

RESUMO DO PRH 39

MODELAGEM E DESENVOLVIMENTO DE UM SIMULADOR DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO REDES NEURAIS.....	303
Adriano dos Santos Rêgo, Sofiane Labidi	303
DETECÇÃO DE FALHAS EM DADOS SÍSMICOS USANDO SEMIVARIOGRAMA E APRENDIZADO DE MÁQUINA.....	305
Afonso Pereira Lopes, Anselmo Cardoso de Paiva.....	305
POTENCIAL DO ESTADO DO MARANHÃO, QUANTO A ORIGEM, PRODUÇÃO E QUALIDADE DE BIODIESEL, ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS... ..	307
Alex Oliveira Barradas Filho, Allan Kardec Duailibe Barros, Sofiane Labidi.....	307
DETECÇÃO DE FALHAS GEOLÓGICAS EM DADOS SÍSMICOS USANDO CORRELOGRAMA E APRENDIZADO DE MÁQUINA.....	309
Antônio Gomes da Silva Júnior, Anselmo Cardoso de Paiva.....	309
APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS E DA COMPUTAÇÃO EVOLUTIVA PARA DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES EM MISTURAS BIODIESEL/DIESEL	311
Christian Diniz Carvalho, Ph.D. Allan Kardec Duailibe Barros Filho, Dr. Sofiane Labidi	311
AVALIAÇÃO DE AGENTES ESTABILIZANTES PARA FORMULAÇÃO DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS A BASE DE ÁLCOOL E DIESEL	312
Felipe Gabriel Santos Furtado Cutrim, Wendell Ferreira de La Salles.....	312
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS.....	314
Israel Costa da Silva, Marlus Pinheiro Rolemberg	314
DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA EM FLUXO A BASE DE MULTICOMUTAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM BIODIESEL	316
José César C. Alencar Filho, Ridvan N. Fernandes	316
DETECÇÃO DE FALHAS EM DADOS SÍSMICOS USANDO COVARIÓGRAMA E APRENDIZADO DE MÁQUINA.....	318
Marcio Sygeaks Frazão Barros, Aristófanos Corrêa Silva.....	318
TECNOLOGIA LED: ILUMINAÇÃO COM EFICIÊNCIA E DURABILIDADE	320
Paulo César Lobo Rodrigues, Marcos Tadeu Resende.....	320
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA REAÇÃO CONVERSÃO DA GLICERINA EM ÉTERES	322
Renata Rodrigues Santos Valois, Adeilton Pereira Maciel.....	322
UTILIZAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO DE GRAFITE-POLIURETANA MODIFICADO COM SBA-15 PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu^{2+} EM ETANOL COMBUSTÍVEL	325
	301

Sakae Yotsumoto Neto, Edmar P. Marques, Aldaléa L. B. Marques	325
ELETROCATALISADORES À BASE DE COMPLEXOS METÁLICOS SUPTADOS EM NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA A REDUÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR	327
Wyllamanney da Silva Pereira, Cícero Wellington Brito Bezerra.....	327

MODELAGEM E DESENVOLVIMENTO DE UM SIMULADOR DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO REDES NEURAIS

Adriano dos Santos Rêgo¹, Sofiane Labidi²

Bolsista MSc. PRH-39 ANP, adriano.asr.rego@gmail.com,^{1,2}Departamento de Engenharia de Eletricidade, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: O governo brasileiro tem investido maciçamente no Programa de Biodiesel em atividades que compreendem desde a produção, utilização e comercialização de biodiesel. Uma das diretrizes do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel é a produção do biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. O Estado do Maranhão, através do governo estadual, universidades e outras entidades, têm direcionado muitos esforços no sentido de atender a estas diretrizes, envolvendo a produção de biodiesel e considerando o potencial em oleaginosas do estado e região. Pela diversidade botânica no estado do Maranhão, o estado tem uma grande capacidade de produção de matrizes diversificadas. Porém é importante descobrir as principais oleaginosas e culturas dessas oleaginosas maranhenses que gerem biodiesel de qualidade para que se possa iniciar uma produção em larga escala.

OBJETIVO: A pesquisa propõe desenvolver um software que simule os resultados da produção do biodiesel de uma oleaginosa específica. A partir de resultados de análises físico-químicas obtidos em amostras de biodiesel e da análise de ácidos graxos dos óleos vegetais, esses dados serão analisados para que, utilizando redes neurais artificiais, se encontre padrões entre a disposição de ácidos graxos nos óleos vegetais e a qualidade dos biodieseis, para que assim possa prever qual o será o biodiesel de um dado óleo vegetal.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Resultados da pesquisa contribuem economicamente para a indústria do petróleo, gás natural e biocombustível, pois acelera a busca por um biodiesel de qualidade sem perder tempo produzindo várias amostras de biodiesel para se encontrar a ideal daquela oleaginosa.

RESULTADOS OBTIDOS: Para cumprir a proposta da pesquisa, até o presente momento, o software já foi modelado, e foi dividido em principal e auxiliar. O software auxiliar de controle de amostras de óleo, chamado de OleoData, será responsável pelos cadastros de amostras de óleos vegetais pela equipe do laboratório de química. Estas amostras serão produzidas em laboratório e receberão análises físico-químicas e posteriormente serão transformadas em biodiesel. Para cada amostra de óleo vegetal cadastrada, será cadastrado um óleo biodiesel produzido dele. Será gerada uma tabela de dados contendo a relação ácido graxos X parâmetros de qualidade, que será utilizado como insumo para o treinamento da rede neural do Sistema Principal. O OleoData está em fase final de desenvolvimento. O software principal receberá as informações sobre a amostra do óleo vegetal, que será processada e, de acordo com os dados retornados, o software informará se esse óleo é viável ou não. Ele vai trabalhar em cima da relação molecular que existe entre o óleo vegetal e o Biodiesel: Quantidades de ácidos Graxos do óleo Vegetal e parâmetros de qualidade do Biodiesel. A ideia é utilizar uma rede neural, que realizará treinamentos utilizando uma tabela de relações ácido graxos X parâmetros de qualidade. Esta tabela será gerada pelo software auxiliar, conforme na Figura 1, para que ela aprenda e encontre as funções aproximadas dessas relações.

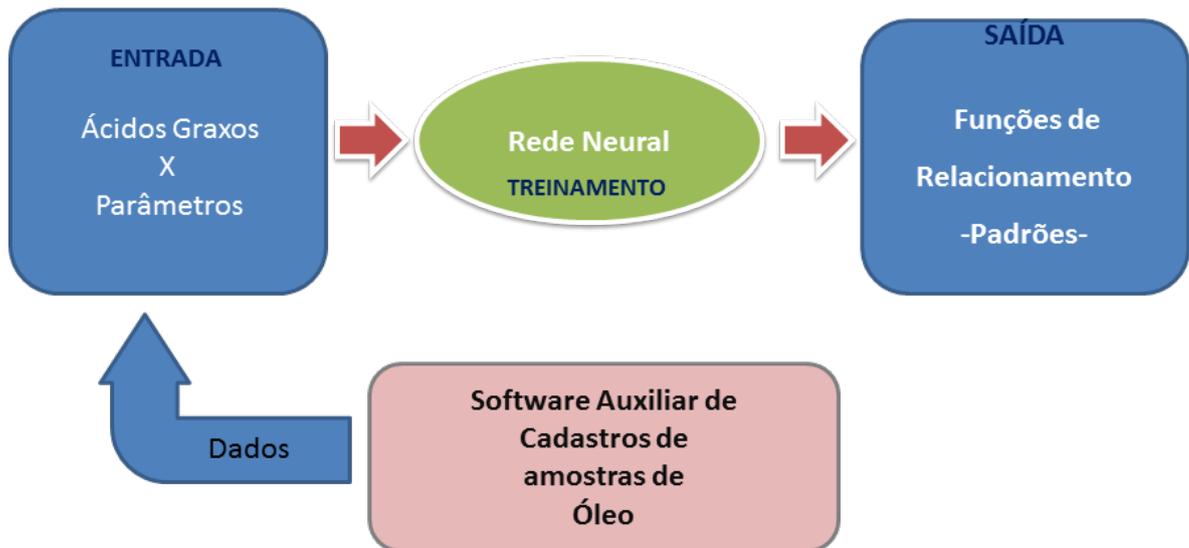


Figura 1 - Fase de Treinamento

Após o treinamento e o encontro dessas funções, elas irão alimentar a RNA que será agora utilizada para resolução da simulação, no qual ela receberá a disposição numérica dos ácidos graxos daquela amostra de óleo vegetal e como saída, encontraremos os parâmetros de qualidade do Biodiesel, como se observa na Figura 2.



Figura 2 - Resolução de simulação

O software Principal será desenvolvido na linguagem programação Java. Para implementar a Rede neural Artificial, será utilizado a biblioteca ENCOG. Para realizar os teste e validação da rede neural será utilizado o software *Statistica*.

AGRADECIMENTOS: Os agradecimentos para as entidades e programas que apóiam esta pesquisa: ANP, PRH-39, ANP, UFMA, LAPQAP, LPQAP, LSI e PPGE, além dos professores: Sofiani Labidi, Aldaléa, Edmar e Nilson Costa.

DETECÇÃO DE FALHAS EM DADOS SÍSMICOS USANDO SEMIVARIOGRAMA E APRENDIZADO DE MÁQUINA

Afonso Pereira Lopes ¹, Anselmo Cardoso de Paiva²

Bolsista Grad. PRH-39 ANP, Afonso.comp@gmail.com, ^{1,2}Departamento de Informática, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: O petróleo é a principal fonte de energia utilizada no mundo, porém os custos envolvidos para sua obtenção são bastante elevados. O método direto de identificação de reservatórios de hidrocarbonetos em superfícies consiste na perfuração de poços, chamados poços exploratórios. Os métodos indiretos de investigação são mais baratos e geram informações sobre grandes áreas ou volumes da subsuperfície, o que nos motiva a realização deste trabalho. Atualmente, a maioria dos levantamentos sísmicos é tridimensional, isto é, coletam sinais referentes a porções volumétricas da subsuperfície. Os dados adquiridos são submetidos ao chamado processamento sísmico, que compreende um conjunto de técnicas que atuam sobre os dados de forma a retirar ou minimizar eventos indesejáveis, aumentando a relação sinal-ruído.

OBJETIVO: Este trabalho visa estudar o problema de detecção de falhas em volume de dados sísmico e aplicar técnicas de reconhecimento de padrões e aprendizado de máquina para este fim. Especificamente pretende-se pesquisar aplicabilidade da função Semivariograma como descritores de característica, com o objetivo de facilitar a interpretação dos dados sísmicos.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Para a indústria de petróleo, a interpretação sísmica visa identificar estruturas onde o óleo possa estar aprisionado em um reservatório. É de fundamental importância obter o máximo de informações possíveis das condições geológicas antes de iniciar a perfuração e um poço, pois os altos custos envolvidos podem ser reduzidos se for discriminada a estrutura de um reservatório, fazendo assim, um estudo de viabilidade para evitar prejuízos e garantir máxima lucratividade.

RESULTADOS OBTIDOS: Foram estudados os temas: Visualização Volumétrica sendo que o termo é relacionado aos métodos que permitem a extração de informações relevantes a partir de complexos conjuntos de dados, processo geralmente feito através da utilização de técnicas de computação gráfica e processamento de imagens. Foram realizados os cálculos dos atributos sísmicos das falhas por meio de Energia Vertical. Na Figura 1, é um exemplo da imagem gerada a partir do cálculo do atributo EV. A partir dessa imagem extraímos características para ser classificada com uso do SVM, isso consiste em classificar cada objeto da imagem sísmica como Falhas e Não-Falhas.

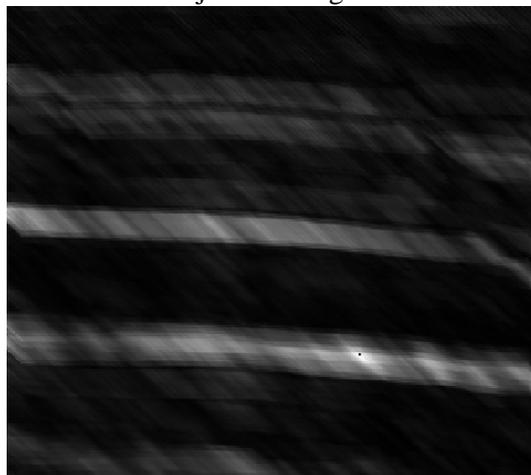


Figura 1.

A Figura 2 ilustra o fluxo de atividades realizadas durante a fase de classificação.

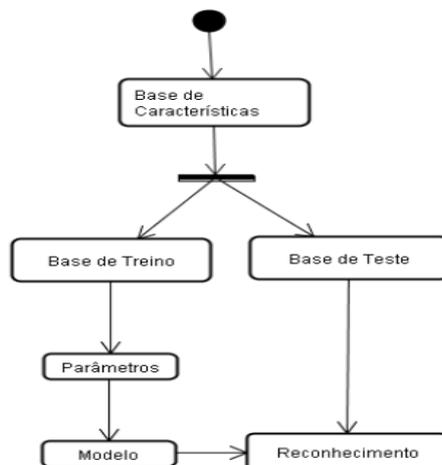


Figura 2

Os resultados da classificação do atributo EV servirão como base de comparação de resultados com o atributo, Semivariograma, foco da pesquisa.

AGRADECIMENTOS: Agradeço em primeiro lugar a Deus, ao auxílio de nossos orientadores na elaboração e explanação de idéias, em especial ao Prof. Dr. Anselmo Paiva Cardoso e ao Prof. Dr. Aristófanés Correa Silva e aos colegas de classe Marcio Sygeaks Frazão Barros e Antonio Gomes da Silva Junior. Também agradeço a ANP e ao PRH 39.

POTENCIAL DO ESTADO DO MARANHÃO, QUANTO A ORIGEM, PRODUÇÃO E QUALIDADE DE BIODIESEL, ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS

Alex Oliveira Barradas Filho¹, Allan Kardec Duailibe Barros², Sofiane Labidi³

Bolsista DSc I. PRH-39 ANP, barradas.alex@gmail.com, ^{1,2,3} Departamento de Engenharia de Eletricidade, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: Nos últimos anos, a viabilidade de novas fontes energéticas tem sido fortemente debatida e estudada por diversos centros de pesquisas espalhados pelo mundo, a fim de buscar combustíveis alternativos que substituam gradativamente os derivados de petróleo. Tal comeditamento é motivado pelo declínio dos recursos petrolíferos, pela estimativa de aumento do consumo energético nos próximos anos e pela busca por segurança energética, além dos impactos ambientais que a utilização de combustíveis derivados do petróleo proporciona.

OBJETIVO: O objetivo é colaborar na melhoria da eficiência dos métodos empregados na avaliação da qualidade, potencialidade e uso de matrizes (Óleos Vegetais) características da região do Estado do Maranhão, as quais são utilizadas na produção do Biodiesel.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Os resultados obtidos na pesquisa contribuem para a indústria através da indicação e definições metodológicas, que avaliam fatores como eficiência energética das matrizes geradoras de energias alternativas, através dos parâmetros intrínsecos no biodiesel, os fatores econômicos referentes à produção e extração das oleaginosas além de fatores ecológicos relativos à degradação ambiental, na escolha de matrizes para a produção de biodiesel no Estado do Maranhão.

RESULTADOS OBTIDOS: O trabalho selecionou a partir de alguns critérios as principais oleaginosas do Maranhão e outras de relevância na literatura. Em seguida se realizaram análises sobre a composição dos ácidos graxos presentes nos óleos escolhidos e experimentos na produção de biodiesel, além das análises físico-químicas. Para armazenar, organizar, padronizar e compartilhar os resultados obtidos nas análises se desenvolveu o Óleodata (Sistema de cadastro de óleo, biodiesel e resultados de análises). A Figura 1 a seguir mostra de forma simplificada a modelagem do banco de dados do Óleodata.

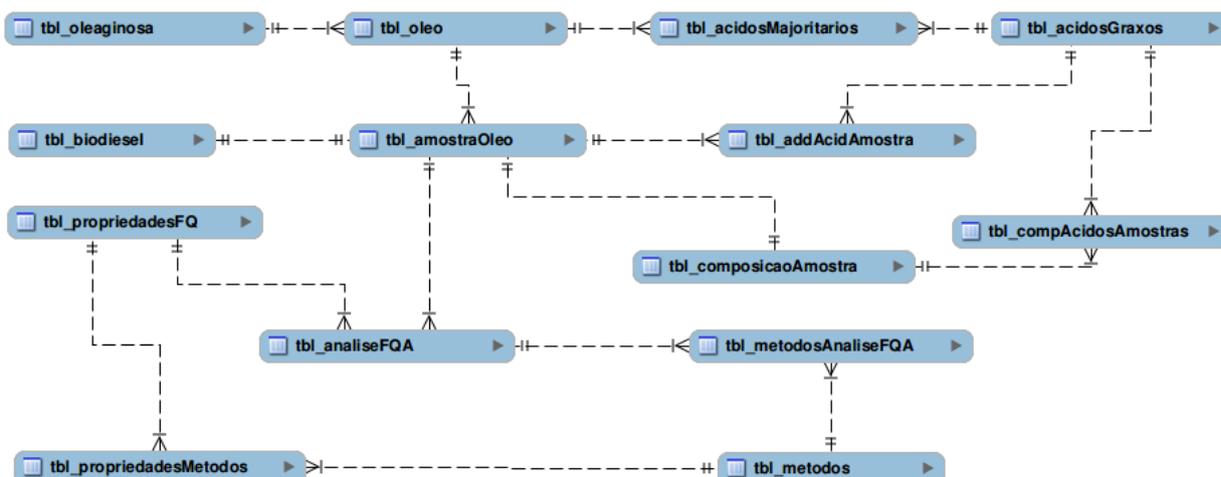


Figura 1: Modelagem do Banco de Dados do Óleodata.

Na modelagem da Figura 1 é possível observar as principais tabelas que compõem o sistema Óleodata. O processo de cadastro abrange os seguintes itens: oleaginosas, óleos, análises e produção de

biodiesel. Para os resultados futuros, espera-se que os dados contidos no Óleodata alimentem o software proposto no trabalho que almeja a determinação de alguns parâmetros de biodiesel a partir, somente, da leitura da composição dos ácidos graxos por meio de técnicas de redes neurais, a ilustração a seguir resume o processo proposto.

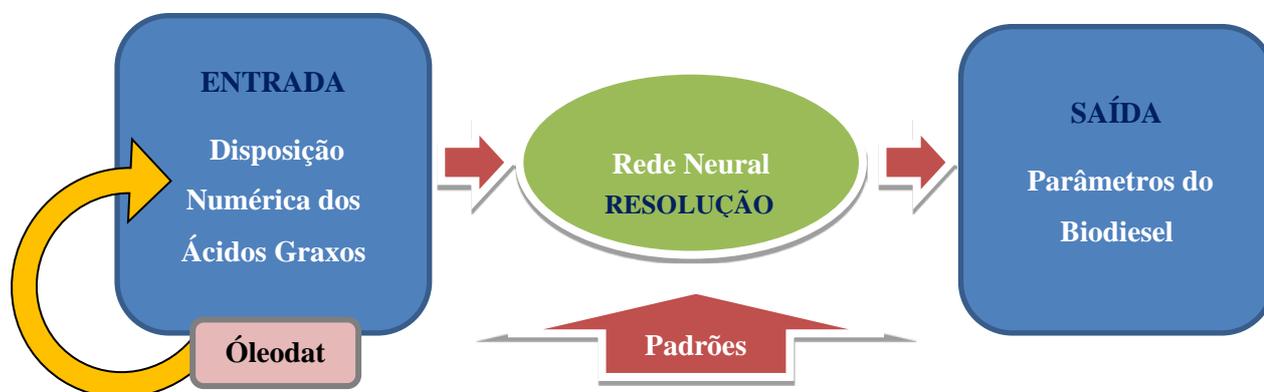


Figura 2: Sistema Proposto.

Portanto, acredita-se que os objetivos desta pesquisa sejam agressivos em termos de contribuição para o progresso no desenvolvimento e aplicação dos procedimentos em estudo e, por outro lado, possam de fato contribuir com as pesquisas sobre a qualidade do biodiesel e de oleaginosas, no Brasil e, particularmente, no Maranhão.

AGRADECIMENTOS: Os agradecimentos são para as entidades e programas como: ANP, PRH 39, UFMA, LAPQAP, LPQAP, LSI e PPGEE. Além de não ocultar os professores: Labidi, Allan Kardec, Aldaléa, Edmar e Nilson Costa.

DETECÇÃO DE FALHAS GEOLÓGICAS EM DADOS SÍSMICOS USANDO CORRELOGRAMA E APRENDIZADO DE MÁQUINA

Antônio Gomes da Silva Júnior¹, Anselmo Cardoso de Paiva²

Bolsista Grad. PRH-39 ANP, juniorep.gomes@gmail.com, ^{1,2}Departamento de Informática, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: A sísmica, em relação a outras técnicas de mapeamento do subsolo, tem como principais vantagens a não necessidade de perfuração de poços e o levantamento de dados de áreas de grande extensão. A grande motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho foi o fato de que cada perfuração de poço de petróleo pode atingir, até 85% do custo total da exploração. A busca por uma representação adequada dos reservatórios de petróleo através de dados sísmicos e o fato desse processo gerar uma grande quantidade de informações sobre as condições geológicas da área antes de se iniciar a perfuração de um poço pode evitar prejuízos e garantir máxima lucratividade.

OBJETIVO: O objetivo do trabalho é desenvolver um método e um software que auxilie o intérprete na detecção de possíveis falhas em dados sísmicos tridimensionais utilizando técnicas de reconhecimento de padrões e aprendizado de máquina, a interpretação sísmica visa identificar estruturas onde o óleo possa estar aprisionado em um reservatório. Especificamente pretende-se pesquisar a aplicabilidade da função Correlograma como descritores de característica.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Para a indústria de petróleo, a interpretação sísmica visa identificar estruturas onde o óleo possa estar aprisionado em um reservatório. Com a identificação dessas estruturas pode-se evitar prejuízos e aumentar o lucro, além de reduzir o impacto ambiental com perfurações desnecessárias. Pelo que foi exposto até o momento, observa-se que a indústria petrolífera necessita de um conjunto de ferramentas que dê suporte com precisão a análise de dados sísmicos.

RESULTADOS OBTIDOS: Foi desenvolvido um software na linguagem C# e utilizando as bibliotecas gráficas OpenGL e OpenCV, para auxiliar tanto na manipulação do dado sísmico, como no trabalho do interprete, este software permite configurar os parâmetros do dado e realizar várias operações automaticamente, tais como, a divisão do dado em fatias 2D, a aplicação dos atributos sísmicos, Similaridade, Energia, e Correlograma na fatia 2D, e mais duas ferramentas de grande importância para o interprete que é o visualizador de fatias, e uma ferramenta manual para marcação que permitirá o geofísico identificar e marcar possíveis falhas geológicas na imagem, essas falhas identificadas serviram para o treinamento do SVM na etapa final do trabalho. A Figura 1 mostra o menu das ferramentas desenvolvidas e a Figura 2 o menu dos atributos sísmicos:

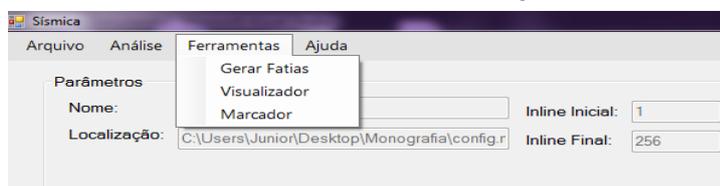


Figura 1

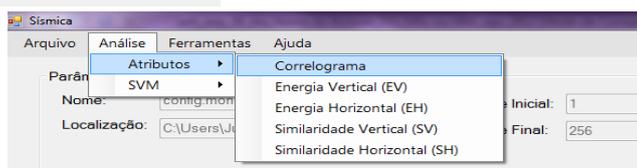


Figura 2

Já a Figura 3 mostra a interface do Visualizador/Marcador:

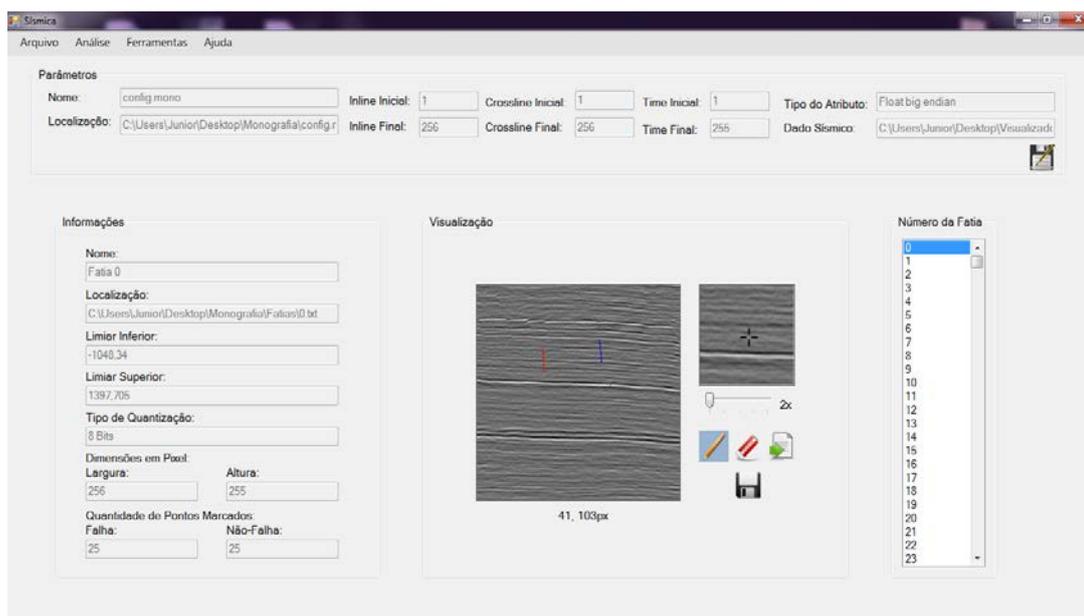


Figura 3

O software permite ainda a geração do arquivo no formato LIBSVM e a construção do modelo para treino do SVM. O novo método proposto no trabalho mostrará que falhas sísmicas podem ser detectadas de forma semi-automática, utilizando os atributos de Similaridade, Energia e Correlograma aplicados numa máquina de suporte vetorial (SVM).

AGRADECIMENTOS: Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me dado esta oportunidade, a minha família pela confiança, ao meu orientador Prof. Dr. Anselmo Cardoso Paiva pela orientação, apoio e disponibilidade e por fim aos meus colegas Márcio Sygeaks Frazão Barros e Afonso Pereira Lopes. Agradeço também ao PRH-39 e ANP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- CARVALHO, M. M. Determinação de Malhas de Falhas em Dados Sísmicos por Aprendizado Competitivo. 2008.
- DALLYSON S, A. J. Detecção de Falhas em Dados Sísmicos usando Máquinas de Suporte Vetorial, 2007.
- DALLYSON S, A, J. Metodologia Computacional para Detecção Automática de Estrabismo em Imagens Digitais através do Teste de Hirschberg, 2010.
- DORN, G. A. Modern 3d seismic interpretation. The Leading Edge, v.17, p. 1262-1273, 1998.
- LINES, L. R.; NEWRICK, R. T. Fundamentals of geophysical interpretation. SEG, Society of Exploration Geophysicists. 2004.
- RANKEY, E. C., & MITCHELL, J. C. 2003. Interpreter's Corner—That's why it's called interpretation: Impact of horizon uncertainty on seismic attribute analysis. The Leading Edge, 22(9), 820.
- SILVA, P. M. Visualização volumétrica de horizontes em dados sísmicos 3d. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

APLICAÇÃO DE REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS E DA COMPUTAÇÃO EVOLUTIVA PARA DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES EM MISTURAS BIODIESEL/DIESEL

Christian Diniz Carvalho¹, Ph.D. Allan Kardec Duailibe Barros Filho², Dr. Sofiane Labidi³

Bolsista DSc. I PRH-39 ANP, chrsitiandiniz@yahoo.com.br, ^{1,2,3} Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: Com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o Governo brasileiro autorizou comercialmente a introdução biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente, o novo combustível foi adicionado ao diesel de petróleo formando uma mistura com 2% de biodiesel (B2). Hoje, esta mistura encontra-se a 5% de biodiesel (B5) para cada litro de diesel de petróleo. Com o intuito de alavancar a produção do biodiesel, o Governo brasileiro criou uma série de incentivos fiscais. Incentivos estes que podem levar a alguns tipos de adulteração nas misturas biodiesel/diesel, considerando-se os antecedentes de adulteração combustíveis no Brasil, históricos e atuais. Neste sentido, nos propomos a abordar métodos baseadas em redes neurais artificiais combinadas com computação evolutiva no sentido identificar adulterações nas misturas de combustíveis visando à redução de custos operacionais e obtenção de resultados precisos em tempos mais curtos.

OBJETIVO: objetiva-se neste trabalho, abordar os princípios e técnicas fundamentais dos sistemas de redes neurais artificiais e da computação evolutiva, bem como fazer usos de modelos e suas aplicações visando o desenvolvimento de uma aplicação que proporcione uma redução significativa nos custos dos processos de determinação da concentração e identificação de adulterantes nas misturas de biodiesel/diesel, fazendo uso dos dados obtidos a partir dos resultados, devidamente validados, das análises hoje aplicadas pelos laboratórios da ANP, respeitando as especificações do biodiesel contidas no Regulamento Técnico ANP n.º 4/2012, parte integrante da Resolução ANP n.º 14, de 11/05/2012 – DOU 18/05/2012, que revogou a Resolução ANP n.º 7, de 19/03/2008 – DOU 20/03/2008.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: uma vez desenvolvida esta aplicação pode reduzir significativamente o custo para se determinar o teor de biodiesel no diesel, além da identificação da presença de contaminantes na mistura.

RESULTADOS OBTIDOS: Atualmente a pesquisa se encontra na fase de identificação, captação e classificação dos resultados de análises já realizadas para posterior alimentação de uma base de dados necessária para aplicação das técnicas de redes neurais.

AGRADECIMENTOS: Gostaria de agradecer pela oportunidade de participar do PRH-39, ANP e desta equipe de bons pesquisadores e ótimas pessoas.

AVALIAÇÃO DE AGENTES ESTABILIZANTES PARA FORMULAÇÃO DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS A BASE DE ÁLCOOL E DIESEL

Felipe Gabriel Santos Furtado Cutrim¹, Wendell Ferreira de La Salles²

Bolsista Grad. PRH-39 ANP, felipecutrimslz@hotmail.com, ^{1,2}Departamento de Tecnologia Química, Unidade Principal, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: Visto que, atualmente, a preservação do meio ambiente é um assunto indispensável no consumo de energia, os combustíveis derivados do petróleo vêm, aos poucos, perdendo espaço na matriz energética mundial. A necessidade da substituição gradual do petróleo impôs a busca de sucedâneos, preferencialmente renováveis. Neste contexto, a produção de biodiesel no Brasil é mais do que uma alternativa energética; constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e autosustentando, baseado em dados concretos da realidade nacional. Atualmente, o biodiesel vem sendo utilizado em misturas com o diesel fóssil, o que propicia uma redução no consumo deste último. Por outro lado, sua produção ainda não está totalmente estável e alguns autores relatam que a mistura direta de etanol ao diesel possui o mesmo potencial, tanto do ponto de vista de benefícios econômicos quanto de benefícios ambientais, que a mistura do biodiesel ao diesel, além de que possuem um custo de produção bem inferior. Apesar da mistura álcool-diesel possuir algumas limitações, seu potencial pode ser intensificado pela adição de co-solventes e/ou aditivos transformando-as em um combustível promissor para motores a diesel.

OBJETIVO: Neste estudo, avaliaremos alguns compostos com características que o credenciam para uso como agentes estabilizantes em misturas álcool/diesel, dando especial atenção ao uso de ésteres derivados de ácidos graxos. Focaremos também nosso estudo nas propriedades físico-químicas destas misturas e na modelagem empírica dos resultados experimentais.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: A viabilidade econômica do uso de misturas combustíveis a base de álcool-diesel pode causar um grande impacto na indústria do petróleo, principalmente no que concerne a demanda interna por óleo diesel. Tal fato pode implicar em grandes vantagens econômicas, visto que o uso de misturas álcool-diesel, embora limitado a percentuais inferiores a 12 % por questões técnicas, é mais vantajoso economicamente que o uso de misturas biodiesel-diesel. No mais, poderíamos em curto prazo, aumentarmos o percentual de combustível renovável adicionado ao diesel sem grandes impactos na cadeia produtiva dos óleos vegetais. Tais combustíveis também trazem benefícios ambientais, tanto pelo fato do álcool etílico ser um constituinte renovável como pela comprovada redução de emissão de materiais particulados e de gases responsáveis pelo efeito estufa, graças às melhorias obtidas na combustão quando do uso destas misturas combustíveis.

RESULTADOS OBTIDOS: Os resultados mostram a dificuldade de solubilização de etanol em diesel a baixas temperaturas sem o emprego de aditivos, sendo mais crítico no caso do etanol hidratado. Como primeiro aditivo para as misturas álcool/diesel, avaliou-se o ácido oléico, que se mostrou bastante eficaz na estabilização das mesmas. Com apenas 1,5% de aditivo em diesel, obteve-se misturas estáveis à temperatura de 10 °C contendo 12% de etanol anidro. A adição deste aditivo também melhorou a miscibilidade entre etanol 96% e diesel, proporcionando misturas estáveis contendo até 8% de álcool na temperatura de 20 °C e 5% de aditivo. Avaliaram-se outros aditivos, como miristato de etila, estearato de etila, oleato de etila, palmitato de etila e laurato de etila. E de acordo com as Figuras 1 e 2, observamos comportamentos semelhantes ao do ácido oleico aumentando a miscibilidade entre etanol e diesel com o acréscimo desses ésteres.

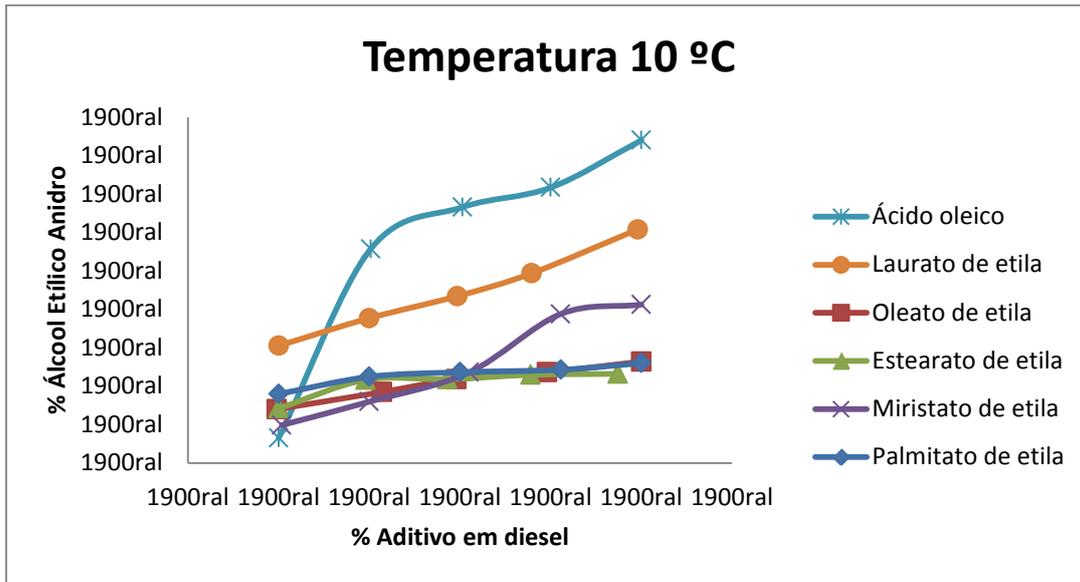


Figura 1: Avaliação da eficiência dos aditivos utilizados em misturas álcool etílico anidro/diesel.

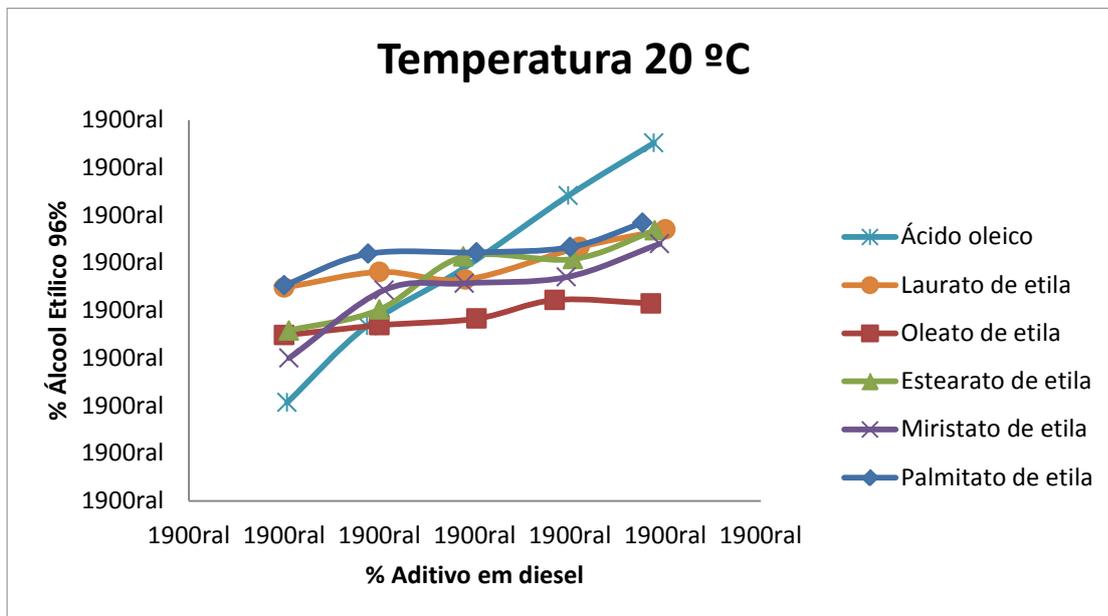


Figura 2: Avaliação da eficiência dos aditivos utilizados em misturas álcool etílico 96%/diesel.

AGRADECIMENTOS: Agradeço, primeiramente, a Deus e aos meus pais por serem meus pilares. Ao PRH-39 e a ANP, por incentivar e apoiar meus estudos na área de Petróleo, Gás Natural, Biocombustíveis e Energia. E por fim, mas principalmente, ao professor Wendell Ferreira de La Salles, pela orientação, dedicação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS

Israel Costa da Silva¹, Marlus Pinheiro Rolemberg²

Israel Costa da Silva Grad. PRH-39 ANP, raelcostadsilva@hotmail.com, ^{1,2}Departamento de Tecnologia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão.

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: A busca por combustíveis e energias alternativas pelo mundo tem crescido bastante, tendo em vista que o petróleo é uma fonte de energia não renovável e muito mais poluente quando comparada com os combustíveis alternativos. O Brasil tem um enorme potencial para produzir combustíveis renováveis devido às condições climáticas favoráveis para o desenvolvimento da produção de biocombustíveis como, por exemplo, o etanol e o biodiesel. A produção de combustíveis renováveis está aumentando significativamente, e com o crescimento produtivo há uma necessidade de mais matérias-primas e insumos. [1] O processo industrial utilizado atualmente na purificação de Biodiesel apresenta várias desvantagens, que utiliza uma grande quantidade de água, gerando resíduos indesejáveis. Dessa forma, surge o interesse em desenvolver novas alternativas que possam minimizar a geração de resíduos, e viabilizando uma melhor qualidade do produto e do processo de produção. Uma alternativa promissora é o uso de líquidos iônicos, na etapa de purificação de biodiesel.[2]

OBJETIVO: O objetivo primordial desta pesquisa é tentar minimizar o emprego de água no processo de produção de Biodiesel, desenvolvendo uma metodologia de purificação que tenha uma boa eficiência na separação das impurezas contidas no Biodiesel, e seja menos danosa ao meio ambiente.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Os resultados obtidos contribuem de uma forma muito significativa para a indústria do Petróleo e Biocombustíveis, porque se conseguiu uma redução muito grande na quantidade de água após a purificação deste combustível, com apenas uma quantidade pequena de solvente comparando-se ao método tradicional que é o da lavagem com água. Em alguns casos pode-se até gastar menos energia na etapa de secagem, pois o Biodiesel purificado com os líquidos iônicos apresentou-se com um teor de água baixo. Por isso, os líquidos iônicos apresentam-se como uma alternativa expressiva para a purificação destes combustíveis.

RESULTADOS OBTIDOS: Com esta pesquisa já se conseguiu desenvolver uma alternativa que recupera muito bem o teor de água contida no Biodiesel após a produção do mesmo, além de estar-se testando outro tipo de líquido iônico, para detectar com mais eficiência a qualidade deste solvente. Alguns dos resultados mais expressivos desta pesquisa podem ser claramente verificados nos gráficos representados, a seguir.

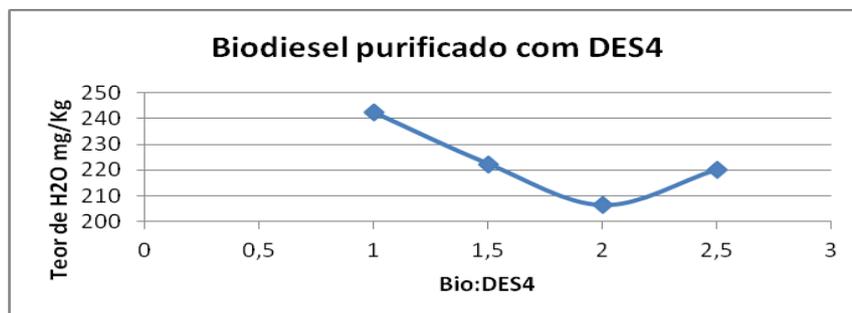


Gráfico 1. Representação do teor de água contida no Biodiesel purificado com o líquido iônico 4. Os dados apresentados pelo gráfico acima obteve-se um bom resultado para a quantidade final de água após a purificação do biodiesel utilizando o líquido iônico 4, esse líquido iônico é constituído de uma mistura de cloreto de colina que é um sal e glicerina formando assim um líquido iônico de baixo custo

denominado Deep Eutetic Solvent (DES). Essa curva determina claramente que esse tipo de solvente é um eficiente extrator de água contida no biodiesel produzido pela rota metálica, podendo até mesmo minimizar custos adicionais com o processo de secagem do mesmo.

Além disso, outro resultado bastante significativo foi encontrado quando avaliou-se a quantidade empregada dos líquidos iônicos de baixo custo versus a quantidade empregada pelo método tradicional utilizado industrialmente que é o da lavagem aquosa, o gráfico a seguir pode dar uma abrangência maior quanto a esse aspecto.

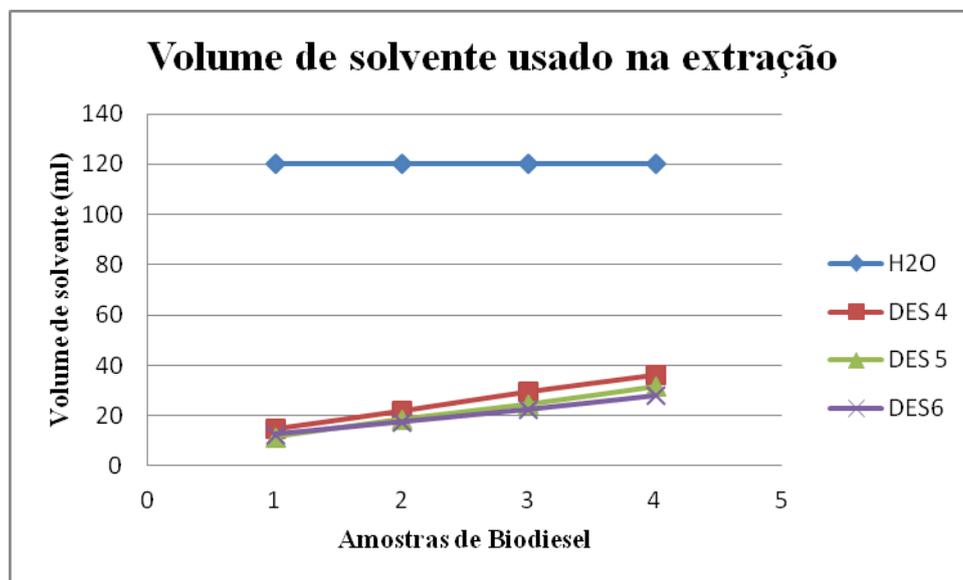


Gráfico 2. Representação da quantidade utilizada de cada solvente

Como já mencionado anteriormente, o volume de líquido iônico utilizado no processo de extração das impurezas do biodiesel é extremamente menor do que quando se extrai as mesmas impurezas com a lavagem aquosa, por isso, esta metodologia tem se mostrado interessante quanto a esse parâmetro, porque com menos solvente empregado na purificação deste combustível, conseqüentemente ter-se-á uma quantidade muito menor de solvente para tratar e retonar ao processo ou até mesmo descartar no meio ambiente se for o caso. Outra característica deste solvente chamado líquido iônico é que em sua produção usa-se uma quantidade de glicerina adicionada ao sal cloreto de colina, por isso, surge uma alternativa para o emprego da glicerina formada no processo de produção deste combustível, dando assim uma significativa válvula de escape para o problema da grande quantidade de glicerina formada na reação de transesterificação.

AGRADECIMENTOS: Agradecimentos especiais ao LAPQAP, LPQA, ANP, PRH-39 e LPESC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] HERRERA, C. G. Ésteres metílicos de ácidos graxos como carburentes. Implicaciones económicas, ecológicas y energéticas. *Grasas y Aceites*, n. 2, p. 121-129,1995.
- [2] LIE, H.; XIE, W.; CATAL. LETT; MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2006.

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA EM FLUXO A BASE DE MULTICOMUTAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM BIODIESEL

José César C. Alencar Filho¹, Ridvan N. Fernandes²

Bolsista MSc. PRH-39 ANP, cesaralencar10@hotmail.com,^{1,2} Departamento de química, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: A qualidade de biodiesel (B100) é monitorada pela ANP que especifica procedimentos analíticos, estabelecidos através de normas e portarias. Dentre os parâmetros de qualidade a serem determinados, no biodiesel, estão metais como Na, Ca, Mg e K e fósforo. Este último é geralmente encontrado nos fosfolipídios presentes nos óleos vegetais os quais servem de matéria prima para produção de biodiesel. O teor máximo de fósforo permitido pela legislação é de 10 mg kg⁻¹. Recentemente, em estudos preliminares, constatou-se que os resultados do teor de fósforo por ICP OES e por espectrofotometria UV-VIS não apresentavam diferenças estatisticamente significativas. Neste contexto, o presente trabalho apresenta uma avaliação mais detalhada da metodologia para determinar fósforo em biodiesel utilizando um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) utilizando a multicomutação e detecção espectrofotométrica. A tendência de melhora na simplicidade, versatilidade e robustez do fluxo de analisadores foram verificadas durante o desenvolvimento da análise de fluxo, e a multicomutação é uma característica fundamental neste contexto. Nos últimos anos, portanto, a exploração de comutação em relação às diferentes modalidades de fluxo, tais como analisadores de fluxo contínuo, por injeção em fluxo, injeção seqüencial e outros tem se tornado cada vez mais freqüentes. Isso aponta a tendência de considerar os sistemas de multicomutação como uma melhoria das modalidades já existentes.

OBJETIVO: O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento de um sistema de análise em fluxo utilizando o conceito de multicomutação para a determinação de fósforo em biodiesel.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Considerando a crescente importância do biodiesel como combustível alternativo em muitos países, é absolutamente necessário estabelecer normas para a descrição da qualidade do produto. A qualidade da produção mediante análise química e física é de fundamental importância. Fósforo em biodiesel vem de fosfolipídios. A transesterificação de óleos vegetais, sem tratamento prévio ou degomagem pode resultar em rendimento da reação e redução na produção de biodiesel com alto conteúdo de fósforo. Logo este sistema pode ser aplicado tanto para determinação de fósforo no óleo *inatura* como no biodiesel.

RESULTADOS OBTIDOS: Em termos de trabalho experimental referente ao plano de dissertação foi realizado o desenvolvimento do *software* escrito em linguagem Quick Basic 4.5, cuja função será promover o acionamento das válvulas solenóides e/ou micro-bombas, etapa que antecede a montagem do módulo de análise. Os testes para o dimensionamento do sistema em fluxo, utilizando soluções com concentrações conhecidas, foram iniciados. Realizamos o estudo de tratamento das amostras. Aplicaremos os dois métodos, cinzas sulfatadas (mineralização) e extração por solvente orgânico e observaremos qual dos dois métodos seria o mais viável.

O método aplicado para a determinação do teor de fósforo nas amostras de biodiesel consistiu de mineralização da amostra a 550 °C e dissolução das cinzas em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Para a formação do complexo azul de molibdênio empregou-se molibdato de amônio e o ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico como agente redutor 2. A Figura mostra um espectro obtido para uma amostra de biodiesel de sebo bovino, com concentração igual a 12,11 mg P kg⁻¹.

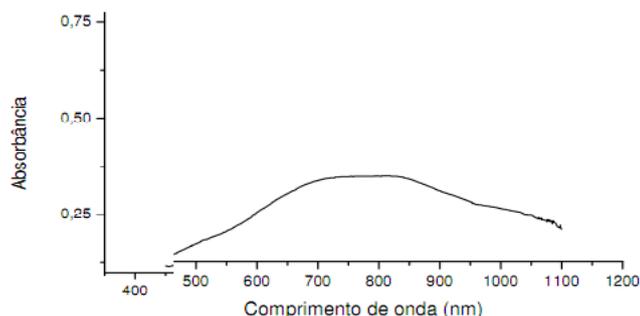


Figura. Espectro do complexo azul de molibdênio obtido para biodiesel de sebo bovino.

A exatidão do método será determinada por meio da recuperação média avaliada em três níveis de recuperação, em triplicata. Para isso, quantidades conhecidas do padrão lecitina de soja, cujo teor de fósforo foi determinado ($2,23\% \pm 0,08\%$), serão adicionadas às amostras de biodiesel. Os resultados obtidos serão comparados empregando-se teste-t e observaremos se há diferenças significativas a um nível de confiança de 95 % entre os métodos.

AGRADECIMENTOS: Ao programa PRH-39 e a ANP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. NREL, Colorado p. 1. (2004); KNOTHE, G.; GERPEN, J. V; KRAHL, J. O Biodiesel Handbook, AOCS Press, Illinois p. 1 (2005) J. Janaun and ELLIS, N. *Renew Sustain Energy Rev* **14**, pp. 1312–1320 (2010).
 JÚNIOR, M. A. P.; ANGELIS, D. F. *Africano Journal of Biotechnology* **8**, p. 2774-2778. (2009)
 LIRA, L. F. B.; PAIVA, E. M.; SANTOS, D. C. M. B. *Sociedade Brasileira de Química*, 2009.
 LINLINUM ; CUNSHANB, Z.; VITTAYAPADUNGC, S.; XIANGQIAND, S.; MINGDONGE, D. *Aplicada da Energia*, Vol. 88, 4, p. 1020-1031 (2011).
 REIS, B. F.; GUINÉ, M. F.; ZAGATTO, E. A. G.; C LIMA, J. L. F.; LAPA, R. A. S.. *Anal. Chem. Acta*, 293, 129(1994).
 TORRALBA E. R.; MORALES, A. R.; LAVORANTE, A. F.; REIS, B. F.; DE LA GUARDIA, M. *Talanta*, Vol. 73, 4, p. 742-747 (2007).
 REYES, J. F. G.; MARTÍNEZ, J. E. L.; BARRALES, P. O.; DÍAZ MOLINA, A. *Talanta*, Vol. 68, 5, p. 1482-1488 (2006).
 COMITRE, A. L. D.; BOAVENTURA, F. R. *Talanta*, Vol. 65, 4, p. 846-852 (2005).

DETECÇÃO DE FALHAS EM DADOS SÍSMICOS USANDO COVARIÓGRAMA E APRENDIZADO DE MÁQUINA

Marcio Sygeaks Frazão Barros¹, Aristófaes Corrêa Silva²

Bolsista Grad PRH-39 ANP, marciofrazao1@gmail.com, ^{1,2} Departamento de Informática, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão.

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: O petróleo é a principal fonte de energia utilizada no mundo, mas também exige um custo bastante elevado para sua obtenção. Só para se ter uma idéia, perfura poço de petróleo pode atingir, em uma estimativa, até 85% do custo total da exploração. Portanto, é necessário ter o máximo de informações possíveis das condições geológicas da área antes de iniciar a perfuração de um poço. Uma das etapas de obtenção dessa fonte energética é a prospecção que inicia pelos estudos geológicos de observação até a obtenção de dados sísmicos e a perfuração do poço pioneiro. A sísmica hoje é uma das ferramentas mais importantes na prospecção do petróleo, mas os dados sísmicos coletados necessitam de tratamentos através de programas computacionais para poderem ser interpretados pelos geólogos e geofísicos.

OBJETIVO: O objetivo desse trabalho é desenvolver um método usando a função Covariograma como descritores de característica e aprendizado de máquina e também os métodos Similaridade Vertical e Energia Vertical, que auxiliem o intérprete na geração de um modelo que melhor representa a estrutura geológica para detecção de falhas em dados sísmicos.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Na indústria de petróleo, a interpretação sísmica visa identificar estruturas onde o óleo possa estar aprisionado em um reservatório. O óleo é mais leve do que a água, portanto um reservatório não é possível a menos que o óleo esteja impedido de escapar. Assim, é necessária a ocorrência de uma camada de rochas impermeáveis, normalmente folhelho ou sal, formando uma trapa (armadilha).

RESULTADOS OBTIDOS: Já foram estudados os seguintes temas: Visualização Volumétrica sendo que a Visualização é um termo relacionado aos métodos que permitem a extração de informações relevantes a partir de complexos conjuntos de dados, processo geralmente feito através da utilização de técnicas de computação gráfica e processamento de imagens. Foram realizados os cálculos dos atributos sísmicos das falhas por meio de Energia Vetorial e Similaridade Vertical, temos na Figura 1 mostra exemplos das imagens geradas a partir do cálculo do atributo EV e SV respectivamente. A partir dessas imagens extraímos características para ser classificado com uso do SVM.

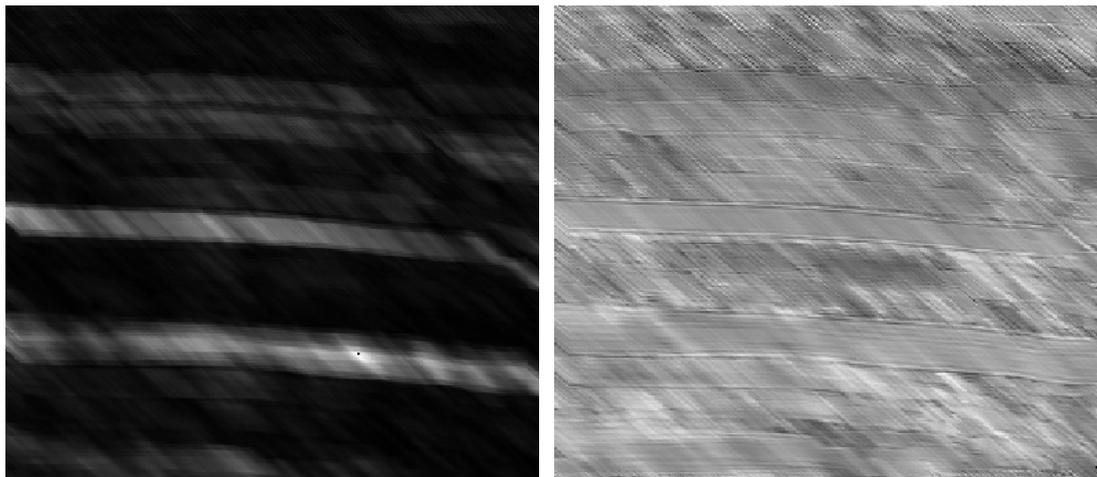


Figura 1

Utilizamos cálculo do atributo Covariograma com descritores de característica e por fim foi feita uma classificação usando SVM, que consiste em classificar cada objeto da imagem sísmica como Falhas e Não-Falhas. A Figura 2 ilustra o fluxo de atividades realizadas durante a fase de classificação. O estágio atual de desenvolvimento do projeto é a etapa na fase de validação de resultados.

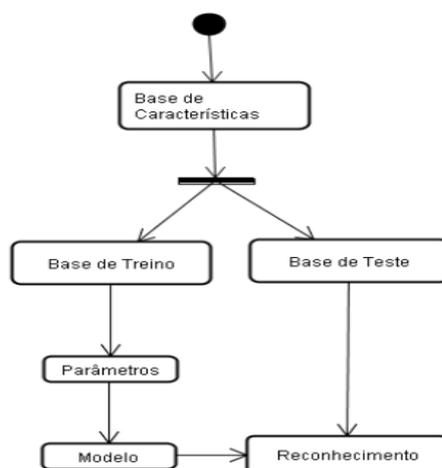


Figura 2

AGRADECIMENTOS: Em primeiro lugar agradecer a Deus, A minha família pela ajuda, incentivo e também Ao professor Dr. Anselmo Cardoso Paiva, Ao professor orientador Dr. Aristófares Corrêa Silva pelos auxílios no desenvolvimento deste trabalho. E aos amigos da UFMA Antonio Gomes da Silva Junior e Afonso Pereira Lopes. Também gostaria de agradecer ao PRH-39 e a ANP.

TECNOLOGIA LED: ILUMINAÇÃO COM EFICIÊNCIA E DURABILIDADE

Paulo César Lobo Rodrigues¹, Marcos Tadeu Resende²

Bolsista Grad. PRH-39 ANP, paulocezar.eng@gmail.com, ^{1,2} Universidade Federal do Maranhão.

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: Atualmente grande parcela da iluminação industrial brasileira concentra-se em lâmpadas de mercúrio, vapor de sódio, multivapores metálicos ou fluorescente. Dados da ABILUX indicam que anualmente são retiradas de uso 49 milhões de lâmpadas em todo o mundo, adotando-se uma média de 21 mg de mercúrio por lâmpada, possui-se um potencial poluidor de 1.000 kg de mercúrio por ano. Deve-se levar em conta também que, as luminárias empregadas na iluminação industrial, espalham uma parcela da luz emitida para as regiões superiores e laterais da luminária, reduzindo sua eficiência causando a desconforto e escuridão absoluta. Este trabalho visa realizar uma comparação entre o emprego da tecnologia LED na iluminação industrial com as demais tecnologias existentes e seu impacto, tanto no que se refere à qualidade da energia, como na redução do impacto ambiental.

OBJETIVO: O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo comparativo entre as principais tecnologias utilizadas como fonte de luz e a tecnologia LED de iluminação.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: O projeto de iluminação deve contemplar em suas premissas não só o bem estar do usuário relacionado à tarefa exercida, mas deve também considerar e indicar áreas de perigo eminente e garantir que não haja nenhum tipo de desconforto, como ofuscamentos e sombras, sempre na busca pela mitigação de acidentes. Com este intuito, este trabalho mostra a importância da iluminação industrial e o tipo de lâmpada utilizada, o material com que é feito, de uma forma geral mostrar os benefícios de se implantar lâmpadas de Led no campo industrial. Com tamanho bastante reduzido, o LED oferece muitas vantagens através de seu desenvolvimento tecnológico, tornando-o uma alternativa real na substituição das lâmpadas convencionais. Projetada para aplicações de iluminação geral, focal e dirigida, especialmente em lugares que demandam longo período de uso durante o ano (indústria), além do fato que os custos de manutenção, em função da longa vida útil, são reduzidos, apresentam uma maior eficiência com relação às lâmpadas halógenas e fluorescentes de hoje.

RESULTADOS OBTIDOS: Embora o investimento inicial seja alto, devido ao custo unitário de cada lâmpada, após apenas 30.000 horas de uso a economia em energia já se reduz para 40% (ver Tabela abaixo) do valor que deveria ser se usássemos a lâmpada de vapor de mercúrio. Outro fator de interesse é que o número de trocas foi nulo, após o intervalo considerado, demonstrando que a substituição, além de gerar uma grande economia energética, que reflete tanto no âmbito econômico da empresa quanto no meio ambiente, também acarreta em um baixo descarte dessas lâmpadas, tornando a operação uma boa alternativa econômico-ambiental para aplicações nos sistemas de iluminação industriais.

	PHILIPS	LED
POTÊNCIA(W)	250	110
QUANTIDADE	32	43
CUSTO DO PRODUTO (unid)	112,58	1320,00
VIDA MÉDIA (h)	16000	50000
CUSTO KW/h (R\$)	0,39	0,39
CUSTO INICIAL DO SISTEMA	3602,56	56760
CUSTO MENSAL (R\$)	1123,20	664,09
CUSTO ANUAL(R\$)	13478,40	7969,10
CUSTO DE ENERGIAL FINAL *após	93600,00	55341

320

30000 horas de uso	
REDUÇÃO DO CONSUMO (%)	39,60

Outro fato importante que deve ser dada a devida atenção é a mudança no ambiente no que se refere a qualidade da iluminação como podemos ver nas figuras abaixo, um ambiente cuja iluminação tem como base lâmpadas de Led, é muito mais agradável de trabalhar e menos cansativo para a vista humana.



AGRADECIMENTOS: Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de participar deste grande trabalho, que além de trazer benefícios para mim como pesquisador, sinto que posso influenciar, sócio culturalmente falando, para que outras pessoas vejam o mundo a sua volta de forma mais “eficiente”. Agradeço ao meu amigo e mestre Professor Tadeu que sempre esteve me apoiando, esclarecendo minhas dúvidas e ajudando no desenvolvimento deste trabalho e de outros. Agradeço também ANP e ao PRH 39 pela bolsa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

PHILIPS. Cálculo através do método dos lumens. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.luz.philips.com/latam/archives/metodo_lumens.htm>. Acesso em: Julho de 2012.

FREITAS, L. A era dos leds. Artigo publicado na Revista Lumière Electric - Instalações e materiais elétricos, edição 143, p. 72 a 79, março de 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ILUMINAÇÃO. (ABILUX, 2009) – São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.abilux.com.br/> Acesso em: Julho de 2012.

OSRAM. Catálogo Geral 2009/20101. São Paulo, 2009. Disponível em <http://www.osram.com.br> Acesso em: Julho de 2012.

PHILIPS. Catálogo Geral 2009/2010. São Paulo, 2009. Disponível em <http://www.ecat.lighting.philips.com.br/> Acesso em: Junho de 2012.

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA REAÇÃO CONVERSÃO DA GLICERINA EM ÉTERES

Renata Rodrigues Santos Valois¹, Adailton Pereira Maciel¹

Bolsista Grad. PRH-39 ANP, renata.ufma@gmail.com, ¹Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: O Brasil se tornou um dos maiores produtores de biodiesel nos últimos anos. Na produção do biodiesel por transesterificação de óleos e gorduras, cerca de 10% resulta na glicerina. As indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, principais consumidoras do glicerol, não conseguem absorver toda a glicerina do mercado, diminuindo, assim, seu valor comercial. A reação de eterificação da glicerina se tornou uma alternativa viável para agregar valor a esse coproduto, utilizando os éteres como aditivos oxigenados no diesel. Para essa reação são utilizados principalmente catalisadores heterogêneos comerciais, como zeólitas e o Amberlyst[®], que consiste em uma resina polimérica de troca iônica com grupos sulfônicos inseridos na rede.

OBJETIVO: Produzir um catalisador alternativo através da sulfonação do polietileno de alta densidade comercial e testar sua capacidade catalítica na reação de eterificação da glicerina.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: Os éteres de glicerina apresentam baixas viscosidade e polaridade, além de serem totalmente solúveis no diesel. Sua utilização como aditivos melhora a qualidade do diesel atenuando a emissão de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono.

RESULTADOS OBTIDOS: Através da análise de espectroscopia de infravermelho, observou-se o aparecimento de modos vibracionais referentes ao grupo sulfônico na superfície do polímero. Os testes catalíticos foram feitos utilizando o terc-butanol como agente eterificante nos tempos de 3, 4 e 16h. Os produtos foram estudados por FTIR e GC-MS. O FTIR apresentou modos vibracionais característicos de éteres, na região entre 800 e 1100 cm⁻¹. As figuras 1 e 2 apresentam os espectros do material e dos produtos das reações, respectivamente:

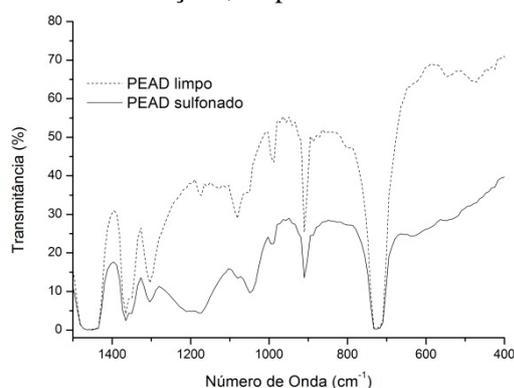


Figura 1: FTIR do PEAD

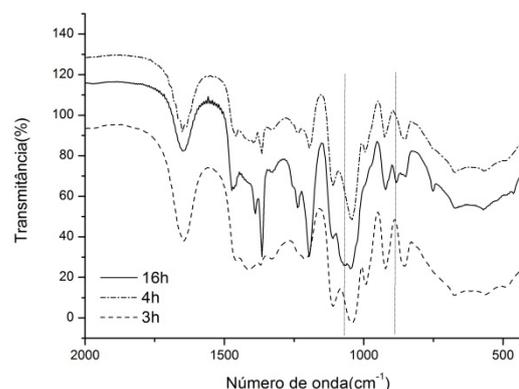


Figura 2: FTIR dos produtos da reação

A absorção na faixa de 1200 cm⁻¹ indica o estiramento assimétrico do grupo SO₃⁻ e a absorção característica na região de 530-600 cm⁻¹ proveniente do estiramento da ligação S-O (Wu, 2006), em 1045 cm⁻¹ vemos a presença da banda referente aos ácidos sulfônicos na forma anidra, que absorvem nessa região (Rezende, 2005). Na figura 2, os produtos da reação de eterificação da glicerina absorveram faixa de 1100 – 1000 cm⁻¹ decorrente do estiramento simétrico da ligação C–O–C e o pico em 880 cm⁻¹ correspondente ao estiramento da ligação C–O com a contribuição da ligação C–C do Terc-Butanol (Jamróz, 2007).

Todos os cromatogramas apresentaram picos bem definidos, sem nenhum interferente. A espectrometria de massa acoplada ao GC foi utilizada para analisar as substâncias presentes no pico de maior intensidade, como vemos nas figuras 3 e 4.

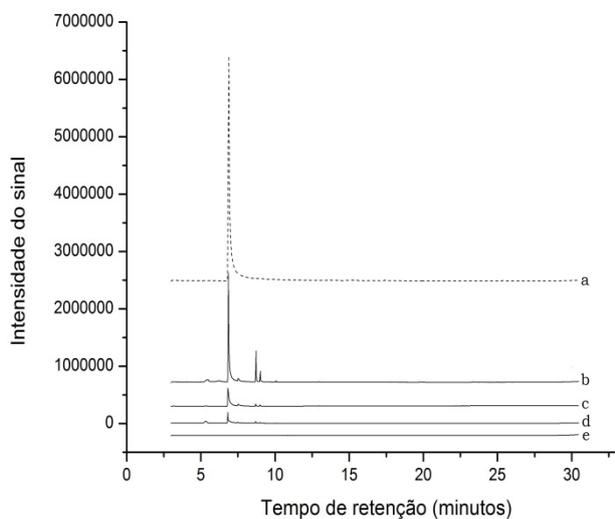


Figura 3: Cromatograma do 3-terc-butil-1,2-propanodiol (a) e dos produtos da reação nos tempos de 16h (b), 4h (c), 3h (d) e 16h sem catalisador (e)

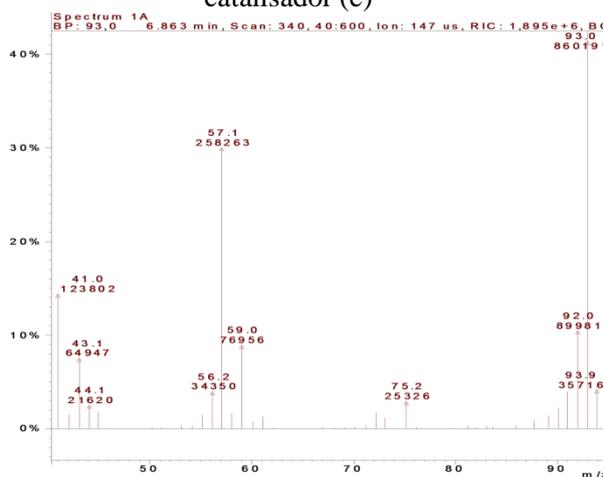


Figura 4: Espectro de massa das substâncias do primeiro pico

O cromatograma indica a presença do mono-éter devido ao aparecimento do pico no mesmo tempo de retenção do padrão de mono-éter. A reação por 16h com catalisador apresentou maior intensidade do sinal podendo ser atribuída a uma maior concentração do éter de glicerina em comparação com a reação sem catalisador. O pico de m/z 57, referente ao grupo terc-butil $[C_4H_9]^+$ e pico base em m/z 93 $[M+H]^+$ referente à glicerina (Cavalcante, 2011). Foi detectado, também, o íon molecular com m/z 148, referente ao mono-éter $[C_7H_{16}O_3]^+$, porém este não está representado na figura 4.

AGRADECIMENTOS: PRH-ANP/MCT, UFMA, NCCA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

JAMRÓZ, M. E.; WITOWSKA-JAROSZ, J.; BEDNAREK, E.; TEĆZA, W.; JAMRÓZ, M. H.; DOBROWOLSKI, J. K. Mono-, Di-, And Tri-Tert-Butyl ethers of glycerol: A Molecular Spectroscopic study. **Spectrochimica Acta Part A**. V. 67 P. 980–988, 2007

REZENDE, S. M.; SOARES, B.G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de Resinas Sulfônicas Como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. **Polímeros: Ciência E Tecnologia**, Vol. 15, N° 3, P. 186-192, 2005.

WU, G. M.; LIM, S. J.; YANG, C. C. Preparation And Characterization Of High Ionic Conducting Alkaline Non-Woven Membranes By Sulfonation. **Journal of Membrane Science** V. 284, P. 120-127, 2006.

CAVALCANTE, K. S. B. **Produção de éteres de glicerina com aquecimento por micro-ondas**. João Pessoa, 2011. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em química da Universidade Federal da Paraíba.

UTILIZAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO DE GRAFITE-POLIURETANA MODIFICADO COM SBA-15 PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu^{2+} EM ETANOL COMBUSTÍVEL

Sakae Yotsumoto Neto¹, Edmar P. Marques², Aldaléa L. B. Marques³

Bolsista MSc PRH-39 ANP. sakae18@hotmail.com.^{1,2,3}Departamento de química, CCET, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS: Os metais de transição como Cu, Zn, Cd, Pb, entre outros, mesmo em pequenas concentrações, podem desencadear uma diminuição no desempenho do combustível, corrosão e formação de resíduos indesejáveis em algumas partes dos motores dos veículos, além das implicações ambientais¹. Pensando nisso tem-se uma preocupação para a determinação e quantificação desses metais, com técnicas viáveis e sensíveis, como as técnicas voltamétricas. Os eletrodos de compósitos de grafite-poliuretano modificado com nano estruturas de sílica como SBA-15, juntamente com a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), foram empregados com sucesso para a determinação de Cu^{2+} em etanol combustível. Mostrando a viabilidade do eletrodo frente a solventes orgânicos.

OBJETIVO: Confeccionar um eletrodo de grafite poliuretano modificado com SBA-15, Avaliar o eletrodo frente a solventes orgânicos utilizando técnicas voltamétricas e aplicar o eletrodo em amostras de biocombustíveis, para determinação de Cu(II) .

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: É um estudo que vai possibilitar para as indústrias de petróleo e álcool combustível uma forma alternativa para a determinação de cobre em bicomcombustível, nesse caso álcool combustível.

RESULTADOS OBTIDOS: O eletrodo composto de grafite poliuretano modificado com SBA-15 foi preparado em uma proporção de 57,5% de grafite 37,5% de poliuretano e 5% do modificador SBA-15. A amostra de etanol combustível foi adquirida em postos de gasolina na cidade de São Luís-MA. Todas as condições voltamétricas foram otimizadas ($E_i = -0,8\text{V}$, $E_f = 0,5\text{V}$, $T_{pre} = 180\text{s}$, $E_{dep} = -0,8\text{V}$, $f = 30\text{ Hz}$, $V = 60\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Na Figura 1 são mostradas as respostas voltamétricas para esse estudo. Observa-se um pico em um potencial próximo de $-0,02\text{ V}$ vs Ag/AgCl , que corresponde ao íon Cu(II) . À medida que se adicionava alíquotas dos metais, o pico crescia linearmente, obtendo-se, assim, a curva analítica (Figura 2) correspondente.

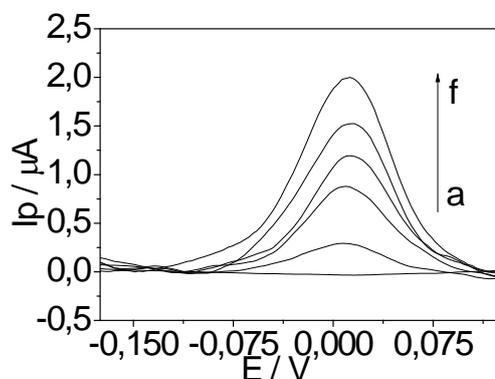


Figura 1. Respostas voltamétricas para a determinação de Cu(II) em amostra de etanol combustível: (a) branco, (b) amostra, (c) 1×10^{-7} , (d) 2×10^{-7} , (e) 3×10^{-7} e (f) 4×10^{-7} mol.L⁻¹.

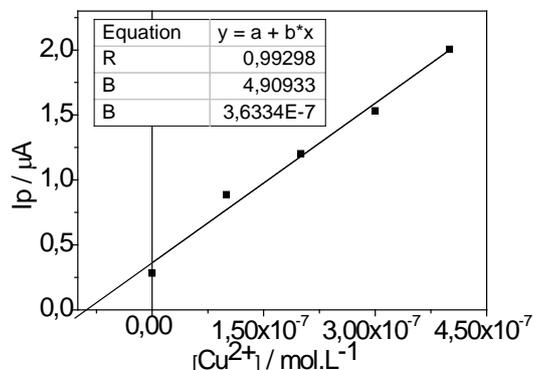


Figura 2. Curva de adição de padrão extraída da Figura 1.

O procedimento otimizado foi aplicado em amostra de etanol combustível, utilizando como eletrólito o nitrato de potássio, que foi ajustado para o pH 3 com ácido nítrico, e a partir das curvas de adição padrão, a concentração do íon foi determinada na amostra. As análises foram feitas em triplicatas, apresentando um valor médio de $8,87 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O procedimento mostrou-se viável e adequado, do ponto de vista analítico. A Tabela 1 apresenta os resultados, considerados satisfatórios do ponto de vista estatístico.

Tabela 1: Dados das concentrações de Cu (II) para amostra de etanol combustível.

Amostra	[Cu (II)], mol L ⁻¹
1	$8,88 \times 10^{-8}$
2	$8,81 \times 10^{-8}$
3	$8,93 \times 10^{-8}$
Valor médio	$8,87 \times 10^{-8}$
SD	$6,04 \times 10^{-10}$
LD	$6,52 \times 10^{-8}$
LQ	$2,17 \times 10^{-7}$
SD (%)	0,68
μ (95%)	$8,87 \times 10^{-8} \pm 1,50 \times 10^{-9}$
Recuperação	130%

AGRADECIMENTOS: UFMA, PRH-39, UFS, ANP, FINEP, CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v. 77, n.2, p. 593-605, 2008.

ELETROCATALISADORES À BASE DE COMPLEXOS METÁLICOS SUPORTADOS EM NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA A REDUÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR

Wyllamanney da Silva Pereira¹, Cícero Wellington Brito Bezerra²

Bolsista Grad. PRH-39 ANP, wyllamanneysp@gmail.com, ^{1,2}Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão

MOTIVAÇÃO/DESAFIOS:

Dentre as diversas formas alternativas de energia, baseadas principalmente em recursos renováveis e ambientalmente amigáveis, destacam-se as células a combustível. Entretanto, desafios ainda precisam ser superados para tal tecnologia ganhar mercado. Entre eles: superação da barreira energética de ativação da reação catódica, sendo necessário, portanto, o desenvolvimento de catalisadores isentos de platina (não-nobre), que apesar de sua eficiência catalítica, é um metal caro e raro. Materiais baseados em complexos metálicos, notadamente ferro e cobalto, com ligantes nitrogenados, dispersos em nanocarbono e tratados termicamente, têm sido apontados como indispensáveis na geração de sítios catalíticos ativos e, desse modo, como materiais promissores quanto à redução do O₂ (ROM). Além disso, tais catalisadores não-nobres costumam ser ativos, de baixo custo e, ao contrário da platina, tolerantes a álcoois (aspecto positivo para células cujo combustível é o metanol ou etanol) e, sobretudo, capazes de promover a redução do oxigênio molecular por um mecanismo de 4e⁻ (sem formar H₂O₂), o que aumenta a eficiência da célula e a durabilidade do catalisador.

OBJETIVO:

Preparar e avaliar a capacidade eletrocatalítica quanto à redução do oxigênio molecular (ROM) de materiais à base de metais, *a priori* ferro e cobalto, com ligantes nitrogenados, impregnados em nanosuportes de carbono modificados e tratados termicamente.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO:

O estabelecimento de materiais não-nobres que promovam eficientemente a ROM à água facilitará o emprego das células a combustível de várias formas com diversos combustíveis (álcoois, gás natural, hidrogênio), trazendo implicações positivas nos aspectos sociais, ambientais e econômicos. Nessa perspectiva, tais materiais foram sintetizados, serão/estão sendo testados.

RESULTADOS OBTIDOS:

Tradicionalmente, os eletrocatalisadores são obtidos pela dispersão de complexos metálicos sobre nanocarbono e, posteriormente, pirolisados. Neste trabalho, explorou-se uma metodologia alternativa em busca de imprimir maior estabilidade e eficiência ao eletrocatalisador: o suporte Vulcan XC 72R oxidado com HNO_3 foi funcionalizado com a tiossemicarbazida antes da impregnação dos íons de metal (Co^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+}). Para os materiais oxidados, C-AN e C-HO, os valores estimados de pH_{zpc} foram 4,28 e 4,25, respectivamente, indicando aumento na quantidade de grupos ácidos superficial, conforme mostrado na Figura 1.

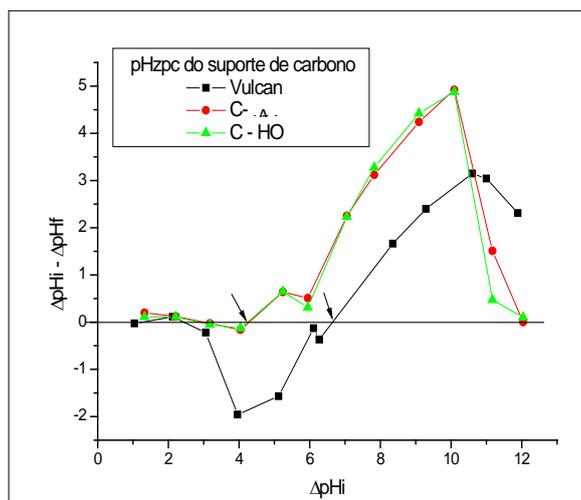


Figura 1: Curvas do pH_{zpc} antes e após funcionalização (C-AN e C-HO) do suporte de carbono Vulcan XC 72R.

A partir do confronto dos pH_{zpc} estimados dos suportes, verificou-se o aumento de grupos ácidos ativos na superfície do suporte após a oxidação, tanto com peróxido de hidrogênio quanto com ácido nítrico, implicando, inicialmente, em menor hidrofobicidade do pó, facilitando sua molhabilidade e a difusão de espécies carregadas pelos poros (impregnação dos complexos metálicos), além do aumento da densidade de carga superficial. Ou seja, tal fato é benéfico na preparação de eletrocatalisadores, uma vez que estes são preparados em meio hidroalcolólico e uma melhor dispersão do carbono em água resulta, conseqüentemente, em melhor disseminação dos precursores no carbono.

Os valores dos potenciais (E_{onset} e $V_{\text{pr}} \times \text{ENH}$) relativos à redução do oxigênio molecular para os materiais sem tratamento térmico estão mostrados na Tabela 1. Estes valores mostram que a ordem de atividade catalítica quanto a ROM para os materiais obtidos sem tratamento térmico em E_{onset} foi: (Co-TCBN/C; 0,454V, vs ENH) > (Cu-TCBN/C; 0,384V) > (Fe-TCBN/C; 0,128V). Em busca de melhorar a atividade e estabilidade de tais materiais, realizar-se-á a pirólise dos mesmos, bem como o estudo de seus mecanismos.

Tabela 1: Resumo dos potenciais (E_{onset} e $V_{\text{pr}} \times \text{ENH}$) relativos à redução do oxigênio molecular para os materiais sem tratamento térmico.

Material	Potencial (V vs ENH)	
	E_{onset}	V_{pr}
C	0,227	-0,146
C-NA	0,310	0,055
C-TCBN	0,218	-0,106
Co-TCBN/C	0,454	-0,128
Cu-TCBN/C	0,384	-0,060
Fe-TCBN/C	0,126	-0,196

AGRADECIMENTOS: Ao PRH – 39 pela concessão da bolsa, e ao Institute for Fuel Cell Innovation, especificamente ao Dr. JiuJun Zhang pela doação do Carbon Black Vulcan.