



PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS-ANP 44



GESTÃO Finep



XXIV Workshop do PRH44 em Petróleo, Gás e Biocombustíveis
13 e 14 de agosto de 2020
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



LIVRO DE RESUMOS

Sumário

DESCRIÇÃO DA DENSIDADE DE SOLUÇÕES AQUOSAS COM MEG E NaCl	3
SOLUBILIDADE MÚTUA E TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS AQUOSAS CONTENDO HIDROCARBONETOS E TENSOATIVO, VISANDO O PROCESSO DE EXTRAÇÃO	5
ESTUDO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NO TRATAMENTO DE CORRENTES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA USANDO TENSOATIVOS	7
INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE MANIPULADOR FLEXÍVEL DESTINADO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS.....	9
CONTROLE INTELIGENTE DE FORÇA EM ATUADORES ELETRO-HIDRÁULICOS.....	11
INSTRUMENTAÇÃO DE UM ESCLERÔMETRO PENDULAR DE PASSE ÚNICO PARA AVALIAÇÃO DE LUBRIRREFRIGERANTES	13
REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA INTEGRADA AO USO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS Fe PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM DIESEL.....	15
MICRO E (NANO)MODIFICAÇÕES EM ESPUMAS DE POLIURETANO PÓS-COMERCIALIZADAS PARA SORÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUA	17
TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA POR NANOPARTÍCULAS.....	19
ESTUDO DO EFEITO ESTEIRA EM PARQUES EÓLICOS.....	21
AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVO À GASOLINA	23
BIOCOMBUSTÍVEIS COMO ALTERNATIVAS RENOVÁVEIS DE ADITIVOS PARA A GASOLINA.....	25
OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS.....	27
PRODUÇÃO DE CATALISADORES DE ALUMINA COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO POR ROTA METÁLICA DO ÓLEO DE SOJA	29
ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ETANOL + ÁCIDO CAPRÍLICO A 101,325 kPa	31
ESTUDO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A ALTAS PRESSÕES.....	33
ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E PRESSÃO NA SÍNTESE DE γ-BUTIROLACTONA POR HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA VIA Ir-Re/SiO₂	35

DESCRIÇÃO DA DENSIDADE DE SOLUÇÕES AQUOSAS COM MEG E NaCl

Fedra A.V. Ferreira*; *, **Mário H. Moura-Neto; Mateus F. Monteiro; Dannielle J. Silva; Camila S. Figueiredo; João R.P. Ciambelli; Leonardo S. Pereira; Jailton F. do Nascimento e Osvaldo Chivavone-Filho**
*fedravaquero@hotmail.com

Introdução

O objetivo deste estudo é a apresentação dos dados experimentais de densidade em misturas aquosas de monoetilenoglicol (MEG) e NaCl em temperaturas que variam entre os 278.15 e 363.15 K, à pressão atmosférica. Foram obtidos 610 pontos experimentais de densidade. A modelagem teve por base a teoria de soluções, usando a propriedade de volume de excesso (V^E), a fim de torná-la mais precisa e destacar mais facilmente pontos que não atendam à tendência geral. Com a equação de Redlich-Kister (RLK), que leva em consideração as interações binárias e ternárias separadamente, foi feito o ajuste dos dados e estimados os parâmetros do modelo.

A equação de Redlich-Kister (RLK) foi usada para que fosse tido em consideração a diferença entre o comportamento real e o ideal, através dos parâmetros de interação binária e ternária, ver eq 1. Para a correlação dos dados, foram considerados três termos da expansão e uma escala de fração de massa de concentração foi aplicada. A eq1 representa a Equação de RLK para um sistema ternário:

$$M^E = w_1 w_2 [a_{12} + b_{12}(w_1 - w_2) + c_{12}(w_1 - w_2)^2] + w_1 w_3 [a_{13} + b_{13}(w_1 - w_3) + c_{13}(w_1 - w_3)^2] + w_2 w_3 [a_{23} + b_{23}(w_2 - w_3) + c_{23}(w_2 - w_3)^2] + w_1 w_2 w_3 a_{123} \quad (1)$$

Sendo M a propriedade analisada (volume), w_1 a fração mássica de água, w_2 a fração mássica de MEG, w_3 a fração mássica de NaCl¹⁻³.

Metodologia

Para aplicação da teoria de soluções, foi definido um modelo ideal para a densidade usando-se a abordagem de volume molar aparente, inverso da densidade molar aparente. O volume de excesso foi determinado pela diferença entre volume específico da solução e volume específico da solução ideal (eq 2):

$$V^E \equiv V - V^{id} \quad (2)$$

$$V^{id} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} + \frac{w_3}{(1-w_3)} \left(\frac{w_1}{\rho_{\phi 3,1}^\infty} + \frac{w_2}{\rho_{\phi 3,2}^\infty} \right) \quad (3)$$

As densidades para a água (ρ_1) e MEG (ρ_2) puros, em função da temperatura, foi necessária para uma completa descrição do sistema (eq 3). Para a água, foi necessária uma dependência quadrática da temperatura, enquanto para o MEG uma relação linear se demonstrou adequada, ver eqs 4 e 5.

$$\rho_1 = A_1 + B_1(T - 298.15) + C_1(T - 298.15)^2 \quad (4)$$

$$\rho_2 = A_2 + B_2(T - 298.15) \quad (5)$$

Como apresentado na eq 3, para determinação do termo de contribuição do NaCl à diluição infinita as respectivas densidades aparentes ($\rho_{\phi 3,1}^\infty$ e $\rho_{\phi 3,2}^\infty$) foram necessárias. Para determinação destas densidades foi necessário, primeiramente, o cálculo do volume molar aparente do sal (3) no solvente (i), como pode ser visto na eq 6.

$$V_{\phi 3,i} \equiv \frac{1000(\rho_i - \rho_s)}{m_3 \rho_s \rho_i} + \frac{MW_3}{\rho_s} \quad (6)$$

onde ρ_i e ρ_s são as densidades do solvente puro e da solução, respectivamente. MW_3 e m_3 são a massa molecular e a molalidade do NaCl. Tanto para o sistema binário água+NaCl como para MEG+NaCl foi adequadamente obtida uma dependência linear do volume aparente molar como função da raiz quadrada da molalidade. A extrapolação para a molalidade zero fornece os valores dos parâmetros $\rho_{\phi 3,1}^\infty$ e $\rho_{\phi 3,2}^\infty$, usando a definição ($V \equiv 1/\rho$). Este

procedimento foi aplicado para temperaturas 273.15 e 353.15 K, e os valores dos coeficientes foram ajustados, ver eqs 7 e 8. Cabe assinalar que o comportamento da densidade da solução água+NaCl é menos sensível a temperaturas superiores a 323.15 K, sendo necessária uma dependência não linear.

$$\rho_{\varphi 3,1}^{\infty} = A_{3,1} + B_{3,1} e^{\left[\frac{(298.15-T)}{C_{1,3}}\right]} \quad (7)$$

$$\rho_{\varphi 3,2}^{\infty} = A_{3,2} + B_{3,2}(T - 298.15) \quad (8)$$

A equação de RLK (eq 1) foi então aplicada para correlacionar o volume de excesso dos dados experimentais com quatro parâmetros para cada sistema binário e dois para o ternário (a_{123}). Para inclusão da dependência da temperatura na equação de RLK os parâmetros a e b foram substituídos por funções dependentes da temperatura, ver eqs 9 a 11.

$$a_{ij} = a_{ij-1} + a_{ij-2}(T - 298.15) \quad (9)$$

$$b_{ij} = b_{ij-1} + b_{ij-2}(T - 298.15)^2 \quad (10)$$

$$a_{123} = a_{123-1} + a_{123-2}(T - 298.15) \quad (11)$$

Onde i e j representam as espécies, água (1), MEG (2) e NaCl (3).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 pode ser observada a influência da concentração de MEG e da temperatura no sistema para misturas aquosas com e sem NaCl. Pelo gráfico B pode observar-se que o aumento da temperatura leva a um abaixamento da densidade do sistema e que à medida que a concentração de MEG aumenta a densidade do sistema sobe. No gráfico A pode verificar-se que a presença do NaCl leva a um afastamento da idealidade. Este afastamento é mais visível no lado de maior concentração de água. O bom ajuste do modelo pode ser observado quer para o volume de excesso, quer para a densidade. O desvio médio relativo para a densidade foi de 0.082%. As medidas de densidade e o modelo tem particular interesse industrial na determinação da composição do sistema no processo de regeneração do inibidor de hidrato do gás natural em plataformas *offshore*.

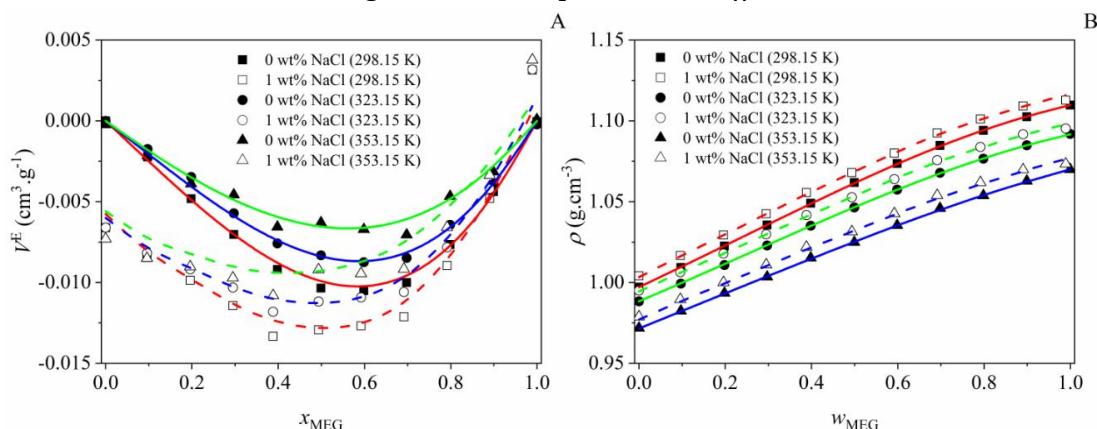


Figura 1. Volume de excesso (A) e dados experimentais de densidade (B) como função da concentração de MEG em solução aquosa sem NaCl a três isotermas: ■ $T = 298.15$ K (curva vermelha, modelo); ● $T = 323.15$ K (curva azul, modelo); ▲ $T = 353.15$ K (curva verde, modelo). Volume de excesso (A) e dados experimentais de densidade (B) como função da concentração de MEG em solução aquosa com 1 wt.% de NaCl a três isotermas: □ $T = 298.15$ K (curva tracejada vermelha, modelo); ○ $T = 323.15$ K (curva tracejada azul, modelo); △ $T = 353.15$ K (curva tracejada verde, modelo).

Referências Bibliográficas

- (1) Li, J. G.; Hu, Y. F.; Sun, S. F.; Liu, Y. S.; Liu, Z. C. J. *Chem. Thermodyn.*, v42 (7), p.904–908 2010.
- (2) Sandengen, K.; Kaasa, B. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51 (2), 443–447.
- (3) Pitzer, K. S. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*; CRC Press, 1991.

SOLUBILIDADE MÚTUA E TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS AQUOSAS CONTENDO HIDROCARBONETOS E TENSOATIVO, VISANDO O PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Amanda C. A. Vilas Boas; Osvaldo Chiavone-Filho; Katherine C. de Oliveira*
**amandacarvalhovb@gmail.com*

Introdução

As restrições ambientais relacionadas à qualidade dos combustíveis de transporte produzidos e suas emissões representam, atualmente, um importante desafio econômico para a indústria de refino de petróleo [1,2]. Baseada na diferença de solubilidade de líquidos, a Extração Líquido-Líquido é uma operação largamente utilizada para a separação de espécies químicas, com uso, por exemplo, na extração de contaminantes de água e sedimentos naturais [3], podendo ser utilizada no tratamento de água produzida, um dos subprodutos gerados da indústria petrolífera.

Pensando no aumento da eficiência dessa operação, foi constatado que a adição de tensoativos em um sistema binário líquido-líquido, pode induzir ou aumentar a convecção interfacial que aprimora muito as taxas iniciais de transferência de massa em comparação com os valores previstos teoricamente, auxiliando, assim, o processo de extração [4].

Portanto, objetiva-se, com este trabalho, estudar o equilíbrio líquido-líquido juntamente com a transferência de massa de um soluto em sistemas contendo tensoativos e microemulsões aplicados a processos de extração líquido-líquido da indústria de petróleo (tratamento de efluentes, operações de refino e biocombustíveis).

Metodologia

A metodologia definida consiste na obtenção de dados termodinâmicos e interfaciais de um sistema aquoso convencional, e modelagem desses dados, avaliando a interferência da presença de um tensoativo. Para entender como o soluto se distribui nas fases do sistema, serão realizados experimentos em células de equilíbrio para coleta de dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), com temperatura e agitação controladas.

Em seguida, serão obtidos dados de tensão interfacial utilizando um tensiômetro (goniômetro) para compreender e quantificar a transferência do soluto entre as fases, visto que, para uma Extração Líquido-Líquido eficiente, as fases precisam se separar bem e, ao mesmo tempo, permitir a transferência do soluto.

Com o coeficiente de transferência de massa determinado e dados obtidos, será feita a modelagem com equações de coeficiente de atividade, dependendo da não-idealidade do sistema, visando a utilização em processos com colunas de extração, através de ferramentas computacionais como TML para correlação dos dados e o simulador HYSYS-ASPEN.

Resultados e Discussão

Um dos problemas nas análises de água produzida é o alto teor de fenóis encontrados nos efluentes de refinarias e indústrias petroquímicas, que está acima do teor máximo estabelecido pela Resolução Federal do CONAMA nº 430-2011 e, por isso, devem passar por tratamento antes de serem descartados em corpos hídricos, visto que esses compostos podem ser tóxicos aos seres humanos e organismos aquáticos [5].

Nesse caso, a Extração Líquido-Líquido pode ser usada por sua atuação em uma ampla gama de concentrações de fenol. Muitos trabalhos foram feitos nos últimos anos obtendo dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água-fenóis-solvente, importantes na modelagem e design do processo de extração [6].

Um desses trabalhos foi desenvolvido por Saien e Asrami (2017) que, utilizando um sistema ternário de água + fenol + (propan-2-il) benzeno (cumeno), apresentaram dados de ELL nas temperaturas de 293,2 K, 298,2 K e

308,2 K, sob pressão de 81,5 kPa. O cumeno foi recomendado como solvente para a extração do fenol pois, entre outras características, possui excelente estabilidade química, capacidade de formar duas fases a baixas temperaturas, além de baixo preço. Os modelos termodinâmicos aplicados foram o NRTL e o UNIQUAC para correlacionar os dados experimentais de ELL e o Aspen Plus como simulador para determinação de parâmetros de interação.

Seus resultados para a temperatura de 293,2 K, de acordo com as inclinações das *tie-lines* na figura 1, mostram que a afinidade do fenol para dissolver no cumeno é maior do que na água, em concentrações mais altas de fenol. No sistema, o par completamente miscível é formado por fenol e cumeno; parcialmente miscível, água e fenol; imiscível, água e cumeno.

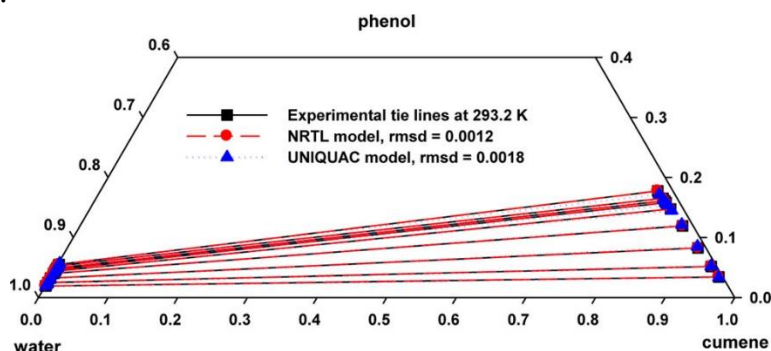


Figura 1. Sistema ternário de água + fenol + cumeno sob pressão $p = 81,5$ kPa e temperatura de $T = 293,2$ K (Saien; Asrami, 2017).

Pretende-se desenvolver um trabalho com esse intuito de tratar a água produzida, de forma a recuperar o fenol na extração com um solvente que promova uma maior interação do que a água. O método a ser aplicado será analítico, com variação de temperatura e velocidade de agitação das amostras retiradas de alíquotas das fases extrato e refinado, através da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que fornecerá resultados com boa precisão e, assim, será possível observar o efeito do tensoativo nesse sistema e se realmente ele promoverá uma extração mais eficiente.

Referências Bibliográficas

- [1] Babich I.V.; Moulijn J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, v.82, Issue 6, p.607-631, 2003.
- [2] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, v.153, Issues 1–2, p.1-68, 2010.
- [3] Cunico, L.P.; Sun, M.; Rui, Y.; Ghirmai, S.; Enekvist, M.; Lundegard, S.; Sandahl, M.; Turner, C. Enhanced distribution kinetics in liquid-liquid extraction by CO₂-expanded solvents. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.163, 104874, 2020.
- [4] MENDES, M.A. Surfactant Effects on Mass Transfer in Liquid-Liquid Systems. Starov V., Ivanov I. (eds) *Fluid Mechanics of Surfactant and Polymer Solutions*. International Centre for Mechanical Sciences, Springer, Vienna, v.463, 2004.
- [5] SILVA, W.P.N. Aplicação de tensoativo não iônico na remoção de fenol de meio aquoso: equilíbrio e modelagem. 136f. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- [6] Yang, C.; Qian, Y.; Jiang, Y.; Zhang, L. Liquid-liquid equilibria for the quaternary system methyl isobutyl ketone–water–phenol–hydroquinone, *Fluid Phase Equilibria*, v.258, p.73-77, 2007.
- [7] Saïen, J.; Asrami, M.R. Liquid-Liquid Equilibrium of the Ternary System of Water + Phenol + (Propan-2-yl) Benzene at Several Temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62 (11), 2017.

ESTUDO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NO TRATAMENTO DE CORRENTES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA USANDO TENSOATIVOS

Daniel G. Lima*; Tereza N. C. Dantas; Katherine C. Oliveira
***godoydl@ufrn.edu.br**

INTRODUÇÃO

A extração líquido-líquido é uma operação utilizada para separar um soluto e diluente em uma mistura líquida em contato com outro líquido, o solvente, cuja natureza garanta pouca miscibilidade entre ambos [1]. Tal operação possui relevância para a indústria devido a sua aplicabilidade na purificação de certos fluidos por ser uma alternativa para solucionar a problemática do descarte de efluentes industriais – como por exemplo a utilização de tensoativos para o tratamento de efluentes aquosos com partículas sólidas, materiais orgânicos dissolvidos ou substâncias inorgânicas, os quais surgem com a extração do petróleo dos reservatórios. Ademais, tensoativos são moléculas anfífilas, ou seja, que possuem em sua estrutura uma parte hidrofílica e uma hidrofóbica as quais estão distanciadas de forma ideal para exercerem funções independentes [2]. Essas moléculas podem estar em solução, puras ou em uma microemulsão e podem ser usadas como solvente para a extração. Diante disso, o trabalho consiste em explorar a viabilidade de aplicação dessa operação em diferentes correntes na indústria do petróleo com a presença de um tensoativo como agente extratante, em seguida submeter o sistema a um estudo em uma coluna de extração em escala piloto para observar o comportamento do processo, além de simular e comparar os dados obtidos.

METODOLOGIA

Inicialmente foi feita uma busca por possíveis trabalhos na literatura sobre a operação de extração líquido-líquido – esses estudos foram denominados sistemas modelos e servirão para validar a coluna construída. Já os sistemas testes estudados, servirão para a obtenção de dados nos estudos práticos na coluna – além da obtenção de variáveis de processo. Por fim, esses dados serão usados em simulações (usando softwares como o HYSYS/ASPEN) e em ampliações de escala para se avaliar a operação industrial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho conta com um extrator de pratos perfurados recíprocos de 5 cm de diâmetro interno e altura útil de 1,20 m. Paralelo a isso, após os estudos prévios sobre os sistemas modelos, viu-se a possibilidade da utilização de sistemas água-fenol-solvente para validação dos dados do sistema teste no extrator [3]. Com isso, haverá as análises nos coeficientes de dispersão axial do sistema modelo, a fração de retenção da fase dispersa e a altura da unidade de transferência desse sistema ternário modelo [4]. Para os sistemas testes, será abordado o estudo da utilização de microemulsões no tratamento da água produzida oleosa [5]. Nesse estudo, adotou-se para a microemulsão a própria água produzida como fase aquosa, querosene de aviação para fase oleosa e Dissolvan® ou Lipesa® como os tensoativos – além do álcool isoamílico como cotensoativo. Ao utilizar a análise de comportamento de misturas através da rede de Scheffé, encontrou-se percentuais de 24 a 99% de remoção de óleo. As proporções finais estabelecidas para microemulsão no ponto de extração foi 60% da fase aquosa, 5% da fase oleosa e 35% de relação cotensoativo/tensoativo (razão C/T = 9). Além disso, foram feitos testes de capacidade de carga para alcançar remoções de 100% do óleo (C/T = 9, t = 25 min e T = 50-60° C). Portanto, tal trabalho mostrou-se válido ao demonstrar a viabilidade desses sistemas na extração do óleo presente na água

produzida em escala de bancada. A partir disso, esse trabalho visa avaliar a operação em escala piloto para fins de aplicações industriais.

CONCLUSÃO

O estudo abordado para o sistema teste – a utilização de microemulsões para o tratamento de água produzida – se mostrou eficiente diante do tratamento da água oleosa e serão feitos novos estudos na coluna de extração em escala piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GREEN, D.; PERRY, R. **Perry's Chemical engineers's Handbook**. 8º Ed. United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2008.
- [2] TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. 1ª Ed. United Kingdom: Wiley-VCN, 2005.
- [3] HACKBART, L. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. 2007. 120 p. Programa de Pós-graduação em Engenharia (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [4] GARNICA, A. I. **Extrator de pratos perfurados recíprocos: construção, montagem e estudos da hidrodinâmica de massa**. 2003. 194 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [5] SILVA, D.; LUCAS, C.; JUVINIANO, H.; MOURA, M. C.; NETO, A.; DANTAS, T. Novel Produced Water Treatment Using Microemulsion Systems to Remove Oil Content. **Journal of Water Process Engineering**. Brasil. v. 33, p 101006, fev. 2020.

INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE MANIPULADOR FLEXÍVEL DESTINADO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS

Stephanie G. de Moraes; Adilson J. de Oliveira*
**stephanie-gm@hotmail.com*

Introdução

A automação de processos na indústria do petróleo e gás permite o aumento da taxa de produção e a realização de atividades com maior segurança, principalmente em condições de operação críticas para os seres humanos. Deslocamento de cargas perigosas para montagem ou armazenamento, movimentação precisa e correta de ferramentas, separação de itens em linhas de produção são típicas demandas para os manipuladores robóticos. Um manipulador robótico tem a capacidade de movimentar objetos devido à associação de um sistema mecânico a um sistema de controle. A estrutura mecânica é feita por um conjunto de corpos rígidos unidos por meio de articulações. O sistema de controle é formado pela associação de um microcontrolador e transdutores; estes últimos permitem entender detalhes do ambiente e/ou da tarefa a ser executada. Existem dois grupos de manipuladores robóticos: os rígidos e os flexíveis. Os manipuladores rígidos são amplamente conhecidos em ambientes industriais e têm como principais características a alta capacidade de carga, a baixa velocidade operacional e o elevado consumo energético. Os manipuladores flexíveis são uma alternativa para aumentar a velocidade de manipulação e a redução da potência demandada. Este grupo é caracterizado pela existência de deformações elásticas durante os movimentos operacionais, o que dificulta o controle do sistema. O setor de exploração de petróleo e gás tem utilizado manipuladores robóticos flexíveis em locais de difícil acesso (como grandes profundidades ou com atmosfera contaminada), e eles são normalmente associados a veículos submarinos ou terrestres operado remotamente (Sciavicco e Siciliano, 2000, Huang *et al.*, 2018, Meng *et al.*, 2018, Sharma *et al.*, 2015, García-Valdovinos *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o objetivo geral deste estudo é desenvolver um manipulador robótico flexível com dois graus de liberdade com a otimização do projeto desenvolvido previamente por Porto (2019). As principais atividades envolvem a mudança no sistema de transferência de potência e criação de um novo sistema de controle para gerenciar dois graus de liberdade simultaneamente.

Metodologia

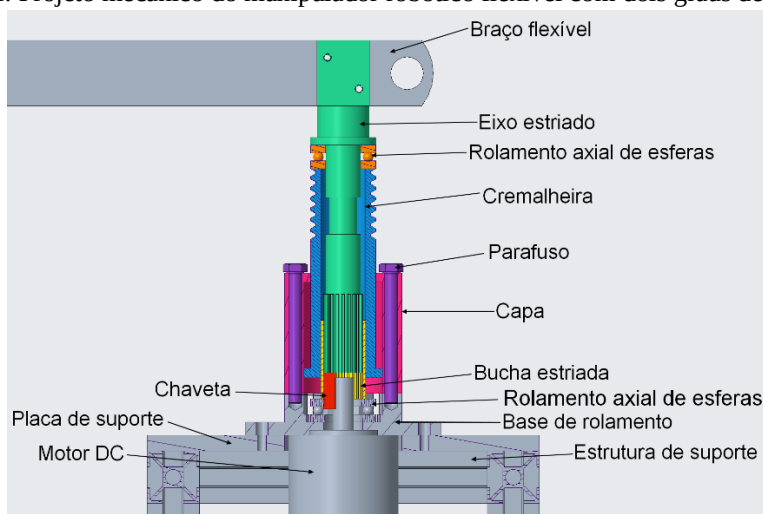
Este projeto de iniciação científica é realizado com o objetivo de continuar os estudos sobre o desenvolvimento e controle de manipuladores robóticos com elos flexíveis no Laboratório de Manufatura (LABMAN – UFRN). O projeto está dividido em cinco fases: a) revisão da literatura; b) o projeto conceitual e mecânico; c) a manufatura e montagem; d) desenvolvimento de hardware e software para controle; e) testes funcionais.

As atividades do primeiro semestre do projeto foram concentradas nos itens (a) e (b) das fases de desenvolvimento. Assim, uma revisão bibliográfica baseada em artigos internacionais indexados, teses e dissertações está em andamento. As principais pesquisas sobre manipuladores estão sendo analisadas, descritas e comparadas em uma Revisão Bibliográfica. A segunda fase (projeto conceitual e mecânico) iniciou-se com a análise do projeto elaborado por Porto (2019). A elaboração de propostas conceituais para aumentar o número de graus de liberdade também foi realizada para o sistema mecânico. Após a definição da proposta mais adequada, elaborou-se um novo projeto mecânico do sistema. Este projeto envolve a definição de um sistema de transmissão, transformando o manipulador flexível de um para dois graus de liberdade. O projeto mecânico foi realizado com o auxílio do software Creo Parametric (versão acadêmica).

Resultados e discussão

A proposta para modificação do manipulador robótico flexível para dois graus de liberdade é mostrada na figura 1. A estrutura desenvolvida por Porto (2019) é identificada com os componentes na cor cinza (motor DC, placa e estrutura de suporte, base de rolamento, rolamento axial de esferas e braço flexível). Entretanto o novo projeto conceitual inclui um sistema interno com outro rolamento axial de esferas, eixo e bucha estriados para a transmissão de torque durante os movimentos radial e axial. O suporte para fixação do elo flexível está ligado ao eixo estriado, o qual será acionado por um motor de passo para ter um movimento axial. Para permitir o movimento axial, uma engrenagem ligada a um motor de passo, aciona a cremalheira existente no componente mecânico, que está acoplada na bucha. Para travar todo o sistema, impedindo que seja desmontado ao puxá-lo para cima, um parafuso é fixado ao eixo da cremalheira e ao eixo estriado. Além disso, para fixar a capa um parafuso longo percorre toda sua extensão até a base de rolamento. A utilização da chaveta, na região de folga sana o problema da grande folga mencionado por Porto (2019) em seu referido trabalho.

Figura 1. Projeto mecânico do manipulador robótico flexível com dois graus de liberdade



Fonte: Autor

Conclusões e Comentários Finais

Foram realizadas as duas primeiras fases do projeto, a primeira se baseou em uma Fundamentação Teórica sobre o tema “manipuladores robóticos flexíveis”. A segunda fase propôs um projeto conceitual para aumentar o número de graus de liberdade e realizou um projeto mecânico do sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] SCIAVICCO, L.; SICILIANO, B. Modelling and Control of Robot Manipulators. Springer, London, 2000.
- [2] HUANG, He et al. Mechanism design and kinematic analysis of a robotic manipulator driven by joints with two degrees of freedom (DOF). Industrial Robot: An International Journal, 2018.
- [3] MENG, Deshan *et al.* Dynamic modeling and vibration characteristics analysis of flexible-link and flexible-joint space manipulator. Multibody System Dynamics, v. 43, n. 4, p. 321-347, 2018.
- [4] SHARMA, Richa; GAUR, Purna; MITTAL, A. P. Performance analysis of two-degree of freedom fractional order PID controllers for robotic manipulator with payload. ISA transactions, v. 58, p. 279-291, 2015.
- [5] Porto, D. R. Projeto e construção de um manipulador flexível utilizando barra instrumentada com acelerômetro. Relatório de Iniciação Científica. 3º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, 2019. Disponível em: <http://www.cic.propesq.ufrn.br/index.php>. Acesso em 15 de maio de 2019.

CONTROLE INTELIGENTE DE FORÇA EM ATUADORES ELETRO-HIDRÁULICOS

Lidiane R. Carvalho; Wallace M. Bessa*

**lidi_diane@hotmail.com*

Introdução

Atuadores eletro-hidráulicos podem ser encontrados em diversas aplicações do setor industrial, seja em componentes automobilísticos, equipamentos aeroespaciais ou manipuladores robóticos, frequentemente empregados na indústria de petróleo. Esse tipo de atuador também se mostra vantajoso por apresentar capacidade de suportar maiores cargas e dispor de uma alta potência em relação ao tamanho, além de introduzir uma abordagem precisa e eficiente que combina a velocidade da atuação elétrica com a elevada capacidade hidráulica. Apesar de apresentarem tais benefícios, estes dispositivos possuem alto grau de não linearidades, o que dificulta o desenvolvimento de controladores que sejam capazes de aprimorar a performance do sistema lidando com tais aspectos. Todavia, controle de força e posição são temas de extrema importância no campo de atuadores eletro-hidráulicos [1,2], uma vez que se necessita que ambos os parâmetros sejam precisos nas atividades as quais os mesmos são destinados, ocasionando na necessidade de desenvolver estratégias capazes de contornar as não linearidades do sistema e induzir seu melhor desempenho.

Métodos de controle inteligente já demonstraram resultados eficientes no que tange ao rastreamento de posição do atuador, conseguindo facilmente reparar os aspectos não-lineares do sistema, como em [3], onde a junção de um algoritmo inteligente com um controlador não linear permite traçar com exatidão a trajetória do cilindro. Dessa maneira, neste trabalho, estima-se realizar sobre o atuador técnicas de controle inteligente de força, combinando características de predição, adaptação, aprendizado e robustez ao controlador [4], objetivando resultados vantajosos no que tange ao rastreamento dos esforços desejados, aperfeiçoando a empregabilidade desses sistemas nas demais atividades industriais.

Metodologia

A realização deste trabalho acontecerá mediante às seguintes etapas: (1) revisão bibliográfica do tema, que representa uma abordagem contínua ao longo de todas as fases do projeto, tendo foco tanto em termos de sistemas eletro-hidráulicos como de controladores, e também no microcontrolador Arduino, que será o hardware utilizado na implementação dos algoritmos; (2) o desenvolvimento e a análise da estabilidade das estratégias de controle, fazendo uso de métodos como os de Lyapunov, assim como mostrado em [5]; (3) as implementações computacionais e simulações numéricas das técnicas desenvolvidas e consequentemente, a avaliação das mesmas combinadas aos algoritmos inteligentes; (4) o desenvolvimento de um esquema que junta o microcontrolador a uma célula de carga e ao atuador eletro-hidráulico presente no Laboratório de Manufatura da UFRN, como visto na Figura 1, visando a avaliação experimental da estratégia proposta. Perpendicular à extremidade do cilindro estará equipada a célula de carga, com capacidade máxima de 50 kg e dimensões 34 x 34 x 7mm, posicionada em uma base, onde haja uma abertura no centro do sensor que possibilite a deformação do mesmo à medida que o atuador o pressionar. O módulo amplificador HX711 aumentará a intensidade do sinal para que realmente o microcontrolador e permita que o algoritmo realize os ajustes necessários na próxima entrada a fim de rastrear o sinal desejado de força. Até este semestre, vem sendo realizada a revisão bibliográfica do tema proposto.

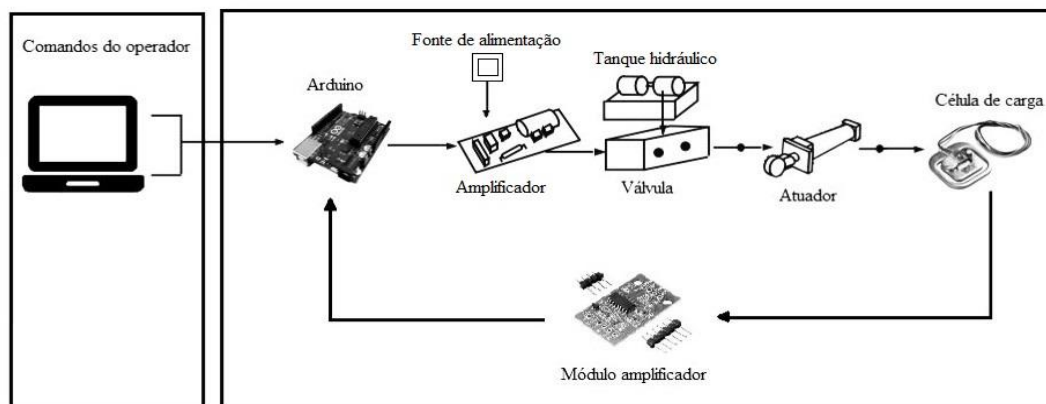


Figura 1. Diagrama explicativo do funcionamento do sistema de controle para o atuador eletro-hidráulico. (Fonte: Cetinkunt, S., Mechatronics with experiments, p. 409. Adaptado.)

Resultados e Discussão

Até este momento, realizou-se um experimento que foi capaz de medir o valor previamente conhecido de uma massa por uma célula de carga com capacidade de 50 kg conectada ao Arduino, passando pelas etapas de montagem do circuito com módulo amplificador, implementação do algoritmo, calibração do sistema e medição. Os valores gerados foram coerentes com a massa de teste, com erro de $\pm 0,1$ kg. A figura 2 mostra o esquema que ligava o Arduino ao sensor de carga e ao LCD, programado para exibir o valor aferido.

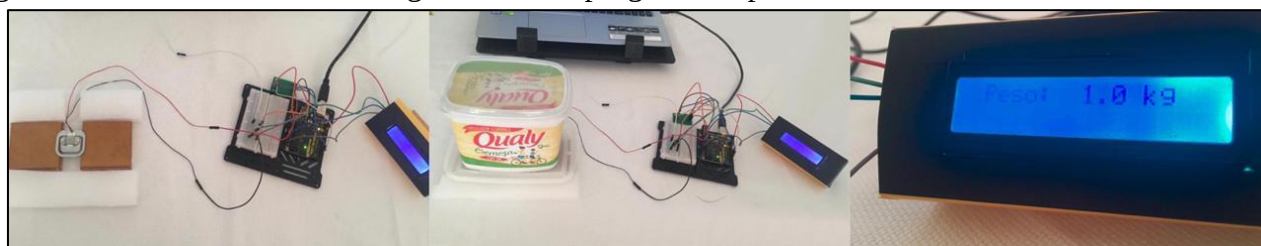


Figura 2. Esquema montado para avaliação da célula de carga a ser utilizada com o Arduino.

Conclusões e Comentários Finais

Tendo em vista os objetivos do projeto, foi e está sendo realizada a revisão bibliográfica concernente às estratégias de controle de força e algoritmos inteligentes. Houve também uma etapa experimental cujo foco foi a implementação do sensor de carga a ser utilizado combinado ao Arduino.

Referências Bibliográficas

- [1] Alleyne, A.; Liu, R.. *A simplified approach to force control for electro-hydraulic systems*, 8, 1347-1356, 2000.
- [2] Tran, D.; Jeong, K.; Jun, G.; Suh, J.; Jin, M.; Ahn, K. K.. *Adaptive gain back-stepping sliding mode control for electrohydraulic servo system with uncertainties*, 2017.
- [3] Santos, J. D. B.; Bessa, W.. *Intelligent control for accurate position tracking of electrohydraulic actuators*, *Electronic Letters*, 55 (2), 78-80, 2018.
- [4] Bessa, W.; Brinkmann, G.; Duecker, D.; Kreuzer, E.; Solowjow, E.. *A Biologically Inspired Framework for the Intelligent Control of Mechatronic Systems and Its Application to a Micro Diving Agent*, 2018.
- [5] Bessa, W.; Dutra, M.; Kreuzer, E.. *Sliding mode control with adaptive fuzzy dead-zone compensation of an electro-hydraulic servo-system*, 58(1), 3-16, 2010.

INSTRUMENTAÇÃO DE UM ESCLERÔMETRO PENDULAR DE PASSE ÚNICO PARA AVALIAÇÃO DE LUBRIRREFRIGERANTES

U. N. Silva*; A. C. A. de Melo
***u.nicolete@gmail.com**

Introdução

A pesquisa em usinagem convencional é de grande relevância para a construção de equipamentos usados na área de petróleo e gás. Contudo, investigações nessa área normalmente exigem a realização e repetição de testes devido à grande dispersão dos resultados obtidos, acarretando em altos custos. Nesse sentido, a esclerometria pendular de passe único se apresenta como uma alternativa rápida e econômica aos testes de usinagem [1,2]. Assim, o objetivo principal deste trabalho é projetar, construir e instrumentar um esclerômetro pendular de passe único com o auxílio da plataforma Arduino, visando o estudo do comportamento tribológico de materiais em diversas condições de lubrificação. O esclerômetro de passe único pode ser empregado na avaliação da capacidade de lubrificação de diversos óleos. A instrumentação será feita com o objetivo de mensurar as seguintes grandezas: (1) energia específica absorvida, (2) forças envolvidas durante o teste e (3) o coeficiente de atrito. Além disso, será construído um dispositivo quick-stop, ou “parada rápida”, para o estudo metalográfico das fases de formação dos cavacos produzidos.

Metodologia

O trabalho está dividido em fases divididas em revisão bibliográfica, projeto e manufatura do pêndulo e do dinamômetro, compra de insumos e realização dos testes e redação de artigo, as fases de revisão bibliográfica, projeto do dinamômetro e compra dos insumos foi realizada. Para a execução deste trabalho, um equipamento semelhante àquele usado em testes de impacto Charpy, será modificado. Para a medição das forças tangencial e normal durante o riscamento, será projetado e construído um dinamômetro baseado em células de carga com capacidade de 5 kN, o qual suportará o dispositivo porta-amostra. O riscador a ser usado terá uma geometria piramidal de base quadrada com ângulo de ponta igual a 90° e ponta truncada com as dimensões de 1 x 1 mm, sendo montada no dispositivo de impacto de forma que, ao realizar o riscamento no material, a formação do cavaco ocorra com um ângulo de saída de 45° negativos. Será instalado no porta-amostra um dispositivo quick-stop a fim de estudar o mecanismo de formação do cavaco produzido.

Resultados e Discussão

O uso da técnica do pêndulo de passe único permite mensurar a energia consumida durante o riscamento [2] e essa, por sua vez, pode ser relacionada com diferentes propriedades da amostra riscada [1]. Na revisão de literatura verificou-se que Vingsbo e Hogmark (1984) encontraram uma boa relação entre a energia consumida e a resistência à abrasão do material. A energia por unidade de massa, definida em [2] como energia específica, é uma boa forma de classificar materiais e quantificar a resistência à abrasão destes. A energia específica ainda fornece uma medida que reflete de mudanças estruturais, deformações ou demais interações que ocorrem durante o riscamento.

A figura 1a mostra a evolução da força tangencial com a distância, seguindo o que foi proposto em [2], onde a dependência da força tangencial com a posição segue comportamento senoidal. A figura 1b mostra uma curva de variação da energia específica em função da massa perdida num ensaio de riscamento do latão 57/39.

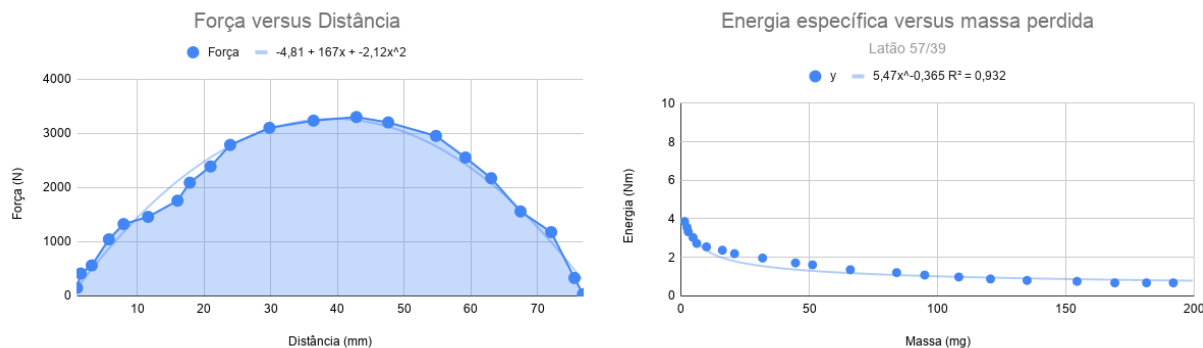


Figura 1 – (a) Força tangencial versus distância; (b) Energia específica versus massa perdida para o latão 57/39.

A figura 2 mostra o desenho em corte do dinamômetro que está sendo projetado para medir as componentes tangencial e normal da força de riscamento.

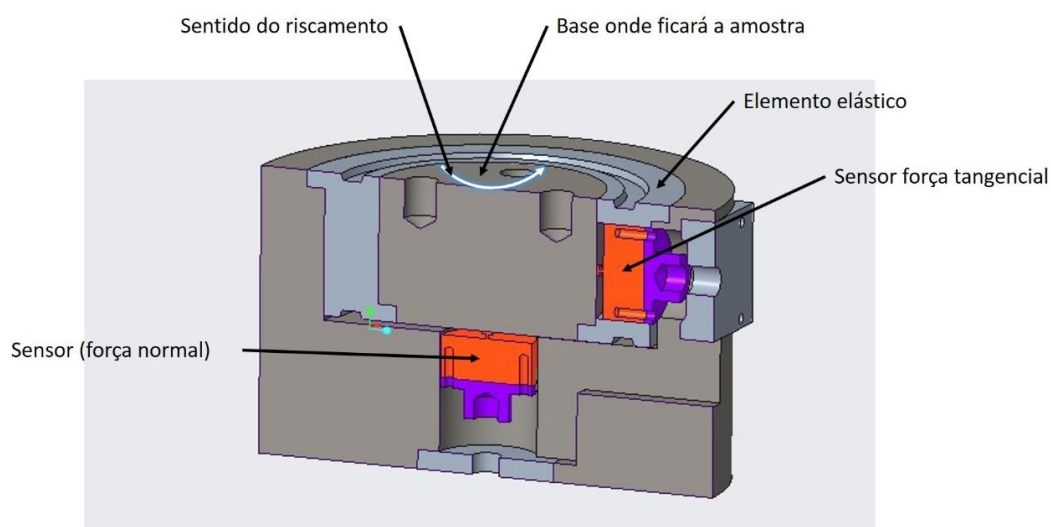


Figura 2. Dinamômetro em fase de projeto.

Conclusões

Até o presente momento as seguintes atividades foram/estão sendo realizadas: (i) reuniões semanais com o orientador, (ii) revisão de literatura com o objetivo de familiarização com as variáveis envolvidas no projeto, (iii) desenho do dinamômetro (em andamento) e (iv) solicitação de compra das células de carga. O estudante também cursou os componentes curriculares Sistemas Térmicos I e Metrologia Industrial, que são obrigatórias para o PRH ANP 44.

Referências Bibliográficas

- [1] Liang, Y. N., Li, S. Z., Li, D. F., Li., 1996. Some developments for single-pass pendulum scratching. Wear 199, 66-73.
- [2] Vingsbo, O., Hogmark, S., 1984. Single-pass pendulum grooving – A technique for abrasive testing. Wear 100, 489-502.

REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA INTEGRADA AO USO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS Fe PARA REMEDIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM DIESEL

Suelya S. M. Paiva*; Elisama V. dos Santos; Eduardo L. B. Neto;
***suelyapaiva@live.com**

Introdução

Combustível derivado do refinamento do petróleo bruto, o óleo diesel é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (alcanos e compostos aromáticos), sendo constantemente relacionado ao impacto ambiental que por sua vez, leva a uma deterioração da estabilidade do solo, redução do índice de germinação e alta toxicidade aos microrganismos¹.

Diante deste cenário, é bastante crescente no meio científico a preocupação com o aperfeiçoamento de diferentes métodos para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos em solo e água. Dentre as tecnologias empregadas no tratamento de solos, a Remediação Eletrocinética (RE) vem chamando atenção por sua aplicabilidade em solos de baixa permeabilidade abrangendo poluentes como metais pesados, hidrocarbonetos de petróleo (diesel, querosene e outros), cianetos, além de outros. Esse processo de remediação tem como princípio a geração de vários mecanismos de transporte que visam favorecer o deslocamento de poluentes no solo e consequentemente sua degradação². Além desta tecnologia, outra técnica bastante utilizada na remediação de solos são as Barreiras Reativas Permeáveis (BRP), formadas por nanopartículas que degradam e/ou imobilizam o contaminante. Dentre essas nanopartículas a de ferro zero valente (Fe^0) se destaca pelo baixo custo e seu caráter menos tóxico³.

O principal objetivo deste projeto é explorar a aplicação de uma tecnologia eficiente, sustentável e economicamente viável para a remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, através da utilização de Fe^0 e remediação eletrocinética.

Metodologia

1. Caracterização do solo

Neste trabalho pretende investigar a remediação do solo contaminado com diesel, empregando um solo argiloso (solo de baixa permeabilidade) como modelo de estudo. Inicialmente, serão analisadas as principais propriedades físico-químicas do solo: pH, condutividade hidráulica, densidade específica, concentração orgânica e mineralogia.

2. Contaminação do solo

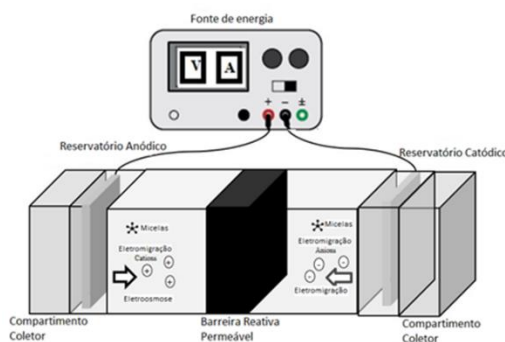
O solo será artificialmente contaminado com diesel, de forma que será misturado uma quantidade de poluente dissolvido em hexano (para facilitar sua distribuição no solo) e misturado até obter um sistema homogeneizado. Em seguida o solo contaminado ficará em repouso na capela de exaustão em torno de 1-2 dias para facilitar a liberação do hexano.

3. Montagem dos experimentos

Os experimentos de remediação serão realizados em escala laboratorial, o solo inicialmente contaminado com diesel, será condicionado em uma célula de acrílico (Figura 1) com capacidade para armazenar 3 kg de solo. Essa célula é composta por 5 compartimentos, divididos em seção central (solo), reservatórios do ânodo/cátodo e reservatórios coletores. Na seção central da célula será colocado o solo contaminado com diesel, a fim de impedir a passagem deste para os reservatórios dos eletrodos serão posicionadas entre essas duas regiões uma tela permeável de nylon, viabilizando apenas a passagem de fluidos entre o solo e os reservatórios. Em seguida, será adicionada a barreira reativa nas posições planejadas (posição: central, esquerda e direita) para cada experimento antes do solo ser devidamente compactado. Os eletrodos de grafite serão acoplados na fonte de alimentação e

imersos nas regiões anódica e catódica da célula, com o propósito de gerar uma diferença de potencial no sistema, permitindo o transporte do poluente com o auxílio de surfactantes presentes nos reservatórios. Neste caso, o Dodecil sulfato de sódio, será empregado como surfactante para promover a mobilidade do contaminante através do solo e, conseqüentemente, diminuir o tempo de tratamento e os custos operacionais^{4,5,6}.

Figura 1. Sistemas Integrados de RE- BRP em solo contaminado.



Fonte: Adaptado de Andrade., 2020.

Resultados e Discussão

Diante do tratamento proposto, com a aplicação da remediação eletrocinética pretende-se observar a migração do diesel através do solo sob um campo elétrico, sendo este deslocado através dos fenômenos de eletrosmose (movimento da água no solo do ânodo para o cátodo), eletromigração (transporte de íons) e eletroforese (transporte de partículas carregadas ou coloides)². Dessa forma, com a geração do fluxo do contaminante, este por sua vez será interceptado ao longo do caminho pela barreira reativa permeável, que a princípio terá a função de degradar e/ou imobilizar o contaminante³. Com o uso do surfactante aniônico almeja aumentar a solubilidade aquosa do contaminante, devido a redução da tensão superficial / interfacial nas interfaces ar-água e água-óleo, fazendo com que seu deslocamento em direção a barreira reativa seja realizada de forma eficiente, principalmente se o surfactante for adicionado no compartimento catódico, pois em função da sua carga negativa desloca-se em direção ao polo positivo da célula, carregando consigo o contaminante⁴.

Referências Bibliográficas

- [1] Serrano, A. et al. Evaluation of soil biological activity after a diesel fuel spill. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 13, p. 4056–4061, 2009.
- [2] Andrade, D.C; Santos, E.V. Combination of electrokinetic remediation with permeable reactive barriers to remove organic compounds from soils. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 22, p. 136–144, 2020.
- [3] Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environmental Health Perspectives*, v. 117, n. 12, p. 1823–1831, 2009.
- [4] Kim, J., Lee, K. Effects of electric field directions on surfactant enhanced electrokinetic remediation of diesel-contaminated sand column. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 34 (4), pp. 863-877, 1999.
- [5] Rocha, I. M. V. et al. Coupling electrokinetic remediation with phytoremediation for depolluting soil with petroleum and the use of electrochemical technologies for treating the effluent generated. *Separation and Purification Technology*, v. 208, p. 194–200, 2019.
- [6] Paiva, S.S.M. et al., Coupled electrochemical processes for the removing of dye in the soil and water. *Journal of the electrochemical society*, v. 165, p. E1-e7, 2018.

MICRO E (NANO)MODIFICAÇÕES EM ESPUMAS DE POLIURETANO PÓS-COMERCIALIZADAS PARA SORÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUA

Keslei R. Rocha*; Osvaldo Chivavone-Filho; Humberto N. M. Oliveira
***kesleirosendo@gmail.com**

Introdução

A exploração, transporte e refino do petróleo são fundamentais na movimentação da economia global. Ocasionalmente, derramamentos de óleo são registrados durante sua exploração e transporte em alto mar. A rápida contenção e remediação do impacto no local são fundamentais para evitar que, pela ação do vento e das ondas, os óleos sejam levados para os litorais. Atualmente, barreiras flutuantes de contenção são utilizadas para cercar o derramamento e, posteriormente, *skimmers* são utilizados para captar o óleo flutuando dentro das barreiras. No entanto, estes equipamentos apresentam baixa eficiência de separação em condições de mar agitado, pois acabam por captar grande volume de água juntamente com o óleo.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar a proposta de pesquisa que será realizada através do uso de espumas de poliuretano (EPU) quimicamente modificadas para sorção de óleo derramado em alto mar. Tais modificações consistirão no uso de materiais apolares para promover, simultaneamente, a oleoafinidade e hidrofobicidade das EPU, potencializando sua seletividade por óleos em detrimento da água. Ademais, as modificações propostas também objetivam aumentar a capacidade de retenção do óleo sorvido, característica fundamental na sorção de óleo em mar agitado.

Metodologia

As atividades deste trabalho de pesquisa consistem em 6 etapas principais: modificações químicas; testes de sorção; ampliação para escala piloto; testes mecânicos de dessorção e de capacidade de reuso; tratamentos estatísticos; caracterizações das espumas modificadas com melhores resultados.

EPU de diferentes densidades comerciais serão testadas, tanto novas (EPU-N) como em condição de pós-comercialização (EPU-PC), possibilitando comparar a eficácia de sorção tendo a condição da espuma como uma variável. No primeiro momento, as EPU-N e EPU-PC, ambas sem modificação, serão testadas quanto sua capacidade de sorção de óleo, sendo este o primeiro lote. No lote 2, EPU-N e EPU-PC serão (micro)revestidas com polímero hidrófobo. No lote 3, EPU-N e EPU-PC serão (nano)impregnadas com um dicalcogeneto de metal de transição (DMT). No lote 4, ambas as espumas serão modificadas simultaneamente com a combinação do revestimento polimérico e a impregnação do DMT.

Os testes de sorção serão conduzidos de acordo com as metodologias F716, F726 e D95 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Planejamentos Experimentais e Análise de Componentes Principais serão utilizados para fins de otimização, variando parâmetros como temperatura e relação óleo:água, por exemplo. Petróleo bruto e um derivado em grau analítico (como o decano, por exemplo,) serão os óleos inicialmente testados. Após os testes de bancada, uma ampliação de escala será adotada (escala piloto). O sistema buscará simular a relação óleo:água do mar característica de um derramamento, como 200.000 ppm, por exemplo, que foram determinados no Golfo do México em 2013 após o acidente na *Deepwater horizon* (SAMMARCO et al., 2013). Propõe-se, ainda, a aplicação de agitação para avaliação do impacto desta variável na capacidade de sorção e retenção do óleo. Por fim, testes de dessorção e capacidade de reuso serão conduzidos. Após tratamentos estatísticos, as espumas que apresentarem melhores resultados serão, então, caracterizadas. Algumas das caracterizações propostas incluem: área e número de poros (MEV); grupos funcionais (FTIR); índice de cristalinidade (XRD); tensão superficial e ângulo de contato; análise de superfície (XPS). Todas as espumas geradas, assim como os resíduos óleo/água serão destinados conforme legislação ambiental vigente. Os solventes

orgânicos serão recuperados e reutilizados durante a pesquisa. As misturas oleosas e as espumas impregnadas serão co-processadas em forno clínquer.

Resultados e Discussão

A estrutura planejada para este trabalho está resumida na Figura 1. Os lotes de estudo para as EPU-N e EPU-PC são propostos com a finalidade de aumentar a afinidade dos poros e canais das espumas pelo óleo em detrimento da água. Na figura, o polímero de revestimento é o lauril metacrilado e o DMT é o dissulfeto de molibdênio.

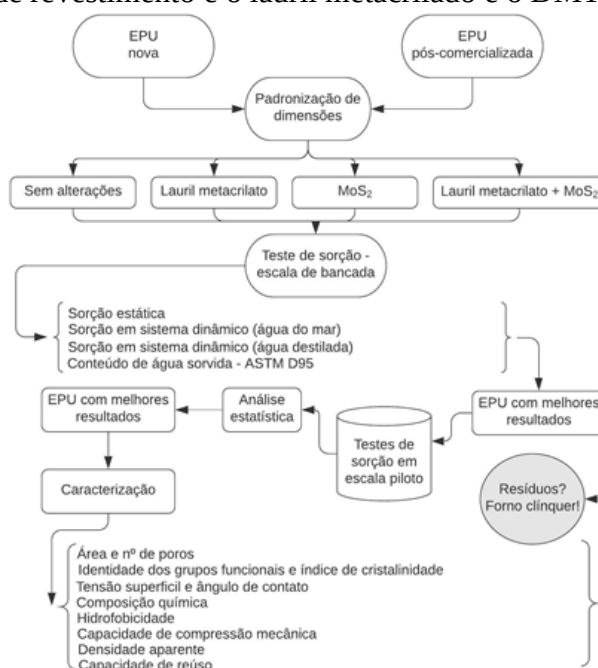


Figura 1 – Fluxograma experimental para o estudo da sorção de óleo em água com EPU (Fonte: autor)

A dessorção do óleo poderá ser estudada tanto por compressão mecânica quanto por sucção por bomba. Espera-se alcançar valores de sorção superiores a 50 % da massa da espuma utilizada.

Joy et al. (2020), por exemplo, promoveram alterações em EPU através da impregnação de óxido de grafeno e MoS₂. As espumas foram sintetizadas junto aos reagentes impregnantes. Os resultados mostraram que as EPU modificadas alcançaram entre 83 e 94 % de seletividade pelo óleo, e que após 55 ciclos de sorção/dessorção, mais de 80 % do óleo permanecia sorvido, indicando que a capacidade de sorção se manteve elevada mesmo após longa série de reuso. Quando comparadas, as EPU sem modificações e as modificadas apresentaram capacidade de sorção de diesel em água igual a 111,68 e 402,15%, respectivamente.

Comentários finais

Uma estrutura capaz de sorver óleo derramado em alto mar, com alta capacidade de sorção e alta seletividade para o óleo, pode ser uma eficiente alternativa às metodologias em uso de remoção do óleo derramado no mar. O uso de EPU-PC providas de colchões descartados como potencial sorvente de óleo derramado, atribui valor a um resíduo enquanto possibilita a recuperação de outro.

Referências Bibliográficas

- [1] JOY, J., ABRAHAM, J., SUNNY, J., MATHEW, J. and GEORGE, S. C. Hydrophobic, superabsorbing materials from reduced graphene oxide/MoS₂ polyurethane foam as a promising sorbent for oil and organic solvents, **Polymer Testing**, v. 87, n. 1, 2020.
- [2] SAMMARCO, P. W., KOLIAN, S. R., WARBY, A. F. R., BOULDIN, J. L., SUBRA, W. A., and PORTER, S.A. Distribution and concentrations of petroleum hydrocarbons associated with the BP/Deepwater Horizon Oil Spill, Gulf of Mexico, **Marine Pollution Bulletin**, v. 73, n. 1, 2013.

TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA POR NANOPARTÍCULAS

S. B. F. Santos*; J. G. A. Faustino; L. R. Hollanda; E. L. Foletto; O. Chiavone-Filho
***samuelbritof@gmail.com**

Introdução

A preocupação com a contaminação dos recursos hídricos decorrente da contaminação por resíduos petroquímicos, ou do derramamento de petróleo, tem contribuído na busca por sistemas para tratamento destes efluentes, capazes de reduzir a carga destes poluentes orgânicos à níveis aceitáveis para o correto descarte. A água produzida de petróleo consiste em uma mistura complexa podendo conter íons de sais orgânicos e inorgânicos, metais pesados, óleos e graxas, compostos aromáticos como as misturas BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), naftalenos, compostos fenólicos, e hidrocarbonetos poliaromáticos, o que representa um grande gargalo para as etapas de tratamento de efluentes convencionais, risco operacional e ambiental [1].

Desta forma, a literatura tem reportado técnicas alternativas para a degradação destes micropoluentes, como os processos oxidativos avançados (POA). Os processos do tipo POA consistem na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) responsáveis pela degradação e mineralização de compostos orgânicos, em função do seu caráter altamente reativo. O processo fotoquímico heterogêneo é um método de POA que envolve um semicondutor sólido como catalisador, o qual utiliza a irradiação de uma fonte luminosa (Solar, Visível, UV, UVC, etc.) como força motriz no desencadeamento das reações de oxirredução na superfície do semicondutor [2].

Os principais trabalhos estudados que apresentam potencial da aplicação de nanopartículas para a fotodegradação de poluentes orgânicos estão citados a seguir. Gong *et al.* [3] desenvolveram um nanocatalisador a base do óxido de ferro Fe_3O_4 sintetizado via rota hidrotérmica, revestido com grafeno e funcionalizado com uma rede metalorgânica MIL-100(Fe), para a degradação do contaminante orgânico 2,4-diclorofenol por foto-Fenton heterogêneo sob radiação visível artificial (~420 nm). Os autores observaram a completa degradação do 2,4-diclorofenol em 40 min. Oliveira *et al.* [4] avaliaram a síntese e aplicação de nanopartículas de TiO_2 , assistidas por um biorreator de membrana, para a degradação do efluente de refinarias petroquímicas. Foram reportadas as degradações de 32% do TOC (carbono orgânico total) e 67% do nitrogênio total (TN) em 90 min de reação, para as condições de pH de 10, 25 °C, 100 mg/L de catalisador, com lâmpada de vapor de mercúrio (UVC, 254 nm). O catalisador (TiO_2) apresentou estabilidade para operação de 4 ciclos de tratamento, sem que houvesse a lixiviação.

Além da eficiência na degradação dos micropoluentes, a aplicação dos catalisadores sólidos, aliados ao processo foto-Fenton, permite a estabilização do ferro na superfície do catalisador e a decomposição do H_2O_2 para uma faixa maior de pH sem que haja a precipitação do hidróxido de ferro [5]. Salla *et al.* [5] reportaram o desenvolvimento de um semicondutor de CuFeS_2 , modificado por ácido cítrico como agente quelante, para a degradação do bisfenol A por foto-Fenton heterogêneo sob luz visível. Como resultado, os autores observaram uma eficiência de 97% na degradação e 82% para mineralização do TOC, permanecendo o processo estável por até 4 ciclos de reuso do catalisador.

Desta forma, este trabalho tem por finalidade apresentar uma proposta para o desenvolvimento de sistemas nanoparticulados, com base nos trabalhos reportados na literatura, para o tratamento da água produzida de petróleo via fotocatalise heterogênea.

Proposta Metodológica

O projeto consistirá no desenvolvimento de um semicondutor a ser utilizado como catalisador no processo de degradação dos micropoluentes que compõem a água produzida de petróleo. Serão sintetizadas nanopartículas compostas por diferentes óxidos metálicos, preferencialmente por rotas hidrotérmicas. Os catalisadores serão caracterizados morfológicamente e estruturalmente por técnicas como difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, adsorção/dessorção de nitrogênio – BET, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura.

Para os ensaios de fotodegradação, será dimensionado um reator teste de bancada que permita avaliar o potencial fotocatalítico dos catalisadores desenvolvidos, aplicados ao tratamento de um efluente sintético. O efluente será caracterizado quanto ao teor de carbono orgânico total, bem como por meio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (análise por componente) para elucidar os mecanismos reacionais intrínsecos ao processo.

Considerações Finais

Como resultado da proposta de aplicação de nanopartículas em sistemas fotocatalíticos para a degradação dos poluentes presentes na água produzida em campos de petróleo, a execução do projeto busca:

- Redução dos custos de operação devido ao processo ocorrer em condições ambientes de temperatura e pressão, utilizando a energia solar como força motriz, possibilitando aplicações em plataformas *offshore*;
- Aceleração das taxas de degradação e mineralização dos poluentes em função da aplicação de nanopartículas, por apresentarem elevada área superficial, viabilizando aplicação em campo;
- Possibilidade de intensificação do processo mediante associação com outras técnicas de separação/degradação (como Membranas, Fenton, Flotação, etc.).

Referências Bibliográficas

- [1] JIMÉNEZ, S.; MIÓ, M.M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S.. State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, v. 192, n. 1, p. 186-208, 2018.
- [2] AL-GHOUTI, M. A.; AL-KAABI, M. A.; ASHFAQ, M. Y.; DA'NA, D. A.. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *J. Water Process Engineering*, v. 28, n. 1, p. 222-239, 2019.
- [3] GONG, Q.; LIU, Y.; DANG, Z.. Core-shell structured Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light. *J. Hazardous Materials*, v. 371, n. 1, p. 677-686, 2019.
- [4] OLIVEIRA, C.P.M.; VIANA, M.M.; AMARAL, M.C.S.. Coupling photocatalytic degradation using a green TiO₂ catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation. *J. Water Process Engineering*, v. 34, n. 1, p. 93-101, 2020.
- [5] SALLA, J.S.; MARTINELLO, K.B.; DOTTO, G.L.; GARCÍA-DÍAZ, E.; JAVED, H.; ALVAREZ, P.J.J.; FOLETTO, E.L.. Synthesis of citrate-modified CuFeS₂ catalyst with significant effect on the photo-Fenton degradation efficiency of bisphenol a under visible light and near-neutral pH. *J. Col. Surf. A.*, v. 595, 2020.

ESTUDO DO EFEITO ESTEIRA EM PARQUES EÓLICOS

Gladson F.P. Silva; Gabriel I.M. Tapia*
**gladson.pinheiro.silva@gmail.com*

Introdução

O efeito esteira é um fenômeno físico presente em parques eólicos e que afeta a produção de energia deste tipo de empreendimento. O efeito esteira ocorre após o vento incidir com o aerogerador, causando perda de velocidade, que afeta o desempenho das turbinas eólicas seguintes. O modelo matemático utilizado para o estudo do efeito esteira nesta pesquisa é o modelo Jensen-Gaussiano proposto por Gao (2016), pois é um modelo que oferece resultados confiáveis, como mostrado em testes realizados frente à os modelos tradicionais (YANG, 2020). Apesar de já haver estudos sobre esse fenômeno, em parques eólicos no Nordeste, o presente trabalho considera, agora, a influência da turbulência com um modelo já validado (TIAN, 2015). O objetivo é comparar os resultados com os de estudos já feitos no parque eólico de Camocim, no litoral do estado do Ceará (JAMAR; TAPIA, 2018), visando propor que a distância entre os aerogeradores seja menor, podendo haver, em mesmo empreendimento, mais turbinas. Por fim, os resultados são comparados.

Metodologia

A pesquisa está dividida em três partes: a primeira que trata da fundamentação teórica, a segunda que trata da simulação da produção do parque e a terceira que trata da interpretação e comparação dos dados já obtidos em estudos anteriores. A fundamentação teórica consistiu em uma consulta a livros e artigos publicados nos últimos 12 anos, desde materiais conceituais e mais antigos a materiais que mostram aplicações e resultados de experimentos; Na segunda etapa é criado um código no SciLab que calcula a conversão de energia do parque eólico baseado nas condições em que o experimento anterior foi submetido, com, agora, a consideração da influência da turbulência atmosférica. As variáveis de entrada utilizadas no algoritmo são o raio do rotor que vale 20 metros, a turbulência que foi considerada 0.4, o valor do coeficiente de empuxo é 0.884, o coeficiente de decaimento adotado é 0.04203, e a velocidade inicial do vento é de 8 metros por segundo. Por fim, a terceira etapa se baseia na análise e comparação dos dados.

Resultados e Discussão

O algoritmo que utiliza as equações do modelo matemático Jensen-Gauss fornece como resultado uma redução de velocidade menor a uma distância de 10D (dez diâmetros), tendo, a essa distância, uma redução de velocidade que chega a aproximadamente 6%. Portanto, cabem 6 aerogeradores no parque eólico, ficando cada uma a uma distância de 400 m. A figura a seguir mostra a produção de energia de cada turbina.

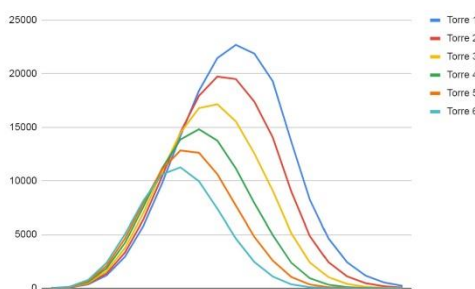


Figura 1. Gráfico de geração de energia em GWh

As seis turbinas produzem, juntas, 5,867 GW em um ano, resultado muito expressivo se comparado ao estudo anterior feito sobre o parque eólico de Camocim, no qual registra uma produção de 4,343 GW, com 5 turbinas.

Conclusões

No modelo de Jensen é considerado uma distribuição simétrica de velocidade, sendo assim, não há variação de velocidade em níveis radiais da esteira, em uma dada distância. Com a consideração da turbulência, passa a haver um gradiente radial, além da influência da velocidade do vento fora da esteira, gerando um cisalhamento entre as camadas de velocidade, o que resulta em um modelo de comportamento de esteira que é finalizado mais rápido. Conclui-se, portanto, que, de fato, a consideração da turbulência do ambiente, ainda que baixa, como no caso de Camocim, redundou em uma melhora na distribuição dos aerogeradores em um parque com 60D(2400 m) de tamanho, além de simular uma maior produção de energia, sendo um modelo matemático mais próximo da realidade, o que torna seus resultados mais confiáveis. O estudante também cursou os componentes curriculares Sistemas Térmicos I e Metrologia Industrial, que são obrigatórias para o PRH ANP 44.

Referências Bibliográficas

- [1] Yang, Kyoungboo. “**Determination of an appropriate parameter of analytical wake models for energy capture and layout optimization in wind farms**”. *Energias*, vol. 13, n. 3, fevereiro de 2020, p. 739. DOI.org (Crossref)
- [2] Gao, Xiaoxia, et al. “**Optimizing the position of the wind turbine layout in a wind farm using a newly developed two-dimensional wake model**”. *Energia Aplicada*, vol. 174, julho de 2016, p. 192–200. ScienceDirect
- [3] Tian, Linlin et al. “**Development and validation of a new two-dimensional wake model for wind turbine wakes**”. *Jornal de Engenharia Eólica e Aerodinâmica Industrial*, vol. 137, fevereiro de 2015, p. 90-99. ScienceDirect
- [4] JAMAR, Andressa Azevedo; TAPIA, Gabriel Ivan Medina. **ANÁLISE DO EFEITO ESTEIRA SOBRE A PRODUÇÃO DE ENERGIA EM PARQUES EÓLICOS**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 7., 2018, Gramado. **ANÁLISE DO EFEITO ESTEIRA SOBRE A PRODUÇÃO DE ENERGIA EM PARQUES EÓLICOS**. Gramado: Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2018. p. 1-10.

AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVO À GASOLINA

Fernanda L. R. R. Silva*; Eduardo L. B. Neto

***fernanda.limarei@gmail.com**

Introdução

A substituição total ou parcial de combustíveis fósseis por biocombustíveis ajuda a reduzir impactos negativos ao meio ambiente, já que minimiza os efeitos da emissão de poluentes como CO, CO₂, NO_x, SO_x e matéria particulada (MP). As formulações que vem sendo utilizadas atualmente, apesar de suas evidentes vantagens, ainda apresentam desvantagens a serem contornadas, como a diminuição do poder calorífico, aumento do calor de vaporização, diminuição da lubricidade e aumento da volatilidade causados pela adição de etanol na gasolina [1].

Para contornar essas desvantagens, diversos estudos demonstram a eficácia de aditivação com compostos oxigenados, com a finalidade de se obter blends de combustíveis com melhores características e eficiência energética [2]. Assim, este projeto objetiva examinar o efeito de novos aditivos oxigenados, derivados da destilação do biodiesel, sobre a qualidade da gasolina, através de análises de consumo em motor de combustão e da avaliação dos gases de emissão.

Metodologia

Os ésteres serão obtidos através da destilação fracionada do biodiesel, cujas frações leves serão utilizadas em blends com a gasolina. Os ésteres puros e em mistura serão caracterizados conforme a Resolução ANP N° 40, através dos métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da American Society for Testing and Materials (ASTM).

O desempenho do motor será avaliado quanto ao consumo horário/específico e às emissões provenientes da combustão, realizando-se ensaios com formulações de diferentes concentrações de destilados/gasolina (0, 5, 10, 15, 20 e 25%). Os dados referentes às emissões serão capturados através de um sistema Arduino acoplado a sensores de gases para a detecção de H₂, CO₂, etanol e fuligem. Esse sistema será previamente validado através de ambientes ricos nos gases de interesse a fim de se obter uma curva de calibração e, posteriormente, avaliar o comportamento dos sensores ao medir a composição dos gases provenientes do motor. Já o consumo horário/específico será avaliado utilizando-se o motor acoplado a um dinamômetro elétrico equipado com um painel para controle de carga. Serão obtidas curvas de consumo dos combustíveis mantendo-se a rotação do motor e variando-se a potência.

Resultados e Discussão

Blends de etanol e gasolina já estão bastante consolidados no mercado, trazendo efeitos benéficos como a redução na emissão de poluentes e melhora na octanagem. Entretanto, a adição de etanol apresenta desvantagens como diminuição do poder calorífico, aumento do calor de vaporização, diminuição da lubricidade e aumento da volatilidade em relação à gasolina pura. Para otimizar as propriedades físico-químicas do combustível final, este trabalho visa selecionar faixas específicas de ésteres presentes no biodiesel, visto que as propriedades finais serão influenciadas pelas propriedades dos ésteres aditivos. A tabela 1 mostra as propriedades de alguns ésteres metílicos presentes no biodiesel.

Tabela 1. Propriedades de ésteres relevantes para o biodiesel

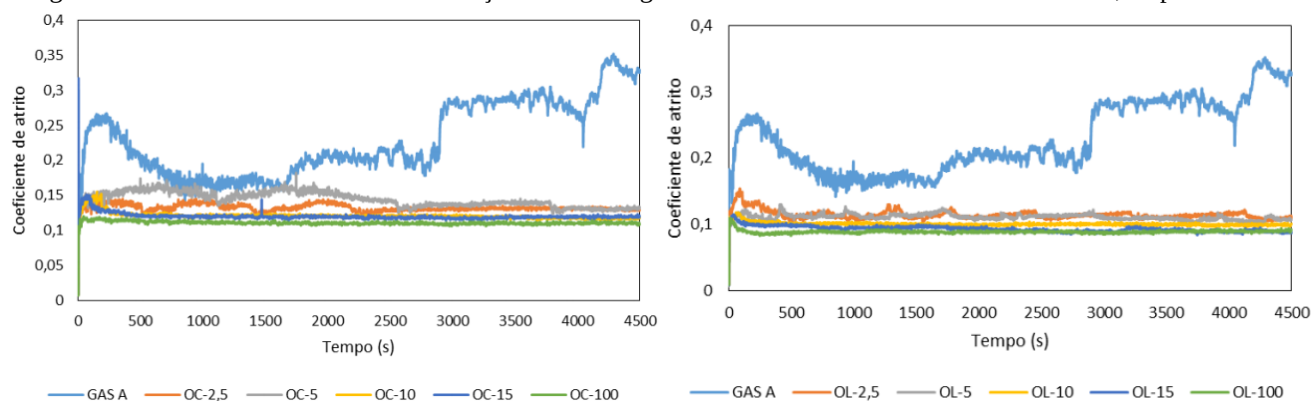
Éster	Ponto de Ebulição (°C)	Número de Cetano	Viscosidade Cinemática (40°C,cSt)	Calor de combustão (kcal/mol)
C08:0	193	33,6	1,16	1313
C10:0	224	47,2	1,69	1625
C12:0	266	61,4	2,38	1940
C14:0	295	66,2	3,23	2254
C16:0	415	74,5	4,32	2384,76
C18:0	442	86,9	5,61	2696,12
C18:1	218,5	55	4,45	2657,4

Fonte:[3]

Nota-se que o ponto de ebulição, o número de cetano, o calor de combustão e a viscosidade aumentam com o comprimento da cadeia e diminuem com o aumento da insaturação.

A literatura já mostra efeitos positivos da adição de ésteres na gasolina [4]. A adição de octanoato de etila e de oleato de etila na gasolina melhoraram o grau de lubricidade do combustível, reduzindo o coeficiente de atrito com o aumento da concentração dos ésteres. As amostras com 15% de oleato de etila e com 15% de octanoato de etila reduziram o coeficiente de atrito em 59% e 48%, respectivamente, em relação à gasolina pura.

Figura 1. Coeficiente de atrito das formulações contendo gasolina e octanoato de etila e oleato de etila, respectivamente



Fonte: [4]

Conclusões e Comentários Finais

Este trabalho tem como finalidade estudar blends de ésteres destilados do biodiesel e gasolina, de modo a gerar um combustível cujas propriedades finais se adequem ao padrão de desempenho exigido. O projeto encontra-se em fase inicial, não havendo ainda resultados experimentais significativos.

Referências Bibliográficas

- [1] Gravalos, I.; Moshou, D.; Gialamas, T.; Xyradakis, P.; Kateris, D.; Tsiropoulos, Z. Performance and Emission Characteristics of Spark Ignition Engine Fuelled with Ethanol and Methanol Gasoline Blended Fuels. *Alternative Fuel*, 155-174, 2011.
- [2] Jenkins, W.; Munro, M.; Nash, S.; Chuck, C. J. Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors. *Fuel*, 103, 593-599, 2013.
- [3] Knothe, G.; Gerpen, J.; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press, 2005.
- [4] SENA, S. Avaliação de ésteres etílicos como aditivo à gasolina. 96 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

BIOCOMBUSTÍVEIS COMO ALTERNATIVAS RENOVÁVEIS DE ADITIVOS PARA A GASOLINA

Thiago V. Figueiredo*; Camila G. Pereira
***tvarellaf@gmail.com**

Introdução

Nos últimos anos, houve um aumento na produção e no consumo de combustíveis de origem fóssil devido ao desenvolvimento industrial, aumento populacional e crescimento econômico. Da indústria petrolífera, diversos materiais com elevados potenciais energéticos podem ser produzidos. Utilizando-se do processo de destilação fracionada do petróleo, vários derivados podem ser obtidos, diferindo principalmente na quantidade de carbonos da cadeia.

Contudo, devido às preocupações globais com relação às questões ambientais, bem como, a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, um crescente interesse no uso de alternativas renováveis para os combustíveis fósseis vem sendo observado pelos setores industriais, governamentais e pela população.

Acerca da gasolina, não obstante o elevado emprego e valor comercial, alternativas têm sido propostas como a incorporação de aditivos de modo a melhorar sua qualidade, acarretando também, na diminuição do volume de gasolina utilizada como combustível.

Dentre as alternativas renováveis, o etanol é um dos mais produzidos e amplamente empregado. Considerado um biocombustível de primeira geração, o etanol é obtido no Brasil a partir da cana de açúcar, mas também pode ser produzido a partir de outras fontes, como beterraba, milho. Este álcool é bastante utilizado em diversos produtos industriais, seja para fins energéticos, alimentícios ou farmacêuticos. Outro álcool de interesse é o butanol, considerado biocombustível de segunda geração, é menos corrosivo que o etanol e possui baixa solubilidade em água, com importante aplicação na indústria química, cosméticos e farmacêutica.

O acetato de etila, da família dos ésteres, é um solvente verde que pode ser obtido por um processo oxidativo a partir do etanol. Também amplamente empregado nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos, o consumo do acetato de etila vem crescendo entre os solventes oxigenados devido às questões ambientais, econômicas e rotas confiáveis de produção.

Diversos estudos de viabilização, estabilidade e propriedades de gasolina aditivada têm sido encontrados na literatura utilizando álcoois [1, 2], ésteres [3, 4], éteres [1, 2] e outros.

No entanto, o ajuste perfeito do uso de determinado aditivo envolve diferentes propriedades. A literatura apresenta estudos envolvendo mistura de álcoois como aditivos em gasolina, indicando que o uso de dois tipos de álcoois na mistura pode reduzir os efeitos dos platôs observados na curva de destilação causados pelos pontos azeotrópicos característicos das misturas gasolina + álcool [5]. Além disso, a mistura de aditivos tem sido uma alternativa para adequar os efeitos extrapolados nas propriedades da gasolina aditivada quando esses aditivos são utilizados de forma única, como o efeito do aumento demasiado da volatilidade na adição de alguns álcoois na gasolina.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso de misturas de aditivos na gasolina por meio da determinação de curvas de destilação e densidade desses sistemas. Serão avaliados dois tipos de sistemas: gasolina aditivada de etanol + acetato de etila e gasolina aditivada de n-butanol + acetato de etila.

Metodologia

O presente trabalho será realizado em 4 grandes etapas. A etapa 1 será a compra de reagentes, treinamento nos equipamentos a serem utilizados e testes iniciais para compreensão dos sistemas, ensaios com o sistema 1,

análise e discussão dos resultados e elaboração do relatório parcial. A etapa 2 compreende ensaios com o sistema 1, análise e discussão dos resultados e elaboração do relatório parcial. A etapa 3 será de ensaios com o sistema 2, análise e discussão dos resultados e elaboração do relatório parcial. Por fim, a etapa 4 serão finalizados os ensaios com o sistema 2, análise e discussão dos resultados e elaboração do relatório final. A revisão bibliográfica será contínua e ininterrupta durante as 4 etapas do projeto.

Serão utilizados para o sistema 1 uma mistura de gasolina pura com etanol e acetato de etila, em diferentes proporções. Para o sistema 2 será uma mistura de gasolina pura com n-butanol e acetato de etila, em diferentes proporções.

Será realizada a medição da densidade das amostras em um densímetro automático (Rudolph Research Analytical, DDM 2911) a uma temperatura de 20 °C e realizadas em triplicata seguindo a norma ASTM D4052 [6].

As curvas de destilação, então, serão determinadas por análise termogravimétrica, através da análise da perda de massa de uma amostra em função da temperatura. Os ensaios serão realizados utilizando um DTG da Shimadzu, com aquecimento em 5 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 300 °C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

Resultados e Discussão

Inicialmente serão realizados testes com a gasolina pura tipo A, obtida diretamente de uma refinaria local, para definição do perfil de suas propriedades para fins de controle. Em seguida, serão produzidas cinco misturas de gasolina com adição de etanol P.A. contendo diferentes porcentagens deste álcool. O volume de etanol adicionado irá compreender entre 5% a 25% do volume total da amostra com incremento de 5% para cada uma das misturas. O mesmo protocolo será utilizado para obter misturas da gasolina com n-butanol. Em seguida, serão realizados testes com as misturas obtidas para definir o perfil de tais misturas. Para ajuste das propriedades mensuradas será realizada adição de acetato de etila. Para determinação do volume de éster a ser adicionado será utilizada a equação como descrito por Andersen *et.al.* [7]. O trabalho encontra-se na primeira etapa, os reagentes já foram orçados e os pedidos devidamente realizados. Os testes serão conduzidos tão logo os laboratórios sejam reabertos.

Referências Bibliográficas

- [1] Rodríguez-Antón, L. M.; Gutiérrez-Martín, F.; Doce, Y. Physical properties of gasoline, isobutanol and ETBE binary blends in comparison with gasoline ethanol blends. *Fuel*, 166, 2016, 73–78.
- [2] Awad, O.I, Mamat, R., Ali, O.M., Sidik, N.A.C., Yusaf, T., Kadirgama, K., Kettner, M. Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 82 (3), 2018, 2586-2605.
- [3] Olson E.S., Aulich, T.R., Sharma, R.K. & Timpe, R.C. Ester fuels and chemicals from biomass. *Appl Biochem. Biotech.*, 108, 2003, 843–851.
- [4] Yoon, S.H., Park, S.H., Lee, C.S. Experimental Investigation on the Fuel Properties of Biodiesel and Its Blends at Various Temperatures. *Energy & Fuels*, 22, 2008, 652–656.
- [5] Amine, M., Barakat, Y. Properties of gasoline-ethanol-methanol ternary fuel blend compared with ethanol-gasoline and methanol-gasoline fuel blends. *Egypt J. Petr.*, 28(4), 2019, 371-376.
- [6] American Society for Testing and Materials - Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter. ASTM D4052, West Conshohocken, PA, USA; 1998.
- [7] Andersen, V. F., Anderson, J. E., Wallington, T. J., Mueller, S. A., Nielsen, O. J. Vapor Pressures of Alcohol-Gasoline Blends. *Energy Fuels*, 24, 2010, 3647-3654.

OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS

José Demétrio Nery Cavalcante; Camila Gambini Pereira*
**jdncavalcante@gmail.com*

INTRODUÇÃO

Dentre os vários tipos de energias a biomassa está em uma situação bastante promissora, devido à sua abundância, principalmente em países produtores agrícolas e em desenvolvimento, além de possuir balanço neutro de carbono. Igualmente ao petróleo, a biomassa, desde que devidamente processada, é fonte de compostos químicos capazes de se tornarem biocombustíveis e de uma variedade de produtos químicos [1]. Nesse cenário a produção de combustíveis a partir de biomassa ganhou um certo destaque, pelo potencial em reduzir o nível de poluentes e prováveis carcinogênicos, além do fato de serem formados de compostos biodegradáveis [2].

Dentre esses biocombustíveis o biodiesel produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou animais tornou-se uma interessante via alternativa. As taxas de poluição gerada pela combustão do biodiesel, quando comparada com a combustão do diesel do petróleo, são inferiores, devido às ausências de compostos sulfurados. Os materiais utilizados atualmente como catalisadores das reações de transesterificação são produtos químicos comuns, ácidos e bases, que podem sofrer uma série de ciclos dentro do processo, entretanto parte desses materiais são removidos como rejeitos. Essa saída juntamente com os rejeitos é preocupante devido ao destino que é dado, sendo produtos nocivos ao meio ambiente ou podendo ser prejudiciais em outros processamentos. Em adição, os processos usuais dificultam as etapas de purificação do biodiesel [3].

A partir dessa problemática surge a necessidade de produtos alternativos para realizarem as mesmas funções, que possuam a capacidade de corrigir os problemas supracitados. Partindo disso, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de técnicas de aproveitamento de resíduos de biomassa se tornam imprescindíveis. Assim o uso de novos materiais, mais baratos e, ambientalmente corretos, que consigam atingir os objetivos nos processamentos de biodiesel se torna bastante atrativo.

Nesse aspecto, surgem novos métodos de produção, como o uso de Solventes Eutéticos Profundos Sintéticos (DES) como meios solventes e catalisadores das reações. Este estudo possui como propósito a análise da produção de biocombustíveis por meio da utilização de solventes eutéticos profundos, como meio catalisador da reação, bem como os principais fatores que influenciam o processo.

METODOLOGIA

Para cumprir o objetivo do presente trabalho, a etapa experimental será realizada principalmente no Laboratório do NUPEG, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com o auxílio financeiro do Programa de Recursos Humanos nº 44 da Agência Nacional do Petróleo. O trabalho segue algumas etapas, conforme o fluxograma apresentado na Figura 1

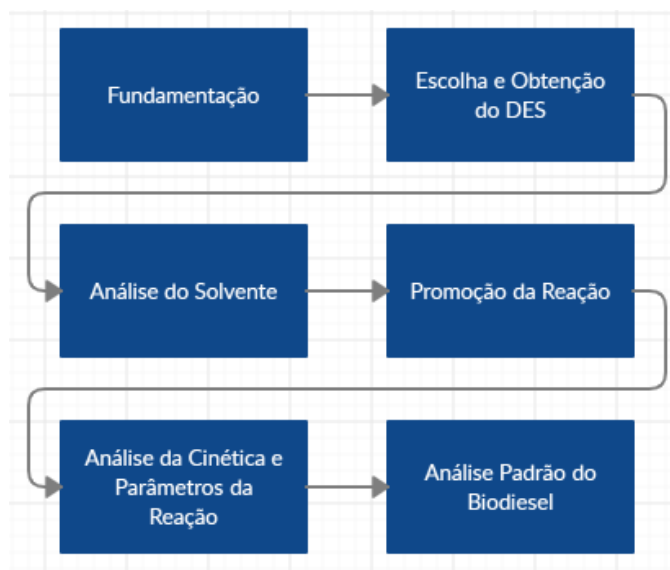


Figura 1 - Representação da Metodologia do Trabalho

A primeira etapa consiste na pesquisa extensiva de referências bibliográficas sobre o assunto a ser trabalhado com o intuito de aprofundar e fundamentar todos o conhecimento a ser produzido durante o período de pesquisa. A segunda etapa consiste na escolha e preparação dos solventes eutéticos profundos em laboratório assim como sua posterior caracterização de suas propriedades físico-químicas. A obtenção do DES se dará por meio da mistura de um doador de hidrogênio com um receptor de hidrogênio, que ainda estão sob análise. Em seguida será realizada a caracterização do DES por meio da Análise Termogravimétrica (TGA) e por Ressonância Magnética Nuclear, para determinar suas principais características termoquímicas do solvente obtido.

Na etapa seguinte o DES será aplicado na reação de transesterificação do álcool etílico com o óleo vegetal de soja. Sua influência e de outros parâmetros no processo serão avaliadas, por meio de um planejamento experimental tendo como variáveis a temperatura da reação, a quantidade de catalisador e razão molar óleo/álcool. O biodiesel obtido será analisado e caracterizado em relação às suas propriedades físico-químicas (a massa específica, viscosidade, índice de cetano) e sua posterior viabilidade para uso comercial

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realização de todas as etapas descritas anteriormente, almeja-se que o objetivo possa ser atingido com excelência. Espera-se que uso do DES escolhido possa ser considerado viável para ser utilizado em escala industrial devido à sua praticidade de obtenção, que é esperada do ponto de vista teórico, e facilitadora do processo de separação, com o intuito de abrir portas para que os processos industriais se tornem mais verdes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACHADO, Marta Albuquerque. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- [2] MA, Fangrui; HANA, Milford A.. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, [S.L.], v. 70, p. 1-15, out. 1999.
- [3] DORADO, M. Pilar *et al.* Energy & Fuels, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 77-83, jan. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef0340110>.

PRODUÇÃO DE CATALISADORES DE ALUMINA COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO POR ROTA METÁLICA DO ÓLEO DE SOJA

T. K. O. Costa*; E. L. de Barros Neto; C. G. Pereira
***talitakenya@gmail.com**

Introdução

O interesse pelo uso de recursos naturais para não poluição do ambiente como contrapartida ao aumento da demanda mundial de combustíveis, e como consequência o aquecimento global, vem lado a lado à procura de novas técnicas e desenvolvimento de novos materiais. Com essa principal preocupação estudos são feitos diariamente para encontrar os melhores combustíveis alternativos para assim reduzir os impactos ambientais [1]. O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres. Pode se optar pelo uso ou não de catalisadores na reação de transesterificação. Catalisadores básicos, ácidos ou enzimas vem sendo utilizados na produção de biodiesel sendo os dois primeiros mais comumente usados [2].

O óxido de alumínio, também conhecido como alumina, tem suma importância em vários processos com inúmeras reações catalíticas podendo citar o craqueamento e desidratação de álcoois. Pode atuar como catalisador, co-catalisador e suporte catalítico para metais. Possui alta área superficial, é um suporte barato e é estável a altas temperaturas [3].

O presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo da aplicação de catalisadores de alumina impregnada com óxido de cálcio na produção de ésteres através de reação de transesterificação utilizando metanol com o intuito da obtenção de biodiesel.

Metodologia

A alumina foi sintetizada através de uma reação de combustão, utilizando nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e tendo como combustível a ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). A síntese por combustão tem custo relativamente baixo e como resultado um produto com composição e estrutura desejada [4]. Os reagentes foram calculados a uma proporção de 1:2,5 uréia/nitrato e aquecidos formando uma reação química exotérmica e bastante rápida, o pó branco formado é o óxido de alumínio.

Com a impregnação do óxido de cálcio, o catalisador terá um maior poder catalítico com maior área superficial. Esse fato será comprovado com os resultados de conversão obtidos pós reação de transesterificação com catalisador impregnado e apenas com suporte. Após síntese da alumina haverá um processo de secagem da Al_2O_3 em estufa sem circulação a 110 °C por 24 horas. Após esse período de tempo, mistura-se a alumina ao óxido de cálcio e ao cloreto de cálcio tendo como proporção um teor de 30% de óxido de cálcio em relação a massa de Al_2O_3 . No almofariz de ágata com auxílio do pistilo a mistura do suporte e do óxido de cálcio será conduzida adicionando 0,2 mL de água deionizada com tempo de mistura de 30 minutos [5].

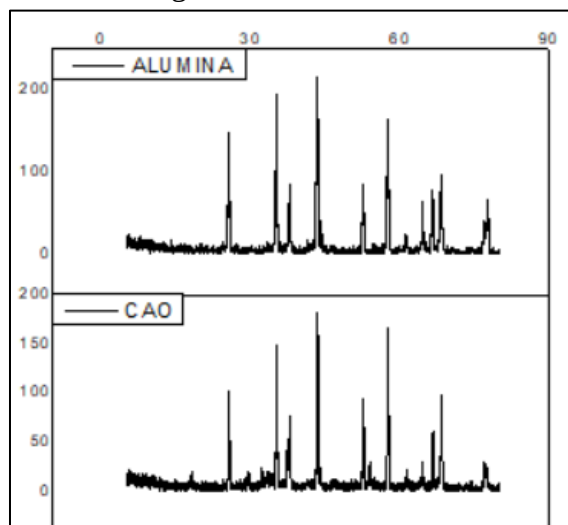
Após esse procedimento, cada catalisador passará por um processo de secagem em estufa a 70 °C e depois seguirá para calcinação em forno mufla a 600 °C por 3 horas com rampa de aquecimento de 5 °C/min [5].

A reação será realizada utilizando o óleo de soja, metanol, alumina impregnada e o tensoativo ULTRANEX 70. Para isso as reações serão feitas em triplicata, avaliando-se as variáveis porcentagem de catalisador, razão de óleo/álcool e quantidade de tensoativo.

Resultados e Discussão

A caracterização por difração de raio X (DRX) da alumina pura e a alumina impregnada com óxido de cálcio está apresentada na Figura 1.

Figura 1. Difratoograma dos catalisadores sintetizados



Legenda: ALUMINA: catalisador de alumina pura; CAO: catalisador de alumina impregnada com óxido de cálcio

Observa-se um rearranjo na estrutura e a diminuição dos picos característicos promovida pela impregnação do óxido de cálcio no catalisador original, a alumina. Como resultado, há também a presença de nova fase com o surgimento de picos de difração com intensidade distintas.

Espera-se que, após cumpridas as etapas anteriormente descritas, seja possível conseguir uma conversão de biodiesel aceitável segundo a literatura. Será realizado ainda a caracterização do catalisador também por BET, MEV e análise granulométrica; do éster formado por análise termogravimétrica; e após remover o tensoativo, a caracterização do produto final por cromatografia gasosa.

Referências Bibliográficas

- [1] Hajjari, M.; Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M.; Ghanavati, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, 445-464, 2017.
- [2] Marinković, D. M.; Stanković, M. V.; Veličković, A. V.; Avramović, J. M.; Miladinović, M. R.; Stamenković, O. O.; Veljković, V. B.; Jovanović, D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, 1387-1408, 2016.
- [3] Auroux, A.; Gervasini, A. Infrared Spectroscopic Study of the Acidic Character of Modified Alumina Surfaces. *Adsorption Science & Technology*, v. 28, n. 8. p. 721-737, 2003.
- [4] NEIVA, L. S.; GAMA, L.; LIRA, H. L.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; Influência do teor de uréia na obtenção de pós de Al_2O_3 por reação de combustão. *Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2003.
- [5] Costa, T. K. O.; Freitas, N; L; de; Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de alumina sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de soja. *XIV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, Brasil*, 2017.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ETANOL + ÁCIDO CAPRÍLICO A 101,325 kPa

Maria Eduarda B. C. Souza; Maria Eduarda K. N. Santos; Camila G. Pereira*
**dudabarbosa@ufrn.edu.br*

Introdução

No atual contexto que se busca o desenvolvimento sustentável, o biodiesel vem tomando forma a ser uma alternativa viável e potente substituto dos combustíveis fósseis, tendo em vista que apresenta características ímpares como possuir alto teor calorífico, emitir menos partículas e dióxido de carbono, além das propriedades de ser atóxico e biodegradável.

O biodiesel pode ser obtido, principalmente, por reações de transesterificação de óleos vegetais, rico em ácidos graxos como o ácido caprílico, encontrado no óleo de coco cujo fruto provém do forte cultivo no estado do Rio Grande do Norte, juntamente com álcool, como o etanol, em presença de catalisadores. Como nessa reação o etanol é utilizado em excesso, o conhecimento sobre o equilíbrio líquido-vapor (ELV) entra nesse contexto e mostra-se de suma importância nesse processo de recuperação do álcool na planta, sendo fundamental para o correto dimensionamento das unidades operacionais envolvidas, como tanques de destilação e tanques flash, a partir da construção de diagramas dos sistemas envolvidos, tornando possível prever o comportamento das fases em processos de separação.

Além disso, a modelagem termodinâmica também se mostra indispensável na síntese e projeto de plantas e de processos químicos no desenvolvimento de novos métodos de correlação e predição, bem como o uso de simuladores.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo determinar os dados de equilíbrio de fases do sistema etanol (1) + ácido caprílico (2), avaliando posteriormente o desempenho dos modelos termodinâmicos para a predição desses dados de equilíbrio e visou contribuir para a indústria do biodiesel através de uma produção economicamente factível, uma vez que não se dispõe de muitos dados na literatura sobre a interação do etanol com ácidos graxos, principais reagentes de sua obtenção.

Metodologia

No experimento em questão, fez-se o uso de um sistema isobárico (pressão atmosférica constante) e utilização do equipamento ebulliômetro, conforme Figura 1, cujo aparelho é capaz de medir a temperatura de equilíbrio entre as fases líquida e vapor.

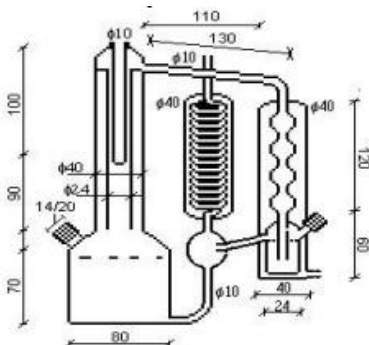


Figura 1. Desenho esquemático do ebulliômetro utilizado (Oliveira, 2003)

Para a preparação das misturas, diferentes proporções entre os compostos foram realizadas, sendo estudado até o momento frações molares x_1 de 0,5 a 1. Após a preparação das misturas, transferiu-se as mesmas para o balão refulvador do ebulliômetro, realizando o ensaio até a estabilização da temperatura. Após o equilíbrio,

alíquotas de ambas as fases foram retiradas medindo-se suas densidades no densímetro (Rudolph Research Analytical), onde pode-se definir as frações molares de equilíbrio mediante curva de calibração (Kuster, 2018).

Para a modelagem termodinâmica, utilizou-se os programas computacionais Aspen Plus e o Specs v5.63 e onde os modelos considerados foram a Equação de Estado de Peng-Robinson para o cálculo da fase vapor e o modelo UNIFAC para a predição da fase líquida.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a massa molar e a temperatura de ebulição dos componentes puros estudados, onde a temperatura do ácido caprílico é dada pela literatura em (Ullmann, 1985) e a do etanol, medida experimentalmente neste trabalho. Já a Figura 1 apresenta os dados experimentais apresentados em forma de diagrama de fases Txy, assim como os valores calculados por UNIFAC.

Tabela 1. Massas molares e temperaturas de ebulição dos compostos estudados neste trabalho (DIPPR; Ullmann, 1985).

Componentes	M (g/mol)	T ebulição (K)
Etanol (1)	46,7	351,95
Ácido Caprílico (2)	144,21	512,85

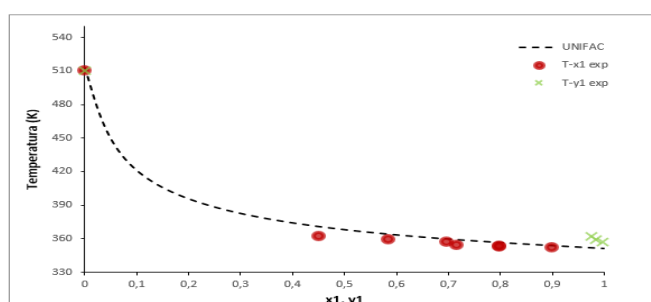


Figura 2. ELV do sistema etanol (1) + ácido caprílico (2) a 101,325 kPa, dados experimentais (símbolos), e calculados por UNIFAC (---).

No que se refere à predição pelo modelo proposto, observou-se resultados satisfatórios para o modelo UNIFAC para as composições das fases líquidas para $x_1 > 0,5$ e temperaturas de equilíbrio, obtendo-se desvios médios de 0,0014 e 0,98% para a composição em fração molar e temperatura, respectivamente, para o sistema estudado.

De acordo com dados apresentados em (Belting, 2013), onde se realizou o mesmo experimento equilíbrio líquido-vapor com etanol + óleo vegetal, os quais continham ácidos graxos semelhantes ao utilizado neste trabalho como ácido láurico e mirístico, assumindo-se que eles se comportam de maneira similares, pode-se inferir, dessa forma, que essas temperaturas aqui apresentadas estão em uma faixa de concordância para o baixo teor molar de ácido caprílico presente nas fases líquida e vapor.

Conclusões

No que concerne ao equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol (1) + ácido caprílico (2), ainda que a confiabilidade do sistema não tenha sido totalmente assegurada, se faz interessante e prático a utilização de modelos para correlacionar ou prever o equilíbrio de fases e suas propriedades termodinâmicas, tornando possível prever o comportamento do sistema, podendo ser utilizados para regiões onde não se dispõe de dados experimentais.

Referências Bibliográficas

- [1] Ullmann, F., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., 5th edition, VCH publishers, 1985;
- [2] Oliveira, H.N.M., Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica, Tese de Doutorado, UFRN, 2003;
- [3] Kuster, M.E.; Coque, G., Avaliação do Equilíbrio de fases em sistemas orgânicos, XXX Congresso de Iniciação Científica, UFRN, 2019;
- [4] Belting, P. C., Vapor Liquid Phase Equilibrium in the Vegetable Oil Industry, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

ESTUDO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A ALTAS PRESSÕES

Maria E.K.N Santos*; Camila G. Pereira

*duda-kuster@live.com

Introdução

A energia obtida a partir do petróleo causa grande preocupação por se tratar de uma fonte limitada, finita e não renovável. Devido a esses fatores, aumentou-se a necessidade de conhecer fontes alternativas de energia. O biodiesel pode ser produzido a partir de fontes renováveis, por meio da reação de transesterificação de triglicerídeos na presença ou não de um catalisador. Ao utilizar o álcool em condições supercríticas, o mesmo atua como “catalisador”. No processo de obtenção de biodiesel, os simuladores podem ser utilizados para a avaliação e otimização, tornando-se imprescindível a sua aplicação. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo realizar uma simulação com base na literatura e a partir dela promover uma otimização, avaliando condições de pressão e temperatura do reator.

Metodologia

Inicialmente, utilizou-se a metodologia baseada em TORRES (2015), cuja produção do biodiesel foi simulada a partir de um simulador comercial, usando a trioleína pura e etanol supercrítico (350 °C/20 MPa). O pacote termodinâmico utilizado foi o UNIQUAC. A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo que inclui todas as etapas de uma planta de obtenção do biodiesel: com as etapas de transesterificação, separação do etanol e por fim, separação do biodiesel que encontra-se misturado ao glicerol.

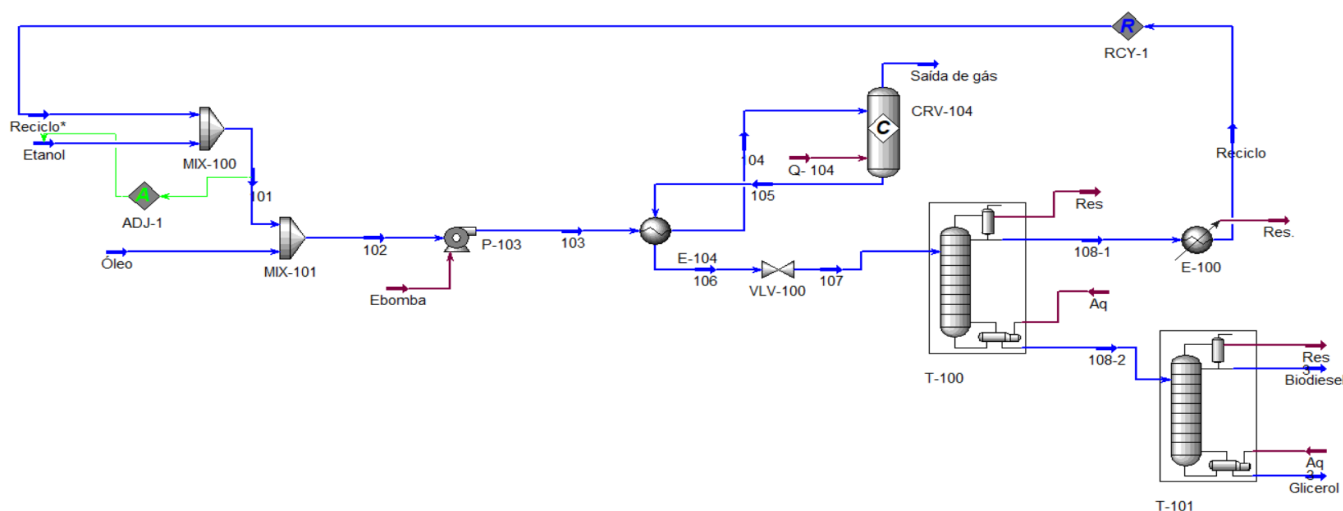


Figura 1– Fluxograma do processo de produção do biodiesel utilizando duas colunas de destilação

Na sequência variou-se as condições supercríticas no reator (temperatura: 250-400 °C e pressão: 20-40 MPa), sendo avaliado o fluxo mássico e gasto energético do processo.

Resultados e Discussão

Na simulação baseada em TORRES (2015) o processo absorveu 1061,61 kW de energia e obteve uma vazão mássica de biodiesel igual a 885,8 kg/h. Na reprodução dos dados de Torres (2015), foi obtido um gasto de energia 1069,27 kW e uma vazão de 885,8 kg/h validando o procedimento analítico de simulação.

Na etapa de otimização, realizou-se 4 plantas de simulação sob diferentes temperaturas e pressões (250 °C/20 MPa, 250 °C/40 MPa, 350 °C/30 MPa, 400 °C/40 MPa), todas essas condições operacionais estão acima do ponto crítico do etanol. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos nestas simulações.

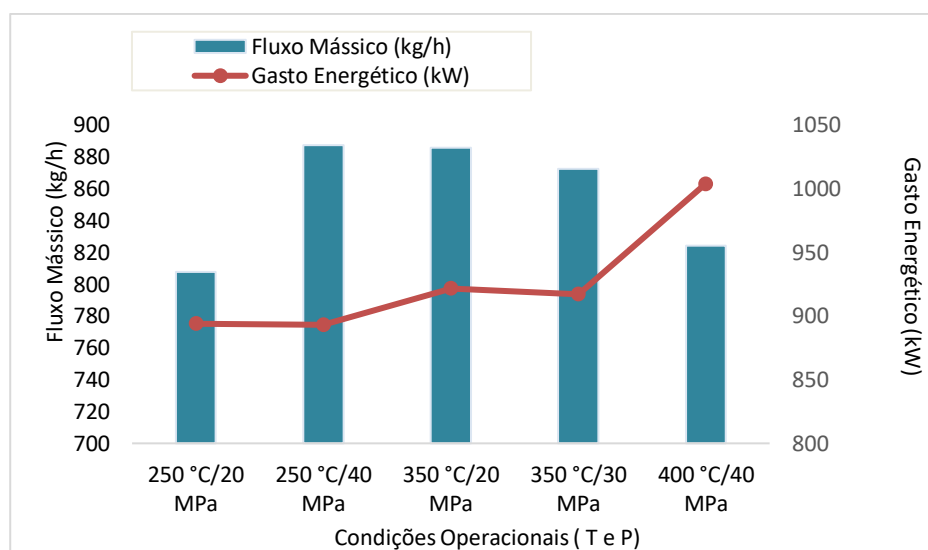


Figura 2 – Análise da conversão e do gasto energético da obtenção de biodiesel sob diferentes condições operacionais

De acordo com a Figura 2, observou-se que as simulações de 350 °C/20 MPa e de 250 °C/40 MPa apresentaram fluxos mássicos aproximados, porém ao comparar o gasto energético, observou-se que as condições operacionais que absorvem menos energia são as de 250 °C/40 MPa, tornando-se a melhor combinação de T e P, pois apresenta menor gasto energético (893,07 kW), possui uma boa vazão mássica de biodiesel (887,4 kg/h), além de obter uma ótima conversão molar de biodiesel (98,24%).

Conclusões

A simulação otimizada (250 °C e 40 MPa) absorve menos energia (893,07 kW) que a simulação tomada como base (350 °C e 20 MPa), garantindo também, uma quantidade superior em termos de fluxo mássico (887,4 kg/h). Os simuladores comerciais foram indispensáveis nesse estudo e atenderam às expectativas de simular e otimizar o processo de obtenção de biodiesel em diferentes condições supercríticas.

Referências Bibliográficas

- [1] TORRES, P. Z. Simulação do processo de produção de biodiesel usando etanol supercrítico. Monografia (Engenharia Química), Universidade de São Paulo, SP, p.52. 2015.
- [2] WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. Bioresource Technology, v. 99, n. 14, p. 6587–6601, 2008.

ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E PRESSÃO NA SÍNTESE DE γ -BUTIROLACTONA POR HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA VIA Ir-Re/SiO₂

Adolfo L. Figueredo*; Liane M. Rossi; Reinaldo C. Bazito, Pedro Vidinha, Camila G. Pereira
***adolfofigueredo@outlook.com**

Introdução

Diante da problemática causada pelos combustíveis fósseis, tem-se concentrado estudos em torno da utilização da biomassa como substituto para o petróleo na produção de combustíveis e produtos químicos, uma vez que a biomassa é considerada a única fonte sustentável de carbono orgânico atualmente disponível. No entanto, um dos obstáculos a ser superado é sua complexidade química e estrutural. Uma das estratégias para superar esta limitação é a utilização de substâncias mais simples que podem ser materiais de partida para transformações subsequentes obtendo compostos economicamente valiosos [1]. Ácido fumárico (FA) é uma promissora matéria-prima verde, renovável e barata, que pode ser transformado por hidrogenações sucessivas em produtos de importância para a indústria como: 1,4-butanodiol (BDO), γ -butirolactona (GBL), tetrahydrofurano (THF), butanol (BuOH), entre outros [2,3]. Considerada um dos principais produtos químicos industriais utilizados e comercializados em grandes volumes, a GBL tem um importante uso devido às suas fortes propriedades de solvatação, assim como é material de partida para a produção de produtos químicos C4 [4]. Desta forma, há uma crescente necessidade de se estudar vias catalíticas eficientes e sustentáveis para a produção de GBL, assim como investigar quais fatores influenciam no processo, uma vez que comercialmente é produzida por hidrogenação do anidrido maléico, que depende de matéria-prima petroquímica, o que traz problemas de instabilidade nos preços e no meio ambiente [5,6]. Assim o presente trabalho propõe o estudo dos efeitos das variáveis de operação temperatura e pressão na obtenção de GBL a partir da hidrogenação catalítica do ácido fumárico em meio aquoso, utilizando um catalisador bimetálico a base de irídio-rênio, suportado em sílica.

Metodologia

O catalisador Ir-Re/SiO₂ foi sintetizado por impregnação sequencial em via úmida e ativado *in situ* à 300 °C e 10 bar de H₂. As reações de hidrogenação do ácido fumárico foram realizadas em um reator batelada de 10 mL, onde ocorreram em sistema bifásico: 2 mL de fase líquida aquosa (2 mgmL⁻¹ de FA) e fase gasosa de H₂. As variáveis analisadas foram temperatura de reação e pressão de H₂, variadas dentro de um planejamento fatorial composto centrado, nos níveis de 100 à 250 °C e 30 à 70 bar, respectivamente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a seletividade para a GBL nas reações de hidrogenação do ácido fumárico em diferentes condições de temperatura e pressão. De acordo com os resultados, observou-se que para todas as condições de temperatura e pressão estudadas a conversão de FA foi de 100 %, o que indica que a conversão de FA em ácido succínico (SA), primeira etapa da rota reacional, é independente das variáveis testadas. Entretanto, a temperatura tem forte efeito na seletividade dos produtos (GBL, THF, BDO e BuOH), conforme é mostrado na Figura 1a. A temperatura apresentou um efeito significativo na seletividade da GBL, sendo não linear. O aumento da temperatura promoveu maiores seletividades de GBL (48 % em 175 °C e 50 bar). A pressão não se mostrou uma variável significativa para a seletividade de GBL (Figura 1b), porém, viu-se que maiores pressões melhoraram a conversão do SA nos produtos subsequentes da rota reacional. BDO foi o produto majoritário nas condições de 281 °C e 50 bar, e 175 °C e 78 bar, com seletividades de 39 % e 45 %, respectivamente. O efeito combinado das

variáveis também pode ser visto na Figura 1c, onde o aumento da temperatura de 100 °C para 250 °C juntamente com redução da pressão de 70 bar para 30 bar, possuiu efeito positivo na seletividade da GBL, além de proporcionar conversão completa do ácido succínico.

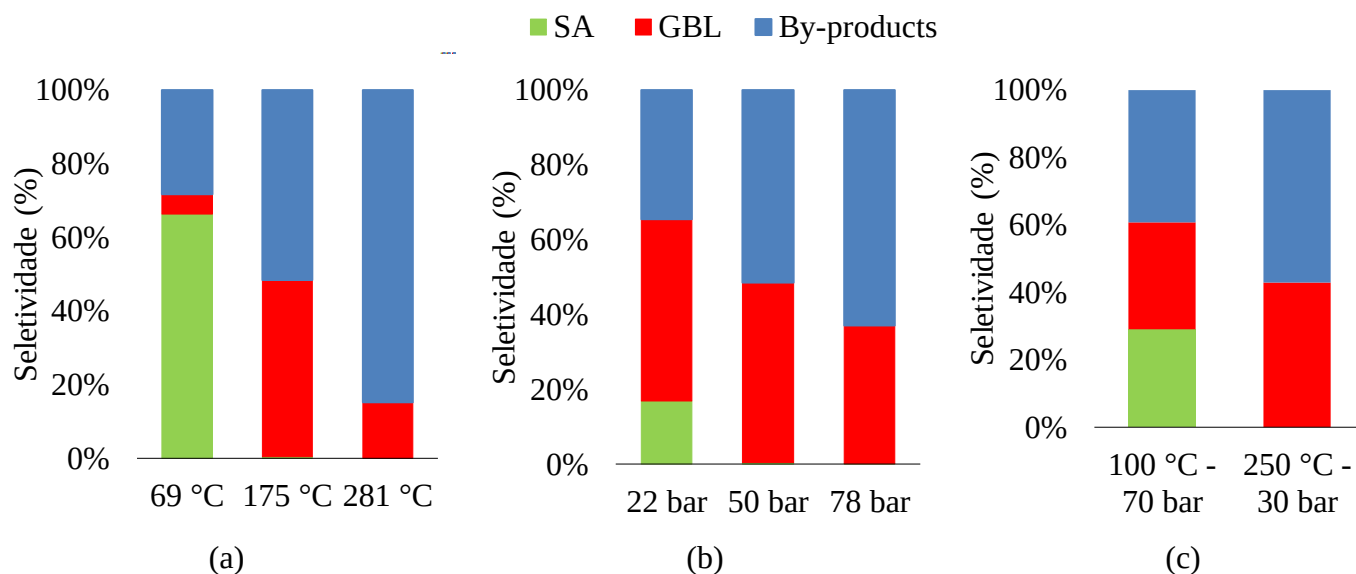


Figura 1. Seletividade da GBL na hidrogenação catalítica do FA em (a) diferentes temperaturas e 50 bar de H₂, (b) diferentes pressões e 175 °C, (c) variação combinada de temperatura e pressão, utilizando Ir-Re/SiO₂ em 24h de reação. By-products: THF, BuOH, BDO e ácido bórico.

Conclusões

Neste trabalho foi demonstrado uma eficaz conversão do FA em GBL, utilizando catalisador à base de Ir-Re suportado em sílica, em meio aquoso. O estudo das variáveis do processo foi realizado, onde foi possível observar que a temperatura apresenta maior efeito na seletividade da GBL por hidrogenação do ácido fumárico. Apesar da pressão não apresentar forte efeito na seletividade da GBL, observou-se que seu efeito combinado com a temperatura foi bastante significativo.

Referências Bibliográficas

- [1] J.C. Serrano-Ruiz, A. Pineda, A.M. Balu, R. Luque, J.M. Campelo, A.A. Romero, J.M. Ramos-Fernández, *Catal. Today* 195 (2012) 162–168.
- [2] U.G. Hong, S. Hwang, J.G. Seo, J. Yi, I.K. Song, *Catal. Letters* 138 (2010) 28–33.
- [3] U.G. Hong, H.W. Park, J. Lee, S. Hwang, I.K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 462–468.
- [4] U.G. Hong, S. Hwang, J.G. Seo, J. Lee, I.K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 316–320.
- [5] K.H. Kang, U.G. Hong, Y. Bang, J.H. Choi, J.K. Kim, J.K. Lee, S.J. Han, I.K. Song, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 153–162.
- [6] Z. Huang, K.J. Barnett, J.P. Chada, Z.J. Brentzel, Z. Xu, J.A. Dumesic, G.W. Huber, *ACS Catal.* 7 (2017) 8429–8440.