

## RESUMO DO PRH 30

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS NICRALC.....	200
Caio Vinícius Rodrigues Barbosa, Wanderson Santana da Silva.....	200
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS SINTERIZADAS EM DOIS PASSOS.....	202
Gislaine Bezerra Pinto, Nascimento, R. M.; Martinelli, A. E. ....	202
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO E DE MAGNÉSIO SUPORTADOS EM AISBA-15 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	204
Luzia P. F. C. Galvao, Valter J. Fernandes Junior1, Pedro J. M. Torres .....	204
DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES DE NIÓBIO SUPORTADOS EM MATERIAIS MESOPOROSOS TIPO SBA-15 PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	206
Anne Gabriella Dias Santos, Antonio Souza Araujo, Luiz Di Souza .....	206
ESTUDO DA ESTABILIDADE RELATIVA DE ALCENOS PELA TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS.....	208
Gutto Raffyson Silva de Freitas, Caio Lima Firme .....	208
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE GRAFTIZADA COM POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) .....	210
Bruna V. de Lima, Rosângela R. L. Vidal e Rosângela de C. Balaban.....	210
INVESTIGAÇÃO DA TENACIDADE A FRATURA DE AÇOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE TUBULAÇÃO APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO. .....	212
Natália Kelly Soares Araújo, Hudson Diniz, Wanderson Santana da Silva.....	212
CO-SINTERIZAÇÃO DE BI-CMADAS ANODO/ELETRÓLITO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	214
Paulo Pereira de Brito Neto, Rubens Maribondo do Nascimento .....	214

## ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS NICRALC

Caio Vinícius Rodrigues Barbosa<sup>1</sup>, Wanderson Santana da Silva<sup>2</sup>

Bolsista GRA PRH-30 ANP, [caio.vrb@hotmail.com](mailto:caio.vrb@hotmail.com), <sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, UFRN

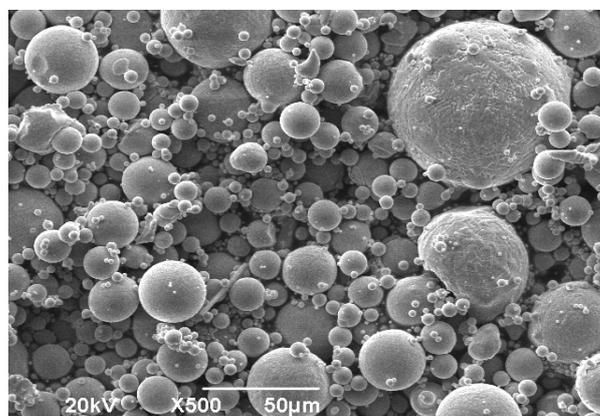
<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, PPGCEM, UFRN.

**MOTIVAÇÃO/DESAFIOS:** Na indústria do petróleo e gás, a tendência da produção offshore tem gerado novos desafios para a engenharia. As grandes profundidades, pressões e as altas concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em um poço de exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, como no caso do pré-sal, tem aumentado de maneira significativa a demanda por ligas metálicas com alta e resistência mecânica e à corrosão em elevadas temperaturas. Em alguns casos mais severos de corrosão nos quais os equipamentos estão submetidos a condições críticas de operações que envolvem temperaturas elevadas, produtos químicos agressivos, presença de tensões associadas à possibilidade de corrosão, as ligas de níquel tem sido uma boa alternativa. As ligas NICRALC já demonstraram excelentes desempenhos quando avaliadas do ponto de vista da resistência ao desgaste, à oxidação, à corrosão, da resistência ao escoamento e da tenacidade à fratura, devido a sua estrutura composta por uma matriz de Ni<sub>3</sub>Al e carbonetos de cromo dispersos. Entretanto, essa família de ligas apresenta uma série de problemas de fundição como rechupes, porosidade, micro trincas, entre outros. Dessa forma existe a necessidade de realização de um estudo da obtenção dessas ligas através da metalurgia do pó com o propósito de tentar obter peças com geometrias complexas com um melhor controle da quantidade de defeitos.

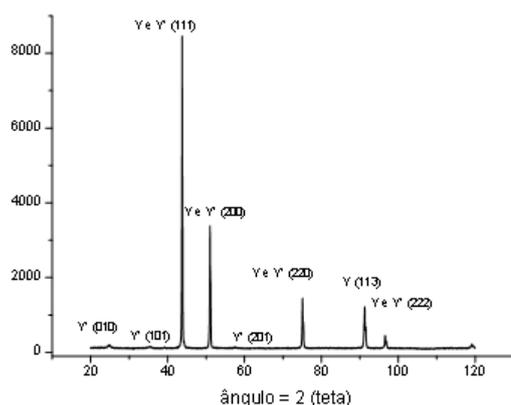
**OBJETIVO:** O presente trabalho tem como principais objetivos: realizar um estudo da sinterização de ligas NICRALC e uma eventual caracterização microestrutural dos pós deste material através de técnicas como MEV, DRX e granulometria. O estudo da sinterização vem sendo realizado através de análises térmicas de dilatométrica e sinterização em forno tubular com atmosfera controlada em diferentes temperaturas.

**APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO:** As superligas de níquel por apresentarem excelentes características em relação a resistência a corrosão tem sido utilizadas para substituir os aços inoxidáveis em casos mais severos de corrosão em que o material está submetido a condições críticas de operação como temperaturas elevadas, produtos químicos agressivos, presença de tensões associadas a possibilidade de corrosão, entre outras. As ligas NICRALC apresentam características como: elevada resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência a corrosão, e dessa forma, podem ser aplicadas nos recém descobertos campos de petróleo na chamada camada pré-sal, que estabelecem novos desafios a ciência, de desenvolver novas ligas com resistência ainda maior a esforços mecânicos e a corrosão. O desenvolvimento desse trabalho é importante do ponto de vista tecnológico, pois permite a compreensão dos mecanismos de falha e de desgaste obtidos em ensaios anteriores, permitindo que futuramente esse novo material possa ser apresentado ao mercado como uma alternativa econômica à indústria do petróleo e correlatas.

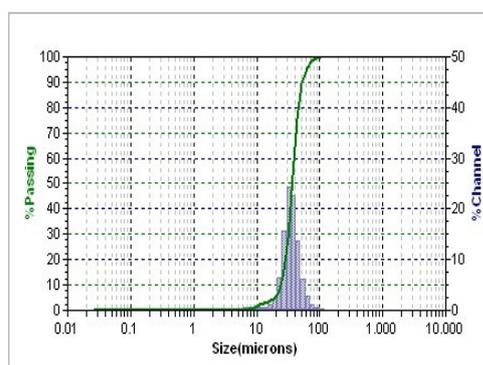
**RESULTADOS OBTIDOS:** Os resultados obtidos até o presente momento são correspondentes a caracterização microestrutural dos pós da liga NICRALC e estão ilustrados na figura 1 a seguir.



(a)



(b)



(c)

Fig.1- (a) MEV dos pós da liga NICRALC ilustrando sua morfologia e distribuição de tamanhos; (b) Gráfico de dispersão granulométrica; (c) Difratoograma característico dos pós da liga NICRALC.

As análises referentes à sinterização do material estão sendo realizadas. Através do ensaio de dilatométrica percebeu-se uma contração volumétrica a partir de 1200°C indicando o início da sinterização. As amostras serão posteriormente sinterizadas em forno tubular sob atmosfera controlada e em seguida serão caracterizadas para determinar as características microestruturais e suas propriedades.

## CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS SINTERIZADAS EM DOIS PASSOS

Gislaine Bezerra Pinto<sup>1</sup>, Nascimento, R. M.<sup>1</sup>; Martinelli, A. E.<sup>1</sup>

Bolsista DSc PRH- 30 ANP, [gislainebp@gmail.com](mailto:gislainebp@gmail.com), <sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

**MOTIVAÇÃO/DESAFIOS:** Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica por uma reação direta. Existem muitos tipos de células a combustíveis e elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito usado. Um dos tipos é a célula a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC), na qual o eletrólito trabalha como condutor de íons oxigênio ( $O^{2-}$ ), dentro de uma faixa de temperatura até 1000°C. Devido à alta temperatura de operação existem alguns problemas, como, incompatibilidade e instabilidade de materiais, degradação térmica e alto custo. Com a intenção de minimizar estes problemas, foram desenvolvidas as Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC), células que tem a temperatura crítica de operação reduzida, a temperatura passa a ser na faixa de 600°C a 800°C com boa condutividade iônica. Um dos mais promissores materiais usados para eletrólitos de IT-SOFC é a céria dopada com gadolínio devido à alta condutividade iônica e boa compatibilidade com os eletrodos. O interesse em sinterizar e sinterizar cerâmicas nanocristalinas deve-se as melhorias significantes relatadas nas mesmas. O reduzido tamanho de grão, na escala de 10 a 60 nm confere as cerâmicas nanoestruturadas propriedades elétricas, térmicas, óticas e mecânicas superiores. Adicionalmente, melhora a sinterabilidade em temperaturas mais baixas em comparação com materiais micrométricos. O aumento do tamanho de grão durante a sinterização pode ser controlado pela dispersão de partículas de segunda fase e pelo método de sinterização em dois passos (two-step sintering). Este método consiste em aquecer a amostra a uma temperatura T1, a qual permite atingir a densidade crítica ( $\rho^*$ ) para gerar poros instáveis, e então, elevar até a temperatura T2 que conduza a sinterização sem crescimento de grão a temperatura baixa até a completa densificação.

**OBJETIVO:** O objetivo deste trabalho é caracterizar amostras de céria dopada com gadolínio sinterizado em dois passos através da técnica de espectroscopia de impedância com a intenção de observar o comportamento elétrico das amostras para serem aplicadas em SOFC.

**APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO:** Ultimamente o interesse no estudo e desenvolvimento de células a combustíveis tem aumentado devido à necessidade de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e diminuir a emissão de substâncias tóxicas na atmosfera. As demais fontes de produção de energia renovável, como água, vento e sol, também têm sido desenvolvidos, porém não são suficientes para cobrir a demanda de energia elétrica, além de serem fontes irregulares.



**RESULTADOS OBTIDOS:** Foi possível observar as diferentes contribuições microestruturais que interferem no transporte das cargas elétricas nas amostras de CGO em diferentes temperaturas.

**AGRADECIMENTOS:** Agradecemos ao apoio financeiro dado pela ANP e pela CAPES, bem como o apoio infra-estrutural a UFRN, NUPEGN, IW3 – Uni Bremen e IPEN (USP).



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO E DE MAGNÉSIO SUPORTADOS EM AISBA-15 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Luzia P. F. C. Galvao<sup>1</sup>, Valter J. Fernandes Junior<sup>1</sup>, Pedro J. M. Torres<sup>2</sup>

Bolsista DSc PRH-30 ANP, [patriciagalvao.ufrn@gmail.com](mailto:patriciagalvao.ufrn@gmail.com) <sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Catálise e Petroquímica, Departamento de Química, 59078-970, Natal RN, <sup>2</sup> Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Espanha)

**MOTIVAÇÃO/DESAFIOS:** Para superar o desafio de atender a crescente demanda por energia de forma sustentável, o biodiesel tem se demonstrado bastante promissor como alternativa energética, que possa substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. Industrialmente, o biodiesel é produzido através de reação homogênea de transesterificação de óleos vegetais na presença de espécies básicas utilizadas como catalisadores. Entretanto, este processo há a necessidade de purificação dos ésteres obtidos e a remoção da glicerina formada após a reação. Diante deste contexto, tem-se buscado catalisadores alternativos, que possa aprimorar o processo de produção de biodiesel, visando diminuir os custos e facilitar a sua produção. Neste trabalho, foram sintetizados o suporte AISBA-15 na razão Si/Al=50, e os catalisadores heterogêneos de óxido de zinco e de magnésio suportado sobre sílica mesoporosa AISBA-15, nas concentrações de 5, 10, 15 e 30%, com relação ao suporte. As propriedades texturais e a caracterização estrutural dos catalisadores e do suporte foram determinadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) acoplada ao analisador químico, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, análise térmica (TG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Os resultados de caracterização indicaram que o suporte AISBA-15 preservou a estrutura hexagonal ordenada, após a incorporação do óxido de zinco e do óxido de magnésio no suporte. Em relação aos catalisadores heterogêneos, ZnO-AISBA-15, observou-se a presença de nanopartículas de óxido de zinco dispersas na superfície e no interior dos canais microporosos e mesoporosos do suporte. A atividade catalítica foi avaliada pela reação de transesterificação do óleo de girassol via rota metálica, e alguns parâmetros reacionais foram otimizados com o catalisador mais ativo na produção de biodiesel pelo óleo de girassol. Para as séries de catalisadores heterogêneos, a amostra com 30% ZnO suportado na AISBA-15 apresentou melhor conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, cerca de 95,41 %, nas condições reacionais de: temperatura de 175 °C, com razão molar de 42:1, em agitação de 200 rpm e sob pressão de 14 bar durante 6 h. O catalisador MgO-AISBA-15 não apresentou atividade catalítica nas reações estudadas.

**OBJETIVO:** Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver novos catalisadores heterogêneos, no intuito de sintetizá-los, caracterizá-los, e posteriormente aplicá-los na reação de transesterificação do óleo de girassol, visando à produção de biodiesel.

**APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO:** A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente aliada às perspectivas de esgotamento das fontes de energia obtidas dos combustíveis fósseis tem impulsionado a indústria a desenvolver combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis e processos ambientalmente não agressivos. O uso de óleos vegetais como substituto do óleo diesel tem sido alvo de pesquisas nacionais e internacionais há muitos anos. De acordo com a legislação brasileira, o uso da mistura do biodiesel no diesel fóssil, conhecido como B5, tornou-se obrigatório a partir de janeiro de 2010. Então, para atender as futuras demandas do consumo de biodiesel, é necessário otimizar seu processo de obtenção, minimizando os custos operacionais e aumentando a qualidade do produto. Neste contexto, a produção de biodiesel por catálise heterogênea tem se mostrado bastante promissora, pois poderá reduzir os custos de sua produção, tornando-o mais competitivo em relação ao diesel fóssil. Com isso, há uma necessidade de formular uma política energética para o setor de transportes, que reduza a dependência do petróleo e das emissões de poluentes atmosféricos. Esses fatores

aliados aos econômicos, sociais e políticos têm provocado um crescente interesse pelos combustíveis renováveis e a aplicação de catalisadores heterogêneos no processo de produção de biodiesel.

**RESULTADOS OBTIDOS:** O suporte mesoporoso sintetizado do tipo AISBA-15, na razão Si/Al=50, obteve uma boa incorporação do alumínio no interior das paredes da peneira molecular, por meio de ligações Al – O – Si, mostrando um excelente grau de ordenação hexagonal, mediante o método hidrotérmico.

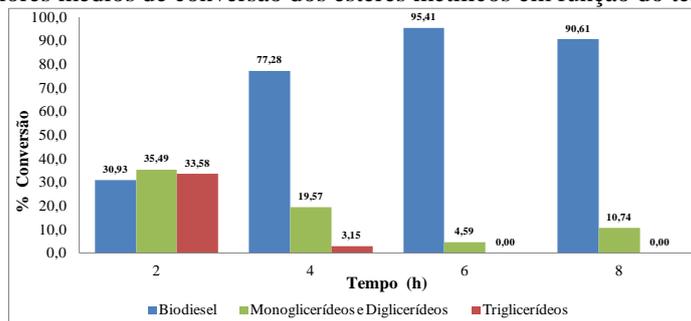
Os catalisadores heterogêneos sintetizados pelo método de volume incipiente revelou-se bem promissor na dispersão da fase ativa de óxido de zinco e de óxido de magnésio no suporte AISBA-15. Através deste método, os catalisadores heterogêneos sintetizados, principalmente, ZnO-AISBA-15 apresentaram uma forte interação entre ZnO com a sílica presente na parte interna e externa do suporte AISBA-15, o suficiente para evitar a lixiviação da fase ativa no metanol.

Após a incorporação dos óxidos metálicos no suporte, os catalisadores heterogêneos mesoporosos do tipo ZnO-AISBA-15 e MgO-AISBA-15, mantiveram a estrutura bem ordenada de mesoporos, entretanto, houve alterações significativas nas propriedades texturais da peneira molecular. A área superficial, a microporosidade (área e o volume microporoso), o volume poroso (Vp) e a espessura da parede (w) diminuíram, enquanto que houve um aumento do diâmetro médio de poros (Dp). Para o catalisador ZnO-AISBA-15, essas alterações podem ser explicadas pela contração da estrutura mesoporosa, devido a incorporação de ZnO no suporte, proporcionado pela interação Zn-O-Si. Mostrando-se mais acentuada para o catalisador 30% ZnO-AISBA-15, que está relacionado a maior concentração de nanopartículas ZnO existente na estrutura mesoporosa (mesoporos e microporos).

Os ensaios de otimização das condições operacionais na reação de transesterificação do óleo de girassol via rota metálica, utilizando os catalisadores sintetizados, mostrou que a razão molar metanol: óleo é o fator que mais influenciou dentre os parâmetros estudados. O melhor desempenho catalítico dessa classe de catalisadores estudadas refere-se aos catalisadores ZnO-AISBA-15. Isto pode ser atribuído a forte interação Zn-O-Si ocasionado pela boa dispersão dos sítios ativos no suporte, favorecendo na reação de transesterificação.

Na Figura 1 foi efetuado o estudo da velocidade cinética da reação de transesterificação, utilizando a razão molar metanol/óleo de 42:1, 2% de catalisador 30% ZnO-AISBA-15 e variando o tempo reacional, para obtenção dos valores médios da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel). A maior atividade catalítica (95,4%) foi obtida para o catalisador de 30% ZnO-AISBA-15, que apresentou uma excelente atividade catalítica, sob pressão autógena durante 6h. Este resultado obtido pode estar relacionado com a distribuição do óxido de zinco no suporte, como também a quantidade de sítios ativos presente na estrutura da AISBA-15. Não foi possível verificar a lixiviação da fase ativa nos catalisadores sintetizados neste trabalho, principalmente, os catalisadores de ZnO-AISBA-15. Assim, temos a possibilidade de uma contribuição de catalise heterogênea na de produção de biodiesel, pela reação de transesterificação.

Figura 1- Valores médios de conversão dos ésteres metílicos em função do tempo da reação



**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem a ANP/PRH-30, Petrobras e CNPq pelo suporte financeiro e também a Universidade de Málaga-Espanha pelas análises e testes realizados.

## DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES DE NIÓBIO SUPORTADOS EM MATERIAIS MESOPOROSOS TIPO SBA-15 PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.

Anne Gabriella Dias Santos<sup>1</sup>, Antonio Souza Araujo<sup>2</sup>, Luiz Di Souza<sup>3</sup>

Bolsista DSc PRH-30 ANP, [anne\\_gabriela@hotmail.com](mailto:anne_gabriela@hotmail.com), <sup>1</sup>Instituto de Química, Pós graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, <sup>2</sup>Instituto de Química, Pós graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, <sup>3</sup>Departamento de Química, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

**MOTIVAÇÃO/DESAFIOS:** A utilização de fontes renováveis para a produção de energia surge cada vez mais, como uma necessidade para garantir o desenvolvimento sustentável. Na atualidade, vem-se focando estudos no desenvolvimento de biocombustíveis que venham substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis, utilizados em motores por ignição. Dentre esses, o biodiesel vem tendo grande destaque, sendo produzido principalmente através da reação de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta e um catalisador. Outro tipo de processo que vem sendo utilizado é a pirolise ou craqueamento da biomassa, para produção de bio-óleo, biogasolina ou diesel verde, como vem sendo relatado na literatura. Esse processo é mais viável, uma vez que já se usa tecnologia parecida na indústria petrolífera para o refino do petróleo. No entanto, existem alguns gargalos e desafios a serem enfrentados e estudados para sua efetivação com sucesso, como por ex. a otimização do processo catalítico e do tipo de catalisador utilizado. Desta forma, catalisadores de nióbio suportados em materiais mesoporosos tornam-se promissores para esta aplicação, principalmente em função da questão estratégica pelo fato do Brasil ser o maior produtor deste metal. Desta forma são necessários estudos que viabilizem a utilização destes processos e catalisadores. Outro desafio encontrado é a respeito da utilização de novas oleaginosas para produção de biocombustíveis, as quais além de vantagens econômicas não devem concorrer com o setor alimentício para evitar o problema da falta de alimentos. Neste caso a matéria-prima escolhida para ser estudada é a Moringa Oleífera que teve todo o seu processo, desde a colheita, purificação da semente, extração do óleo e caracterização do mesmo estudado.

**OBJETIVO:** O objetivo deste projeto foi sintetizar novos materiais a base de nióbio e utilizá-los como catalisadores na reação de produção de biocombustível.

**APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO:** Os resultados obtidos nesta pesquisa até o presente momento, contribuem significativamente para a indústria do petróleo em três aspectos: 1- a produção de novos catalisadores que possuam o nióbio como insumo para produção de biocombustíveis, causa uma diminuição nos custos dos mesmos, uma vez que o Brasil é o maior produtor mundial deste insumo. 2- no tocante a produção de biocombustível, estudar uma nova matéria prima como a Moringa, que é típica da caatinga e não tem aplicações no mercado alimentício, também traz um impacto econômico, social e ambiental em função dela não competir com o mercado alimentício e ser indicada para plantio por agricultores do sertão brasileiro, já que esta não precisa de cuidados específicos para o cultivo e se adapta bem ao clima do semiárido. 3-no tocante ao craqueamento deste óleo para produção do bio-óleo, os testes

iniciais mostraram que o mesmo é viável e o estudo dos métodos aplicados para sua obtenção, é relevante para a indústria do petróleo. No aspecto ambiental, desenvolver catalisadores e aplicá-los para produção de biocombustíveis é ecologicamente correto, uma vez que pode diminuir os gases poluentes gerados pelos combustíveis fósseis. Cabe ainda destacar que os processos utilizados são parecidos e poderão ser aproveitadas as infraestruturas de processos já existentes na indústria petrolífera com ou até mesmo sem alterações, o que resulta em economia de montagem de infraestrutura.

**RESULTADOS OBTIDOS:** A seguir é relatada a metodologia desenvolvida e apresentados alguns resultados na forma de gráficos. Os catalisadores foram obtidos tanto pelo método de pós síntese como o durante a síntese, com diferentes porcentagens e razões molares de nióbio. Os materiais foram obtidos com êxito, como pode-se visualizar nas figura 1 e 2. Na fig.1 pode-se ver que as amostras apresentaram os três picos característicos do SBA-15, caracterizando assim uma estrutura hexagonal o que é confirmado pela micrografia eletrônica de transmissão da fig. 2.

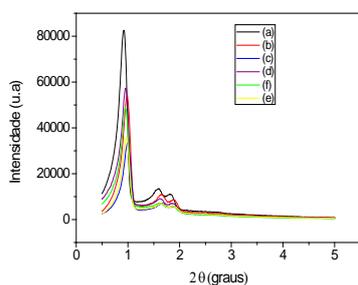


Figura 1. Difratoograma de raios- X em baixo ângulo das amostras (a) SiSBA-15, (b) Nb<sub>5</sub>SBA-15, (c) Nb<sub>15</sub>SBA-15, (d) Nb<sub>25</sub>SBA-15, (e) Nb<sub>30</sub>SBA-15 e (f) Nb<sub>35</sub>SBA-15, calcinadas.

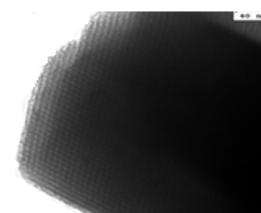


Figura 2. Microscopia eletrônica de transmissão do SBA-15

As sementes de Moringa foram colhidas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Antes da extração as sementes passaram por um processo de limpeza e tratamento. As sementes ficam encapsuladas numa casca sobre a amêndoa que foi retirada com a ajuda de uma espátula. Em seguida, as sementes foram colocadas na estufa para secagem durante 5 horas a temperatura de 105 °C (tempo necessário para retirada de toda a umidade das sementes). Após serem secas as sementes foram trituradas e postas em papel de filtro que foram fechados para formarem saches para posterior extração do óleo. A extração foi realizada com o método Soxhlet utilizando como solvente o hexano. O rendimento obtido foi de 40%, valor superior aos de várias oleaginosas relatadas na literatura. A caracterização físico-química apresentou resultados satisfatórios dentro das especificações exigidas, comprovando que o óleo pode ser usado como matéria prima para produção de biocombustível. O procedimento de craqueamento deste óleo está sendo otimizado, sendo realizado em um forno com passagem de gás inerte, em um sistema de destilação simples e em sistema de destilação a vácuo. Nesses primeiros resultados, obteve-se a acidez das frações, sendo estas separadas em fração aquosa (primeira fração) e a segunda (denominada como fração orgânica). Em ambas as frações de líquido orgânico a acidez encontrada ficou bem abaixo das obtidas na literatura, o que demonstra que a aplicação deste óleo está sendo viável para este fim. Pelo resultados de FTIR, pode-se observar que o craqueamento realizado no sistema simples, apresentou maior quantidade de hidrocarbonetos, vistos nas bandas próxima a 3000 nm e ao mesmo que tem uma diminuição da banda característica do compostos de carbonila próxima a 1700 nm.

**AGRADECIMENTOS:** A Universidade Petrobrás e Agência nacional de Petróleo pelo apoio financeiro, a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte e Universidade de Andaluzia pelas medidas realizadas.

## ESTUDO DA ESTABILIDADE RELATIVA DE ALCENOS PELA TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

Gutto Raffyson Silva de Freitas<sup>1</sup>, Caio Lima Firme<sup>1</sup>

Bolsista MSc PRH-30 ANP, [freitasrg@yahoo.com.br](mailto:freitasrg@yahoo.com.br), <sup>1</sup>Instituto de Química, <sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**MOTIVAÇÃO/DESAFIOS:** Presentes na composição do petróleo, os alcenos constituem a matéria-prima mais utilizada na síntese de compostos poliméricos. Um dos alcenos de maior importância é o etileno, que pode ser utilizado para produzir o etanol (álcool comum). Este processo é muito utilizado por países com pequena extensão territorial ou que não possuem climas favoráveis à produção de cana-de-açúcar. Muitos alcenos são utilizados como reagente para obtenção de surfactantes. Os surfactantes (tensoativos) são empregados para extrair o petróleo acumulado nos poros das rochas, pois diminuem a tensão superficial entre o óleo e a rocha, facilitando a migração do óleo. Além disso, os alcenos derivados do petróleo são matéria-prima para a produção de poliolefinas em indústrias petroquímicas.

Os processos de hidrogenação das frações do petróleo são empregados para remover impurezas de compostos com enxofre, nitrogênio e cloretos, que prejudicam os produtos petrolíferos, provocando corrosões nos equipamentos das refinarias e alterando as propriedades dos produtos. Os processos de hidrogenação das frações de petróleo podem ser divididos em: hidrotreatamento, hidroconversão e hidrocessamento. Estes processos permitem a obtenção de hidrocarbonetos com um baixo índice de contaminantes derivados de enxofre e nitrogênio, dentro das legislações ambientais.

O calor de hidrogenação é um dos critérios termodinâmicos mais utilizados para se avaliar a estabilidade relativa de alguns alcenos. Além de contribuir na compreensão de reações, ressonância, tensões e conformação destes compostos. A maioria dos alcenos apresentam calor de hidrogenação próximo a - 30 Kcal/mol. Assim, este calor de reação permite que se avalie a estabilidade relativa de alcenos isoméricos, cuja reação de hidrogenação os converta ao seu alceno análogo. Dessa forma, quanto menor a quantidade de energia liberada, mais estável é o alceno. Os efeitos dos grupos substituintes que estabilizam ou desestabilizam os alcenos estão relacionados com a eficiência cinética e termodinâmica das reações de hidrogenação dos alcenos. Os livros de química orgânica têm em comum, a explicação da estabilidade dos alcenos, em função do número de grupos alquila ligados aos carbonos da ligação dupla. Quanto mais substituído o alceno mais estável ele é. Porém, é encontrada divergência na explicação da ordem de estabilidade quando se analisa os alcenos dissubstituídos, onde os geminais, apresentam calores de hidrogenação que podem ser maiores ou menores que os seus isômeros cis e trans.

**OBJETIVO:** O presente trabalho tem como objetivo, o estudo do efeito de substituintes em alcenos e alcinos utilizando teoria do funcional da densidade (DFT) e a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM), de forma a avaliar a influência de substituintes retiradores e doadores de elétrons na estabilidade destas moléculas

insaturadas. E avaliar a questão da estabilidade relativa dos alcenos, que é abordada nos livros texto de química orgânica

**APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO:** Os estudo das reações de hidrogenação bem como a estabilidade dos produtos formados, estão diretamente relacionados à melhoria dos produtos de refino nas industrias. Nas refinarias de petróleo, a hidrogenação é utilizada nos processos de hidrotratamentos, cuja finalidade é a estabilização e melhoria da qualidade de cortes de petróleo através da remoção de compostos de enxofre, nitrogênio, cloretos, etc. São aplicados no tratamento nas diversas frações como gases, nafta, querosene, diesel, gasóleo, lubrificantes, parafinas, etc.

**RESULTADOS OBTIDOS:** Os resultados obtidos mostram que substituintes doadores de elétrons, como o lítio e grupos alquila estabilizam o alceno, já os grupos fortemente retiradores de elétrons como o flúor desestabilizam o alceno. Através dos resultados obtidos pela QTAIM foi observado que os grupos alquila não estabilizam a molécula por doação de elétrons, e sim, por uma leve remoção dos elétrons da ligação dupla, diminuindo a blindagem do átomo de carbono, provocando um aumento na força da ligação dupla. Foi observado também, que o calor de hidrogenação não é o parâmetro mais adequado para estudar a estabilidade relativa de compostos insaturados, pois ele só pode ser utilizado para isômeros e reflete apenas a estabilidade referente à ligação dupla. Dessa forma o calor de combustão é o critério mais indicado para o estudo da estabilidade destas moléculas. Contudo, o calor de hidrogenação possui a vantagem quando se estuda moléculas grandes, devido à menor incerteza nos valores de  $\Delta G$  em relação aos dados obtidos pelo calor de combustão.

**AGRADECIMENTOS:** ANP-PRH 30, pelo apoio financeiro

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE GRAFTIZADA COM POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA)

Bruna V. de Lima<sup>1</sup>, Rosângela R. L. Vidal<sup>2</sup> e Rosângela de C. Balaban<sup>1</sup>

Bolsista PRH-30 ANP, E-mail: <brunavlima@yahoo.com.br>, <sup>1</sup>Instituto de Química, LAPET – Laboratório de Pesquisa em Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina. Salvador – BA, Brasil.

**Motivação/Desafios:** A maior parte dos reservatórios de petróleo é candidata a processos de recuperação melhorada de petróleo. Isso porque uma quantidade significativa de óleo permanece nos reservatórios mesmo após a aplicação dos métodos tradicionais de recuperação. Os polímeros tradicionalmente utilizados nessas operações são as poli(acrilamidas parcialmente hidrolisadas e a goma xantana. Mas, nas últimas décadas, um grande número de patentes e artigos envolvendo poli(acrilamidas hidrofobicamente modificadas, poliuretanas etoxiladas hidrofobicamente modificadas e derivados de celulose hidrofobicamente modificados têm sido divulgados. A introdução de grupos hidrofóbicos em polímeros hidrofílicos pode levar à formação de agregados intra e intermoleculares. Nesse último caso, levando a um aumento da viscosidade.

**Objetivo:** O presente estudo descreve: a síntese da poli(N-isopropilacrilamida) - PNIPAM através da polimerização via radicais livres [1], a síntese de copolímeros graftizados termossensíveis contendo cadeia principal da carboximetilcelulose – CMC [2, 3], e aplica análise elementar e infravermelho (IV) para identificar a ocorrência da modificação química da CMC. Além disso, avalia a influência da taxa de cisalhamento e da temperatura nas propriedades da solução aquosa dos copolímeros, visando a sua utilização como viscosificante nas formulações empregadas na recuperação melhorada de petróleo.

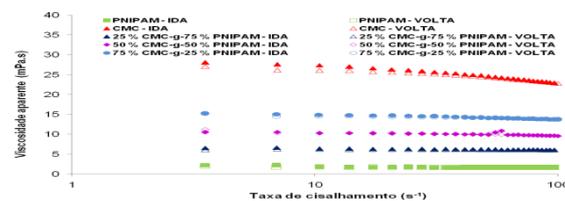
**Aplicação na Indústria do Petróleo:** A literatura mostra que apenas alguns copolímeros contendo cadeia principal hidrofílica modificada com cadeias laterais hidrofóbicas apresentam comportamento termoviscosificante, isto é, a viscosidade aumenta com o aumento da temperatura. No caso de copolímeros de CMC modificada com PNIPAM, o controle das propriedades reológicas pode ser feito fundamentalmente a nível molecular, controlando a composição hidrofílica e hidrofóbica. Este comportamento reológico é uma importante resposta tecnológica para resolver problemas relativos a algumas aplicações industriais, em que os fluidos aquosos são submetidos ao aquecimento durante a sua aplicação, no caso de injeção de fluido de perfuração em formação subterrânea profunda ou injeção de solução aquosa de polímero como agente viscosificante em reservatórios sob elevadas temperaturas a fim de aumentar a recuperação de petróleo.

**Resultados Obtidos:** De acordo com a composição elementar dos polímeros estudados, verificou-se que a carboximetilcelulose (CMC) não apresentou nenhuma quantidade significativa de N. As quantidades de C, H e N aumentaram conforme a cadeia da CMC foi modificada com PNIPAM, com diferentes composições. Já no espectro de absorção no IV da CMC foram mostradas algumas bandas características da deformação axial dos grupos carboxilato em 1610 cm<sup>-1</sup> e as bandas entre 1000 e 1200 cm<sup>-1</sup> da deformação axial do grupo éter da carboximetilação da celulose. Enquanto as bandas em 1383 e 1365 cm<sup>-1</sup> indicaram a presença dos grupos isopropil da PNIPAM. Assim, comparando os espectros da CMC e PNIPAM com os copolímeros foi possível confirmar a ocorrência da modificação química devido à presença de grupos funcionais de ambos os polímeros puros nos copolímeros.

A Figura 1 mostra a variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, na concentração polimérica de 6 g/L, em água destilada, à 25 °C, para CMC, PNIPAM e copolímeros: 25 % CMC-g-75 % PNIPAM, 50 % CMC-g-50 % PNIPAM e 75 % CMC-g-25 % PNIPAM. As viscosidades das soluções aquosas dos copolímeros e da PNIPAM praticamente não variaram com o aumento da taxa de cisalhamento, na faixa de 1 a 100 s<sup>-1</sup>, indicando um comportamento Newtoniano. Isto é, a

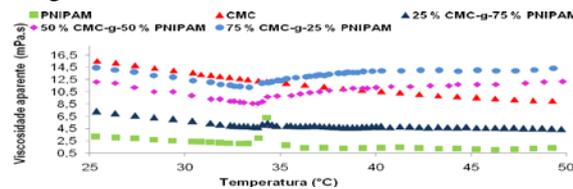
viscosidade não é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento. Além disso, foi possível observar que o efeito do cisalhamento é reversível para as soluções aquosas dos copolímeros e da PNIPAM. Neste caso, as soluções recuperam a sua viscosidade original quando o cisalhamento foi reduzido. Por outro lado, a solução aquosa de CMC exibiu comportamento pseudoplástico, ou seja, diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento pode ser atribuído a dois fatores: (i) orientação das cadeias de CMC na direção do fluxo, à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, e, (ii) desenovelamento das cadeias poliméricas sob cisalhamento e enfraquecimento das interações intermoleculares. Esta solução aquosa apresentou tixotropia, uma vez que, com a redução da taxa de cisalhamento, a viscosidade aumentou menos do que caiu.

**Figura 1:** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos polímeros: CMC, PNIPAM e dos copolímeros, na concentração de 6 g/L em água destilada, à 25 °C



Na Figura 2 observa-se que a viscosidade aparente da solução aquosa de CMC diminuiu com o aumento da temperatura, a uma taxa de cisalhamento constante. Por outro lado, o caráter termossensitivo da PNIPAM é evidenciado pelo surgimento de um pico por volta de 33 °C, temperatura na qual é observada uma transição de fase. Após essa temperatura a viscosidade da solução aquosa da PNIPAM volta a diminuir continuamente devido à predominância de interações intramoleculares que podem levar a separação de fase. Os copolímeros obtidos contendo composição química: 75 % CMC / 25 % NIPAM e 50 % CMC / 50 % NIPAM (proporção da alimentação) apresentaram comportamento termoviscosificante. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de ligações intermoleculares entre as cadeias laterais de PNIPAM, que passam a funcionar como reticulações entre as cadeias de CMC. Ao mesmo tempo as cargas presentes na cadeia principal de CMC inibem a separação de fase da PNIPAM.

**Figura 2:** Viscosidade aparente em função da temperatura dos polímeros: CMC, PNIPAM e copolímeros, na concentração de 6 g/L em água destilada, à 7,3 s<sup>-1</sup>



**Agradecimentos:** Os PRH30/ANP/MCT e PETROBRAS pelo suporte financeiro.

autores agradecem ao

**Referências Bibliográficas:**

1. B.V. de Lima, R.R.L. Vidal, N. do N. Marques, A.M.S. Maia, R. de C. Balaban, Polymer Bulletin, 2012 (First online)
2. M.R. de Moura, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2008, 18, 132.
3. C-F. Lee, C-J. Wen, W-Y. Chiu, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41, 2053.

## INVESTIGAÇÃO DA TENACIDADE A FRATURA DE AÇOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE TUBULAÇÃO APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.

Natália Kelly Soares Araújo<sup>1</sup>, Hudson Diniz<sup>2</sup>, Wanderson Santana da Silva<sup>3</sup>

Bolsista PRH-30 ANP, nataliaksa@hotmail.com, <sup>1,2,3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Campus, Lagoa Nova, Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

**Motivação/Desafios:** O rápido aumento recente da produção de petróleo e gás natural em resposta à grande demanda energética, de combustíveis derivados e de matérias primas para a indústria petroquímica vêm provocando crescentes desafios técnicos e científicos tanto para a indústria como para as universidades e institutos de pesquisa nacionais. Em função desta significativa expansão, torna-se necessário aumentar os níveis de segurança e confiabilidade operacional em sistemas dutoviários, além de garantir a redução de custos, o aumento da eficiência operacional e, mais importante, à eliminação de acidentes causadores de danos ambientais e acidentes potencialmente perigosos em áreas densamente urbanizadas. Paralelamente ao desenvolvimento de novas metodologias de avaliação de integridade estrutural, tais requisitos têm estimulado rapidamente a utilização de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) como uma maneira eficaz para a utilização de sistemas dutoviários operando a altas pressões e vazões com menor peso e menores custos construtivos.

No RN ainda se verifica capacidade instalada para a avaliação da tenacidade à fratura e de análise mais complexa da falha em dutos a partir dos critérios da mecânica da fratura. Diante desta constatação este trabalho pretende se constituir numa contribuição inicial para a instalação no RN de grupos de pesquisa, desenvolvimento e análise de falha, voltados para auxiliar o setor de petróleo e gás local diante deste novo cenário, dotando-o de autonomia sem a necessidade de apelar sempre para a ajuda de outros centros para a solução de suas demandas.

### Objetivo:

O objetivo central deste trabalho de pesquisa é estudar a tenacidade à fratura dos aços de alta resistência e baixa liga para a fabricação de tubos classificação API 5L X80. Para a realização desse estudo será necessário a fabricação de um sistema de baixo custo de nucleação de pré-trinca por fadiga, para a etapa de preparação dos corpos de prova de tenacidade à fratura dos tipos C(T) e SE(B), de acordo com Valdir [1], e um sistema de aquisição de sinais, que permita o monitoramento do crescimento de trinca durante a realização de ensaios de tenacidade baseados na mecânica da fratura elasto-plástica do tipo CTOD e integral J, a ser acoplado em uma máquina universal de ensaios convencionais do Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metais (LABMEM-DEMat/CT-UFRN).

### Aplicação na Indústria do Petróleo:

Os requisitos de qualidade de tubulações para transmissão de óleo e gás têm aumentado continuamente desde décadas passadas. Em conseqüência, a indústria de óleo e gás demanda maior

212

economia devido às longas linhas de transporte e a extração ativa em áreas de severas condições ambientais. Esta eficiência no transporte pode ser alcançada com a construção de tubulações empregando, aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), como os aços API 5L X65, X70 e X80. Estes aços apresentam boas propriedades mecânicas como elevada resistência mecânica e boa tenacidade, que permitem elevadas pressões de operação e elevadas taxas de transmissão de gás. Os aços API-X80 foram desenvolvidos e aplicados a distintos projetos de tubulação na última década. Além disso, o mercado precisa de mais economia e segurança no transporte de óleo e gás em ambientes hostis, que requisitam aços mais aprimorados como o API X80 com melhor tenacidade que os aços anteriormente desenvolvidos para este mesmo fim.

Os aços API X80 foram desenvolvidos para apresentar uma microestrutura com ferrita acicular, bainita e constituinte Martensita/Austenita (MA) disperso na microestrutura em forma de ilhas. Uma aceitável combinação de resistência e tenacidade é atribuída às microestruturas de ferrita acicular e ferrita poligonal muito fina [2]. Estes aços laminados na região austenítica, consistem de ferrita acicular e bainita superior, com uma pequena quantidade de MA. Estes microconstituintes conferem boas propriedades de resistência à tração, energia absorvida e temperatura de transição, devido à fração volumétrica de ferrita acicular, que tem um tamanho de grão efetivo pequeno [3].

No Brasil, a elaboração e utilização de aços tipo API 5L X80 produzidos por laminação controlada, ainda é limitada, onde combinações diversas entre temperatura e quantidade de deformação a quente objetivam elevados valores de resistência e tenacidade a partir dos efeitos do refino de grão e da precipitação de carbonetos e nitretos dos elementos microligantes [4] [5].

#### Resultados Obtidos:

O trabalho será realizado a partir do desenvolvimento de um projeto e fabricação de um sistema de baixo custo de nucleação de pré-trinca, para preparação de corpos de prova de tenacidade à fratura dos tipos C(T) e SE(B) a ser adaptado de desenvolvimentos de outros grupos [1]. O desenvolvimento do projeto e aquisição do material para usinagem dos componentes do equipamento e dos componentes eletrônicos para a montagem final do sistema já se encontra em andamento.

A caracterização da matéria prima será realizada através de imagens de microscópio óptico e MEV, análise química por fluorescência de Raio-X e micro-análise química por MEV-EDS, já em andamento. O comportamento mecânico dos aços API será avaliado pelos ensaios de tração, dureza além da determinação da temperatura de transição dúctil-frágil, medida através do ensaio de impacto Charpy em equipamento do LABMEM.

As medidas de tenacidade à fratura serão medidas através do ensaio CTOD, onde serão realizadas na máquina de ensaios universal com aparato apropriado. O estudo da superfície de fratura será feito através de MEV.

#### Referências Bibliográficas:

- [1] Effiting, Carmeane, Mecânica da Fratura Aplicada a Materiais Dúcteis e Frágeis, Dissertação de Mestrado, CCTUDESC, Joinville, 2004.
- [2] Kim, C. M.; Lee, J. B. Yoo, J. Y., 2005, "A Study on the Metallurgical and Mechanical Characteristics of the Weld Joint of X80 Steel". Proceedings of The Fifteenth (2005) International Offshore and Polar Engineering Conference, Seoul, Korea.
- [3] Shin, S. Y.; et. al., 2007, "Correlation of Microstructure and Charpy Impact Properties in API X70 and X80 Line-pipe Steels". Materials Science and Engineering A, 458 (2007) pp. 281-289.
- [4] MENDEZ, E. J., O Mercado de Aço de Elevado Valor Agregado, Tendências Tecnológicas e a Estratégia da Usiminas no Atendimento às Demandas, 62º Congresso Anual da ABM Vitória ES, julho 2007.
- [5] SILVA, C.N.P., Efeitos das separações na tenacidade de um aço microligado produzido por laminação controlada. 1986. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. São Paulo.

## CO-SINTERIZAÇÃO DE BI-CMADAS ANODO/ELETRÓLITO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Paulo Pereira de Brito Neto<sup>1</sup>, Rubens Maribondo do Nascimento<sup>2</sup>

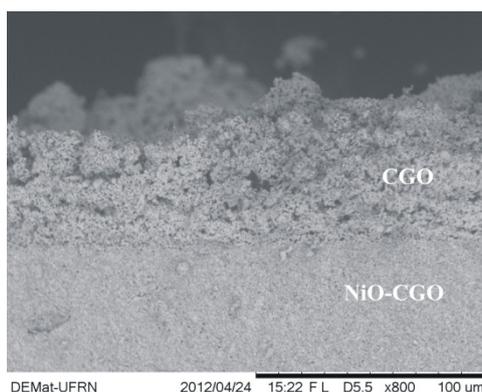
Bolsista PRH-30 ANP, paulojus26@hotmail.com, <sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Graduação, UFRN, <sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, PPGCEM, UFRN

**Motivação/Desafios:** Nos últimos anos, devido principalmente a questões ambientais, tem havido um grande desenvolvimento na área das células a combustível, que surgem como alternativas tecnológicas bastante promissoras para geração modular de energia elétrica a partir de energia química, sendo possível (com estudos aprofundados) a geração de MW de potência, reduzindo, assim, o consumo das fontes de energia não renováveis. As células a combustível têm um baixo custo de manutenção e pelo fato de serem compactas fazem com que esta seja de acionamento rápido. E quando em operação, geram energia continuamente. A configuração das células a combustível também permite que a energia seja gerada muito próximo da fonte de consumo, com alta eficiência energética (casa dos 90%, com recuperação de calor), de forma contínua, limpa e silenciosa. As SOFCs são bastante promissoras para a indústria da energia e do petróleo, uma vez que permitem a geração de elevada potência elétrica, bom rendimento e a possibilidade de ter como combustível o próprio gás natural produzido nas plataformas, já que este produz uma maior quantidade de elétrons quando reage no ânodo da célula. Porém as SOFCs são bem limitadas devido a sua camada operacional, tanto envolvendo as reações, como temperatura e pressão, devido a processos corrosivos e danos estruturais. Então torna-se necessário o estudo de novos materiais e/ou novos processamentos para compor a célula do tipo SOFCs.

**Objetivo:** O objetivo deste trabalho é o estudo das bi-camadas co-sinterizadas visando sua utilização para anodo/eletrolito para célula a combustível de óxido sólido. Neste contexto filmes de CGO foram preparadas sobre os substratos de NiO-CGO utilizando os recursos da técnica screen-printing. Visando a redução da temperatura de operação.

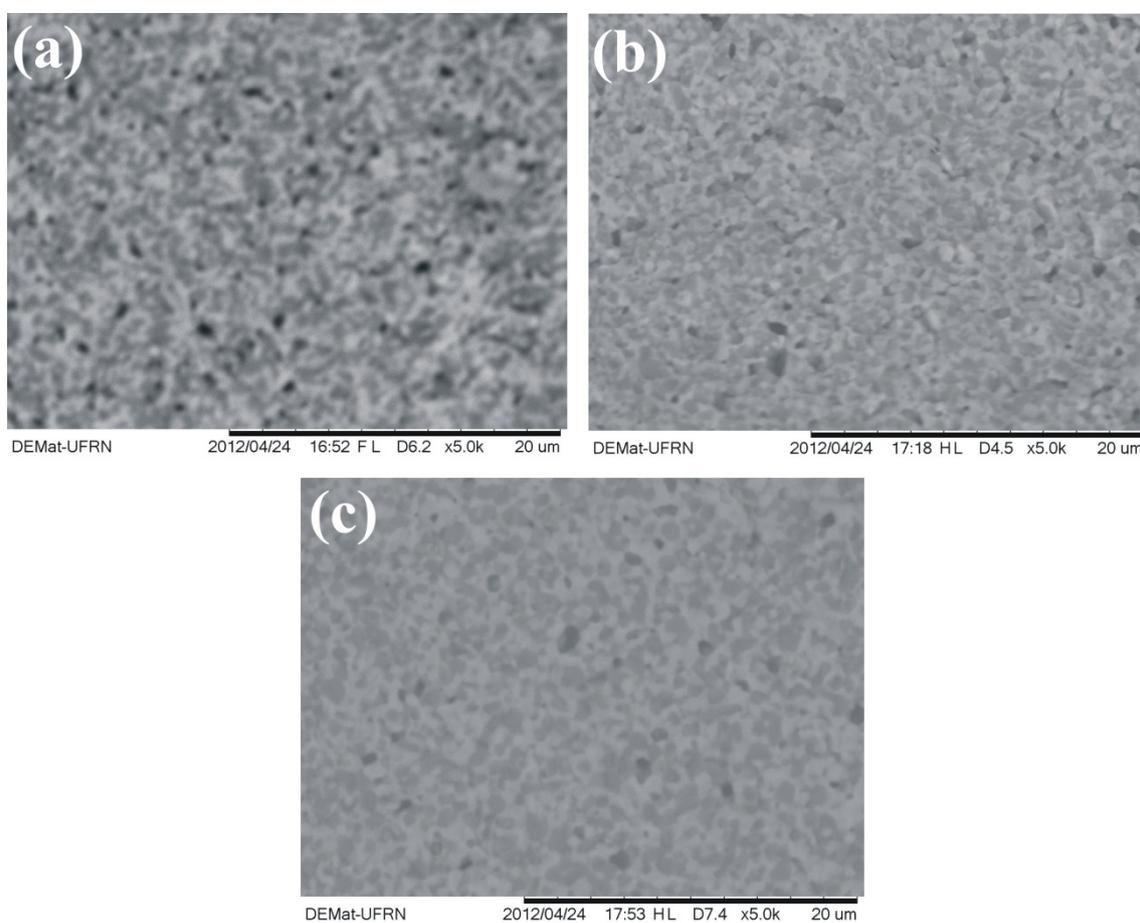
**Aplicação na Indústria do Petróleo:** As células a combustível de óxido sólido são versáteis em questão de combustível para seu funcionamento. Bons exemplos de combustíveis são desde hidrogênio até hidrocarbonetos como o gás natural, etanol e metanol. Suas aplicabilidades são promissoras para a indústria de petróleo, pois elas podem ter a capacidade de elevada geração de energia elétrica, alto rendimento e a possibilidade de ter como combustível o próprio gás natural produzido nas plataformas (para geração de energia elétrica na mesma). Essas e outras razões fazem com que as células a combustíveis sejam bastante estudadas visando melhoramento do seu desempenho em detrimento com a situação e o local onde elas estão sendo operadas desde diversos setores industriais como, em especial, o setor petrolífero.

**Resultados Obtidos:**



DEMat-UFRN 2012/04/24 15:22 F L D5.5 x800 100 um

Figura 1. Bi-camada CGO/NiO-CGO sinterizada a 1350°C.



DEMat-UFRN

2012/04/24 16:52 F L D6.2 x5.0k 20 um

DEMat-UFRN

2012/04/24 17:18 H L D4.5 x5.0k 20 um

DEMat-UFRN

2012/04/24 17:53 H L D7.4 x5.0k 20 um

Figura 6. Seções transversais dos substratos NiO-CGO sinterizados a diferentes temperaturas:

(a) 1350, (b) 1400 e (c) 1450°C.