armazenar o gás (GNA) vem se mostrando o melhor método quando comparado ao GNC e o GNL (Cook *et al*, 1999).

3.2. Adsorção

3.2.1. Introdução

O fenômeno de adsorção consiste na transferência de um ou mais solutos de um fluido para a superfície de um sólido. Esta interação soluto/sólido deriva da existência de forças não compensadas à superfície do sólido, resultando numa distribuição de equilíbrio do soluto entre as duas fases (Sequeira *et al*⁴).

Desde 1777 se tem o conhecimento de que um sólido poroso é capaz de reter grandes volumes de um gás condensável, período no qual F. Fontana registrou que carvão recém calcinado é capaz de reter volumes expressivos de vários gases. A literatura da época relata que o volume de gás retido depende do carvão e do tipo de gás testado e que a eficiência do processo é função da área exposta e da porosidade do material. Porém, apenas em 1881 Kayser introduziu o termo adsorção, denominando desta forma o fenômeno de condensação de gases em superfícies e ressaltando a diferença frente ao processo de absorção, no qual moléculas de gás penetram no interior do sólido (Silva Curbelo, 2002).

Para um melhor entendimento do fenômeno de adsorção se faz necessário adotarmos a seguinte nomenclatura: adsorvente, o sólido onde ocorre a adsorção; adsorbato, o(s) componente(s) adsorvido(s) pelo sólido e adsortivo, que representa(m) a(s) espécie(s) que compõe(m) a fase do fluido que pode ser adsorvida (Souza, 2002). Estes termos estão mostrados na Figura 07.

⁴ Disponível em www.spq.pt/boletim/87/87_09.pdf em 06/05/2003

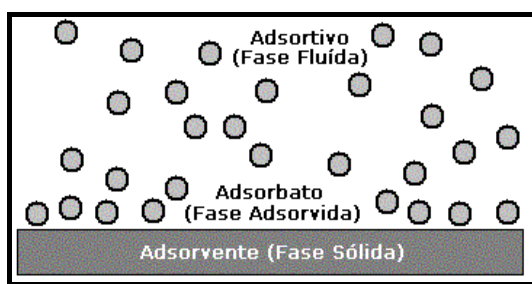


Figura 07: Possíveis fases de um processo de adsorção (Souza, 2002)

3.2.2. Tipos de Adsorção

Existem vários fatores para classificar os tipos de adsorção: quanto ao número de camadas adsorvidas classificam-se como mono ou multicamadas e em relação ao número de componentes adsorvidos em mono e multicomponentes (Figura 08).

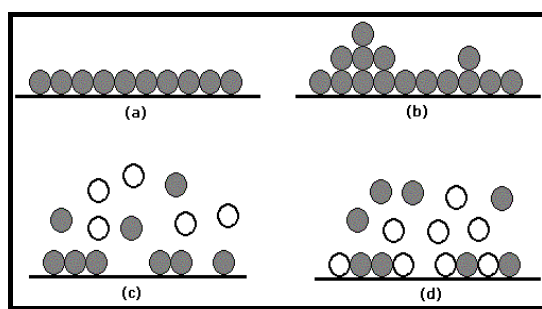


Figura 08: Classificação da adsorção em (a) monocamada, (b) multicamada, (c) monocomponente e (d) multicomponente (Souza, 2002)

Quanto às forças envolvidas nas ligações entre o adsorbato e o adsorvente, a adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química, as quais serão detalhadas a seguir.

» **Adsorção física:** também chamada de fisissorção, apresenta interações de van der Waals entre o adsorvente e o adsorbato. Estas interações são de longo alcance mais fracas, e a energia libertada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. A entalpia da adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura da amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Valores típicos estão na faixa dos 20 kJ/mol (Tabela 03). Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (Atkins, 1999).

Tabela 03: Entalpias máximas de adsorção física (Atkins, 1999)

Adsorbato	DH (kJ/mol)	Adsorbato	DH (kJ/mol)
C ₂ H ₂	-38	CO ₂	-25
C ₂ H ₄	-34	H ₂ O	-59
CH ₄	-21	N ₂	-21
Cl ₂	-36	NH ₃	-38
CO	-25	O ₂	-21

» **Adsorção química:** neste tipo de adsorção, também denominado quimissorção, as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o adsorvente. A entalpia da adsorção química é muito maior que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa dos 200 kJ/mol (Tabela 04). Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência da superfície (Atkins, 1999).

Tabela 04: Entalpia de adsorção química, DH [kJ/mol] (Atkins, 1999)

Adsorbato	Adsorvente					
	Fe	Cr	Ni	Ta	W	Ti
H ₂	-134	-188		-188		
N ₂	-293			-586		
O ₂						
CO	-192					-640
CO ₂	-225	-339	-184	-703	-456	-682
NH ₃	-188		-155		-301	
C ₂ H ₄	-285	-427	-243	-577	-427	

O trabalho de Silva Curbelo (2002) nos chama a atenção para o fato de que uma mesma substância pode sofrer inicialmente, em condições de baixas temperaturas, apenas adsorção física sobre um dado adsorvente e ao passo que se aumenta a temperatura, a energia de ativação requerida é vencida e o processo passa a ser de adsorção química. A Tabela 05 mostra, de forma resumida, as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

Tabela 05: Diferenças entre a adsorção física e química (Silva Curbelo, 2002)

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo (2 – 21 kJ/mol)	Alto (superior a 100 kJ/mol)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Pode ocorrer tanto em monocamada quanto em multicamadas, não havendo dissociação das espécies adsorvidas	Ocorre somente em monocamadas, podendo haver dissociação
Faixa de temperatura	Só é significativa a baixas temperaturas	Possível para grandes faixas de temperatura
Forças de adsorção	Não há transferência de elétrons, embora o adsorbato possa ser polarizado	Há transferência de elétrons conduzindo a formação de ligação entre adsorbato e adsorvente
Reversibilidade	Rápida, não ativada (ou pouco ativada) e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico. Um processo espontâneo, a temperatura constante tem $\Delta G < 0$. Uma vez que a liberdade de translação do adsorbato é reduzida na adsorção, a variação de entropia (ΔS) é negativa. Assim, para que ΔG dada pela Equação (03) seja negativa é necessário que ΔH seja negativa, ou seja, o processo espontâneo é exotérmico (Atkins, 1999).

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (03)$$

Entretanto, quando o adsorbato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação na superfície, a variação de entropia no processo é suficientemente positiva para superar a pequena variação positiva de entalpia sendo, portanto, um processo endotérmico (Atkins, 1999).

3.2.3. Adsorventes

Em princípio, todos os materiais porosos podem ser usados como adsorventes. Uma vez que estes sólidos apresentam diversos tipos de poros, podendo variar em tamanho e forma em um mesmo material e entre um sólido e outro, Dubinin criou uma classificação para os poros, classificação esta que atualmente é a adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). A Tabela 06 a seguir mostra esta classificação de poros (Souza, 2002).

Tabela 06: Classificação IUPAC de poros segundo sua largura (Souza, 2002)

Classificação	Largura	
	Å	nm
Microporos	Menor que 20	Menor que 2
Mesoporos	Entre 20 e 500	Entre 2 e 50
Macroporos	Maior que 500	Maior que 50

A base desta classificação reside no fato de que cada faixa de tamanho de poro corresponde a um efeito característico manifestado na isoterma de adsorção. Nos microporos, devido à proximidade com as paredes, as interações potenciais são significativamente mais elevadas que nos poros mais largos, correspondendo a isto uma maior quantidade de fluido adsorvida. Nos mesoporos a condensação capilar faz com que apareçam histereses. Já na faixa dos macroporos, os poros são tão largos que não se consegue tirar conclusões confiáveis das isotermas (Souza, 2002).

3.2.3.1. Principais Adsorventes Industriais

Gomide (1988) informa que para um adsorvente ser comercialmente importante deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração e inércia química. Porém, a propriedade mais importante é a área interfacial. A seguir são apresentados alguns adsorventes de uso industrial.

» **Peneiras moleculares:** zeólitas e/ou outros materiais microporosos, naturais ou sinteticamente produzidos, apresentando como características básicas poros e cavidades cristalinas de dimensões uniformes. São extensamente utilizadas nos processos de adsorção por apresentarem alta seletividade (Souza, 2002).

» **Carvão ativado:** foi um dos primeiros adsorventes utilizado em grande escala. Geralmente são produzidos através da decomposição térmica de materiais carbonáceos. O carvão resultante é ativo ou pode ser ativado por um agente oxidante a temperaturas elevadas (Silva Curbelo, 2002).

» **Zeólitas:** são aluminofosfatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO_2 e Al_2O_3 tetraédrico, unidos entre si por átomos de oxigênio. Podem ser encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas, o que garantem uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina (Silva Curbelo, 2002; Souza, 2002).

» **Sílica gel:** produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade, obtido através da precipitação da sílica, pode ser representado como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A distribuição dos poros e dos tamanhos das partículas depende do processo de síntese (Silva Curbelo, 2002).

» **Alumina ativada:** normalmente é obtida da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou do monohidrato por desidratação e cristalização a temperaturas elevadas. Uma característica importante é sua boa resistência (Silva Curbelo, 2002).

A Tabela 07 apresenta de forma simplificada a aplicação de alguns destes adsorventes.

Tabela 07: Aplicações de alguns adsorventes industriais (Souza, 2002)

Adsorvente	Maiores usos
Carvão ativado	Remoção de gases não polares e vapores orgânicos, purificação de H_2
Zeólita	Secagem, purificação de H_2 , purificação de ar, separação do N_2 e O_2 do ar, separações baseadas na forma e tamanho das moléculas
Sílica gel	Secagem, cromatografia em fase gasosa
Alumina ativada	Secagem, cromatografia em fase gasosa

3.2.4. Isotermas de Adsorção

Para descrever o processo de adsorção recorre-se ao conceito de isoterma de adsorção. A isoterma é uma relação entre a quantidade de soluto adsorvido por uma unidade de massa de sólido com a concentração de soluto presente na fase fluida (no caso de gases esta concentração pode ser substituída pela pressão do gás), numa situação de equilíbrio a temperatura constante. As isotermas de Langmuir (seção 3.2.4.2) e de Freundlich (seção 3.2.4.3) são as mais simples e descrevem os resultados experimentais adequadamente para um grande número de sistemas (Sequeira *et al*).

Na literatura existem centenas de isotermas de adsorção, medidas para uma variedade de sólidos. A IUPAC definiu uma classificação baseada em seis tipos de isotermas conforme apresentada na Figura 09 (Souza, 2002).

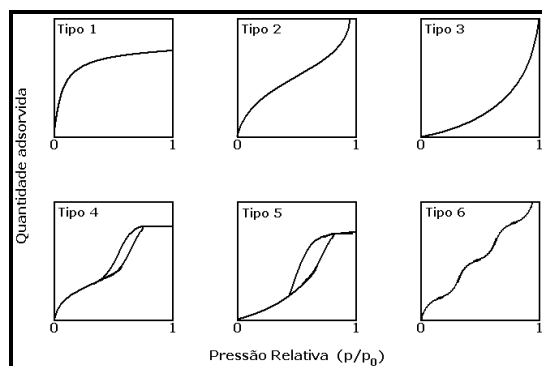


Figura 09: Classificação de isotermas segundo a IUPAC (Souza, 2002)

As isotermas do tipo 1 são características de sólidos microporosos com superfícies relativamente pequenas. As do tipo 2 ocorrem usualmente em pós não porosos ou com sólidos que possuem macroporos. Sendo bastante raras, as isotermas do tipo 3 apresentam uma adsorção inicialmente lenta decorrente das fracas forças de adsorção, entretanto à medida que a área ocupada aumenta, a taxa de adsorção também aumenta, ocorrendo a formação de multicamadas. As isotermas dos tipos 4 e 5 ocorrem com adsorventes mesoporosos. Já nas isotermas do tipo 6, obtidas com adsorventes de superfícies não porosas e uniformes, verifica-se que a pressão em que ocorre a adsorção sofre influência das interações superfície-adsorbato, no caso do sólido ser energeticamente uniforme (Souza, 2002).

A seguir serão apresentados alguns modelos utilizados para representar as isotermas de adsorção.

3.2.4.1. Modelo de Brunauer, Emmett e Teller – BET

Estes autores desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores sobre sólidos. O modelo assenta-se nas seguintes hipóteses (Souza, 2002):

- ▶ Em todas as camadas, exceto na primeira, o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação;
- ▶ Em todas as camadas, exceto na primeira, as condições de evaporação-condensação são idênticas;
- ▶ Quando p é igual a p_0 o adsorbato condensa do seio do fluido para a superfície do sólido e o número de camadas adsorvido é infinito.

A forma mais conveniente para aplicar a equação de BET aos dados experimentais faz uso da Equação (04).

$$\frac{(p/p_0)}{q \times [1 - (p/p_0)]} = \frac{1}{q_m \times c} + \frac{c-1}{q_m \times c} \times (p/p_0) \quad (04)$$

Plotando-se $\frac{(p/p_0)}{q \times [1 - (p/p_0)]}$ contra (p/p_0) , determina-se os parâmetros q_m e c . Onde a constante c está relacionada com o calor de adsorção da rede conforme a Equação (05).

$$E_R = E_1 - E_L = RT \ln(c) \quad (05)$$

3.2.4.2. Modelo de Langmuir

Do ponto de vista teórico, este é o modelo mais simples para a adsorção em monocamada. Este modelo baseia-se nas seguintes suposições (Souza, 2002):

- ▶ As moléculas são adsorvidas em um número bem definidos e localizados de sítios;
- ▶ Cada sítio pode adsorver somente uma molécula de adsorbato;
- ▶ Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- ▶ Não existem interações entre as moléculas adsorvidas.

Considerando a troca de moléculas em fase adsorvida e gasosa, temos:

$$\text{Taxa de adsorção} = k_a \times C \times (1 - \theta) \quad (06)$$

$$\text{Taxa de dessorção} = k_d \times \theta \quad (07)$$

Assumindo o equilíbrio, isto é, a taxa de adsorção igual à taxa de dessorção, podemos igualar as equações (06) e (07) obtendo assim a Equação (08).

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} \times C = b \times C \quad (08)$$

Outra forma de escrever a Equação (08) é a representada pela Equação (09)

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b \times C}{1 + b \times C} \quad (09)$$

A Equação (09) pode ser linearizada, Equação (10), e os valores de q_m e b são determinados através dos coeficientes linear e angular da reta quando plotamos $\frac{1}{q}$ contra $\frac{1}{C}$.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \times b \times C} + \frac{1}{q_m} \quad (10)$$

3.2.4.3. Modelo de Freundlich

O ajuste de Freundlich para dados de equilíbrio é dado pela Equação (11). Modelo bastante geral e assume que o calor de adsorção varia exponencialmente com a fração de cobertura superficial (Souza, 2002).

$$q = K \times C^n \quad (11)$$

Aplicando o logaritmo e suas propriedades à Equação (11), obtemos a Equação (12), que representa uma reta cujos coeficientes linear e angular são, respectivamente, $\ln(K)$ e n , obtidos do gráfico $\ln(q)$ contra $\ln(C)$.

$$\ln(q) = n \times \ln(C) + \ln(K) \quad (12)$$

3.2.5. Processo de Dessorção

No processo de dessorção, ou eluição, as espécies que estavam presas ao sólido deixam esta superfície e passam para a fase fluida ambiente. O solvente da dessorção é o eluente, e o canal efluente contendo o soluto dessorvido e o solvente eluente é o eluato.

Teoricamente, a uma mesma temperatura, as curvas de adsorção e dessorção deveriam se sobrepor. Quando isto não ocorre diz-se que houve uma histerese, fenômeno que, geralmente, está associado com a condensação capilar. A adsorção ocorre sobre as paredes dos poros até que, a partir de uma certa espessura do filme, a condensação capilar acontece. Quando o poro está preenchido a isoterma de adsorção está concluída. A dessorção deve ocorrer, evidentemente, a partir dos meniscos existentes nos poros cheios, devendo-se baixar a pressão para promover este fenômeno (Silva Curbelo, 2002).

3.3. Gás Natural Adsorvido (GNA)

Diversas pesquisas foram (e estão sendo) realizados com o objetivo de solucionar o problema de perda do espaço interno útil dos automóveis atualmente convertidos para gás natural. Uma das alternativas propostas até o momento é a de armazenar o gás natural em adsorventes porosos, na qual a organização estrutural das moléculas de gás presentes na superfície do sólido poroso permite que mais gás seja armazenado do que ocorreria no armazenamento em fase gasosa (comprimido). Na seção 5.1 serão apresentados alguns destes trabalhos.

4. Descrição das Atividades Realizadas

Procurando seguir o plano de estágio (Anexo 1) proposto pela empresa, a seguir serão as atividades realizadas durante o estágio.

Levantamento bibliográfico

Esta etapa do projeto teve por objetivo realizar buscas de artigos, periódicos e patentes referentes a ensaios de armazenamento de gás por adsorção em escala piloto, bem como buscar informações sobre normas para recipientes de armazenamento de gás. Para tanto, utilizou-se das mais variadas formas, dentre elas a internet e busca em bibliotecas.

Projeto preliminar do protótipo

Nesta etapa, a principal atividade consistiu em realizar contatos com empresas que trabalham com fabricação de cilindros para que se realize o projeto do protótipo. Nestes contatos o ponto mais abordado foi a geometria que o recipiente deve apresentar. Em seguida, escolheu-se a empresa que confeccionou o protótipo.

Orçamento preliminar do projeto

De posse do projeto preliminar do protótipo, esta etapa consistiu em determinar quais as válvulas, tubulações e conexões que compõe o sistema, elaborando uma planilha de compras para que tais peças fossem adquiridas. Esta planilha de custos foi confeccionada a partir de cotações enviadas por diversos fornecedores dos equipamentos envolvidos.

Engenharia de detalhes do projeto

Nesta etapa do projeto foi reavaliado o sistema proposto pela empresa que confeccionou o protótipo, com o objetivo de verificar se o mesmo atendia as normas vigentes no Brasil, sempre se preocupando com a segurança do sistema.

Orçamento final

Definido o projeto final do protótipo, fez-se necessário definir todo o custo do mesmo, custo este que está diretamente relacionado à planta final do equipamento no que diz respeito à instrumentação e a serviços elétricos e de exaustão do sistema.

Fabricação do protótipo

Esta etapa caracterizou-se por acompanhar a fabricação do protótipo, verificando sempre se o mesmo estava sendo confeccionado segundo as normas pré-estabelecidas. Este acompanhamento foi realizado através de telefonemas e troca de e-mails

diretamente com engenheiro responsável pela linha de produção de cilindros da empresa responsável pela fabricação do protótipo.

Confecção e entrega do relatório

Nesta última etapa do estágio, foi elaborado e entregue um relatório à universidade e ao LPG. Neste relatório consta uma breve introdução sobre o assunto abordado no mesmo, uma apresentação da empresa onde foi realizado o estágio, a fundamentação teórica dos assuntos abordados ao longo de todo o projeto, descrição e desenvolvimento das atividades propostas no plano de estágio, conclusões do trabalho, referências bibliográficas que serviram de suporte para realização do mesmo e anexos.

De uma forma geral, para o desenvolvimento deste projeto, buscou-se seguir a metodologia representada no fluxograma mostrado na Figura 10.

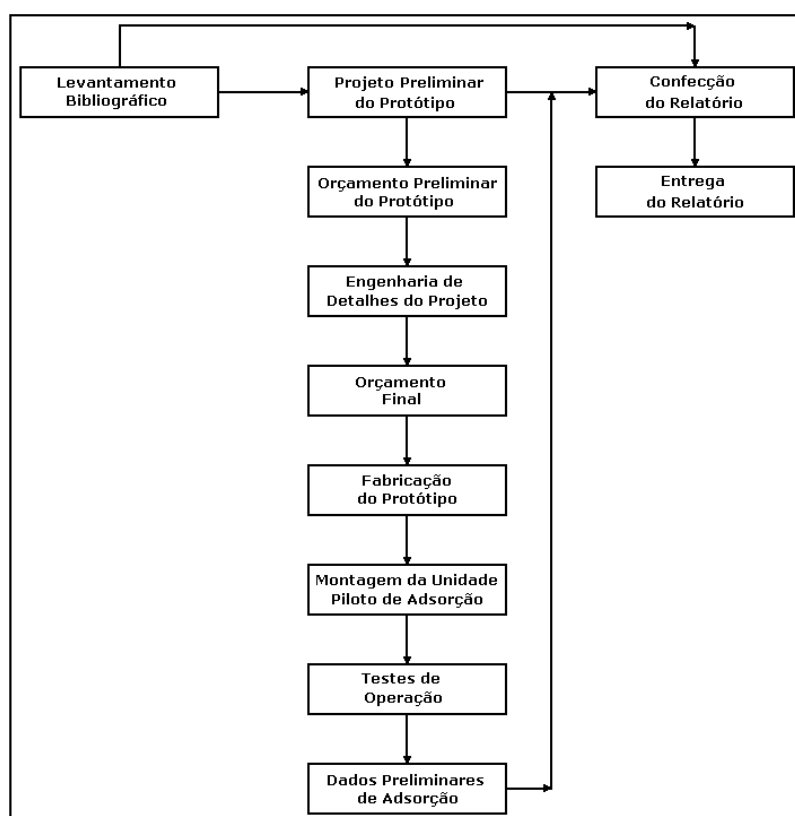


Figura 10: Fluxograma de atividades propostas para a realização do projeto

Através da Figura 10 e do texto que a antecede, verifica-se que três atividades (montagem da unidade piloto de adsorção, testes de operação e obtenção dos dados) não foram executadas. Contudo, o grupo do LPG procurou desenvolver uma metodologia para a execução das mesmas no momento em que for possível sua realização. Na seção de discussões deste relatório serão apresentadas algumas das decisões tomadas pelo grupo para execução de tais atividades.

5. Desenvolvimento das Atividades e Discussões

A seguir serão apresentados os resultados obtidos durante o período de estágio, bem como uma breve discussão a respeito de alguns deles.

5.1. Levantamento Bibliográfico

Esta atividade foi desenvolvida ao longo de todo o período de estágio e apresentou excelentes resultados, uma vez que ao término do estágio o LPG passou a contar com um acervo sobre armazenamento de gás por adsorção maior do que o existente no início do projeto. Este aumento se deu pelo fato de serem incorporados novos artigos (e/ou outras formas de referência), bem como a atualização dos já existentes que por algum motivo não se encontravam no laboratório. A seguir serão alguns dos trabalhos analisados durante o estágio.

Rojas et al, 2003

O grupo do CTGÁS utilizando diversos materiais adsorventes obteve capacidades de armazenamento de 80 v/v. Apesar deste valor encontrar-se abaixo dos reportados na literatura novos estudos estão sendo realizados, no sentido de aumentá-lo.

Burchell et al, 2000

A pedido do Departamento de Energia do governo norte americano, este grupo iniciou pesquisas na área de armazenamento de gás por adsorção. Conseguiram resultados bastante satisfatórios, pois logo no início conseguiram uma capacidade de armazenamento de 120 v/v (o GNC apresenta 220 v/v) utilizando carbonos monolíticos, e atualmente chegaram a 180 v/v (aproximando-se do GNC). Os resultados alcançados pelo grupo já lhes renderam várias patentes, entre outras podemos destacar as seguintes: patente US nº 6.475.411 em novembro de 2002 e a patente US nº 6.090.477 em julho de 2000.

Mota, 1999

Pesquisou sobre o impacto que a composição do gás natural exerce sobre o processo de adsorção. O trabalho consistiu em modelar o ciclo de operações de armazenagem como sendo uma série de processos com dois passos consecutivos (Figura 11), um constituído de carga, com uma composição de gás na mistura fixa seguida por uma descarga a uma taxa de fluxo molar constante.

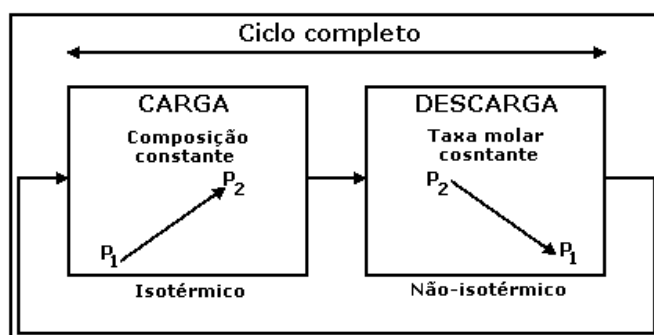


Figura 11: Esquema do sistema utilizado por Mota (Mota, 1999)

Neste trabalho foi observada a necessidade de um leito filtrante para retirar as impurezas do gás como os hidrocarbonetos de alto peso molecular, pois foi verificado que a baixas pressões os hidrocarbonetos de maior massa molecular são adsorvidos preferencialmente, diminuindo a capacidade de armazenamento do metano, como pode ser observado na Figura 12.

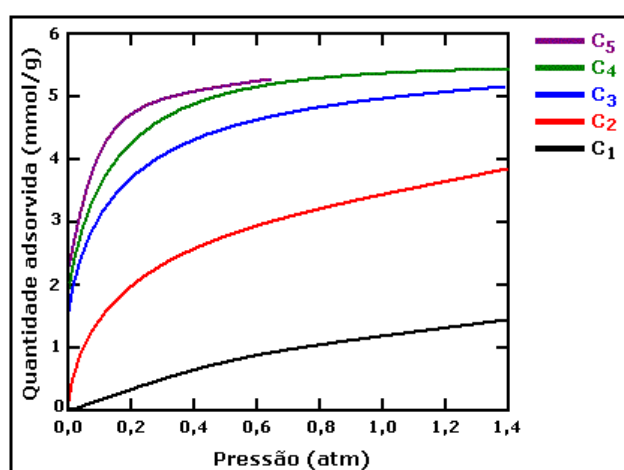


Figura 12: Resultados obtidos por Mota (Mota, 1999)

Menom et al, 1998

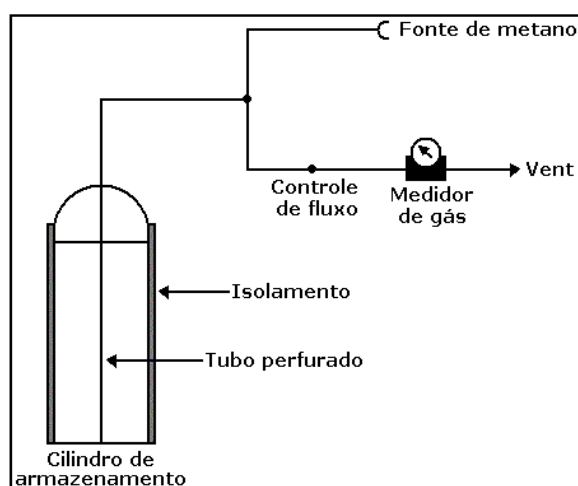
Estes pesquisadores realizaram uma revisão sobre armazenamento de gás natural para uso veicular em adsorventes porosos. Verificou-se que em todos os trabalhos a capacidade de armazenamento estava intimamente ligada à área superficial dos adsorventes. Este trabalho também revelou que para um adsorvente ser empregado nesta tecnologia deve apresentar algumas características, a saber: ser predominante microporoso, possuir baixo calor de adsorção, alta capacidade calorífica, ser extremamente hidrofóbico e ter um baixo custo.

Wegrzyn et al, 1996

Iniciaram um trabalho sobre armazenamento de gás natural fazendo uma comparação entre os três tipos de armazenamento do gás. Como conclusões do trabalho, verificaram que para veículos de passageiros, o GNC tem sido o método mais procurado, contudo recentes avanços na tecnologia GNA levaram o gás natural adsorvido a níveis de armazenamento próximos aos do gás natural comprimido.

Chang et al, 1996

Realizaram uma pesquisa sobre o procedimento e a performance na armazenagem do gás natural adsorvido em cilindros durante a descarga. Observaram que a baixa condutividade térmica dos adsorventes é o principal fator que dificulta a utilização desta tecnologia. Verificaram, ainda, que a mudança na direção do fluxo de axial par radial através da inserção de um tubo perfurado no centro do cilindro (Figura 13), favorece a transferência de calor das paredes para a região central.



**Figura 13: Sistema utilizado por Chang e colaboradores em seus experimentos
(Chang et al, 1996)**

Sun et al, 1996

Utilizou-se nesta pesquisa um carbono ativado do carvão betuminoso. O objetivo principal deste trabalho foi descrever novas tecnologias para a produção de adsorventes de carbono ativado do carvão betuminoso. Os resultados desta pesquisa mostraram que a capacidade volumétrica de adsorção do metano aumenta com o aumento da área superficial e do volume do microporo.

Na Figura 14 estão apresentados os resultados obtidos por este grupo de pesquisadores.

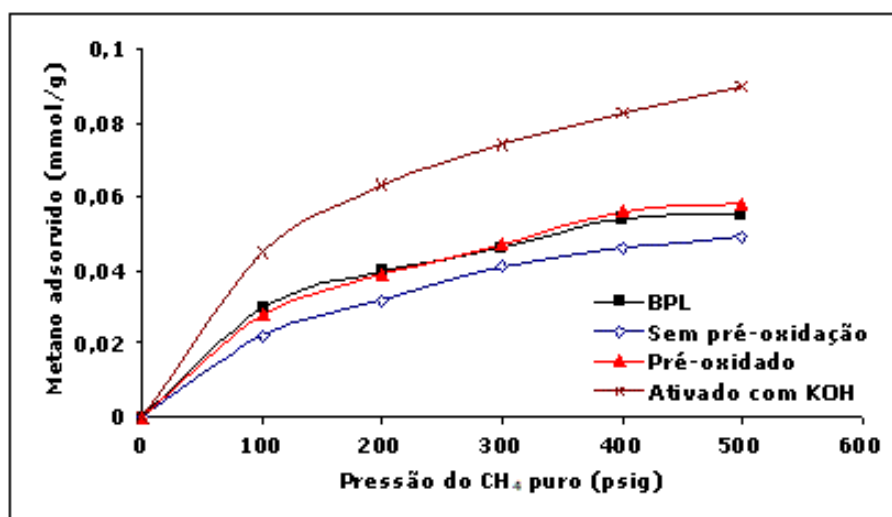


Figura 14: Resultados obtidos por Sun e colaboradores (Sun et al, 1996)

Brady et al, 1996

Estudaram sobre aplicações do carbono ativado de desperdícios de pneus empregados na armazenagem de gás natural e no controle da poluição. Neste trabalho, produziu-se sete diferentes carbonos e comparou-se os resultados com um carbono obtido comercialmente. Os resultados mostraram que os carbonos produzidos no trabalho apresentaram capacidades de armazenamento inferiores ao carbono comercial. Contudo, atribuíram estes resultados ao volume de poros dos carbonos produzidos, justificando que se aumentar o volume destes poros chegariam a uma capacidade de armazenamento de aproximadamente 90 v/v.

5.2. Projeto Preliminar do Protótipo

Nesta etapa do projeto não foi cumprido o objetivo inicial (ver seção anterior), pois no início do estágio já haviam sido feitos os contatos com os fabricantes e decidido qual a empresa que realizaria o projeto. Ficando a cargo do estagiário, apenas, a função de realizar constates contatos com a empresa escolhida, visando uma maior agilidade no processo de fabricação do protótipo.

5.3. Orçamento Preliminar do Projeto

Com base no projeto apresentado pela empresa responsável pela confecção do protótipo, de forma preliminar, definiu-se os acessórios que deveriam compor o sistema para a realização dos testes de adsorção. Usou-se o termo “preliminar”, pois nesta etapa a preocupação maior residiu na montagem do sistema de uma forma geral, sem se deter muito a detalhes, como exemplo dimensões dos conectores, e sim quais os acessórios que irão compor o sistema de testes.

5.4. Engenharia de Detalhes do Projeto

Outra etapa que foi bem sucedida, visto que o projeto original da empresa fabricante do cilindro apresentava algumas irregularidades quanto a nossa necessidade. Dentre estas irregularidades podemos citar: tipo de rosca em desacordo com as normas e condições de operação distantes das previstas para realização dos testes. Contudo, estes problemas foram prontamente solucionados.

5.5. Orçamento Final

Agora sim, de posse do projeto final, podíamos pensar nos detalhes das conexões, tubulações e outros componentes do sistema experimental. Realizou-se diversas cotações com os objetivos de adquirirmos todos os componentes do sistema com o menor custo possível, porém atendendo sempre as normas vigentes. Esta etapa do projeto foi bastante importante para o LPG, uma vez que fizemos contatos com empresas até então “desconhecidas”, aumentando, dessa forma, a lista de contatos do laboratório.

5.6. Fabricação do Protótipo

Durante a realização do estágio, inúmeros contatos foram feitos com a empresa responsável pela fabricação do protótipo, visando agilizar e acompanhar mais de perto a fabricação do mesmo, para que não ocorresse nenhuma alteração no projeto final acordado entre as partes (Empresa – LPG).

5.7. Montagem da Unidade Piloto de Adsorção, Testes de Operação e Levantamento de Dados Preliminares de Adsorção

Estas etapas, não foram cumpridas em virtude de problemas relacionados à entrega de materiais, tanto no LPG quanto na empresa que confeccionou o protótipo, pois em uma de nossas últimas conversas com o pessoal da empresa ficamos sabendo que um de seus fornecedores atrasou a entrega de um pedido que seria de fundamental importância para conclusão do protótipo.

Entretanto, com o objetivo de caracterizar o adsorvente que será utilizado nos testes de adsorção, tentou-se realizar em nível de bancada o que posteriormente seria realizado em nível semi-piloto. Porém, mais problemas operacionais impediram a realização destes testes.

Apesar dos problemas acima descritos, procurou-se desenvolver uma metodologia de operação do sistema para ser executada quando o mesmo estiver pronto. A referida metodologia será apresentada a seguir.

5.7.1. Metodologia para Realização dos Testes de Adsorção

Para realização dos testes de adsorção se faz necessário a obtenção de certos instrumentos e outros materiais, visando obter do sistema os melhores resultados possíveis.

Sendo assim, o sistema experimental será montado segundo o esquema, bastante resumido, apresentado na Figura 15. Entretanto, algumas ações como carga e descarga do cilindro, seja com o adsorvente, seja com o gás, será detalhado um pouco mais ao longo desta seção.

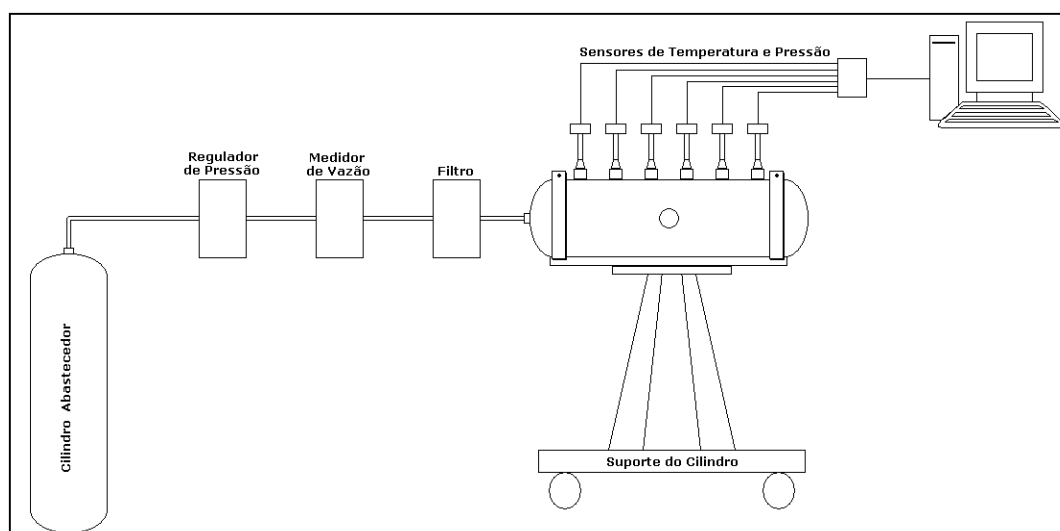


Figura 15: Esquema do sistema experimental para os testes de adsorção

Como pode ser observado na Figura 15, o sistema consta de um cilindro abastecedor, onde está armazenado o gás que será utilizado nos ensaios, seguido de um regulador de pressão para reduzir a pressão de 230 bar (existente no interior do cilindro) para 40 bar que será a pressão de operação do sistema. Logo após, existe um medidor/totalizador de fluxo, pois será de fundamental importância a quantificação do gás que entra e/ou sai do sistema, seguido de um filtro que terá tanto a função de impedir que moléculas com elevado peso molecular entrem no sistema quanto de evitar que particulados proveniente do adsorvente saia do mesmo (na descarga do gás), evitando dessa forma problemas com o medidor de vazão. Logo após esta série de componentes existe o cilindro de testes (protótipo), sustentado sob uma estrutura metálica projetada pelo próprio estagiário em conjunto com o pessoal do laboratório. E, por último existe conectado ao sistema de testes um computador, por onde será feita a aquisição dos dados necessários à construção das isotermas de adsorção.

Quanto ao cilindro de testes (ver Figura 15), devem-se observar as particularidades do mesmo, pois o cilindro foi construído apresentando sete orifícios, além do de conexão da válvula de cilindro, sendo um para a carga e descarga do

material adsorvente e os outros seis para fixação dos sensores de pressão e temperatura que constituirão o sistema experimental. A seguir será apresentada a metodologia que será empregada para carregar e descarregar o cilindro com o adsorvente e com o gás.

Carga e descarga do adsorvente

Tanto a carga quanto a descarga do material adsorvente (um carvão ativado produzido por uma empresa 100% nacional) será realizada pelo orifício situado na lateral do cilindro. Uma vez que o cilindro estará apoiado sob um suporte que lhe permita girar em todos os sentidos (ver Figura 16 e Anexo 3). Assim durante a carga o cilindro será girado de modo a posicionar o orifício de carga/descarga do adsorvente para cima, sendo assim, adicionado o adsorvente. Lembrando sempre de “sacudir” o cilindro com o objetivo de melhor empacotar o adsorvente. Já durante a descarga, o cilindro será novamente girado para posicionar o orifício para baixo, onde por gravidade o material sólido cairá, esvaziando, desta forma, o cilindro. No caso de alguns fragmentos do adsorvente continuarem no interior do cilindro pode se injetar um gás inerte para promover a “expulsão” do resíduo.

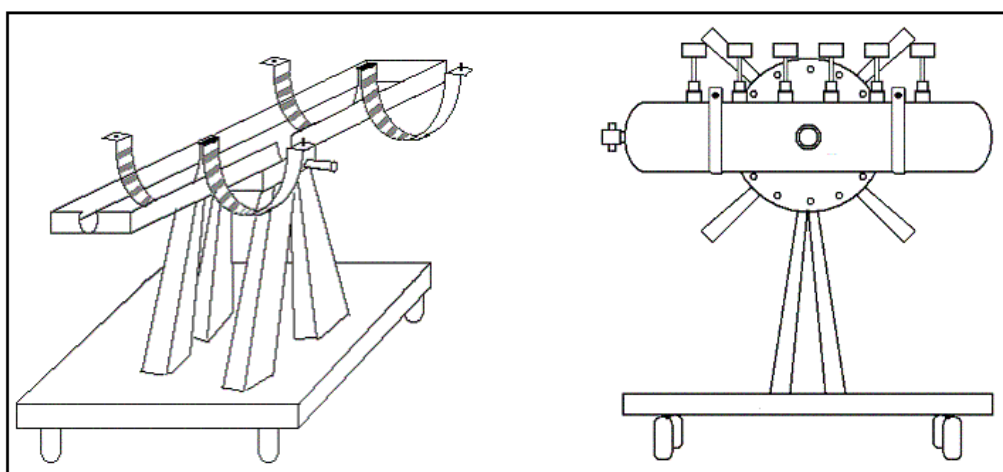


Figura 16: Prováveis configurações para o suporte do cilindro

Carga e descarga do gás

Para se apresentar o procedimento de carga do gás se faz necessário detalhar um pouco mais a Figura 15, no trecho entre o regulador de pressão e a válvula do cilindro de testes. Desta forma, temos como resultado o esquema ilustrado na Figura 17.

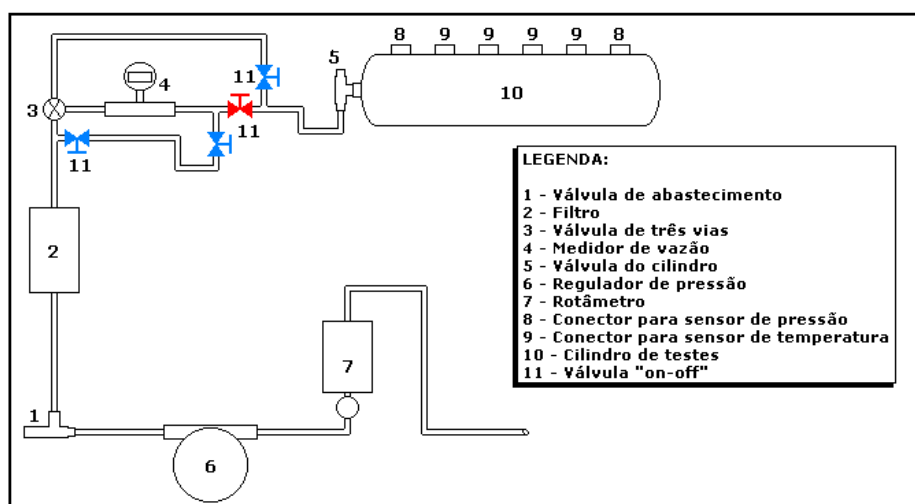


Figura 17: Proposta para carga e descarga do gás no sistema experimental

Durante o processo de pressurização (carga) do cilindro as válvulas “azuis” (figura) permanecem fechadas enquanto a válvula “vermelha” está aberta. E, durante a despressurização (descarga) do cilindro a válvula “vermelha” é fechada e as válvulas “azuis” são abertas.

Utilizando a metodologia acima descrita, utilizaremos o mesmo medidor de vazão para contabilizar tanto a massa de gás que entra quanto a que deixa o sistema.

5.8. Confeção e entrega do relatório

Esta é mais uma etapa que foi cumprida, pois em caso contrario o presente documento não existiria.

Quanto a execução da mesma, pode-se dizer que a etapa foi cumprida sem nenhum problema, visto que desde o início do estágio havia uma preocupação por parte do estagiário e dos supervisores em confeccionar o relatório para evitar tumultos de última hora.

Finalizando esta seção é importante frisar que o não cumprimento de algumas das atividades propostas não se deve ao grupo do LPG, pois o mesmo procurou de todas as formas agilizar ao máximo a realização de todas as atividades. E sim, ao não fornecimento de alguns materiais e/ou equipamentos nos prazos esperados pelo grupo.

Entretanto, o projeto encontra-se num estado de avanço satisfatório, pois com a chegada destes materiais serão de pronto iniciados os testes de adsorção.

6. Conclusões

Como conclusões deste trabalho podemos dizer que a partir da realização do mesmo:

- » O LPG conta com uma excelente bibliografia acerca do tema gás natural adsorvido, visto que a pesquisa bibliográfica foi muito bem executada;
- » O LPG firmou novas parcerias com fornecedores, seja de equipamentos, seja de materiais. O que foi muito importante para o laboratório;
- » O grupo de pesquisadores do LPG adquiriram uma qualificação a mais, pois em se tratando de um trabalho pioneiro no país é este grupo que detém grande parte das informações desta nova tecnologia (GNA);
- » Enfrentou-se alguns problemas quanto a aquisição de materiais. Porém, nada de difícil solução.

Entretanto, do ponto de vista de qualificação acadêmica para o estagiário, pode-se dizer sem a menor sombra de dúvida que o estágio no LPG foi de muita importância, uma vez que desenvolveu no estagiário outras formas de pensar e agir. Pois, apesar do estagiário não ter tido nenhum contato com processos, o estágio mostrou que para ser engenheiro químico não é preciso entender apenas os fenômenos físico-químicos que caracterizam sua profissão, e sim fornecer as condições (preocupando-se com os mínimos detalhes) para que tais fenômenos venham ocorrer.

7. Referências

ATKINS. D. W.; Físico-química, 6ª Edição, Volume 3, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro/RJ, 1999.

BRADY T. A., ROSTAM ABADI M., ROOD M. J., Applications for activated carbons from waste tires: Natural gas storage and air pollution control, Gas Sep. Purif.;AS SEP PURIF 10 (2): 97-102, 1996.

BIESEMEYER, M. A.; Gás natural veicular. Disponível em: www.gasnet.com.br/gasnet_br/gnv/gnv_artigos9.htm. Acesso em: 23/06/2003.

BURCHELL, T. D.; ROGERS, M. R.; Method of making improved gas storage carbon with enhanced thermal conductivity. Patente US nº 6.475.411, 2002. Disponível em: www.uspto.gov. Acesso em:29/04/2003.

BURCHELL, T. D.; ROGERS, M. R.; JUDKINS, T. D.; Gas Storage carbon with enhanced thermal conductivity. Patente US nº 6.090.477, 2000. Disponível em: www.uspto.gov. Acesso em:29/04/2003.

CHANG, K. J.; Talu O.; Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge, Elsevier Science Ltd, Applied thermal engineering, 16 (5), 359-374, 1996.

COOK T. L., KOMODROMOS C., QUINN D. F.; RAGAN, S.; Adsorbent storage for natural gas vehicles. em, Carbon materials for advanced technologies. Ed. BURCHELL T. D. Pergamon, 1999.

D'AGOSTO, M. A.; Reavaliando o uso do gás natural como combustível automotivo no Brasil. Disponível em: www.gasnet.com.br/gasnet_br/gnv/gnv_artigos1.htm. Acesso em: 23/06/2003.

GOMIDE, R.; Operações unitárias, 1ª Edição, Volume 4, Reynaldo Gomide (Edição do autor), São Paulo/SP, 1988.

MENON, V. C., KOMARNENI S.; D. LOZANO-CASTELLO, Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review, Kluwer Academic Publishers, Journal of Porous Materials, 5, 43-58, 1998.

MOTA, J. P. B.; Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption, AIChE Journal, 45 (5), 1999.

PIERROBON, E.; Gás natural veicular: mercado em expansão. Disponível em: www.gasnet.com.br/gasnet_br/gnv/gnv_artigos5.htm. Acesso em: 23/06/2003.

ROJAS, L. O. A.; DANTAS, J. H. A.; LOBATO, L. C.; OLIVEIRA, A. K. C.; MORAIS, C.; SOUZA, J. R.; Estudo de materiais adsorventes para o armazenamento de gás natural veicular, 2º congresso Brasileiro de Pesquisa & Desenvolvimento de Petróleo & Gás, Livro e CD de resumos do evento, Rio de Janeiro/RJ, 2003.

SEQUEIRA, S.; PORTUGAL, I.; Adsorção do violeta de cristal em areia – uma experiência simples para ilustrar os conceitos de adsorção. Disponível em: www.spq.pt/boletim/87/87_09.pdf. Acesso em: 06/05/2003.

SILVA CURBELO, F. D.; Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria do petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal/RN, 2002.

SOUZA, J. R.; Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal/RN, 2002.

SUN, J.; ROOD, M. M. J. J.; ROSTAM-ABADLI M.; LIZZIO A. A.; Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal, Gas. Sep. Purif 10 (2), 91-96, 1996.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEIA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V.; Fundamentos de engenharia de petróleo, Interciência, PETROBRAS, Rio de Janeiro/RJ, 2001.

WEGRZYN, J.; GUREVICH M.; Adsorbent storage of natural gas, Applied Energy, 55 (2), 71-83, 1996.

Anexos

Anexo 1. Plano de Trabalho de Estágio Supervisionado

	Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS Laboratório de Processamento de Gás - LPG
---	---

Estagiário: Davidson Willans da Silva Alves

Área de atuação: Armazenamento de Gás – Projeto de Protótipo de Cilindro

Supervisores: José Roberto de Souza, M.Sc. e Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas, M.Sc.

1.0. OBJETIVO

As tarefas a serem cumpridas no presente plano têm por objetivo fornecer ao estagiário a experiência profissional requerida para completar sua formação acadêmica. Além disso, o trabalho visa projetar uma unidade piloto de adsorção de gás natural para avaliar os processos de adsorção/dessorção do GN.

2.0. DURAÇÃO DO PROJETO

O estágio terá uma duração de 18 (dezoito) semanas, incluindo a entrega do relatório final.

3.0. CARGA HORÁRIA

O estagiário deverá se dedicar ao estágio no mínimo 30 (trinta) horas por semana.

4.0. SUPERVISÃO

O estagiário receberá permanente apoio do supervisor e/ou do pessoal designado para o bom desenvolvimento do trabalho. Todo documento ou forma de comunicação referente ao projeto terá que ser aprovado pelo supervisor ou substituto do mesmo.

5.0. SIGILO

O projeto a ser desenvolvido tem caráter sigiloso, comprometendo-se o estagiário a não divulgar e/ou utilizar em benefício próprio os resultados e/ou informações obtidas no desenvolvimento do projeto.

Qualquer tipo de publicação originada pelo projeto deverá ter aprovação previa do supervisor.

6.0. ATIVIDADES

As atividades a serem desenvolvidas pelo estagiário são:

1. Levantamento bibliográfico;
2. Projeto preliminar do protótipo;
3. Orçamento preliminar do protótipo;
4. Engenharia de detalhes do projeto;
5. Orçamento final;
6. Fabricação do protótipo;
7. Montagem da unidade piloto de adsorção;
8. Testes de operação;
9. Levantamento de dados preliminares de adsorção;
10. Confeção e entrega do relatório.

7.0. CALENDÁRIO

O calendário previsto para a realização das tarefas é o apresentado no quadro a seguir:

Quadro A1.1: Calendário proposto para realização do estágio

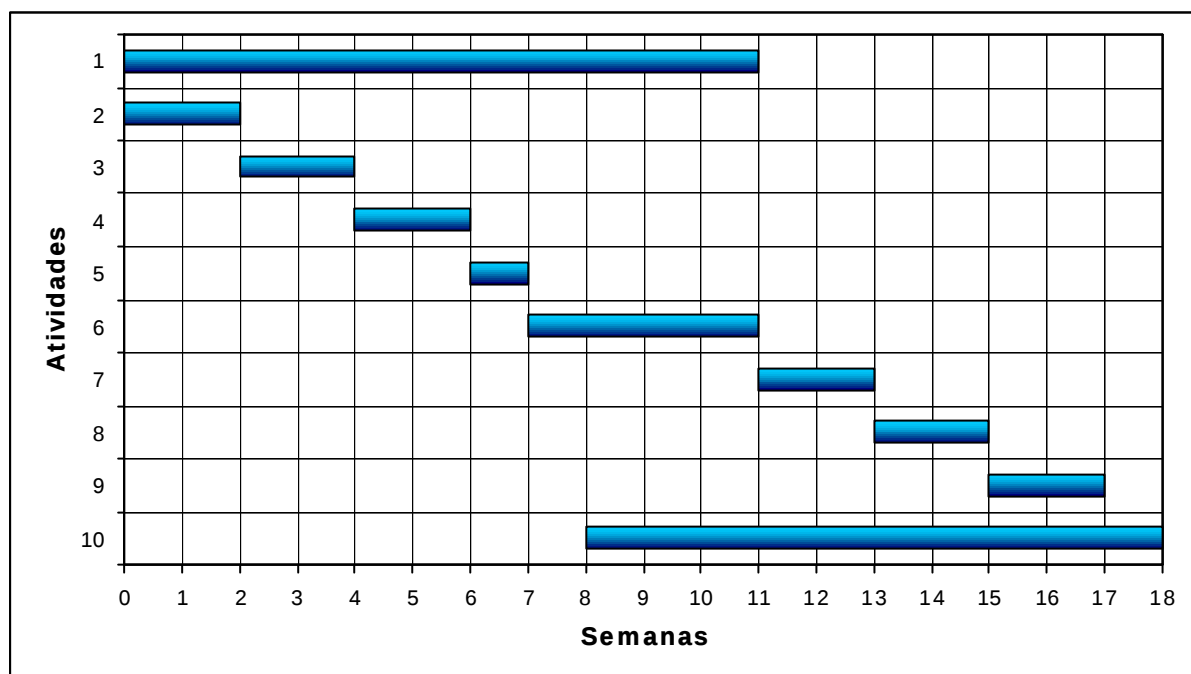
Semana	Segunda	Terça	Quarta	Quinta	Sexta
ABRIL					
1	7	8	9	10	11
2	14	15	16	17	18
3	21	22	23	24	25
4	28	29	30		
MAIO					
5				1	2
6	5	6	7	8	9
7	12	13	14	15	16
8	19	20	21	22	23
9	26	27	28	29	30
JUNHO					
10	2	3	4	5	6
11	9	10	11	12	13
12	16	17	18	19	20
13	23	24	25	26	27
14	30				
JULHO					
15		1	2	3	4
16	7	8	9	10	11
17	14	15	16	17	18
18	21	22	23	24	25

Feriado

Anexo 2. Cronograma de Atividades

Para desenvolver as atividades apresentadas no anexo anterior, procurou-se seguir o cronograma apresentado no quadro abaixo.

Quadro A2.1: Cronograma das atividades propostas no plano de estágio



Anexo 3. Informações Relevantes para o Projeto do Suporte

A seguir serão apresentadas as informações úteis para a realização do projeto do suporte para o protótipo do cilindro de GNA.

- ? A massa total do carregamento, ou seja, massa do cilindro mais a massa do adsorvente é de aproximadamente 40 kg;
- ? O sistema deverá ser giratório, com capacidade de giro de 360° em todos os sentidos. Contudo deverá estar equipado com um sistema de trava;
- ? Deve apresentar rodízios. Além de um sistema que permita travar as rodas;
- ? As dimensões e especificações do cilindro são:
 - » Diâmetro: *restrito*;
 - » Comprimento: *restrito*;
 - » Material: ver Anexo 4;
- ? Existirão conexões ao longo de todo comprimento do cilindro. Porém com espaçamento entre as mesmas, além de uma abertura localizada no centro do cilindro (com eixo formando 90° com o eixo das conexões), por onde será carregado o adsorvente.
- ? O sistema será operado em regime de bateladas, isto é, o sistema será totalmente carregado e em seguida colocado em uma posição fixa (horizontal) onde serão realizados os testes e em seguida descarregado.

Anexo 4. Espessura Mínima para Cilindro P-31,5 (CTGAS) Conforme Norma ASME VIII DIV. 1ª Edição 2001⁵

? Corpo

$$t = \frac{P \times R}{S \times E + 0,4 \times P}$$

Onde: t = Espessura mínima da parede;
P = Pressão máxima de serviço ou pressão de projeto;
R = Raio externo;
E = Fator de eficiência de solda;
S = Limite de resistência.

Material: Aço qualificado conforme norma ASME A 285.

? Tampo

$$t = \frac{P \times D}{2 \times S \times E + 1,8 \times P}$$

Onde: t = Espessura mínima da parede;
P = Pressão máxima de serviço ou pressão de projeto;
D = Diâmetro interno;
E = Fator de eficiência de solda;
S = Limite de resistência.

Material: Aço qualificado conforme norma ASME A 285.

? Material Opcional:

- 1 – ASTM A 414 Gr D – L.R. = 414 MPa (NBR 7460 GL-4 / 430 Mpa)
Corpo: 3,88 min. / 4,25 nominal
Calota: 4,04 min. / 4,25 nominal
- 2 – ASTM A 455 – L.R. = 517 Mpa (LNE 38 / 515 Mpa)
Corpo: 3,24 min. / 3,35 nominal
Calota: 3,38 min. / 3,75 nominal

⁵ Fornecido pelo fabricante do cilindro