XXV Workshop do PRH44.1 em Petróleo, Gás e Biocombustíveis19 a 21 de janeiro de 2021
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

LIVRO DE RESUMOS

Sumário

PALESTRA: TÉCNICAS DE MACHINE LEARNING APLICADA AO MONITORAMENTO DE PROCESSOS ENVOLVENDO PETRÓLEO E DERIVADOS 3
CONTROLE INTELIGENTE DE FORÇA EM ATUADORES ELETRO-HIDRÁULICOS – PARTE 2 4
INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE MANIPULADOR FLEXÍVEL DESTINADO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS – PARTE 2 6
AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE PARQUES EÓLICOS CONSIDERANDO A EROSÃO POR CHUVA 8
INSTRUMENTAÇÃO DE UM ESCLERÔMETRO PENDULAR DE PASSE ÚNICO PARA AVALIAÇÃO DE LUBRIRREFRIGERANTES - PARTE II 10
PROSPECÇÃO DE TÉCNICAS DE HIDROFOBIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA SORÇÃO DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS 12
SÍNTESE DE ARGILA ORGANOFÍLICA VISANDO APLICAÇÃO EM BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS SUBETRRÂNEAS CONTAMINADAS POR HPAS 14
AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVO AO DIESEL 16
OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS - PARTE II 18
PALESTRA: EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE ÁLCOOL LAURÍLICO POLIETOXI-LADO EM ÁGUA À ALTAS PRESSÕES: MEDIDAS E CORRELAÇÕES 20
AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL UTILIZANDO ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA 21
MODELAGEM DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS AQUOSO-ORGÂNICAS UTILIZANDO NRTL 23
SIMULAÇÃO DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO ASPEN PLUS 25
PRODUÇÃO DE ÉSTERES LEVULÍNICOS A PARTIR DA BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA 27
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO TENSOATIVO E CAO DERIVADO DAS CASCAS DE OVOS DE GALINHA 29
PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO TENSOATIVO E CASCAS DE OVOS DE GALINHA 31
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM ÁLCOOIS DE CADEIA LINEAR E ESTUDO DA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO COMO ADITIVOS EM COMBUSTÍVEIS 33
DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES NA BIOMASSA DO COCO PARA PRODUÇÃO DE DERIVADOS PRA BIOCOMBUSTÍVEIS 35
PALESTRA: A ADSORÇÃO NO ARMAZENAMENTO E PURIFICAÇÃO DO GÁS NATURAL 37
SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO EM ÁGUA NA PRESENÇA DE CO2 38
SOLUBILIDADE DE FECO3 EM MISTURAS AQUOSAS DE MONOETILENOGLICOL NA AUSÊNCIA DE CO2 E NA PRESENÇA DE NACL 40
SOLUBILIDADE DE NACL EM MISTURAS DE ÁGUA E MONO ETILENOGLICOL DE 293,15 A 403,15 K: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA 42
ADITIVOS RENOVÁVEIS: EFEITOS DA ADIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS À GASOLINA 44
REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA INTEGRADA AO USO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS DE FE PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM FENANTRENO 46
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS APLICADAS À FOTOCATÁLISE DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO: MÉTODOS DE SÍNTESE 48
UTILIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DERIVADOS DE BIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE E BIODIESEL 50
MAPEAMENTO DO DIAGRAMA TERNÁRIO SISTEMA - GASOLINA+TENSOATIVO+GLICERINA 52
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM EM UM PROCESSO BATELADA USANDO ETANOL SUPERCRÍTICO 54

TÉCNICAS DE MACHINE LEARNING APLICADA AO MONITORAMENTO DE PROCESSOS ENVOLVENDO PETRÓLEO E DERIVADOS

Ayslan S. P. da Costa*

****ayslan.costa@hotmail.com***

Resumo da Palestra:

Com os avanços tecnológicos e a expansão da indústria 4.0, os processos industriais estão cada vez mais autônomos e rápidos, com objetivos de obter a máxima eficiência. Em consequência, surge a necessidade do monitoramento e controle de diversas variáveis seguido do tratamento e interpretação de um grande conjunto de dados. Para esse fim, a inteligência artificial (IA), em específico, técnicas de *Machine Learning*, tem se mostrado bastante promissora, uma vez que, tais modelos podem ser interpretados como algoritmos matemáticos que apresentam a capacidade de processar, analisar e tomar decisões a partir da extração de informações de um conjunto de dados provenientes situações reais, a exemplo de dados provenientes de um ou mais processos industriais. Nesse contexto, apresenta-se um exemplo de como utilizar esses modelos, mais especificamente um modelo de redes neurais artificias, para monitoramento do petróleo e derivados na indústria, a partir da coleta e estruturação dos dados, entendimento do processo e definição do modelo mais adequado que possibilite melhorias ao processo bem como eficiência econômica.

CONTROLE INTELIGENTE DE FORÇA EM ATUADORES ELETRO-HIDRÁULICOS – PARTE 2

Lidiane Rodrigues Carvalho*; Wallace Moreira Bessa

****lidi_diane@hotmail.com***

Introdução

A implementação de controladores inteligentes em sistemas eletro-hidráulicos tem retornado resultados vantajosos no que tange ao problema de rastreamento de trajetória, visto que os mesmos unem características de predição, adaptação, aprendizado e robustez [1], dominando a dinâmica altamente não linear do dispositivo e reparando os aspectos que degradam seu desempenho. Tal método é usualmente aplicado pela combinação de técnicas de controle não linear já consolidadas com um algoritmo de aprendizagem que atua como compensador. Assim, neste trabalho, almeja-se o desenvolvimento de estratégias inteligentes que sejam capazes de guiar os esforços produzidos pelo AEH (atuador eletro-hidráulico) por uma trajetória referência. Dessa maneira, a primeira técnica desenvolvida diz respeito ao controle não linear através de linearização por realimentação (FBL, do inglês Feedback Linearization), método que objetiva induzir a dinâmica do sistema a se comportar de modo linear em malha fechada [2]. Esta alternativa suscita interesse devido à simplicidade de implementação, mas não é aconselhada quando se há grandes incertezas e não linearidades sobre a planta, logo, objetiva-se o aumento de seu desempenho quando aliada a um algoritmo de compensação.

Metodologia

Para aplicação da primeira técnica de controle, foi inicialmente realizada a modelagem matemática do sistema eletro-hidráulico. Esta baseou-se no diagrama apresentado pela Figura 1 [3], contando com um sistema que apresenta válvula proporcional, cilindro de dupla ação e carregamento variável (massa, mola e amortecedor).

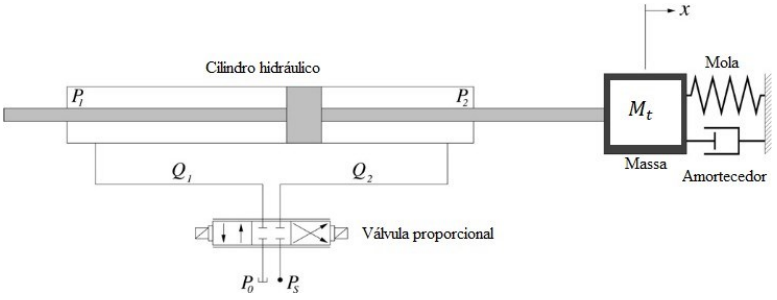


Figura 1. Diagrama esquemático do AEH. (Fonte: Bessa, Dutra e Kreuzer, 2010. Adaptado.)

Com a aplicação da Segunda Lei de Newton e análise dos fluxos de fluido através de volumes de controle (válvula e cilindro), foi obtida a seguinte equação capaz de representar a dinâmica do AEH:

$$\ddot{x} = -\boldsymbol{a}^{\top}\boldsymbol{x} + bu - bd \tag{1}$$

Sendo $\boldsymbol{x}$ o vetor de estados do sistema, $\boldsymbol{a}$ aquele que engloba os parâmetros do atuador e b o ganho do controlador. Para composição de $\boldsymbol{a}$ foram utilizados os mesmos dados apresentados em [3], com mínima alteração na delimitação da zona morta ($\boldsymbol{d}$), não linearidade incluída que corresponde à região de tensão que não provoca deslocamento efetivo do AEH devido à sobreposição do carretel da válvula.

Portanto, para implementação da estratégia de controle não linear via FBL, considera-se um sistema não linear dependente do tempo de estrutura $\boldsymbol{x^{(n)}} = f(x,t) + b(x,t)u(t)$; $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{x}$, onde $\boldsymbol{x}$ é o vetor de estados, f, b e h são funções não lineares e u e $\boldsymbol{y}$ são, respectivamente, a entrada e saída do sistema. Se $\boldsymbol{x}$ é mensurável e se, para rastreamento de trajetória, há um vetor de estados referência, isto é, $\boldsymbol{x_d}$, o esforço de controle deve ser tal que $\tilde{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{x} - \boldsymbol{x_d} \to 0$ enquanto $t \to \infty$, $\tilde{\boldsymbol{x}}$ sendo o erro e t o tempo. Logo, supondo que f e b sejam funções conhecidas e ainda que b é não nula, a lei de controle para que o objetivo seja alcançado é estabelecida da seguinte maneira: $u = b^{-1}(-f + x_d{}^{(n)} - k_0\tilde{x} - k_1\dot{\tilde{x}} - \ldots - k_{n-1}\tilde{x}^{(n-1)})$. Tal lei permitirá a convergência do erro do sistema a zero, uma vez que os coeficientes k_i $(i = 0, 1, \ldots n-1)$ façam parte do polinômio de Hurwitz, obtido através da equação característica associada à EDO em função de $\tilde{\boldsymbol{x}}$ e k, onde $\boldsymbol{k} = [c_0\lambda^n, c_1\lambda^{n-1}, \ldots, c_{n-1}\lambda]$ é o vetor de coeficientes, λ uma constante positiva e c_i $(i = 0, 1, \ldots, n-1)$ encontrado através do binômio de Newton. Portanto, mediante a descrição da técnica, é implementada a seguinte lei de controle:

$$u = b^{-1}(\boldsymbol{a}^{\mathsf{T}}\boldsymbol{x} + \ddot{x}_d - 3\lambda\dddot{\tilde{x}} - 3\lambda^2\ddot{\tilde{x}} - \lambda^3\dot{\tilde{x}}) \quad (2)$$

As simulações foram realizadas na linguagem C, sendo a solução da EDO solucionada pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Neste resumo, incluiu-se a trajetória senoidal, de modelo $\ddot{x}_d(t) = 0.05\sin(0.5t)$, onde $\ddot{x}_d M_t$ é a força desejada, com estados iniciais $\boldsymbol{x_0} = [0.0; 0.0; 0.0]$. Escolheu-se como parâmetros $\boldsymbol{\lambda} = 30$ e $t = 50s$.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos podem ser visualizados graficamente através da Figura 2:

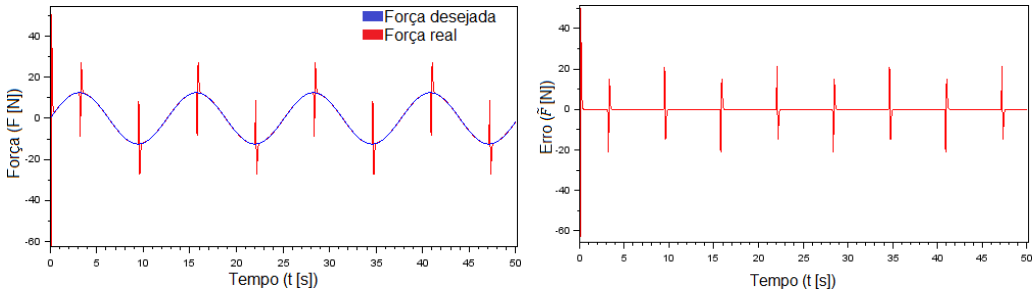


Figura 2. Gráficos do rastreamento de força e do erro através da simulação de controle FBL.

Observa-se que o controle pôde em um curto intervalo fazer o atuador convergir para o valor referência, porém, apresentando oscilações frequentes que deixaram a estimativa de erro máximo próxima de $\pm 23N$. A discrepância dos primeiros segundos pode ser associada à ruptura da inércia.

Conclusões

Mediante os resultados obtidos, reforça-se que o controle via FBL pode prever o comportamento do sistema, mas não o garantir mediante incertezas do modelo e perturbações. Assim, cabe-se agora, além do desenvolvimento de técnicas mais robustas, a implementação de compensadores inteligentes que aperfeiçoem tais estratégias, a fim de que na etapa experimental, o AEH possa exibir sua melhor performance.

Referências Bibliográficas

[1] Bessa, W.; Brinkmann, G.; Duecker, D.; Kreuzer, E.; Solowjow, E., Mathematical Problems in Engineering v. 2018, 1-16, 2018.
[2] Slotine, J-J. E.; Li. W. *Applied Nonlinear Control*. Prentice Hall, 1991. 461 p.
[3] Bessa, W.; Dutra, M.; Kreuzer, E., Journal of Intelligent and Robotic Systems, 58(1), 3-16, 2010.

INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE MANIPULADOR FLEXÍVEL DESTINADO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS – PARTE 2

Stephanie G. de Morais; Adilson J. de Oliveira; Kelly Kaliane R. da Paz Rodrigues

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 trabalho 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 divido em cinco fases: a) revisão da literatura; b) o projeto conceitual e projeto mecânico detalhado; c) a manufatura e montagem; d) desenvolvimento de hardware e software para controle; e) testes funcionais.

As atividades do projeto foram concentradas nos itens (a) e (b) das fases de desenvolvimento. A revisão bibliográfica nesse período se baseou na teoria e nas técnicas de controle, assim como o controle para motores DC com o auxílio do software LabView. Esse conhecimento teórico irá contribuir para o desenvolvimento do hardware e software para o controle, realizado na fase (c) do projeto. Após definido o projeto conceitual do sistema de dois graus de liberdade, foram elaborados os desenhos técnicos e as especificações técnicas para a manufatura e a montagem dos componentes. O projeto mecânico assim como os desenhos técnicos foram realizados com o auxílio do software Creo Parametric (versão acadêmica).

Resultados e discussão

A modificação para aumentar os graus de liberdade é mostrada na figura 1. Na figura 1a, na cor cinza, estão representados os componentes desenvolvidos por Porto (2019): motor DC, placa e estrutura de suporte, rolamento axial de esferas e braço flexível. Porém, o novo projeto conceitual apresenta um incremento de outro rolamento axial de esferas e a modificação do sistema interno, com alterações na geometria do eixo, bucha e chavetas para a transmissão de torque com o objetivo de permitir movimentos radial e axial do ponto de controle. O movimento axial do sistema ocorre em função da associação de uma engrenagem, ligada a um motor DC com *encoder* de torque nominal 15 kg.cm, a uma cremalheira, conforme mostra a figura 1b. Esta associação permite um curso do sistema de 50 mm. Diante das diferenças dos diâmetros entre o eixo do motor DC e o furo central da engrenagem foi necessário a inclusão de um apoio. Dois suportes são utilizados, um para fixar o motor, e outro para o apoio permitindo a rotação da engrenagem. Além disso, a fixação da capa é feita por um parafuso M4 x 0,7 mm que percorre toda sua extensão até a base de rolamento. Para travar todo o sistema, impedindo que seja desmontado ao final do curso no sentido axial, um parafuso é fixado na cremalheira no eixo. Para solucionar um problema de folgas relatado no trabalho de Porto (2019), foi colocada uma chaveta entre o eixo do motor DC e o rolamento axial.

Figura 1a. Projeto de dois graus de liberdade em corte

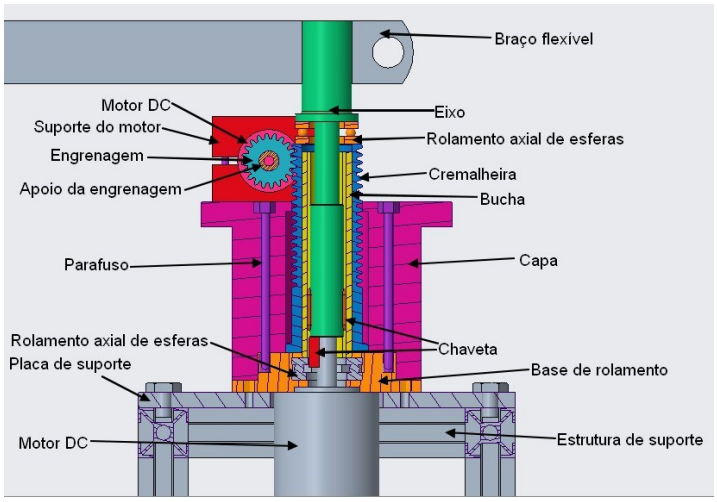
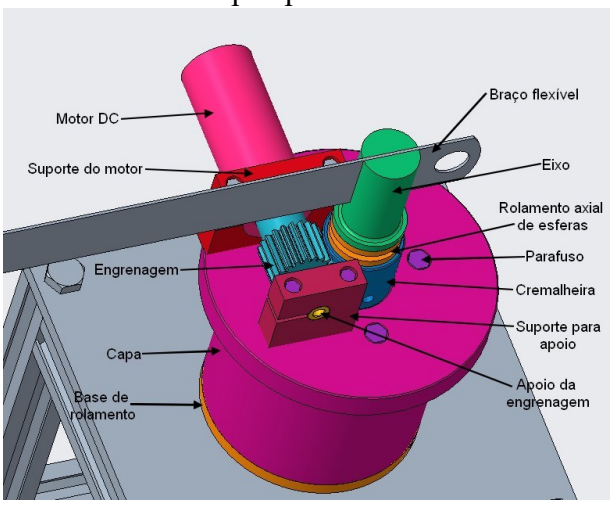


Figura 1b. Projeto de dois graus de liberdade em perspectiva



Fonte: Autor

Conclusões e Comentários Finais

Baseado nos resultados obtidos, foram realizadas as duas primeiras fases do trabalho. A primeira envolveu a elaboração de uma Fundamentação Teórica sobre a teoria de controle e o controle para motores DC. Na segunda fase foram desenvolvidos os desenhos técnicos e as especificações técnicas, atividades do projeto mecânico detalhado, para a manufatura e compra dos componentes mecânicos 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, Prerna; 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. 3 º 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.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE PARQUES EÓLICOS CONSIDERANDO A EROSÃO POR CHUVA

Gladson F. P. da Silva*; Adilson J. de Oliveira; Antônio M. de Medeiros

****gladson.pinheiro.silva@gmail.com***

Introdução

A energia eólica é uma alternativa de energia que tem crescido nos últimos vinte anos, tornando-se uma das principais fontes de energia renovável do setor elétrico. Segundo a Abeeólica, atualmente o Brasil tem capacidade instalada de 17 GW e possui atualmente 660 usinas. A maturidade do setor eólico no Brasil carrega consigo a necessidade do conhecimento do desenvolvimento de máquinas adequadas à realidade de vento e ambiente do Brasil. Hoje muitos fabricantes mundiais produzem aerogeradores com características adequadas ao regime dos ventos do Brasil, principalmente considerando o envelope de carga que os aerogeradores sofrerão ao longo da operação (25 anos). Um dos itens críticos do projeto de aerogerador é o rotor, formado por um conjunto de três pás, que são fabricadas em material compósito. As pás são responsáveis pela conversão da energia do vento em movimento de rotação e o gerador converte a energia mecânica em elétrica. Um dos principais mecanismos que causam a redução do rendimento das pás é a erosão. A erosão no bordo de ataque da pá, ocasiona a redução da produção anual de energia, especialmente em parques eólicos offshore. Esta erosão pode ser causada por chuva, areia e partículas sólidas que estão na atmosfera. O revestimento da pá que sofrerá os impactos das gotículas de chuva ou partículas sólidas deve ser apropriado para cada região de acordo com o índice pluviométrico e a quantidade de partículas suspensas no ar. Por exemplo, em regiões com dunas ou desérticas existe a possibilidade de ocorrência de tempestades de areia. Dessa forma, esse trabalho visa avaliar o potencial de degradação das pás dos aerogeradores por região climática com presença de parques eólicos e desenvolver um projeto básico de um sistema de ensaios para avaliar a resistência à erosão causada,

Metodologia

Este trabalho tem como objetivo levantar dados pluviométricos dos parques eólicos do Rio Grande do Norte e do Brasil, e assim identificar regiões críticas com relação à erosão por chuva, assim será possível montar um banco de dados deste parâmetro meteorológico que possa ajudar os fabricantes a projetar os materiais que serão aplicados nas próximas pás e no reparo das pás que estão em operação. Elaboração de um projeto básico de uma máquina de erosão por chuva, para realização de teste de “rain erosion”, baseado na norma ASTM G 73. Por fim, o projeto CAD da máquina será submetido a simulações multi físicas, com o objetivo de estudar os fenômenos fluidodinâmicos que ocorrem durante o teste e durante a interação água - espécime, a simulação será feita em software CAE. Por último, haverá a construção da máquina para os testes.

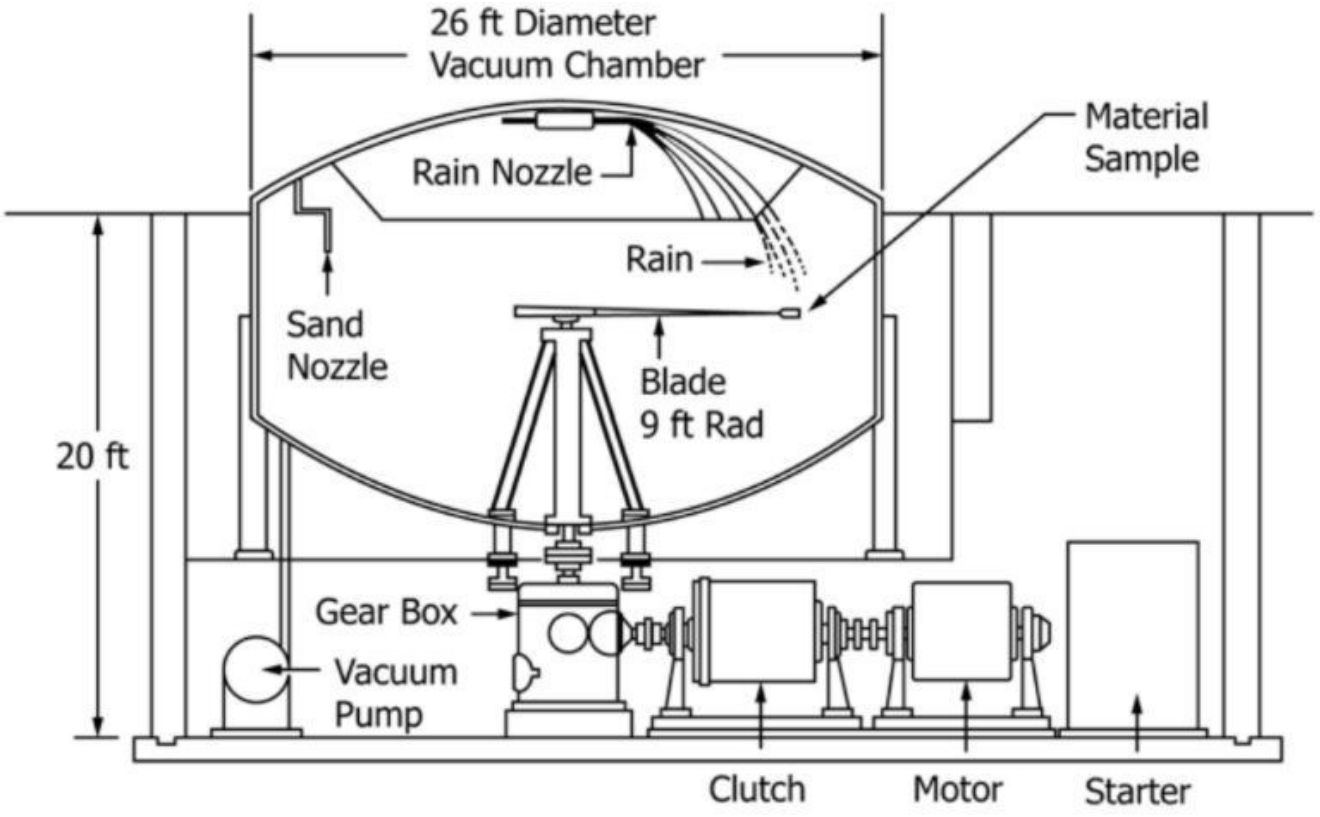


Fig. Projeto da máquina da norma ASTM G 73

Resultados e Discussão

Como resultado da pesquisa será possível identificar regiões críticas no Brasil que necessitem de reforço de material no bordo de ataque das pás e também será possível testar materiais e revestimento dedicados a não permitir a redução do desempenho dos aerogeradores conforme a norma ASTM G73.

Referências Bibliográficas

[1] ABEEólica |. http://abeeolica.org.br/. Acessado 13 de janeiro de 2021.

[2] Slot, H. M., et al. "Leading Edge Erosion of Coated Wind Turbine Blades: Review of Coating Life Models". Renewable Energy, vol. 80, agosto de 2015, p. 837–48. ScienceDirect, doi:10.1016/j.renene.2015.02.036.

[3] ASTM. **ASTM G73**: Standard Test Method for Liquid Impingement Erosion Using Rotating Apparatus. West Conshohocken, Pensilvânia, Eua: Astm, 2017.

[4] Zhang, Shizhong. Accelerated Rain Erosion of Wind Turbine Blade Coatings. Danmarks Tekniske Universitet(DTU),2014.orbit.dtu.dk,https://orbit.dtu.dk/en/publications/accelerated-rain-erosion-of-wind-turbineblade-coatings.

INSTRUMENTAÇÃO DE UM ESCLERÔMETRO PENDULAR DE PASSE ÚNICO PARA AVALIAÇÃO DE LUBRIRREFRIGERANTES - PARTE II

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

Introdução

A pesquisa em usinagem é de grande relevância para a área de petróleo e gás. Contudo, investigações em usinagem normalmente exigem a realização e repetição de testes devido à dispersão dos resultados coletados, o que resulta em altos custos. Nesse sentido, a esclerometria pendular de passa único se apresenta como uma alternativa rápida e econômica aos testes convencionais de usinagem [1, 2].
Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho é projetar, construir e instrumentar um esclerômetro pendular de passe único (para ensaios de riscamento), visando o estudo do comportamento tribológico de diferentes materiais em diversas condições de lubrirrefrigeração. O esclerômetro de passe único pode ser aplicado, entre outras, na avaliação da capacidade de lubrirrefrigeração diversos fluidos, entre eles o fluido de corte. A construção e instrumentação do equipamento vem sendo feita com o objetivo de mensurar as seguintes grandezas: (1) energia específica absorvida no riscamento, (2) forças normal e tangencial durante o riscamento e (3) coeficiente de atrito. Além disso, pretende-se construir um dispositivo *quick-stop*, ou "de parada-rápida", para o estudo metalográfico dos cavacos produzidos.

Metodologia

O trabalho foi dividido em: (1) projeto e adequação da estrutura mecânica do esclerômetro, (2) projeto e construção do cabeçote riscador e do sistema *quick-stop*, (3) projeto e construção de um dinamômetro capaz de medir as forças normal e tangencial durante o riscamento, (4) projeto, montagem e calibração de um sistema de aquisição e registro dos dados provenientes do dinamômetro e (5) testes finais no equipamento instrumentado.
Na execução deste trabalho, um equipamento semelhante àquele usado em testes de impacto Charpy está sendo modificado para atender às necessidades do esclerômetro desejado (adequação mecânica). O cabeçote riscador será dotado de um indentador com geometria piramidal de base quadrada, ângulo de ponta igual a 90º e ponta truncada com dimensões de 1 x 1 mm. O projeto do dinamômetro está sendo realizado com o auxílio do *software* Creo Parametric 4.0, versão estudantil (desenho) e a análise de tensões está sendo feita com o *software* Workbench R1 2020 da Ansys. Como transdutores de força, estão sendo usadas células de carga de 5 kN, modelo LCM 305 da ÔMEGA Engineering Inc. Para o sistema de aquisição será usado um módulo de aquisição de dados MyDAQ da National Instruments.

Resultados e Discussão (Parciais)

O projeto de adequação da estrutura mecânica do esclerômetro se encontra num estágio considerado avançado, a estrutura está na fase mostrada na figura 1, faltando a fixação das colunas por meio de parafusos, a fixação dos mancais de suporte do braço do riscador e a instalação dos parafusos niveladores na base.

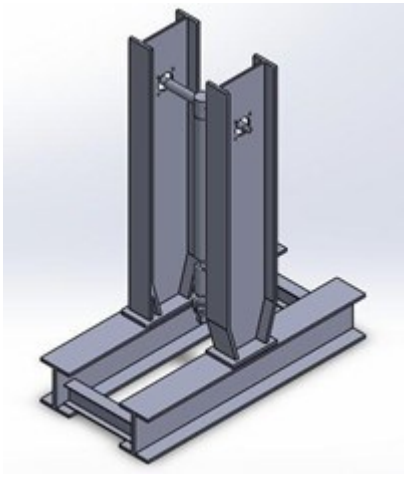


Figura 1 – Fase do projeto de adequação da estrutura mecânica do esclerômetro.

A figura 2 apresenta duas imagens de uma análise de tensões obtida com o auxílio do *software* Workbench R1 2020 da Ansys numa situação de carregamento estático de 5 kN aplicado nas direções normal e tangencial (individualmente) à face do dinamômetro (no centro) segundo o critério de tensões equivalentes de von-Mises. Nota-se que as maiores tensões ocorrem nas esferas colocadas em contato com os sensores de carga.

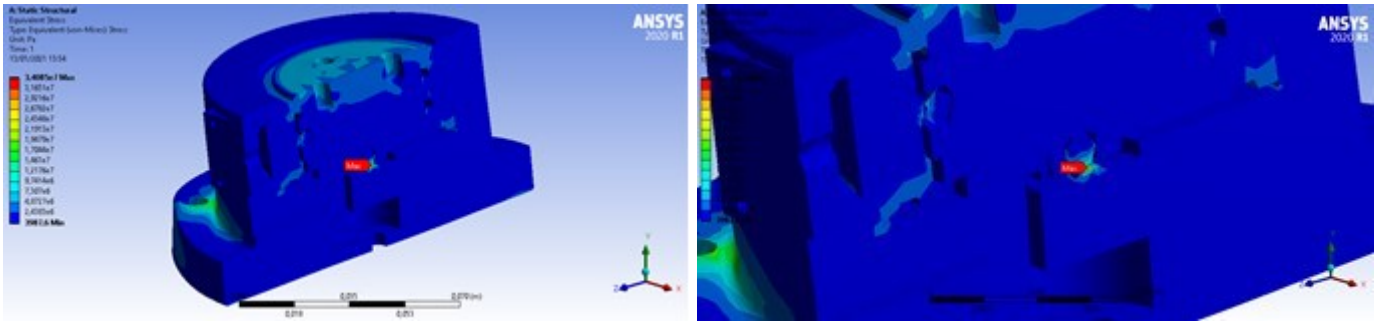


Fig. 2a Fig. 2b

Figura 2 – Análise das tensões presentes no dinamômetro.

Conclusões parciais

Da análise de tensões as quais o dinamômetro está submetido a informação de que a máxima tensão atuante se encontra aplicada na interface de contato entre o transdutor de carga normal e o seu respectivo elemento rolante quando isolado o carregamento normal de 5kN e aplicada na interface de contato entre o transdutor de carga tangencial e o seu respectivo elemento rolante quando isolado o carregamento tangencial ao dinamômetro de 5kN.

Na adaptação do equipamento de impacto foi necessário a realização de perfuração e aplainamento da base onde serão fixadas as colunas, bem como a adequação geométrica dos cubos de rolamentos usados no projeto.

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.

PROSPECÇÃO DE TÉCNICAS DE HIDROFOBIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA SORÇÃO DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

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

Introdução

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para o desenvolvimento de novas fontes de energia renováveis e limpas. No entanto, o petróleo ainda é a fonte principal que move a indústria global. Dentre os grandes desafios da indústria petrolífera, está o controle e remediação de danos ambientais causados por acidentes envolvendo derramamento de petróleo e derivados. Além de estancar a fonte que está causando o vazamento, uma das medidas mais importantes se baseia na contenção das manchas de óleo, geralmente através do uso de barreiras de contenção flutuantes.

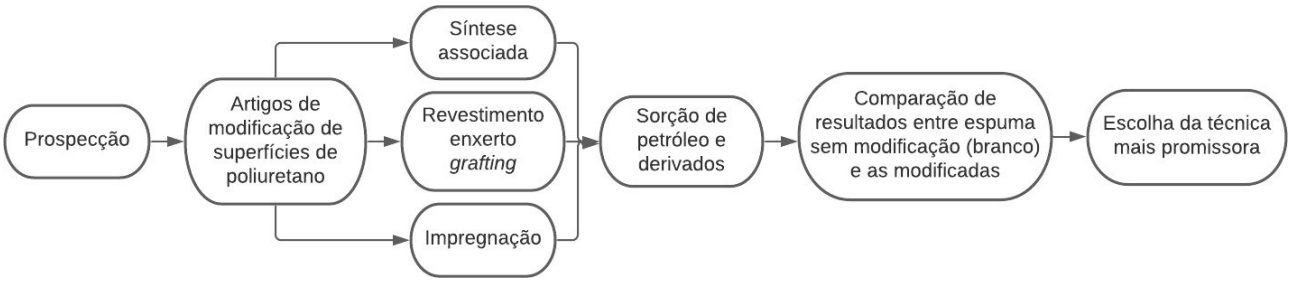
Diante das diversas técnicas de separação de óleo em água que vêm sendo pesquisadas, a sorção por materiais porosos flexíveis se destaca pela sua capacidade de separação e pela possibilidade de reuso após dessorção, como é o caso das espumas poliméricas, por exemplo[1,2]. Algumas estruturas poliméricas sorvem materiais de ambas as polaridades, tornando-os sorventes inadequados para promover separação. No entanto, é possível modificar esse comportamento pelo simples revestimento com uma substância que aumente consideravelmente sua oleoafinidade[3]. Espumas de poliuretano, por exemplo, não são ideais para separação petróleo/água, pois sorvem ambas as substâncias. Todavia, quando revestida com uma estrutura polimérica oleofílica, é possível aumentar consideravelmente sua capacidade de separação de acordo com estudos recentes[1,2,4,5].

O objetivo deste estudo foi, através de revisão bibliográfica, consultar as atuais técnicas de revestimento, enxerto e impregnação de substâncias em espumas de poliuretano com o objetivo de promover o aumento da oleoafinidade e também da hidrofobicidade, possibilitando determinar quais destas técnicas será a mais adequada para o desenvolvimento da tese.

Metodologia

Artigos com modificações de superfície de poliuretano visando sorção de estruturas oleosas foram consultados em periódicos conceituados na literatura. O portal Periódicos Capes foi utilizado como base de pesquisa. Na Figura 1 se encontra o fluxograma com as etapas utilizadas para realização deste estudo de revisão.

Figura 1. Fluxograma das etapas utilizadas na revisão bibliográfica de técnicas de modificação de superfícies



Fonte: autores

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 está apresentado um compilado dos principais artigos pesquisados, as técnicas de modificação de superfície utilizadas e os principais resultados obtidos na sorção de petróleo e derivados em água.

Tabela 1. Compilado de técnicas de modificação e os resultados obtidos nos testes de sorção

Autores	Modificação	Sorção máxima
Nikkhah et al. (2015)[5]	Síntese de PU associado com partículas de nanoargila (3 % m/m)	Petróleo leve 21,50 g/g
Li et al. (2012)[1]	Revestimento de PU com lauril metacrilato	Derivado petróleo 46,98 g/g
Keshavarz et al. (2015)[4]	Síntese de PU associado com carbono ativado (1 % m/m)	Petróleo leve 27,15 g/g
Santos et al. (2017)[2]	Síntese de PU associado com lignina (10 % m/m)	Petróleo bruto 28,90 g/g
Wang e Geng (2015)[3]	Revestimento de PU com nanopartículas de sílica (tetra etil orto-solicato e N-dodecil trimetoxi silano)	Petróleo bruto 25,60 g/g
Li et al. (2015)[6]	Revestimento de espuma de PU com micro hastes de ZnO + ácido palmítico	Petróleo bruto 44,00 g/g

Fonte: autores

Nikkhah et al. (2015)[5] sintetizaram espumas de poliuretano associando aos reagentes nanopartículas de argila (nanoargila). As espumas sintetizadas sem adição das nanopartículas foram capazes de sorver 18,5 g/g de petróleo leve em água, o que representou cerca de 14 % menos sorção que as espumas modificadas.

Li et al. (2012)[1] revestiram espumas de poliuretano com lauril metacrilato a partir de técnicas de enxerto (*grafting*). A espuma sem modificação foi capaz de sorver 39,75 g/g de diesel disperso em água (15,39 % menos sorção quando sem modificação).

Keshavarz et al. (2015)[4] sintetizaram espumas de poliuretano e associaram carvão ativado à sua estrutura. Quando sem receber nenhuma modificação, as espumas de poliuretano foram capazes de sorver 20,38 g/g de petróleo leve em água (25 % menos sorção quando comparadas às espumas modificadas).

Santos et al. (2017)[2] estudaram a associação de lignina em espumas de poliuretano. As espumas sem modificação tiveram sorção máxima de 18,64 g/g de petróleo bruto em água (35,5 % menos que as espumas modificadas).

Wang e Geng (2015)[3] revestiram espumas de poliuretano com nanopartículas de sílica. As espumas sem modificação sorveram 17,8 g/g de petróleo bruto em água (30,46 % menos que as espumas modificadas).

Li et al. (2015)[6] revestiram espumas de poliuretano com micro hastes de ZnO e também com ácido palmítico. As espumas sem modificação tiveram sorção máxima de 23 g/g de petróleo bruto disperso em água (47,7 % menos sorção que aquela observada nas espumas modificadas).

Conclusões

Dentre as técnicas dispostas nas literaturas pesquisadas, Li et al. (2012)[1] apresentaram o trabalho com os melhores resultados. No entanto, ressalva-se que este é, também, o que apresenta maior complexidade entre os demais estudados. Este é, atualmente, o artigo escolhido como base para as modificações no desenvolvimento da tese.

Referências Bibliográficas

(1) Li, H.; Liu, L.; Yang, F. Hydrophobic Modification of Polyurethane Foam for Oil Spill Cleanup. *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64* (8), 1648–1653. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.039.

(2) Santos, O. S. H.; Coelho da Silva, M.; Silva, V. R.; Mussel, W. N.; Yoshida, M. I. Polyurethane Foam Impregnated with Lignin as a Filler for the Removal of Crude Oil from Contaminated Water. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *324* (1), 406–413. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.004.

(3) Wang, J.; Geng, G. Highly Recyclable Superhydrophobic Sponge Suitable for the Selective Sorption of High Viscosity Oil from Water. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *97* (1), 118–124. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.026.

(4) Keshavarz, A.; Zilouei, H.; Abdolmaleki, A.; Asadinezhad, A.; Nikkhah, A. A. Impregnation of Polyurethane Foam with Activated Carbon for Enhancing Oil Removal from Water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *13* (2), 699–710. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13762-015-0908-9.

(5) Nikkhah, A. A.; Zilouei, H.; Asadinezhad, A.; Keshavarz, A. Removal of Oil from Water Using Polyurethane Foam Modified with Nanoclay. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 278–285. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.077.

(6) Li, B.; Liu, X.; Zhang, X.; Zou, J.; Chai, W.; Lou, Y. Rapid Adsorption for Oil Using Superhydrophobic and Superoleophilic Polyurethane Sponge. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90* (11), 2106–2112.

SÍNTESE DE ARGILA ORGANOFÍLICA VISANDO APLICAÇÃO EM BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS SUBETERRÂNEAS CONTAMINADAS POR HPAs

Thamye Jhennfer Luckwü Silva*; Rayanne Macêdo Aranha Viegas; Osvaldo Chiavone-Filho
****thamy.lucksilva@hotmail.com***

Introdução

Atualmente, o solo é um dos principais destinatários da poluição causada pela indústria, agricultura, cidades e atividades marítimas. Quaisquer substâncias nocivas presentes na matriz do solo representam uma ameaça potencial à saúde pública e às águas subterrâneas. Isso porque mesmo quando a fonte primária de contaminação é removida e as águas subterrâneas tratadas, o solo contaminado ainda tem a capacidade de liberar poluentes de volta para a água por meio da dessorção, atuando como uma fonte secundária de contaminação. Dentre os tipos de poluentes encontrados em solos e sedimentos, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que, devido à sua toxicidade e persistência, são compostos de grande preocupação ambiental.

As principais fontes de HPAs no ambiente são as de origem antropogênica, por meio de atividades relacionadas ao petróleo. É muito importante determinar a taxa real de liberação e a concentração desses poluentes no ecossistema. Assim, métodos confiáveis são necessários para determinar o comportamento de dessorção dessas substâncias a partir do solo contaminado. Neste caso, destacam-se os métodos desenvolvidos a partir de ensaios de coluna, que são considerados mais realistas para simular o comportamento dos processos que ocorrem em campo [1]

Ainda, enfatiza-se a necessidade de traçar planos de remediação eficazes para lidar com áreas contaminadas por HPAs, destacando-se as Barreiras Reativas Permeáveis (BRP), cuja eficiência da remoção de poluentes depende do tipo de material reativo e do mecanismo de remoção. Para tanto, uma variedade de materiais reativos tem sido desenvolvidos e utilizados para tratar águas subterrâneas contaminadas por HPAs, incluindo ferro zero valência, mistura de zeólita e carvão ativado, microorganismos, argilas organofílicas, entre outros [2].

O mecanismo de remoção por imobilização refere-se à sorção dos compostos da pluma contaminada nos materiais de enchimento da barreira. Nesse contexto, destacam-se as argilas. Devido ao baixo custo, ampla disponibilidade e excelente desempenho de adsorção dos argilominerais, eles podem ser considerados superiores a outros adsorventes comerciais. E, embora o desempenho da argila dependa principalmente de suas propriedades inerentes, a eficiência de adsorção varia com o tipo de poluente [3]. Assim, minerais de argila podem ser organicamente modificados para torná-los mais eficazes na remoção de poluentes orgânicos presentes nas águas subterrâneas através da utilização em BRPs.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um novo material baseado na modificação de argila bentonita nacional, que apresente características sorventes e possa ser utilizado como meio reativo em barreiras reativas permeáveis para a remediação de áreas contaminadas por HPAs. Os HPAs utilizados no estudo serão o naftaleno (NAP) e fenantreno (PHE). Para este fim, inicialmente, será avaliado o comportamento de dessorção dos HPAs presentes em solo arenoso artificialmente contaminado através de experimentos em coluna.

Metodologia

A metodologia será dividida nas seguintes etapas:

Caracterizações do solo e da argila: As amostras de solo coletadas serão caracterizadas quanto à umidade, granulometria, densidade da partícula e aparente, pH em água e porosidade total**.** Argila bruta do tipo bentonita

será caracterizada antes e após a modificação através de análises de DRX, FRX, área superficial específica (BET) e MEV.

Ensaios de dessorção em coluna: O solo, artificialmente contaminado com NAP e PHE, será submetido a ensaios em coluna para estudo da dessorção dos contaminantes para a água. Amostras da água efluente da coluna serão retiradas e filtradas em tempos preestabelecidos, a fim de observar o progresso da dessorção.

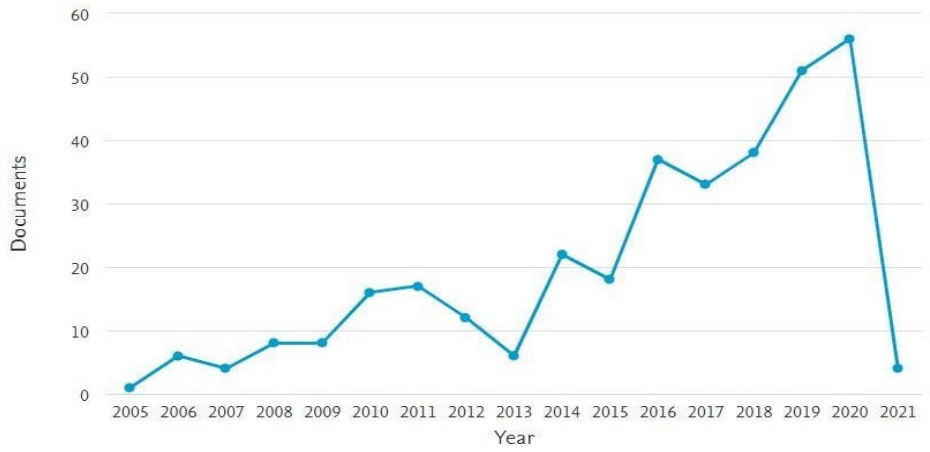
Modificação da argila bruta: Será realizado um procedimento de modificação da bentonita a fim de torná-la organofílica com metodologia a ser definida.

Ensaios de adsorção: A capacidade de sorção dos HPAs estudados pela argila organofílica será determinada pela técnica de equilíbrio em batelada. Os resultados obtidos serão modelados utilizando isotermas de adsorção. Após análise desses resultados e, havendo viabilidade de utilizar o novo material, ele será testado em ensaios em coluna de fluxo contínuo, nos quais deverá ser determinada a taxa de remoção do HPA nessas condições e avaliada a longevidade do material reativo

Resultados e Discussão

Atualmente, está sendo realizado uma revisão aprofundada da literatura acerca da organofilização da argila bentonita e sua aplicação na remediação de águas subterrâneas. A viabilidade de publicação de um *Review* nessa temática pode ser observada no Gráfico 1, que mostra a quantidade de artigos do tipo *research paper* publicados de 2005 até o 2021, período de tempo escolhido para essa pesquisa. Assim, é possível aferir que nos últimos 8 anos há um crescente aumento de publicações nesse tema. Sendo apenas 52 (15,4%) do total de 337 artigos publicados classificados como documentos do tipo *Review* e 262 (77%) são artigos de pesquisa. Com base no crescente interesse em desenvolvimento de novas tecnologias que possam auxiliar nessa área, a publicação torna-se viável.

Gráfico 1: Publicações por ano em temas relacionados à modificação de argilas e aplicação como adsorventes no tratamento de águas.



Fonte: ScienceDirect, pesquisa realizada em 08 dez. 2020

Referências Bibliográficas

[1] ENELL, A. et al. **Chemosphere**, v. 54, n. 6, p. 707–715, 2004.
[2] LIU, C. et al. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, n. January, p. 444–451, 2019.
[3] HAN, H. et al. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, n. January, p. 780–796, 2019.

AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVO AO DIESEL

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, CO_2, 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 da viscosidade cinemática e aumento das emissões de NO_X causados pela adição de biodiesel no diesel [1].
Para contornar essas desvantagens, diversos estudos demonstram a eficácia de aditivação com compostos oxigenados, com a finalidade de se obter misturas de combustíveis com melhores características e eficiência energética [2]. Assim, este trabalho 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 pesadas serão utilizadas em mistura com o diesel. Os ésteres puros e em mistura serão caracterizados conforme a Resolução ANP Nº 50, 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/diesel (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 H_2, CO, NOx, SOx 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

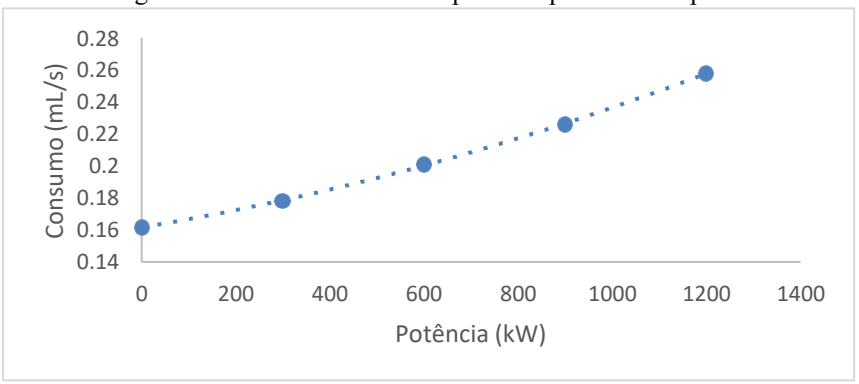
O trabalho encontra-se na etapa de montagem e validação do sistema Arduino acoplado aos sensores de gases. A tubulação de escape foi montada de forma que os sensores ficassem perpendiculares ao escoamento, permitindo assim uma melhor medição, de acordo com a figura 1.

Figura 1. Sistema de escapamento acoplado aos sensores de gases.

Fonte: Autor.

Também foram obtidos dados de consumo para o diesel puro, com o objetivo de compará-lo com o combustível aditivado. Os ensaios foram realizados medindo-se o tempo necessário para o consumo de 5 mL do combustível, em quintuplicata, para valores de potência que variaram de 0 kW a 1200 kW. A curva de consumo foi então gerada, de acordo com a figura 2.

Figura 2. Curva de consumo vs potência para o diesel puro.



Fonte: Autor.

Conclusões e Comentários Finais

Este trabalho avalia misturas de ésteres destilados do biodiesel e gasolina, de modo a gerar um combustível cujas propriedades finais se adequem ao padrão de desempenho exigido. O trabalho encontra-se em sua primeira fase, de montagem do sistema Arduino acoplado aos sensores. Essa etapa será seguida pela etapa de obtenção dos destilados do biodiesel.

Referências Bibliográficas

[1] DAMANIK, N.; ONG, H. C.; TONG, C. W.; MAHLIA, T. M. I.; SILITONGA, A. S. A review on the engine performance and exhaust emission characteristics of diesel engines fueled with biodiesel blends. Environmental Science and Pollution Research, 25, 15307–15325, 2018.
[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.

OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS – PARTE II

José Demétrio N. Cavalcante*; Camila G. 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 reciclos 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 n° 44 da Agência Nacional do Petróleo.

A primeira etapa consiste na pesquisa extensiva de referências bibliográficas sobre o assunto a ser trabalhado com o intuito de aprofundar e fundamentar o conhecimento a ser produzido durante o período de pesquisa, que após aproximadamente o período de um ano continua a ocorrer, apesar da extensa bibliografia já lida e analisada. Por meio desses estudos determinou-se que o trabalho a ser desenvolvido teria como base a produção do biodiesel com um DES formado por brometo de metil trifenilfosfônio com etilenoglicol, que apesar da presença do grupo fenil o composto é biodegradável. A segunda etapa consiste na escolha e preparação dos solventes eutéticos profundos em laboratório assim como sua posterior caracterização de suas propriedades

físico-químicas. Por meio dos estudos analisados, as metodologias utilizadas por Hayyan [4] e Mjalli [5] foram selecionadas para os estudos da caraterização térmica e físicas para o DES formado.

Na etapa seguinte o DES será aplicado na reação de transesterificação do álcool etílico com o óleo vegetal de soja. Como meio de obter-se uma melhor otimização do processo reacional, um estudo desse comportamento será realizado para avaliar os seguintes parâmetros: a temperatura da reação, o pH, a quantidade de catalisador e razão molar óleo/álcool, a razão de catalisador; estudo realizado por intermédio de um planejamento fatorial em duplicata já proposto.

Posterior a isso uma análise da eficiência da separação do biodiesel formado dos subprodutos e reagentes não consumidos será analisada, assim como a viabilidade da reutilização do DES de modo consecutivo antes de descarte final.

Assim como projetado para os parâmetros reacionais, repetições da reação de transesterificação no ponto ótimo será realizada com o objetivo de se determinar os parâmetros cinéticos da reação, tão importantes para projetos e simulações de processos. Tal estudo cinético seguirá as metodologias encontrada na literatura para produções de biodiesel [6].

O biodiesel obtido pelo planejamento será analisado e caracterizado em relação às suas propriedades físico-químicas (a massa específica, viscosidade, índice de cetano) para analisar sua posterior viabilidade para uso comercial seguindo as normas exigidas pela ANP.

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.

[4] HAYYAN, A. et al. Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties. Journal of Molecular Liquids, v. 178, p. 137–141, 2013.

[5] MJALLI, F. S. et al. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization. Fluid Phase Equilibria, v. 448, p. 30–40, set. 2017.

[6] ANG, G. T. et al. Optimization and kinetic studies of sea mango (*Cerbera odollam*) oil for biodiesel produc-tion via supercritical reaction. Energy Conversion and Management v. 99, 15 jul. 2015, p. 242-251.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE ÁLCOOL LAURÍLICO POLIETOXILADO EM ÁGUA À ALTAS PRESSÕES: MEDIDAS E CORRELAÇÕES

Alessandro A. de Lemos Araújo

****alessandro.lemos@ufersa.edu.br***

Resumo da Palestra:

Os tensoativos podem ser aplicados em diversas áreas tais como: detergentes, agroquímicos, cosméticos, tintas, tratamento de couros e têxteis, formulações farmacêuticas, óleos lubrificantes, indústria do petróleo, principalmente na fase de exploração e recuperação de poços. O trabalho consistiu em determinar dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas binárias aquosas à alta pressão dos tensoativos não-iônicos, mais especificamente o álcool laurílico polietoxialado com as respectivas etoxilações 6, 7, 8, 9 e 10. Através dos dados experimentais foram estabelecidas correlações utilizando os modelos Flory-Huggins e NRTL que representaram bem o fenômeno do ponto de névoa (cloud point), característico dos tensoativos não-iônicos, fenômeno este que permite a predição do comportamento de equilíbrio líquido-líquido.

AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL UTILIZANDO ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA

T. K. O. Costa*; E. L. de Barros Neto; C. G. Pereira

****talitakenya@gmail.com***

Introdução

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. Vários fatores influenciam de forma substancial nessa reação, dentre eles pode-se destacar a natureza e a quantidade de catalisador, a razão molar de álcool e óleo, a temperatura e o tempo de reação, e o tipo do óleo utilizado [1].

A escolha da natureza do álcool e a razão molar álcool:óleo são variáveis consideráveis, pois o álcool é uma das matérias primas mais importantes para a produção de biodiesel. Vários álcoois são utilizados na reação de biodiesel, e os mais utilizados são metanol e etanol, também são utilizados outros álcoois de cadeia curta como propanol, butanol, isopropanol, terc-butanol porém possuem preço mais elevado. Sendo assim, algumas propriedades além do rendimento devem ser estudadas, como lubricidade e o fator ambiental na obtenção do álcool, a fim de escolher o melhor entre álcool para a produção de biodiesel [2].

O presente trabalho tem como objetivo utilizar o metanol, etanol, propanol e butanol na reação de transesterificação do óleo de soja, catalisado pelo hidróxido de potássio, visando a obtenção de biodiesel. As análises feitas serão de densidade, viscosidade e conversão através de análise termogravimétrica.

Metodologia

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes: óleo de soja, metanol, etanol, 2-propanol, butanol, hidróxido de potássio e água deionizada. O sistema para a realização das reações de transesterificação consiste em um reator de vidro com jaqueta; um condensador acoplado ao reator para prover a reinserção de álcool evaporado da reação; um banho termostático modelo TE-184 TECNAL com recirculação acoplado na entrada e saída da jaqueta do reator para manter a temperatura da reação; e a agitação do sistema será promovida por um agitador magnético.

Seguindo a metodologia de Likozar e Levec (2014) [3] com algumas adaptações, foram testados os quatros álcoois escolhidos na reação de transesterificação, metanol, etanol, 2-propanol e butanol, razão molar álcool/óleo de 6:1 e 10:1, 1 % de KOH, temperatura de 65 °C, 1 hora de reação e rotação de 700 rpm. Após serem feitas as reações para os quatro tipos de álcoois, decorrido o tempo reacional, o produto foi lavado com água deionizada para a remoção do catalisador e foi enviado para análise.

Após lavadas as amostras, foram feitas análises de conversão. O rendimento do biodiesel foi determinado pela técnica de análise termogravimétrica, em um equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60, com um controlador de fluxo FC-60ª. Cada amostra analisada foi de aproximadamente 6 mg, saindo de uma temperatura inicial de 32 ºC até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e de 900 °C até 1000 ºC a uma taxa de 20 ºC/min, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min.

Resultados e Discussão

Com os resultados de conversão, pode-se perceber que ao aumentar a razão de álcool/óleo de 6:1 para 10:1 o rendimento aumentou para todos os álcoois testados, para o metanol teve aumento de 10,28 %, para o etanol de 32,16 %, para o propanol de 0,86%, e para o butanol de 16,25%.
Ao diminuir a cadeia de álcoois pode-se perceber também um aumento nos valores de rendimento nas mesmas razões de álcool/óleo, isso só não acontece com o 2-propanol devido a sua apresentação estrutural que não faz as mesmas ligações com o triglicerídeo se comparada ao 1-propanol e aos demais álcoois testados (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos com diferentes tipos de álcoois para produção de biodiesel obtido do óleo de soja, com KOH a 1%, a 65°C, por 1 hora

Álcool (Razão)	Densidade ($kg.m^{-3}$)	Viscosidade (cSt)	Conversão (%)
Metanol (1:6)	871,3570	3,279052	89,006
Metanol (1:10)	864,8595	2,754436	99,286
Etanol (1:6)	886,4700	4,350143	49,556
Etanol (1:10)	870,1582	3,75995	81,721
2-Propanol (1:6)	900,1843	7,301108	6,641
2-Propanol (1:10)	880,5798	4,546874	7,498
Butanol (1:6)	870,8615	10,383227	33,491
Butanol (1:10)	863,3729	6,689056	49,738

A densidade teve diminuição, isso ocorreu, pois, ao aumentar apenas a variável razão, a amostra tem maior concentração de éster e menor concentração de triglicerídeos. Para a viscosidade, foi visto que ao aumentar a razão molar de álcool:óleo a viscosidade teve diminuição, e ao aumentar a cadeia de álcool utilizada na produção de biodiesel, a viscosidade aumenta. Utilizando diferentes álcoois, conclui-se que para menores cadeias de álcoois a conversão tem melhor valor sendo o metanol o melhor entre os demais. Para a razão 10:1 obtiveram os resultados de conversão: metanol 99,28%, etanol 81,72%, 2-propanol 7,50% e butanol 49,74%. Ainda assim, devem ser verificadas outras propriedades na escolha do melhor álcool para a produção de biodiesel como lubricidade e o fator ambiental, como é o caso do butanol;

Referências Bibliográficas

[1] Marinković, Dalibor M. et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [S. l.], v. 56, p. 1387–1408, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007;
[2] Musa, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. Egyptian Journal Of Petroleum, [S. l.], p. 0–10, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007;
[3] Likozar, Blaz; Levec, Janez. Transesterification of canola , palm , peanut , soybean and sunflower oil with methanol , ethanol , isopropanol , butanol and tert -butanol to biodiesel : Modelling of chemical equilibrium , reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composit. Applied Energy, [S. l.], v. 123, p. 108–120, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.046.

MODELAGEM DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO MISTURAS AQUOSO-ORGÂNICAS UTILIZANDO NRTL

Amanda C. A. Vilas Boas*; Osvaldo Chiavone-Filho; Katherine C. de Oliveira

**amandacarvalhovb@gmail.com*

Introdução

A extração líquido-líquido é uma operação utilizada para separar componentes de um líquido através do contato com uma segunda fase líquida, o solvente. É possível devido as diferenças nas propriedades químicas dos componentes da alimentação. A transferência de componentes de uma fase para a outra é impulsionada por um desvio do equilíbrio termodinâmico que, por sua vez, depende da natureza das interações entre os componentes da alimentação e a fase do solvente [1,2].

A implementação bem-sucedida dos processos de extração depende da precisão dos dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL). Os estudos de equilíbrio de fase líquido-líquido de misturas aquoso-orgânicas também são de importância significativa em alguns processos químicos e, por isso, a pesquisa do equilíbrio de fases líquido-líquido desperta interesse da academia e da indústria [3].

Os líquidos iônicos têm sido utilizados como solventes mais sustentáveis em processos de separação líquido-líquido. Por exemplo, na separação do ácido acético de soluções aquosas, Wang et al. (2017) obtiveram dados experimentais de ELL utilizando diversos líquidos iônicos, entre esses: o éter metil-terc-butílico (MTBE); o metil isobutil cetona (MIBK); solventes à base de fosfônio, como $[P_{666,14}]Cl$ e $[P_{666,14}][NTf2]$. Utilizando o modelo UNIQUAC para determinar os parâmetros de interação binários, o desvio médio entre os resultados experimentais e calculados foi da ordem de 2% [4].

Modelos termodinâmicos que sejam capazes de prever o comportamento do sistema em análise, através de propriedades físicas e químicas dos componentes, são necessários para a determinação da viabilidade de um processo. Portanto, objetiva-se, com este trabalho, realizar a regressão de dados de ELL de sistemas ternários da literatura com a equação NRTL empregando o programa computacional TML_LLE 2.0 [6].

Metodologia

A metodologia consistiu na pesquisa de artigos com dados experimentais de ELL de sistemas ternários publicados na literatura e na correlação desses dados com o modelo NRTL [5]. O modelo NRTL pressupõe a existência de uma não aleatoriedade associada a mistura das moléculas presentes em uma fase líquida e permite a descrição do comportamento líquido-líquido de sistemas multicomponentes. O programa TML_LLE 2.0 foi aplicado na correlação dos dados de ELL [6].

Os sistemas utilizados para a correlação foram publicados por Wang et al. (2017) formados por água (98% de pureza), ácido acético (99% de pureza) + líquido iônico a 293,15 K e pressão atmosférica. Os líquidos iônicos utilizados foram o MTBE, MIBK, $[P_{666,14}]Cl$ e $[P_{666,14}][NTf2]$.

Resultados e Discussão

Os dados obtidos pelo NRTL estão em concordância com os obtidos experimentalmente, representados em forma de diagrama de fases nas figuras 1 e 2. O desvio quadrático médio obtido para o sistema água + ácido acético + MTBE foi de 1.19% para 293,15 K e 0,92% para 313,15 K (Figura 1). Para os sistemas apresentados na Figura 2, os desvios quadráticos médios foram os seguintes: a) 1,15%; b) 3,77%; e c) 0,90%.

Ao comparar os resultados obtidos no sistema água + ácido acético + MTBE, percebeu-se que, apesar da variação na temperatura, os comportamentos de fases são semelhantes.

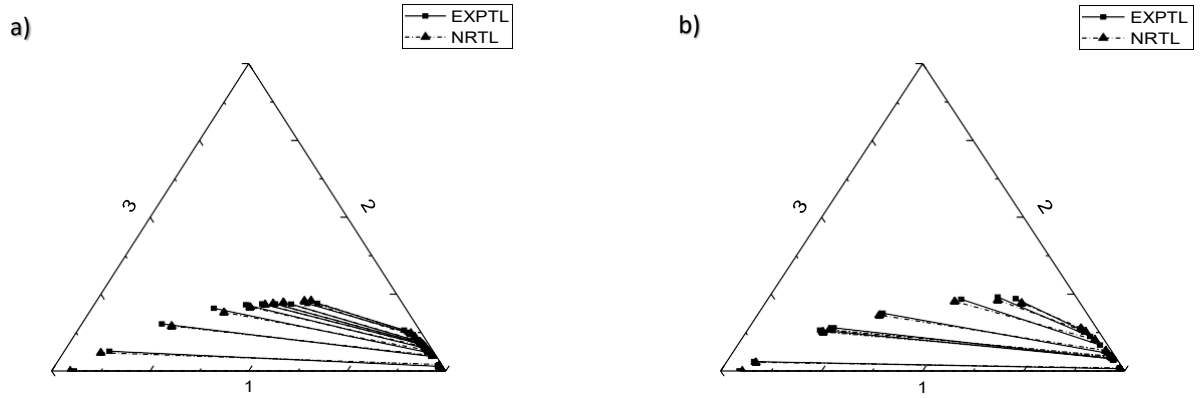


Figura 1. Diagramas de fases de ELL do sistema água (1) + ácido acético (2) + MTBE (3) a 101 kPa nas temperaturas: a) T = 293,15 K; b) T = 313,15 K.

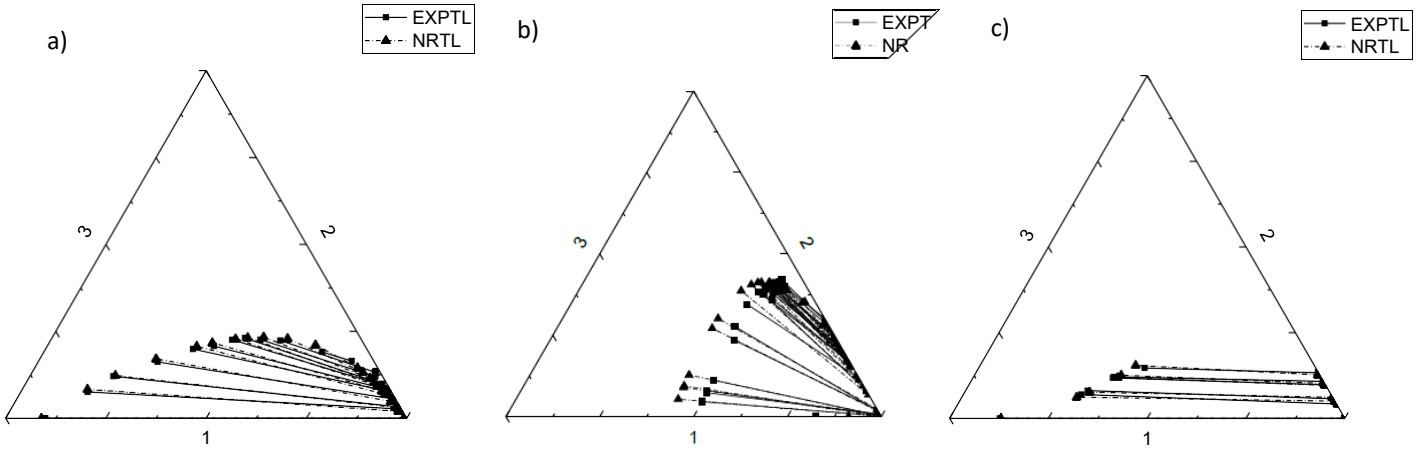


Figura 2. Diagramas de fases de ELL a 293,15 K e 101 kPa dos sistemas: a) água (1) + ácido acético (2) + MIBK (3); b) água (1) + ácido acético (2) + $[P_{666,14}]Cl$ (3); c) água (1) + ácido acético (2) + $[P_{666,14}][NTf2]$ (3).

Conclusões

Através dos desvios calculados, foi possível concluir que o modelo NRTL é adequado para descrever os dados experimentais podendo ser utilizado na simulação de processos de extração líquido-líquido utilizando colunas. Com os dados de seletividade, ou seja, a capacidade do solvente em extrair um componente específico da alimentação, foi possível perceber que a eficiência da extração do líquido iônico $[P_{666,14}]Cl$ foi maior do que os solventes orgânicos estudados.

Referências Bibliográficas

[1] PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry´s Chemical Engineers´ Handbook. 8. ed. USA: McGraw-Hill, 2008.

[2] 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.

[3] ZHU, Z.; LIU, Y.; WANG, Y.; Liquid–liquid equilibrium for the ternary system of 1-butanol+3-methyl-1-butanol+water at different temperatures. Fluid Phase Equilibria, v. 335, 2012.

[4] WANG, S.; LIU, J.; HEMBRE, R.; BARNICKI, S.; GOODRICH, P.; HUGHES, T. L.; ROONEY, D. W.; SINK, C.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C. Liquid–Liquid Equilibria of Ionic Liquids–Water–Acetic Acid Mixtures. J. Chem. Eng. Data, 62, 2, 653–664, 2017.

[5] RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE Journal, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1 jan. 1968.

[6] STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 14, n. 1, p. 41–52, 1997.

SIMULAÇÃO DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO ASPEN PLUS

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

INTRODUÇÃO

A extração líquido-líquido é uma operação importante e 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]. Diante disso, neste trabalho será estudado sistemas de extração líquido-líquido para obtenção dos parâmetros operacionais em coluna de extração utilizando o simulador *Aspen Plus*®.

METODOLOGIA

Inicialmente foi realizada uma pesquisa na literatura de trabalhos que realizaram extração líquido-líquido em colunas em escala piloto contendo os dados: números de estágios, corrente de base, corrente de topo, % soluto na corrente de alimentação, razão de solvente para corrente de alimentação e temperatura com suas respectivas eficiências de extração e dados de concentração de soluto tanto no diluente como no solvente após a operação. O objetivo foi de comparar os dados obtidos pelo simulador com os dados obtidos experimentalmente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a pesquisa na literatura, os sistemas escolhidos foram: o sistema M1: álcool isoamílico – ácido lático – água [2]; e o sistema M2: água – acetona – tolueno [3]. Em seguida, foram avaliados os resultados obtidos da simulação de cada sistemas em estudo pelo software de simulação *Aspen Plus*® com os dados de entrada apresentados na Tabela 1 [2;3]. A figura 2 (a), (b) e (c) apresenta os dados obtidos em função dos estágios da coluna de cada um dos trabalhos escolhidos.

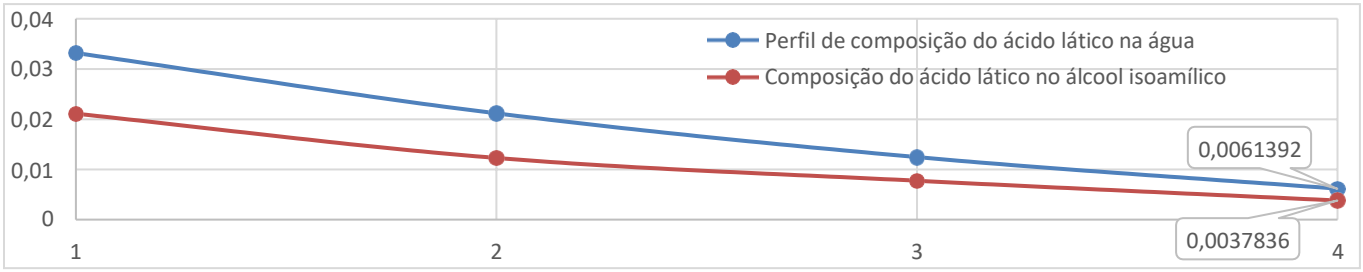
Tabela 1. Dados da coluna e das correntes utilizadas nos trabalhos de análise de sistemas modelos.

Parâmetros	Sistemas	
	M1	M2
Números de estágios no extrator	4	8
Corrente de base (componentes)	Álcool isoamílico	Tolueno e acetona
Corrente de topo (componentes)	Água e ácido lático	Água
% de soluto no diluente (%)	5	15
Razão de solvente para corrente de alimentação (S/F)	9/5	3/1
Temperatura de operação (°C)	25	32

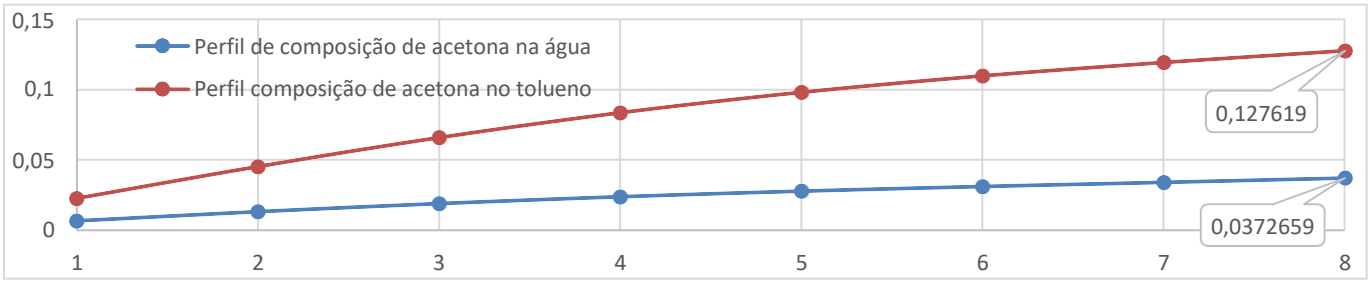
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 1. a) Dados obtidos da simulação para o Sistema M1 com fração mássica de ácido lático; b) Dados obtidos da simulação para o Sistema M2 com a fração molar de acetona; c) Dados da análise do sistema M2.

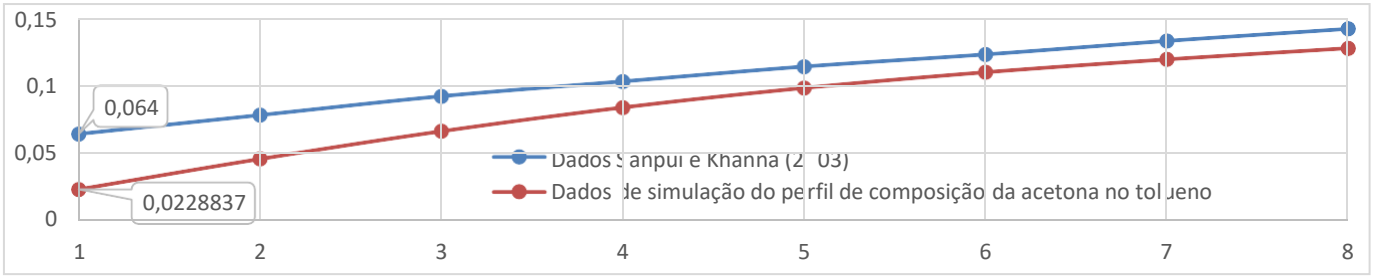
a)



b)



c)



Fonte: Elaborado pelo autor.

No sistema M2, à medida que a fase está mais perto do estágio final (1), os dados simulados divergem bastante em relação aos dados previstos no trabalho de Sanpui e Khanna (2003) – essa análise tem um peso significativo quando observa-se que a fase de tolueno no estágio 1 representa as frações da corrente do refinado.

CONCLUSÃO

Assim, os dados de eficiência global de separação simulados foram 87,72 e 84,74% para o sistema M1 e M2 respectivamente. O sistema M1 obteve um erro porcentual médio absoluto de 6,7% quando avaliado a eficiência global de separação de 93,6% previsto no trabalho de Garnica (2003), enquanto o sistema M2 teve um erro porcentual de 32,34% para um eficiência prevista por Sanpui e Khanna (2003) de 57,33%. A análise porcentual e comparativa, além da viabilidade dos produtos utilizados, fácil manipulação e a presença de correlações de modelos para dimensionar variáveis de processos na coluna presente no trabalho de Garnica (2003) fazem do sistema M1 o trabalho de preferência.

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] 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.

[3] SANPUI, D.; KHANNA, A. Selection of Mass Transfer Correlations for Rate Based Liquid-Liquid Extraction Model. **Korean Journal Chemical Engineering.** India. v. 20, p. 609. February, 2003.

PRODUÇÃO DE ÉSTERES LEVULÍNICOS A PARTIR DA BIOMASSA PARA ADITIVOS EM BIOCOMBUSTÍVEIS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

Leonete C.de A. F. M. Silva*; Poliana P. da Silva; Eduardo L. de Barros Neto

**** leonetecristina@ufrn.edu.br***

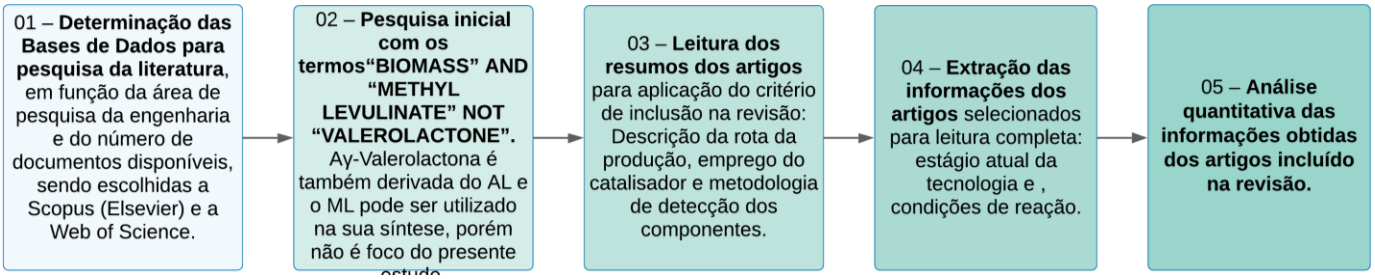
Introdução

O aproveitamento da biomassa lignocelulósica aparece como alternativa à indústria petroquímica, apresentando vantagens como a produção limpa, possibilidade de emprego de resíduos e produção de blocos de construção química que podem ser utilizados para o desenvolvimento de materiais e insumos sustentáveis. Dentre eles, destaca-se o Ácido levulínico (AL) que é considerado uma plataforma química de alto potencial [1]. A rota de produção a partir dos açucares C5 (pentoses) tem como intermediário o álcool furfurílico e, na presença de álcoois, ocorre a formação dos correspondentes ésteres levulínicos [2]. Esses ésteres entraram na agenda econômica e química de muitas empresas por serem uma alternativa mais segura para o meio ambiente, em relação aos demais solventes que podem prejudicar a saúde humana. São usados como aditivos para gasolina e diesel porque apresentam excelentes propriedades, tais como: não toxicidade, alta lubricidade, ponto de fulgor estável e melhores desempenho de fluxo sob condições de frio [3], [4]. No entanto, é sabido que o metanol e o etanol dão os maiores rendimentos de ésteres levulínicos e podem ser obtidos a baixo custo de produção. Estes ésteres são, portanto, os intermediários preferidos na conversão para muitos outros produtos. A maioria dos estudos sobre os ésteres levulínicos (ELs) estão concentrados no aprimoramento de produção de etil levulinato e butil levulinato fazendo com que os demais ésteres sejam inexplorados [4]. Focando então na produção do Metil Levulinato (ML), o presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão sistemática da literatura para responder aos seguintes questionamentos: “Qual o estado atual da tecnologia da conversão da biomassa para ésteres levulínicos para produção de biocombustíveis e seus derivados?” e “Quais os fatores que afetam a produção do ML?”.

Metodologia

O trabalho partir de uma revisão narrativa de literatura prévia sobre a produção de Ácido Levulínico, permitindo passar para etapa de busca de artigos com as palavras-chave já definidas. Assim, para responder as perguntas propostas, o trabalho foi desenvolvido seguindo as etapas apresentadas na Figura 1.

Figura 1. Esquema da sequência metodológica aplicada



Resultados e Discussão

De forma exploratória foi realizada uma busca inicial no portal periódico CAPES relacionada aos ésteres levulínicos metil (ML), etil (EL) e butil (BL), como forma de validar a informação apontada na literatura. Foi detectado que o número de estudos publicados segue a seguinte ordem: EL, ML e BL (Figura 2). Na etapa 01,

verificou-se que as pesquisas do ML apresenta uma tendência de aumento a partir de 2011. Fazendo as leituras dos resumos, selecionaram-se 15 artigos que continham informações para montar um quadro contendo os dados acerca dos fatores que afetam as reações de produção do ML a partir da biomassa, sendo eles: temperatura, tempo, tipo de catalisador e a relação entre a quantidade de Metanol e o substrato.

A reação de esterificação do AL e Metanol (MeOH) é reversível, assim o excesso de álcool em relação ao ácido desloca a reação para formação do éster. As rotas de produção apresentadas na literatura ocorreram a partir de 8 matérias-primas (Figura 3), com destaque para a glicose e poucos estudos da esterificação direta a partir do AL. A temperatura tem um papel positivo na reação. A menor temperatura de 50ºC foi encontrada na esterificação do AL com Metanol, na presença do catalisador enzimático [5], no entanto o tempo de redação chegou a 24 horas. A temperatura mais elevada de 270ºC foi no teste a partir do furfural, com tempo de reação de 6h e catalisador de zircônia [6], em condições próximas a supercríticas. Ao todo, foram testados 29 catalisadores diferentes. A catálise ácida é preponderante no processo de conversão [7]. A catálise homogênea exige altas pressões e temperaturas, já o emprego da catálise heterogênea apresenta maior eficiência energética e ambiental [8]. Foram apontados problemas de corrosão de equipamentos. As pesquisas dos anos de 2019 e 2020 trazem o desenvolvimento de catalisadores suportados e nanopartículas.

Figura 2. Produção científica relacionadas ao aproveitamento da biomassa para produção de Ésteres Levulínicos

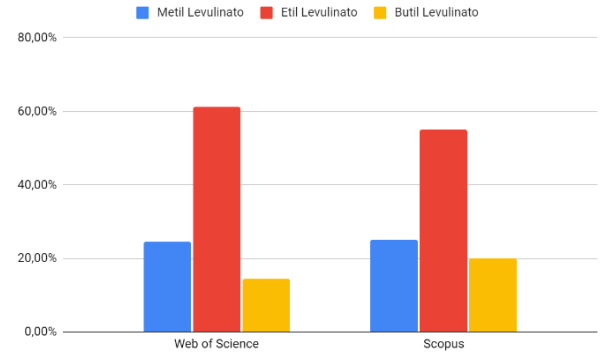
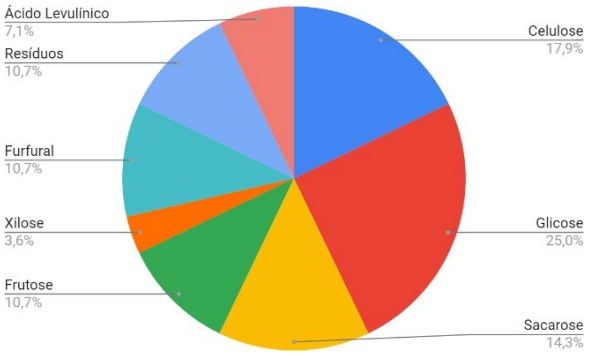


Figura 3. Matérias-primas das Rotas de Produção do ML



Conclusões

A partir das informações coletadas foi possível verificar que a produção do ML a partir da biomassa ainda está na escala de laboratório. Detectada a necessidade de aumentar a produção científica sobre o ML, investigando o emprego de novas biomassas como fonte de carboidratos e respectiva detecção dos intermediários nas rotas estabelecidas, bem como devem ser pesquisados o uso de nano catalisadores e demais substâncias com menor ao impacto ambiental e às instalações. Não foram reportados ensaios em condições supercríticas.

Referências Bibliográficas

[1] B. Kamm and P. R. Gruber. The Methanol Economy Bailey ' s Industrial Oil and Fat Products Oil Refineries in the 21st Century, vol. 1. 2006.

[2] L. Filiciotto, A. M. Balu, J. C. Van der Waal, and R. Luque, Catal. Today, vol. 302, pp. 2–15, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.03.008.

[3] A. Démolis, N. Essayem, and F. Rataboul, ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 2, no. 6, pp. 1338–1352, 2014, doi: 10.1021/sc500082n.

[4] L. Lomba, C. Lafuente, M. García-Mardones, I. Gascón, and B. Giner, J. Chem. Thermodyn., vol. 65, pp. 34–41, 2013, doi: 10.1016/j.jct.2013.05.025.

[5] X. Di, Y. Zhang, J. Fu, Q. Yu, Z. Wang, and Z. Yuan, Process Biochem., vol. 81, no. January, pp. 33–38, 2019, doi: 10.1016/j.procbio.2019.03.024.

[6] H. Chen, H. Ruan, X. Lu, J. Fu, T. Langrish, and X. Lu, Chem. Eng. J., vol. 333, no. July 2017, pp. 434–442, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.180.

[7] D. Ren, J. Fu, L. Li, Y. Liu, F. Jin, and Z. Huo, RSC Adv., vol. 6, no. 26, pp. 22174–22178, 2016, doi: 10.1039/c5ra24319j.

[8] X. Chen, Y. Zhang, T. Hou, L. Han, and W. Xiao, J. Energy Chem., vol. 27, no. 2, pp. 552–558, 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.11.005.

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO TENSOATIVO E CaO DERIVADO DAS CASCAS DE OVOS DE GALINHA

Maria R. A. Andrade*; Eduardo L. B. Neto
****m.rosianealmeida@gmail.com***

Introdução

As preocupações com as reservas limitadas de petróleo, a alta demanda por combustíveis e principalmente os impactos ambientais em especial os relativos ao aquecimento global, sob o aspecto de emissões de gases de efeito estufa, tem incentivado a busca por combustíveis alternativos.

Nesse contexto surge o biodiesel, um combustível biodegradável, não é tóxico, bom lubrificante e derivado de fontes renováveis e que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, resíduos de óleos e gorduras animais [1,2]. O biodiesel é normalmente produzido através da transesterificação de triglicerídeos com álcoois de baixo peso molecular, na presença ou ausência de um catalisador [3]. Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente estudado, pois diferente dos catalisadores homogêneos, não são corrosivos, são facilmente recuperados e podem ser reutilizados, e podem simplificar as etapas de separação e purificação do biodiesel [4].

O óxido de cálcio (CaO) é um dos catalisadores heterogêneos mais utilizados, devido a sua elevada atividade catalítica, alta basicidade, baixa solubilidade, compatibilidade ambiental e baixa toxicidade. Além disso o óxido de cálcio é de fácil manuseio, baixo custo, e pode ser preparados a partir de materiais naturais ou resíduos, como cascas de ovos [5,6]. Um problema que os catalisadores heterogêneos podem apresentar é a uma limitação de transferência de massa que retarda a taxa de reação, especialmente no estágio inicial de reação. Que pode ser resolvido pela adição de um tensoativo.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o óxido de cálcio a partir das cascas dos ovos de galinha e aplicar na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. Além disso, avaliar a influência da presença dos tensoativos nonilfenol etoxilado na reação de produção do biodiesel.

Metodologia

O catalisador de óxido de cálcio derivado das cascas de ovos foi sintetizado pelo método de calcinação. As cascas de ovos de galinha foram lavadas com água destilada e sabão para remover a película aderente e qualquer tipo de sujeiras, em seguida foram então secas a 80 °C por 6 h. Depois, as cascas secas foram moídas até que se tornassem um pó e calcinadas em um forno mufla a 800 °C por 160min. O óxido de cálcio sintetizado foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (XRF). O DRX foi realizado em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, com velocidade de varredura rápida (5 º / min), com passo de 0,02 º e faixa angular padrão de 2θ de 10º a 80º. O XRF foi realizado em um difratômetro Shimadzu EDX-720.

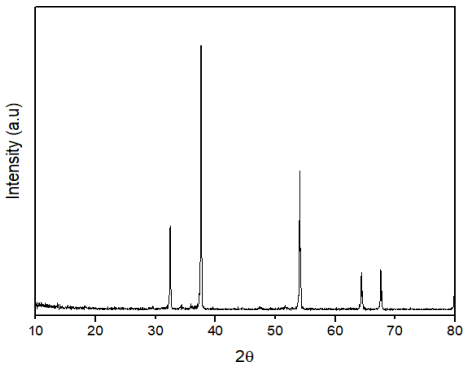
O CaO foi avaliado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, realizada em um reator vidro equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e um banho termostatizado. A reação foi conduzida a uma temperatura de 65°C, por 3 h, utilizando 8% de catalisador, uma razão álcool/óleo de 1:4 e 0,2% de tensoativo. O óleo obtido foi caracterizado através da análise termogravimétrica, utilizando um equipamento SHIMADZU (modelo DTG-60 / 60H), operando sob fluxo de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-x do óxido de cálcio, onde é possível confirmar a obtenção do CaO a partir da calcinação das cascas dos ovos de galinha. A análise demonstra que o CaO é o principal

componente obtido sem nenhum traço de $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$. Os picos de difração que aparecem em 2θ = 32,42, 37,65, 53,90, 64,37 e 67,69 correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, do CaO (arquivo JCPDS N°. 48-1467). A fluorescência de raios x foi usada para determinar a composição elementar do catalisador. Os resultados mostraram que o catalisador era composto por mais de 98,9% de espécies de cálcio.

Figura 1. Difratograma de raios-x do óxido de cálcio



Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de conversões das reações de transesterificação utilizando os tensoativos Renex 70 e Renex 120, bem como uma reação sem tensoativo. A partir dos dados apresentados, pode-se observar que as reações com os tensoativos apresentaram os melhores resultados de conversão para as condições operacionais utilizadas e quando comparadas com a literatura [7]. Isso pode ser atribuído as propriedades do tensoativo de adsorver nas superfícies e interfaces, o que diminui a tensão interfacial, facilitando a miscibilidade das moléculas de álcool e do óleo [8]

Tabela 1. Conversão em ésteres dos óleos obtidos na reação de transesterificação utilizando tensoativos

Tensoativo	Conversão (%)
RENEX 70	89,34
RENEX 120	86,89
Sem tensoativo	77,33

Conclusão

O óxido de cálcio obtido a partir da calcinação das cascas de ovos de galinha apresentou uma boa atividade catalítica na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. A presença do tensoativo nonilfenol etoxilado no meio reacional, tanto o renex 70 quanto o 120, aumentaram a conversão de ésteres.

Referências Bibliográficas

[1] Foroutan R, Mohammadi R, Esmaeili H, Mirzaee Bektashi F, Tamjidi S. Waste Manag 2020;105:373–83. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.032.

[2] Abukhadra MR, Mohamed AS, El-Sherbeeny AM, Soliman ATA, Abd Elgawad AEE.. Chem Eng Process - Process Intensif 2020;154:108024. https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108024.

[3] Kiwjaroun C, Tubtimdee C, Piumsomboon P. J Clean Prod 2009;17:143–53. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.03.011.

[4] Khatibi M, Khorasheh F, Larimi A. Renew Energy 2021;163:1626–36. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.039.

[5] Mohadesi M, Moradi G, Ghanbari M, Moradi MJ. I. Measurement 2019;135:606–12. https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2018.12.022.

[6] Mansir N, Teo SH, Rashid U, Saiman MI, Tan YP, Alsultan GA, et al. Renew Sustain Energy Rev 2018;82:3645–55. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.098.

[7] Roschat W, Phewphong S, Thangthong A, Moonsin P, Yoosuk B, Kaewpuang T, et al.. Energy Convers Manag 2018;165:1–7. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.047.

[8] Granados ML, Alonso DM, Alba-Rubio AC, Mariscal R, Ojeda M, Brettes P. Energy and Fuels 2009;23:2259–63. https://doi.org/10.1021/ef800983m.

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO TENSOATIVO E CASCAS DE OVOS DE GALINHA

Cláudia B. Silva; Eduardo L. B. Neto*

**claudiasilvabe3@gmail.com*

Introdução

O biodiesel é uma fonte de combustível, composto por alquil ésteres de ácidos graxos, que tem se tornado uma alternativa viável nos últimos anos. É obtido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos residuais e algas [1]. É biodegradável e não tóxico, tem baixos perfis de emissão de dióxido de carbono (CO_2) e de compostos perigosos, como enxofre, materiais particulados e óxidos de nitrogênio (NOx) [1, 2].

A transesterificação é uma das rotas de obtenção do biodiesel que consite em uma reação química entre triglicerídeos e um álcool de menor peso molecular, juntamente com um catalisador homogêneo ou heterogêneo, produzindo biodiesel e glicerol [3,4].

Os tensoativos são substâncias que possuem duas partes, uma que é solúvel em água (polar) e outra que é solúvel em óleo (apolar). Por causa dessa dupla polaridade, eles têm sido amplamente utilizados como conciliadores de fases imiscíveis, ajudando na formação de emulsões, microemulsões, espumas, suspensões, facilitando a umectação, detergência de superfícies formação e formação de filmes líquidos [5].

Tendo como base essas premissas, o objetivo desse trabalho é estudar o efeito do tensoativo Nonilfenol etoxilado com n moléculas de óxido de eteno (NPnEO) na conversão de biodiesel produzido pela reação de transesterificação do óleo de soja com metanol; catalisado por óxido de cálcio (CaO).

Metodologia

O CaO foi sintetizado a partir de cascas de ovos de galinha brancos, deixadas de molho em água destilada durante 4 horas, logo após lavadas com água e detergente e enxaguadas com água destilada. Em seguida, as cascas foram secas em uma estufa por 6 horas a 70 ºC, maceradas, peneiradas e por fim calcinadas em um forno mufla na temperatura de 800 ºC, por um período de 160 minutos. O óxido de cálcio sintetizado foi analisado pela técnica de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As reações foram realizadas em um reator de vidro com jaqueta, acoplado a um banho termostático com recirculação, condensador e agitador magnético. As condições de operação utilizadas foram: 65 ºC, razão molar metanol/óleo de soja: 4/1, concentração de CaO: 8% em peso, tempo reacional de 3 horas e 1% dos tensoativos NP4EO, NP6EO e NP9,5EO. Para fins de comparação, foi realizada uma reação sem tensoativo nas mesmas condições. Para a realização das reações com tensoativo, primeiramente, o metanol, o óleo de soja e o tensoativo foram colocados em um becker e agitados com um agitador magnético por 10 min, com o intuito de promover uma melhor mistura entre as fases. No caso da reação sem tensoativo, foram colocados no reator o catalisador, o óleo e o metanol, sem necessidade de agitar previamente. O óleo produzido foi analisado pela técnica de análise termogravimétrica, em um equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60, no intervalo de temperatura de 30 ºC até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Resultados e Discussão

Com as imagens de MEV do CaO sintetizado, foi possível constatar a presença de pequenas partículas com formas aglomeradas e irregulares, como barras e halteres. No DRX, observou-se a formação de 5 picos de difração em 2θ = 32,42; 37,65; 53,90; 64,37 e 67,69. Para o óxido de cálcio, no arquivo JCPDS nº 48-1467 esses picos correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). E na análise de FRX os resultados mostraram que o catalisador era composto por mais de 98,395% das espécies de cálcio e 1,605% de estrôncio.

A conversão do óleo obtida para a reação de transesterificação sem tensoativo foi de 77,33%. E na Tabela 1 encontram-se os resultados de conversão das reações com tensoativo.

Tabela 1. Conversões dos óleos para as reações de transesterificação utilizando tensoativos.

Experimento	Moléculas de óxido de eteno	Conversão do óleo (%)
1 (com tensoativo)	4	78,37
2 (com tensoativo)	6	83,24
3 (com tensoativo)	9,5	83,25
4 (sem tensoativo)	-	77,33

Analisando a Tabela 1, percebe-se que todas as reações com tensoativo apresentaram maiores conversões do que quando comparadas com a reação sem tensoativo. Isso foi provavelmente devido à propriedade dos tensoativos de redução na tensão interfacial devido à diminuição da energia livre nos limites das fases [5]. Além disso, o tensoativo pode ter atuado melhorando a dispersão entre a fase alcoólica e oleosa, e com isso, uma melhoria na acessibilidade e difusão das moléculas do reagente para os sítios ativos das superfícies pode ter sido alcançada [6].

Conclusão

Foi possível observar que mesmo com uma razão molar álcool/óleo de 4/1, a presença do tensoativo nas reações fizeram com que conversões de biodiesel entre 78,37 e 83,35% fossem alcançadas. Para menores razões molares álcool/óleo, menor a quantidade de álcool necessária na reação, reduzindo os custos com reagentes, e menor o volume reacional, reduzindo os custos com equipamentos, visto que reatores menores poderão ser utilizados para o processo. Desse modo, o uso de tensoativo se mostrou eficiente na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, visto que com ele maiores conversões de biodiesel foram alcançadas sem a necessidade de alterações nas condições operacionais como: temperatura, razão molar álcool/óleo, tempo de reação e concentração de catalisador, que normalmente apresentam custos ao serem modificadas.

Referências Bibliográficas

[1] Talha, N. S.; Sulaiman, S. Overview of catalysts in biodiesel production. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, v. 11, n. 1, p. 439–442, 2016. ISSN: 18196608.

[2] Abdullah, S. H. Y. S. et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 70, n. December, p. 1040–1051, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008 .

[3] Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. Renewable Energy, v. 36, n. 2, p. 437–443, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019

[4] Patel, N. K.; Shah, S. N. Biodiesel from Plant Oils. In: Food, Energy, and Water: The Chemistry Connection. Elsevier Inc., 2015. p. 277–307. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800211-7.00011-9

[5] Holmberg, K. et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Lund: JOHN WILEY & SONS, LTD, 2002. ISBN: 0471498831

[6] GRANADOS, M. L. et al. Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2259–2263, 2009.

ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM 1-BUTANOL UTILIZANDO ZNO COMO CATALISADOR

Jéssyca Kaenny de Andrade Bezerra; Andrea de Oliveira Nunes; Eduardo Lins de Barros Neto; Jean-Michel Lavoie***
**jessycakn@hotmail.com*

*** Departamento de Engenharia Química e Eng. Biotecnológica da Universidade de Sherbrooke*

Introdução

A esterificação de Ácido Levulínico (AL) é uma via para sintetizar levulinato de alquila (LA), como levulinatos de metil, etil, n-butil, hexil. Os LA's é um produto à base de carboidratos com amplas aplicações industriais, o levulinato de etila (LE), por exemplo, pode ser produzido por esterificação do LA com etanol (EtOH) (Peng et al., 2019). Particularmente, nesta conversão existem potenciais aplicações além do setor de combustíveis para transporte, como a produção de produtos químicos finos, como plastificantes, como precursores nas indústrias de aromatizantes e fragrâncias (Ahmad et al., 2016; Enumula et al., 2017; Kean & Graham, 2015; Yan et al., 2015; Zhou et al., 2018).

Como alternativa na produção dos surfactantes será proposta a utilização do ácido levulínico, produto químico de valor agregado derivado da biomassa que apresenta grupos funcionais que o tornam importante na produção de novas substâncias, apresentando um potencial como matéria prima básica. Dessa forma, o presente trabalho sintetizará o decil levulinato por reação direta do ácido levulinico com o 1-butanol utilizando óxido de zinco como catalisador, para posterior aplicação como aditivo em combustíveis.

Metodologia

A metodologia de preparo dos levulinatos de alquila foi baseada nos estudos de Ogino et al. (2018) e na metodologia de preparação de etil levulinato proposta por Liu et al. (2019). A reação se processará em um reator químico, misturando o ácido levulínico com o álcool em uma proporção de 1:1, respectivamente, a uma temperatura de 120 °C e um tempo de reação de 2 horas. O catalisador a ser utilizado será o ZnO. Para análise dos levulinatos produzidos nas reações o método analítico utilizado foi o GC-MS.

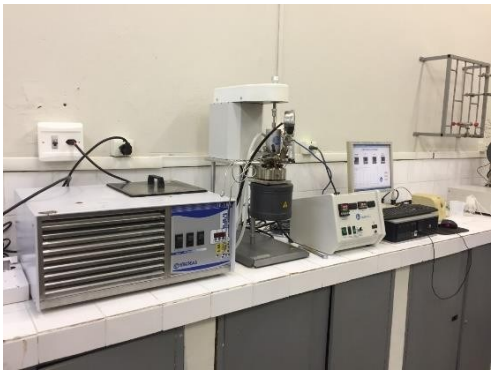
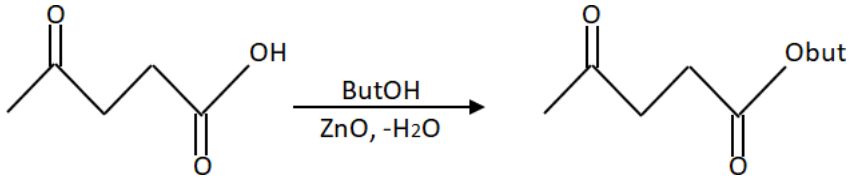


Figura 1 – Reator Químico

Resultados e Discussões

A reação com o 1-butanol foi a primeira a ser realizada na presença do Oxido de Zinco sob as condições reacionais propostas anteriormente, o processo é uma reação de esterificação direta do AL.



Esquema 1 – Reação de formação do Butil levulinato (BL)

A literatura oferece inúmeros exemplos da síntese do butil levulinato por rota direta a partir do ácido levulínico. A maioria dos estudos avaliam a atividade catalítica nas reações. Neste trabalho foi avaliado a formação do levulinato utilizando um catalisador heterogênio (ZnO) e obteve uma conversão de 100% da fase orgânica. O resultado foi obtido pela cromatografia gasosa por espectro de massa, utilizando-se da biblioteca disponível para comprovação dos resultados. A síntese do n-butil levulinato estudado por Kalghatgi & Bhanage (2019) atingiu uma conversão de 89,6% com uma taxa molar AL:OH de 1:2 e Zhou et al. (2018), obteve uma taxa de conversão de 74,59% com um tempo de reação de 12 h e uma taxa molar de 1:10.

Conclusão

A síntese do butil levulinato por esterificação de ácido levulínico sobre catalisador heterogêneo (ZnO) foi apresentada neste trabalho. O ácido levulínico oferece excelente rendimento de compostos de levulinato e está facilmente disponível no mercado. O rendimento ótimo foi obtido pelo BL (100%).

REFERÊNCIAS

Ahmad, E., Alam, M. I., Pant, K. K., & Haider, M. A. (2016). Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks. *Green Chemistry*, *18*(18), 4804–4823. https://doi.org/10.1039/c6gc01523a

Enumula, S. S., Gurram, V. R. B., Chada, R. R., Burri, D. R., & Kamaraju, S. R. R. (2017). Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO3-SBA-16 catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *426*, 30–38. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.032

Kean, J. R., & Graham, A. E. (2015). Indium(III) triflate promoted synthesis of alkyl levulinates from furyl alcohols and furyl aldehydes. *Catalysis Communications*, *59*, 175–179. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.013

Liu, C., Zhang, K., Liu, Y., & Wu, S. (2019). Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalyzed by sulfonated bagasse-carbonized solid acid. *BioResources*, *14*(1), 2186–2196. https://doi.org/10.15376/biores.14.1.2186-2196

Ogino, I., Suzuki, Y., & Mukai, S. R. (2018). Esterification of levulinic acid with ethanol catalyzed by sulfonated carbon catalysts: Promotional effects of additional functional groups. *Catalysis Today*, *314*(October 2017), 62–69. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.001

Peng, L., Gao, X., Yu, X., Li, H., Zhang, J., & He, L. (2019). Facile and High-Yield Synthesis of Alkyl Levulinate Directly from Furfural by Combining Zr-MCM-41 and Amberlyst-15 without External H 2. *Energy and Fuels*, *33*(1), 330–339. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03422

Yan, K., Jarvis, C., Gu, J., & Yan, Y. (2015). Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *51*, 986–997. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.021

Zhou, S., Jiang, D., Liu, X., Chen, Y., & Yin, D. (2018). Titanate nanotubes-bonded organosulfonic acid as solid acid catalyst for synthesis of butyl levulinate. *RSC Advances*, *8*(7), 3657–3662.

S.G. Kalghatgi, B.M. Bhanage, Green syntheses of levulinate esters using ionic liquid 1-Methyl imidazolium hydrogen sulphate [MIM][HSO 4] in solvent free system, J. Mol. Liq. 281 (2019) 70–80. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.053.

https://doi.org/10.1039/c7ra12994g

DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES NA BIOMASSA DO COCO PARA PRODUÇÃO DE DERIVADOS PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

Poliana P. da Silva*; Leonete C.de A. F. M. Silva; Maria Rosiane de A. Andrade; Eduardo L. de B. Neto

**** ppinheiroeq@gmail.com***

Introdução

Com o consumo excessivo de recursos fósseis, nos últimos anos, pesquisadores vem estudando formas de converter recursos de biomassa geradas em grande escala em fontes alternativas de energia, produtos químicos e combustíveis. A biomassa por ser neutra em carbono, é considerada elemento sustentável, com danos ambientais mínimos, sendo assim uma opção renovável para produção de combustíveis líquidos e produtos químicos.

A biomassa lignocelulósica consiste principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, e é considerado o recurso renovável mais abundante e amplamente distribuído na Terra [1].

A casca do coco, biomassa usada na pesquisa, apresenta de acordo com a literatura 25% de celulose, 13% de hemicelulose e 40% de lignina na sua composição. O que lhe oferece boas condições para sua utilização na produção de etanol de segunda geração [2].

O processo de produção de combustíveis de segunda geração lignocelulósicos inclui a coleta de biomassa, a degradação da biomassa em açúcares simples e a conversão de açúcares em biocombustíveis. A glicose e a xilose são os açúcares monoméricos mais abundantes nos hidrolisados lignocelulósicos. A arabinose é a segunda pentose mais abundante na biomassa lignocelulósica depois da xilose.

Na hidrólise da lignocelulósica, a xilose é o principal açúcar da hemicelulose, predominante com fração variando de 5% a 35%. Portanto, a utilização rápida e eficaz da xilose é um pré-requisito para a produção de alguns biocombustíveis como etanol celulósico de forma sustentável e econômica a partir da biomassa lignocelulósica [3-4].

O pré-tratamento hidrotérmico conhecido como explosão a vapor tem se mostrado uma proposta promissora, eficiente e ecológica para a separação de constituintes lignocelulósicos da biomassa. É um processo que não agride o meio ambiente, pois dispensa a adição de produtos químicos, evitando também a corrosão dos equipamentos [5]. Diante disso, o trabalho consiste em identificar a influência da explosão a vapor sob a quantidade os açúcares presentes na biomassa após o processo de hidrólise.

Metodologia

O pó de casca de coco, da espécie *Cocos nucifera L.*, foi fornecido pela Embrapa Agroindustry Tropical - CE, Brasil (EMBRAPA/CE). A metodologia definida consistiu em determinar o teor de umidade e a produção de açúcares a partir da biomassa com e sem pré-tratamento. O teor de umidade foi determinado a partir da equação 1.

$$U\% = \left(1 - \frac{M_{seca}}{M_{\text{úmida}}}\right) x100 \quad (1)$$

Antes da realização do pré-tratamento, o pó da casca do coco *in natura* foi misturado com água em temperatura ambiente. Em seguida realizou-se a explosão a vapor que consiste na quebra em moléculas menores devido a despolimerização da hemicelulose. A explosão de vapor foi realizada em um reator de 14 L (219 × 280 × 8 mm, UpControl, Brasil), sob condições de pressão 5 bar e temperatura de 210ºC, rampa de aquecimento de 10ºC/min e tempo de reação e 15 min, em modo batelada, usando água destilada para gerar vapor [6]. Em seguida realizou-se uma filtração a vácuo para separação das frações sólidas e líquidas, separando a líquido do sólido. A reação de hidrólise tanto para o pó da casca de coco *in natura* quanto para o gerado após explosão a vapor, foi realizada em

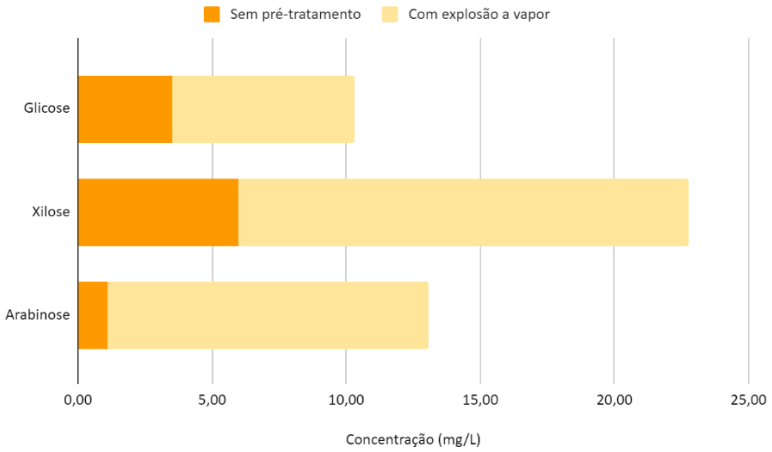
um reator cilíndrico de aço inox da marca Parr Instrumentos de 300 mL. As condições de controle para dos dois casos foram de: Temperatura 200ºC; Tempo de reação: 1 hora; Quantidade: H_2SO_4 8ml.

Ao fim da reação o produto gerado, passou por processos de filtração e diluição para análise em HPLC com as seguintes condições: Coluna e pré-coluna Shim-pack SCR 101H 7,9 mm ID x 30 cm; H2SO4 5mM; 30 min isocrático; Detector RID 10A; 0,6 mL/min; 50°C. Aplicaram-se os seguintes padrões: Celobiose (Sigma Aldrich), Glicose (Synth), Xilose (Vetec), Arabinose (Vetec), sendo possível identificar a composição em relação aos níveis de açúcares do produto final.

Resultados e Discussão

Diante do tratamento proposto, com analise da explosão a vapor sob o teor de umidade observou-se uma redução de 0,8512% no teor de umidade em relação ao pó da casca de coco *in natura*. Quanto ao teor de açúcares identificado pelo HPLC após a reação de hidrolise, é possível verificar a influência do pré-tratamento de acordo com a Figura 1- .

Figura 1- Açucares obtidos a partir do pó da casca de coco



Fonte: Autor.

Os açúcares encontrados tanto na análise com pré-tratamento como *in natura* foram: Arabinose, xilose e glicose. Em ambos os casos a quantidade de xilose foi a maior. A literatura mostra que a xilose comumente apresenta a maior fração, variando entre 5% a 35% do total de açúcares.

Pelo gráfico da Figura 1, é possível verificar que a explosão a vapor aumentou a disponibilidade de todos na fase hidrolisável. Como o pré-tratamento o açúcar mais favorecido foi a arabinose com um aumento de 90,63%, a xilose aumentou 64,5%, e o menor aumento entre os açúcares encontrados foi da glicose com 47,93%.

Esse aumento dos teores de açúcares se justifica pelo fato que a explosão a vapor quebra as ligações, diminuindo o tamanho da partícula, consequentemente aumenta a área de contato favorecendo o aumento da produção de açúcar.

Referências Bibliográficas

[1] Chen, X.; Zhang, Y.; Hou,T.; Han, L.; Xiao, W. *Catalysis performance comparison of a Brønsted acid H_2SO_4 and a Lewis acid $Al_2(SO_4)_3$ in methyl levulinate production from biomass carbohydrates*. Editora Elsevier, Revista Energy Chemistry (2017).

[2] Cabral, M.A; Rocha,A.K. *Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos*. Engevista. 19. 99. 0.22409/engevista.v19i1.802.

[3] SR Kim, Y.-C. Park , Y.-S. Jin , J.-H. Seo *Engenharia de cepas de Saccharomyces cerevisiae para metabolismo de xilose aprimorado,* Biotechnol Adv , 31 (2013) , pp. 851 – 861.

[4] Xiaowei Li, Yun Chen, Jens Nielsen. *Aproveitando as vias da xilose para a produção de biocombustíveis, Opinião Atual em Biotecnologia,* Volume 57 2019, páginas 56-65.

[5] Ruiz, H.A.; Silva,P.D.; Ruzene,D.S.; Lime,L.F.;Vicente, A.A.; Teixeira, J.A. (2012b) *Produção de bioetanol a partir de palha de trigo com pré-tratamento hidrotérmico por floculação da cepa de Saccharomyces cerevisiae - efeito das condições do processo. Combustível 95: 528–536.* https://doi-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fuel.2011.10.060

[6] P. F. Pinheiro Nascimento and E. L. Barros Neto, "*Steam Explosion: Hydrothermal Pretreatment in the Production of an Adsorbent Material Using Coconut Husk*," *Bioenergy Res.*, 2020, doi: 10.1007/s12155-020-10159-y.

A ADSORÇÃO NO ARMAZENAMENTO E PURIFICAÇÃO DO GÁS NATURAL

Rafael Barbosa Rios

****rafael.rios@ufersa.edu.br***

Resumo

O gás natural (GN) vem se tornando uma alternativa importante para a difusão e diversificação da matriz energética mundial. Esse potencial interesse pelo GN é justificado pelos índices bem menores de emissão de poluentes, relativo baixo preço e por possibilitar maior vida útil aos equipamentos. O maior problema que se opõe ao crescente estímulo à oferta e ao consumo de GN é o seu elevado custo de transporte, devido à dificuldade de armazená-lo e de alcançar altas densidades energéticas em recipientes adequados. Dito isso, o armazenamento do gás natural na forma adsorvida (GNA) vem ganhando destaque, principalmente para aplicação veicular e transporte de GN para regiões remotas. Pressões de trabalho típicas de 16 a 20 MPa, alcançadas no armazenamento do GN na forma comprimida (GNC), podem ser reduzidas para 3,5 a 6,5 MPa na forma adsorvida. Outro fator importante relativo ao uso do GN são as impurezas presentes nesse combustível. Dentre essas impurezas, o CO_2 apresenta-se como a maior. Sua presença diminui o poder calorífico do GN, por unidade de volume, e na presença de água torna-se corrosivo às linhas de gasoduto e equipamentos. A purificação do GN a partir da captura do CO_2 vem sendo usualmente realizada por absorção utilizando aminas. Porém, essa tecnologia apresenta várias desvantagens, como o elevado gasto energético para a regeneração do solvente. Frente a isso, métodos baseados em tecnologias de adsorção utilizando materiais microporosos são potencialmente rentáveis, especialmente em processos de separação, tais como *Pressure Swing Adsorption* (PSA), que são comumente aceitos por apresentarem fácil controle, baixos custos de investimentos de capital e de operação, e por apresentarem uma eficiência energética superior. Tanto no armazenamento, quanto na purificação do GN, a adsorção pode ser uma boa alternativa. Entretanto, alguns desafios ainda precisam ser vencidos para viabilizar ainda mais tais tecnologias e isso deve ser objeto de estudo e de discussão.

SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE CÁLCIO EM ÁGUA NA PRESENÇA DE CO_2

Fedra A.V. Ferreira*; Vitória Penha; Éntony Dantas; Leonardo S. Pereira; Osvaldo Chiavone-Filho

****fedravaquero@hotmail.com***

Introdução

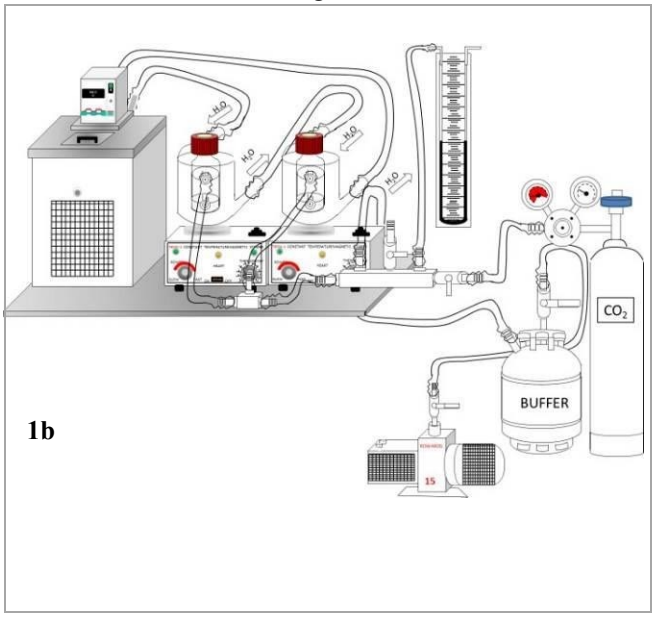
O monoetilenoglicol (MEG) é um inibidor de formação de hidratos, muito usado na indústria do petróleo, que é injetado na cabeça dos poços para garantir o escoamento do gás natural destes a partir da plataforma, onde o MEG é posteriormente regenerado. Os parâmetros termodinâmicos intrínsecos aos processos de regeneração são de extrema importância quando se visa esclarecer o fenômeno de precipitação, ou "*scaling*". Este fenômeno pode ocorrer no sistema devido à presença de sais provenientes da água de produção. Estes sais precipitados em locais indevidos do sistema podem causar incrustação em equipamentos, requerendo parada da unidade para limpeza e até bloqueio de linhas de escoamento (Sandengen et al.; 2005). Neste estudo foram realizados experimentos de solubilidade de carbonato de cálcio, com adição de ácido nítrico, em água e na presença de dióxido de carbono usando o método analítico-dinâmico.

Metodologia

A solubilidade de carbonato de cálcio foi determinada experimentalmente em solução aquosa em diferentes pressões de CO_2 a temperatura constante. Para realização dos experimentos, foi especialmente montado um aparato com duas células de vidro encamisadas (aproximadamente 50 ml cada uma) acoplado a um banho termostático e a um sistema de pressurização com buffer (tanque pulmão), conectado a um cilindro de CO_2, com ajuda de um sistema de válvulas, como ilustrado na Figura 1a e 1b. As células foram mantidas nas mesmas condições de pressão e temperatura. Um excesso de carbonato de cálcio, foi adicionado à água, para garantir a saturação. O sistema foi mantido a temperatura constante com ajuda da água de circulação do banho termostático e sob pressão atmosférica de dióxido de carbono também fixada. A agitação da mistura foi realizada com agitador magnético e de forma constante durante duas horas. Logo após o período de duas horas de agitação, a célula ficou em repouso durante 2 horas, sobre as mesmas condições de temperatura e pressão de antes da amostragem.

Figura 1a. Aparato experimental experimento dos ensaios de solubilidade do $CaCO_3$ em água, utilizando o CO_2.
Figura 1b. Esquema do experimento dos ensaios de solubilidade do $CaCO_3$ em água, utilizando o CO_2.

1a



1b

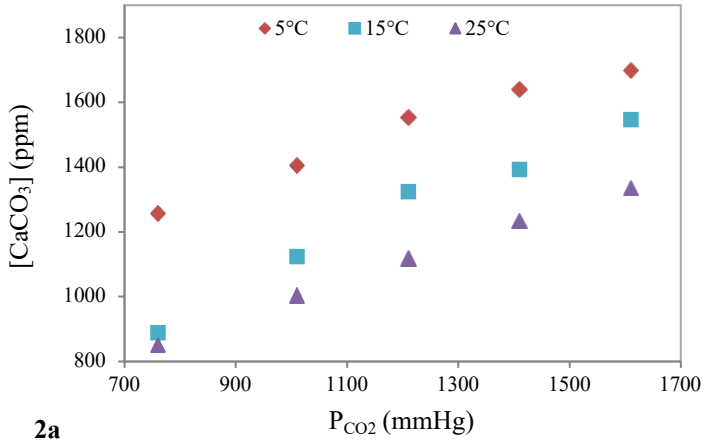
No sentido de evitar a precipitação do sal de carbonato, as amostras foram diluídas com solução de HNO_3 antes da análise por absorção atômica para o cátion. A quantidade de cálcio das amostras em dissolução foi analisada por absorção atômica marca VARIAN.

Resultados e Discussão

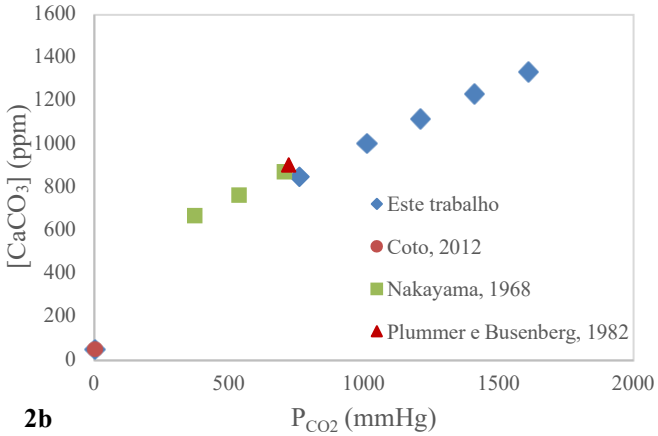
Os experimentos de solubilidade para o carbonato de cálcio foram efetuados a três temperaturas e cinco pressões diferentes, em atmosfera de dióxido de carbono e com adição do ácido HNO_3 nas amostras na proporção de 1:150, concentração determinada através de experimentos anteriores aos testes de solubilidade.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2a onde pode ser observada uma forte influência da pressão e da temperatura na solubilidade do $CaCO_3$. A Figura 2b apresenta os dados experimentais de solubilidade de $CaCO_3$ e os dados da literatura a 25 °C (Coto et al., 2012; Frear & Johnston, 1929; Nakayama, 1968 e Plummer & Busenberg, 1982).

Figura 2a. Dados de solubilidade do $CaCO_3$ em água e atmosfera de CO_2.
Figura 2b. Comparação dos dados de solubilidade do $CaCO_3$ em água e atmosfera de CO_2 a 25 ºC com a literatura.



2a



2b

Pode-se observar o aumento da solubilidade do $CaCO_3$ com o aumento da pressão no sistema. Por outro lado, o efeito da temperatura é inverso sobre a solubilidade do $CaCO_3$ em água, ou seja, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Pela Figura 2b pode observar-se que os dados experimentais acompanham os dados da literatura. O desvio estimado entre os dados da literatura (Coto, 2012) e o ponto experimental para P_{CO2} igual a zero é de 4,88%. Para o restante dos dados não é possível a estimação de desvios dado que as condições de pressão de CO_2 no sistema são diferentes.

Conclusões

Foi estudada a influência da temperatura na solubilidade do carbonato de cálcio, tendo-se efetuado ensaios de 5, 15 e 25 °C. Foi possível verificar que com o aumento da temperatura, a solubilidade dos sais diminuiu.

A atmosfera de CO_2 tem, igualmente, grande influência na solubilidade dos sais. O aumento da pressão parcial de dióxido de carbono no sistema, leva ao aumento gradual da solubilidade dos sais em água.

Referências Bibliográficas

[1] Coto, B.; Martos, C.; Peña, J.L.; Rodriguez, R.; Pastor, G.. Effects in the solubility of $CaCO_3$: Experimental study and model description. Fluid Phase Equilibria, v. 324, p. 1–7, 2012.

[2] Nakayama, F. S. Calcium Activity, Complex And Ion-Pair In Saturated $CaCO_3$. Solutions. Soil Science, v. 106, p. 429–434, 1968.

[3] Plummer, L. N.; Busenberg, E. “The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90ºC, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O”. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 46, pp. 1011-1040 (1982).

[4] SANDENGEN, K. Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG (monoethylene glycol) Regeneration Plants. Doctoral Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2006.

SOLUBILIDADE DE FeCO3 EM MISTURAS AQUOSAS DE MONOETILENOGLICOL NA AUSÊNCIA DE CO2 E NA PRESENÇA DE NaCl

Thaíse A. M. Lopes; Fedra A. V. Ferreira; Leonardo S. Pereira; Jailton F. do Nascimento; Osvaldo Chiavone-Filho
thaiseaghata@ufrn.edu.br

Introdução

De maneira a estudar as condições de interesse para o processo de recuperação do MEG, procedimentos e aparatos experimentais foram utilizados com a finalidade de promover dados de solubilidade cujos efeitos do inibidor em misturas aquosas contendo o sal de carbonato de ferro, em excesso, fossem analisados. O robusto método de Espectrometria de Absorção Atômica foi utilizado para determinar a quantidade de sal na solução final. Um método analítico modificado foi especificamente desenvolvido e aplicado.

Metodologia

Na síntese do carbonato de ferro utiliza-se Sulfato Hexaidratado de Amônio Ferroso II (FeN2O8S2.6H2O) e Bicarbonato de Sódio (NaHCO3). Estes compostos foram adicionados a água, previamente aquecida para parcial remoção do oxigênio dissolvido, e permaneceram sob agitação durante noventa minutos em um sistema isento de oxigênio. Para aplicação da atmosfera sem a presença de oxigênio, inicialmente, promoveu-se vácuo do sistema. Os valores de solubilidade dos sais de carbonato na ausência de CO2 tem importância prática na unidade de regeneração do MEG onde justamente o dióxido de carbono é liberado, em sua grande parte no separador trifásico, e desta forma estimativas da precipitação podem ser realizadas considerando também as condições de entrada na unidade. Logo após, o procedimento experimental da solubilidade, que se inicia em ligar o banho termostático à temperatura de interesse (25 ºC e 50°C), em seguida adicionar nas duas células de vidro encamisadas as quantidades de MEG predefinidas (0 a 100 % m/m), água ultrapura, sal de carbonato (FeCO3) em excesso e 1% de NaCl (ou sem NaCl). A solução permaneceu em agitação durante duas horas. Em cada ensaio, foi coletada e filtrada (filtro de 0,45 μm) uma amostra de 1 mL de cada célula de equilíbrio, a qual era adicionado 9 mL de ácido nítrico (65% PA) diluído na razão de 1:50 para o carbonato de Ferro. E outra alíquota foi coletada para as análises físico-químicas de densidade, condutividade e pH. Essa metodologia foi baseada em Vieira et al. 2018.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foi observada a influência da concentração de MEG na solubilidade de sais de carbonato, para as temperaturas de 25°C e 50°C, bem como a presença de NaCl. Como pode ser visto nas Figuras 1 (a) e 1 (b).

Figura 1 (a): Solubilidade de FeCO3 em misturas aquosas de MEG à 25 °C com e sem NaCl.
Figura 1 (b): Solubilidade de FeCO3 em misturas aquosas de MEG à 50 °C com e sem NaCl.

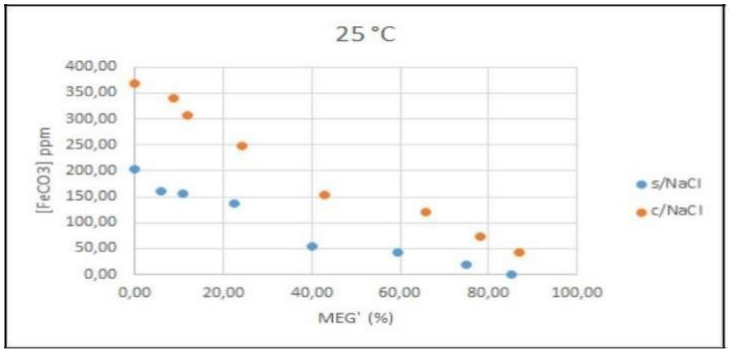


Figura 1 (a)

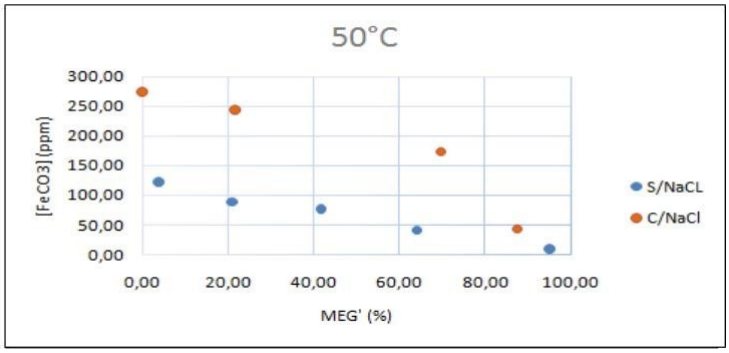


Figura 1 (b)

O processo de solubilização é de cinética lenta e atinge baixos valores. Para todos os sais de carbonato estudados, o efeito do aumento da concentração de MEG diminui a solubilidade. Notou-se que o aumento da temperatura proporciona uma diminuição na concentração do carbonato de ferro, pois, esse parâmetro influencia na solubilização ou precipitação de espécies carbonáticas, em razão de afetar a constante de equilíbrio (Cosmo, 2013). Esse fato ocorre devido a essas espécies apresentarem um valor de calor exotérmico de dissolução diferente de zero (Langmuir,1997), ou seja, uma entalpia negativa.

Outro efeito que intervêm de maneira a aumentar significativamente a solubilidade do carbonato, consiste na presença de outros íons, como por exemplo, o Na^+ e o Cl^- provenientes da dissolução do cloreto de sódio em água. Esse fato ocorre porque, uma vez que há outros íons presentes no sistema, a atividade de todas as espécies envolvidas é afetada, incluindo as espécies do carbonato de ferro, e, consequentemente, modificando a solubilidade desse sal de carbonato (Duan e Li, 2008).

Conclusões

A partir dos ensaios realizados, percebeu-se que a adição de 5 % de MEG na solução proporcionou um aumento na solubilidade do sal de carbonato. Esse aumento pode ser explicado devido ao efeito de *salting-in* em concentrações diluídas de MEG, uma vez que a quantidade de MEG presente na solução é muito pequena se comparada com o total e, portanto, não influencia na solubilidade do sal. Contudo, quando a concentração mássica de MEG aumenta para 100 %, o efeito na solubilidade do sal de carbonato é inverso, ou seja, *salting-out*. Conclui-se ainda que, a diminuição da temperatura de 50°C para 25°C e a adição de NaCl na solução, são parâmetros diretamente proporcionais com o aumento da solubilidade do $FeCO_3$. Por fim, concluiu-se que os procedimentos experimentais de solubilidade foram desenvolvidos e aplicados com sucesso, permitindo uma determinação qualitativa da solubilidade do sal de carbonato de ferro para aplicação industrial.

Referências Bibliográficas

VIEIRA, B. I. O.; ANDRADRE, D. C.; NASCIMENTO, J. F.; PEREIRA, L. S.; CHIAVONE-FILHO, O. SOLUBILIDADE DO CARBONATO DE FERRO EM MISTURAS AQUOSAS DE MONOETILENOGLICOL A 25 °C E DIFERENTES PRESSÕES DE CO2. In: III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (III CONEPETRO), 07, 2018, Salvador, BA. Anais (on-line). Disponível: http://http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/anais.php Acesso em 26/11/2018. Anais III CONEPETRO - V. 1, 2018, ISSN 2446-8339.

LANGMUIR, D.; Aqueous environmental geochemistry. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

COSMO, R. P.; Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação da calcita em condições de poço. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

DUAN, Z., LI, D.; Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H2O-CO2-NaCl-CaCO3 system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 72, p. 5128–5145, 2008.

SOLUBILIDADE DE NaCl EM MISTURAS DE ÁGUA E MONO ETILENOGLICOL DE 293,15 A 403,15 K: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Mateus F. Monteiro*; Mario H. Moura-Neto; André L. N. Mota; Camila S. Figueiredo; João R.P. Ciambelli; Jailton F. do Nascimento; Leonardo S. Pereira; Osvaldo Chiavone-Filho

****e-mail para contato:*** **mateus@nupeg.ufrn.br**

Introdução

A introdução do mono etilenoglicol (MEG) nas linhas de produção do gás natural modifica o equilíbrio de fases. Um dos efeitos observados é a redução da solubilidade dos sais presentes na fase aquosa. Como consequência, é observada a precipitação de sólidos nas linhas de escoamento e equipamentos da unidade de regeneração de MEG. Portanto, o conhecimento da solubilidade do cloreto de sódio na mistura (água + MEG) é relevante para o monitoramento e prevenção das incrustações.

Metodologia

O método analítico proposto por Chiavone–Filho e Rasmussen[1] foi aplicado, utilizando medidas de densidade para a determinação do teor de NaCl nas amostras. O método para a determinação da solubilidade é fundamentado na reprodutibilidade de duas medidas sucessivas de concentração. O método analítico foi modificado utilizando medidas de densidade da solução saturada em uma temperatura 5 K superior à das amostras. Esse incremento de temperatura foi considerado para mitigar a possibilidade de precipitação de NaCl no interior do densímetro. Nesse cenário, uma curva de calibração de densidade por composição de NaCl foi previamente obtida utilizando soluções padrão gravimetricamente preparadas com acurácia de 0,0001 g. A concentração do NaCl nas curvas de calibração de uma composição de solvente fixa variou até próximo da saturação, de forma a evitar a formação de sólidos. Para demonstrar a validade do aparato experimental e da metodologia proposta, os valores de solubilidade observados foram comparados com a literatura.[2–5]

Modelagem termodinâmica

Para a correlação utilizando propriedades de excesso é necessário a definição de um comportamento ideal. A solubilidade de excesso (w^{E}) é definida como a diferença entre a solubilidade observada e a solubilidade da solução ideal. Neste trabalho a forma logarítmica foi considerada e a fração mássica (w) foi adotada como escala de concentração, vide Equação 1. A solubilidade da solução ideal é definida de acordo com a Equação 2.

$$\ln w^{E}_{NaCl} = \ln w_{NaCl} - \ln w^{id}_{NaCl} \quad (1)$$

$$\ln w^{id}_{NaCl} = (1 - w'_{MEG}) \ln w^{água}_{NaCl} + w'_2 \ln w^{MEG}_{NaCl} \quad (2)$$

na qual *w'* representa a fração mássica em uma escala livre de sal. Sobrescrito *E* e *id* denotam propriedade de excesso e solução ideal, respectivamente.

A equação de Redlich–Kister[6] (RLK) foi aplicada para contabilizar a solubilidade de excesso, vide Equação 3. Para a correlação dos dados foram considerados três termos da expansão.

$$\ln w^{E}_{NaCl} = w'_{MEG}(1 - w'_{MEG})\{[A_1 + A_2(T - 293{,}15)] + [B_1 + B_2(T - 293{,}15)](2w'_{MEG} - 1) + [C_1 + C_2(T - 293{,}15)](2w'_{MEG} - 1)^2\} \quad (3)$$

A correlação dos dados utilizando a abordagem de solubilidade de excesso é útil para avaliação da acurácia dos dados experimentais. Além disso, pode ser aplicada em processos industriais sob a forma de um modelo matemático simples.

Resultados e Discussão

A influência da temperatura na solubilidade do cloreto de sódio é relativamente fraca se comparada a outros sais, e.g., cloreto de potássio. Portanto, acurácia na determinação dos dados experimentais é requerida. Além disso, uma inversão no comportamento da solubilidade com a temperatura é observada em elevadas concentrações de MEG ($w_2 > 0{,}9$). Este comportamento está de acordo com as medidas de Baldwin et al.[4] e Zeng e Li[5]. Os dados experimentais foram descritos por meio da solubilidade de excesso, demonstrando acurácia e coerência em todo o intervalo de temperatura determinado, vide Figura 1A. Assim como esperado, é observado um aumento da solubilidade com a temperatura, vide Figura 1B. Entretanto, para o MEG puro e para altas concentrações desse solvente é observada uma inversão no comportamento da solubilidade com a temperatura, conforme demonstrado pelo zoom dentro da Figura 1B.

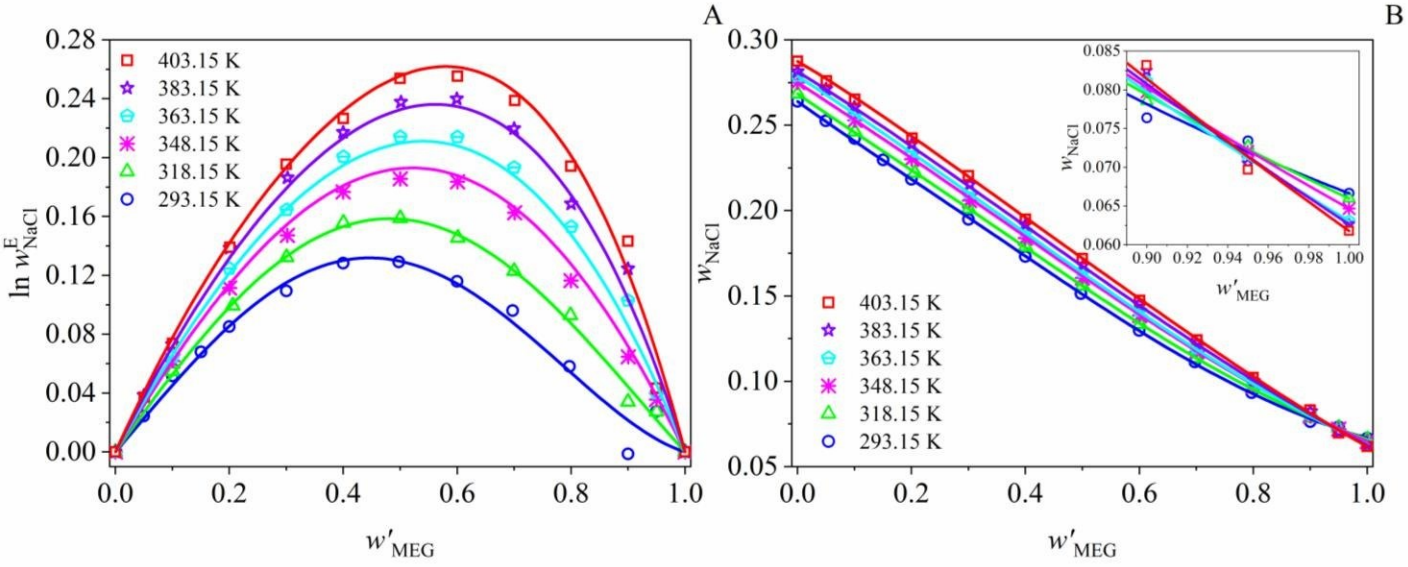


Figura 1 - Solubilidade de excesso (A) e solubilidade (B) do NaCl na mistura água + MEG em seis temperaturas: 293,15 K (azul); 318,15 K (verde); 348,15 K (magenta); 363,15 K (ciano); 383,15 K (violeta); 403,15 K (vermelho); linhas sólidas denotam a correlação RLK.

Conclusões

Seis isotermas de solubilidade de NaCl em misturas aquosas de MEG foram experimentalmente determinadas entre 293,15 e 403,15 K. Modificações do método analítico foram aplicadas com êxito na obtenção dos dados. A inversão da solubilidade com a temperatura foi quantitativamente determinada e em concordância com trabalhos anteriores. Para as solubilidades estudadas, o desvio em relação a solução ideal diminui com o aumento da temperatura. A modelagem utilizando a expansão RLK apresentou desvio médio de 0,47% em fração mássica de NaCl endossando a qualidade e baixa dispersão dos dados experimentais obtidos.

Referências Bibliográficas

[1] Chiavone-Filho, O.; Rasmussen, P. *J. Chem. Eng. Data* 1993, 38: 367–369.
[2] Trimble, H. M. *Ind. Eng. Chem.* 1931, 23(2), 165-167.
[3] Masoudi, R.; Tohidi, B.; Anderson, R.; Burgass, R. W.; Yang, J. *Fluid Phase Equilib.* 2004, 219, 157−163.
[4] Baldwin, W. H.; Raridon, R. J.; Kraus, K. A. *Phys. Chem.* 1969, 73, 3417−3420.
[5] Zeng, Y.; Li, Z. *J. Chem. Eng. Data* 2015, 60, 2248-2255
[6] Redlich, O.; Kister, A. T. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40 (2), 345–348.

ADITIVOS RENOVÁVEIS: EFEITOS DA ADIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS À GASOLINA

Thiago V. Figueiredo*; Camila G. Pereira;

****tvarellaf@gmail.com***

Introdução

Por razões diversas como o crescimento populacional e econômico e desenvolvimento industrial houve um aumento na demanda por combustíveis fósseis que levou a um alerta global tanto pela diminuição das suas reservas como também devido a questões ambientais. Por este fato um grande aumento na utilização de alternativas renováveis para esses combustíveis fez-se necessário para atender os setores industriais, governamentais e também a população.

A gasolina, que possui um alto valor comercial e ampla utilização, deve ser gradativamente substituída como combustível para que seja destinada a funções mais refinadas. Para isso alternativas como a utilização de aditivos tem tido destaque para aprimorar sua qualidade, causando também, a diminuição do volume de gasolina utilizada como combustível.

Os álcoois estão entre as alternativas renováveis com alto potencial para utilização como aditivos junto a gasolina. Dentre as opções estão o etanol por ser muito utilizado além de ser um dos mais produzidos, e também o n-butanol, biocombustível de segunda geração, sendo este menos corrosivo que o etanol, possui baixa solubilidade em água, e tem grande importância e aplicação na indústria química, cosméticos e farmacêutica.

Do grupo dos ésteres, temos o acetato de etila, obtido facilmente por um processo oxidativo a partir de fonte renovável como o etanol. É, também, empregado em larga escala nas indústrias química e seu consumo 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 negativos nas propriedades da gasolina aditivada como o aumento demasiado da volatilidade na adição de alguns álcoois na gasolina.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos desses 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 durantes 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

Os resultados esperados em relação a densidade são de aumento do seu valor com adição de álcoois [7] e também com adição de acetato de etila [8]. Acerca das curvas de destilação a adição de etanol à gasolina não altera o ponto de ebulição inicial [9] porém quantidades acima de 10% do volume em etanol reduzem a temperatura da primeira metade da curva [9]. A adição do n-butanol à gasolina parece não afetar as temperaturas de destilação das misturas de forma significativa devido a semelhança entre as estruturas químicas dos componentes da gasolina e o álcool [9]. No entanto, ainda não se sabe o efeito da mistura destes álcoois com ésteres. Tal efeito será ponto de estudo neste trabalho. Seria utilizada a gasolina pura tipo A, obtida diretamente de uma refinaria local. Entretanto, problemas inviabilizaram a aquisição deste reagente, sendo proposta a utilização da gasolina comum comercial devidamente tratada para remoção do etanol nela contido. Porém estudos com gasolina comercial sugerem que adulterações com outros solventes ocorrem com frequência [10] desfavorecendo seu uso para este trabalho. Os reagentes já foram devidamente orçados, pedidos e recebidos. O treinamento nos equipamentos foi realizado assim como análises termogravimétricas preliminares com etanol. Os experimentos serão desenvolvidos tão logo seja possível adquirir a gasolina pura tipo A.

Referências Bibliográficas

[1] Rodríguez-Antón, L. M.; Gutíerrez-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., Kettnere, 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. Egyp 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] Kheiralla, A. F.; El-Awad, M.; Hassan, M. Y.; Hussen, M. A.; Osman,H. I. Effect of Ethanol−Gasoline Blends on Fuel Properties Characteristics of Spark Ignition Engines. University of Khartoum Engineering Journal, v. 1, n. 2, p. 22–28, 2011.

[8] Dabbagh, H. A.; Ghobadi, F.; Ehsani, M. R.; Moradmand, M. The influence of ester additives on the properties of gasoline. Fuel, 2013. v. 104, p. 216–223.

[9] 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.

[10] Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., Oliveira, J.E. Multivariate calibrations in gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 92, 2007, 53-60.

REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA INTEGRADA AO USO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS DE Fe PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM FENANTRENO

Suelya S. M. Paiva*; Elisama V. dos Santos; Eduardo L. B. Neto;

*suelyapaiva@live.com

Introdução

A presença dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) no meio ambiente vem atraindo bastante atenção devido ao seu caráter tóxico, elevada resistência a degradação e um potencial cancerígeno, dentre eles destacamos o fenantreno ($C_{14}H_{10}$), que é um hidrocarboneto formado por três anéis de benzeno, constituinte dos derivados de combustíveis fósseis e carvão, sendo um composto volátil possui elevada afinidade com a matéria orgânica[1]. Diante desse cenário, tecnologias remediativas vem sendo empregadas a fim de que sejam degradados e removidos os contaminantes presentes no solo. Dentre as tecnologias estudadas a Remediação Eletrocinética (RE) destaca-se por sua aplicabilidade em solos de baixa permeabilidade abrangendo compostos orgânicos e inorgânicos, através do transporte e degradação do contaminante sob ação de um campo elétrico[2]. Outra técnica frequentemente empregada são as Barreiras Reativas Permeáveis (BRP), que atuam na degradação e/ou imobilização da pluma de contaminantes. Sendo estas barreiras constituídas dos mais variados materiais, dentre eles as nanopartículas de ferro zero valente (Fe°) que são amplamente utilizadas por possuir um alto poder de redução e serem relativamente de baixo custo[3]. Estudos prévios relatam um aumento na eficiência da remoção do fenantreno com a integração dos sistemas de barreira e eletrocinético na presença de surfactante. Resultados mostram um deslocamento do contaminante em direção a região catódica reagindo com a barreira reativa presente no solo e consequentemente degradado[4].

Dito isto, o presente trabalho visa explorar a aplicação de uma tecnologia eficiente, sustentável e economicamente viável para a remediação de solos contaminados com fenantreno, através da utilização de ferro zero valente e remediação eletrocinética na presença de um surfactante aniônico.

Metodologia

1. Material

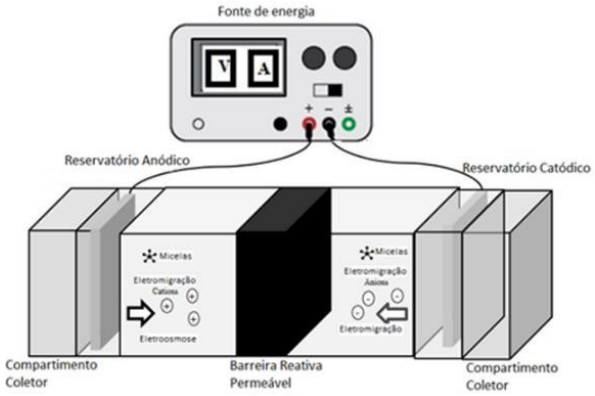
O solo argiloso é empregado neste trabalho como modelo de solo de baixa permeabilidade. Inicialmente, são analisadas as principais propriedades físico-químicas do solo: pH, condutividade elétrica, densidade específica e matéria orgânica. Como barreira é empregado a Barreira reativa permeável de ferro zero valente comercial na presença do fenantreno e do Dodecil sulfato de sódio ($NaC_{12}H_{25}SO_4$), que são selecionados como modelos de hidrocarboneto aromático policíclico e surfactante aniônico, respectivamente.

2. Configuração experimental

Os experimentos de remediação são realizados em escala laboratorial, o solo inicialmente contaminado com fenantreno, está condicionado em uma célula de acrílico (Figura 1) com capacidade para armazenar 3 kg. Essa célula é composta pela seção central (solo) e reservatórios do ânodo e cátodo. Na seção central da célula está colocado o solo contaminado, a fim de impedir a passagem do solo para os reservatórios dos eletrodos são posicionadas entre essas duas regiões uma tela permeável de nylon, viabilizando apenas a passagem de fluidos entre o solo e os reservatórios. Em seguida, é adicionada a barreira reativa nas posições planejadas (posição: central, esquerda e direta) para cada experimento antes do solo ser devidamente compactado. Os eletrodos de grafite são 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 surfactante.

Neste caso, o Dodecil sulfato de sódio, é empregado como surfactante para promover a mobilidade do contaminante através do solo e, consequentemente, diminuir o tempo de tratamento e os custos operacionais[5,6,7]

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



Fonte: Adaptado de Andrade., 2020.

Resultados e Discussão

Com o emprego da remediação eletrocinética pretende-se observar a migração do fenantreno no solo sob a ação de um campo elétrico, sendo o contaminante deslocado por meio 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)[8]. Sendo assim, com a geração do fluxo do fenantreno auxiliado pela presença do surfactante, o contaminante será interceptado pela barreira reativa permeável de ferro zero valente que atuará na degradação e/ou imobilização devido ao seu alto poder de redução.

Conclusão

Diante do estudo proposto, conclui-se a necessidade da aplicação de tecnologias remediativas, sendo assim a integração das técnicas aplicadas neste trabalho visam alcançar a remoção e degradação do fenantreno. A fim de que venha a tornar-se uma tecnologia promissora para remoção de PAHs em solos de baixa permeabilidade.

Referências Bibliográficas

[1] Ossai, I. C., Ahmed, A., Hassan, A., & Hamid, F. S. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. Environmental Technology and Innovation, 17, 100526, 2019.

[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] Sun, Y. et al. Remediation of persistent organic pollutant-contaminated soil using biosurfactant-enhanced electrokinetics coupled with a zero-valent iron/activated carbon permeable reactive barrier. Environmental Science and Pollution Research, v. 24, n. 36, p. 28142–28151, 2017.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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.

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS APLICADAS À FOTOCATÁLISE DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO: MÉTODOS DE SÍNTESE

Samuel B. F. Santos*; Luana R. Hollanda; Júlia G. A. A. Faustino; Abdênio V. P. Silva; Edson L. Foletto; Osvaldo Chiavone-Filho

****samuelbritof@gmail.com***

Introdução

As nanopartículas magnéticas (NPM) são definidas como materiais que apresentam um momento dipolo magnético resultante diferente de zero, além de características moldáveis como o formato, características de superfície e uma escala a nível atômico ou molecular, geralmente na faixa de 1 à 100 nm. Como resultado, as NPM possuem uma elevada estabilidade, alta capacidade adsortiva e a possibilidade de conjugação tanto com substâncias hidrofóbicas quanto hidrofílicas. Devido às suas propriedades, apresentam aplicações nas áreas têxtil, de alimentos, eletrônica, ambiental e, nos últimos anos, nas áreas de petróleo, gás natural e biocombustíveis [1].

A fotocatálise consiste em uma técnica classificada como Processo Oxidativo Avançado (POA), a qual baseia-se na geração de radicais hidroxilas (HO●), grupos de alta capacidade oxidativa e que são responsáveis pela degradação e até a mineralização do poluente-alvo. No caso da fotocatálise, a geração dos radicais ocorre na superfície do material sólido, conhecido como semicondutor, onde a irradiação da superfície resulta na geração de pares elétron-vacância responsáveis pelas reações de oxidação e redução dos contaminantes [2].

As rotas sintéticas de produção das NPM podem ser divididas em métodos físicos, químicos ou microbiológicos. A rota de síntese utilizada na preparação, bem como a metodologia, detém um importante papel no tamanho e no formato das NPM sintetizadas. As rotas mais comuns de síntese são por (i) coprecipitação, (ii) microemulsão, (iii) solvotérmica e (iv) decomposição térmica [3]. A Tabela 1 apresenta parâmetros como temperatura de reação, tempo, distribuição do tamanho, controle no formato das partículas e conversão das várias rotas de síntese revisadas.

Tabela 1 – Rotas de síntese de óxidos de ferro e respectivos parâmetros reacionais

Método de Síntese	Condições de Síntese	Temperatura de Reação (ºC)	Período de Reação	Distribuição de tamanho	Conversão
Coprecipitação	Ambiente	20-150	Minutos	Relativamente estreita	Alta (ap. > 80%)
Decomposição Térmica	Sob atmosfera	100-350	Horas a dias	Muito estreita	Alta (ap. > 80%)
Biosíntese	Ambiente	Temperatura ambiente	Horas a dias	Ampla	Baixa (ap. < 30%)
Eletroquímica	Ambiente	Temperatura ambiente	Horas a dias	Média	Média (ap. 30- 80%)
Microemulsão	Ambiente	20-80	Horas	Estreita	Baixa (ap. < 30%)

Fonte: WU *et al.* (2015)

Dois trabalhos de POA encontrados na literatura utilizando diferentes catalisadores podem servir de exemplo: (i) degradação do fenol por catalisador heterogêneo de TiO2/carbono ativado e ZnO/carbono ativado irradiado por UV [5] e (ii) tratamento da água de refrigeração de uma refinaria de petróleo utilizando TiO_2 como catalisador e irradiação UV (254 nm) [6].

Desta forma, este trabalho tem por finalidade apresentar uma metodologia para o desenvolvimento de nanopartículas magnéticas, com base nos trabalhos reportados na literatura, para o tratamento da água produzidade petróleo via fotocatálise heterogênea.

Metodologia

As NPMs de $CoFe_2O_4$ e os compósitos de $CoFe_2O_4$:TiO_2 especialmente sintetizados serão aplicados como semicondutores no processo de fotocatálise para a degradação dos micropoluentes que compõem a água produzida de petróleo. Os catalisadores foram sintetizados pela rota solvotérmica, seguindo a metodologia proposta por Oliveira *et al.* (2019) [7] com a dissolução do cloreto de cobalto ($CoCl_2.6H_2O$) e cloreto férrico ($FeCl_3.6H_2O$) na razão molar de 1 mmol:2 mmol (Co: Fe) em 120 mL de etilenoglicol, sob agitação, e posterior adição de 60 mmol de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2.3H_2O$). A solução foi adicionada à uma autoclave de aço inox com revestimento de teflon e a síntese foi realizada em estufa a 200 ºC por 15 h. Os catalisadores obtidos foram submetidos a lavagens de água e etanol, e secos a temperatura ambiente por 48 h. Posteriormente, os catalisadores serão caracterizados morfologicamente 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.

Considerações Finais

Como resultado da metodologia de síntese de nanopartículas magnéticas via rota solvotérmica, para aplicação na fotocatálise dos poluentes presentes na água produzida em campos de petróleo, a execução do projeto busca:

- A rota solvotérmica foi escolhida para a preparação dos catalisadores por permitir um maior controle das variáveis tamanho de partículas e forma, que influenciam nas características estruturais, morfológicas e magnéticas dos semicondutores, podendo favoreces sua aplicação na fotocatálise;
- A rota solvotérmica permitiu a síntese dos catalisadores $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$:TiO_2, confirmadas por difração de raios X;
- Os catalisadores sintetizados apresentaram qualitativamente resposta magnética adequada, mediante aplicação de um campo magnético externo, o que favorece a separação do meio.

Referências Bibliográficas

[1] ADAMIANO, A.; LAFISCO, M.; TAMPIERI, A. In: FOCARETE, M. L.; TAMPIERI, A.. Woodhead Publishing, 2018.

[2] VAIANO, V.; SANNINO, D.; SACCO, O.. **Nanotechnology In The Beverage Industry**, p. 241-264, 2020.

[3] DAHIYA, M. S.; TOMER, V. K.; DUHAN, S.. In: INAMUDDIN; ASIRI, A. M.; MOHAMMAD, A. United Kingdom: Woodhead Publishing series in biomaterial, 2018.cap. 31, p. 742.

[4] WU, W., WU, Z., YU, T., JIANG, C., KIM, W.S.. **Sci. Technol. Adv. Mater.** v. 16, 2015.

[5] LEE, H.; KANNAN, P.; SHOAIBI, A.; SRINIVASAKANNAN, C.. **J. Water Process Eng.**, v. 31, 2019.

[6] HAOLAT, J.; GEORGE, A.; SULEIMAN, M. I.; BERTHOD, M.; WANG, K.. **J. Water Process Eng.**, v. 26, p. 176-181, 2018.

[7] OLIVEIRA, J. S.; HALMENSCHLAGER, F. C.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L.. **R. Matéria**, v. 24, n. 04, 2019.

UTILIZAÇÃO DE PONTOS QUANTICOS DE CARBONO DERIVADOS DEBIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATALISE E BIODIESEL

Gomes, M.F.*, Gomes, Y.F , Moriyama, A.L.L., Souza, C.P.

*mayarafg@ufrn.edu.br

Introdução

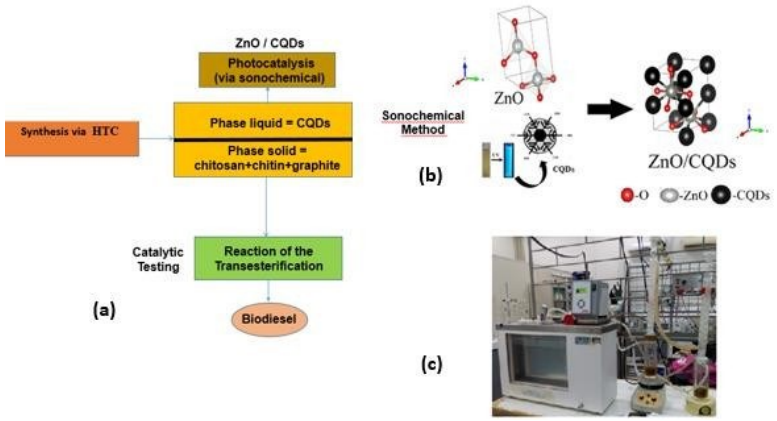
Surgindo como um poderoso aliado à tecnologia sustentável, uma nova classe de materiais baseados em carbono fluorescente denominados pontos quânticos de carbono (CQDs), que apresentam estrutura grafítica cristalina, com dimensão de até 10 nm, baixa toxicidade, baixo custo e propriedade de emissão de fluorescência com forma esférica e solubilidadehidrofílica [1,2,3].

O objetivo do trabalho foi a partir do uso de biomassa (quitina e quitosana) e o mineral grafite obter pontos quânticos de carbono para a aplicação como sensibilizadores em reações de fotocatálise e formação de catalisadores heterogêneo para reações de transesterificação de biodiesel. Para a produção de pontos quânticos de carbono foi utilizado o método de carbonização hidrotermal (HTC) utilizando a biomassa de cascas de camarão (quitina e quitosana), e adicionando o mineral grafite, que são atraentes devido a uma característica de biocompatibilidade, não toxicidade e serem eco friendly [3].

Metodologia

Para a produção de pontos quânticos de carbono foi utilizado o método de carbonização hidrotermal (HTC), os precursores quitina, quitosana e grafite foram dissolvidos em etanol (20 mL) e colocados em reator hidrotermal revestido de Teflon a 200 ° C por 6h. A solução obtida em duas fases que apresentou a cor castanha clara, foi centrifugada a 10000 rpm durante 10 min para remover a solução contendo CQDs fluorescentes do precipitado preto. A fase líquida para aformação de pontos quânticos de carbono (CQDs) com aplicação em fotocatálise, e a fase sólidapara a formação de catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação de biodiesel, ambos representados na Figura 1[4,5].

Figura 1- Esquema das metodologias para (a) síntese de obtenção do CQDs (b) amostra de ZnO e ZnO / CQDs preparada com o método sonoquímico para aplicação em fotocatálise (c) reação de transesterificação do biodiesel.



Resultados e Discussão

Os pontos quânticos de carbono (CQDs) para a aplicação em fotocatálise, foi derivado apartir da adição do óxido de zinco ao CQDs no sistema pelo método sonoquímico. A baixa temperatura a 100 ℃ foi a eficiência da formação de uma estrutura cristalina monofásica para aumentar os CQDs em picos que se correlacionam com a wurtzite ZnO (JCPDS = 36-1451) a 31,77, 34,48 e 36,50 que se correlacionam com o ZnO (100), (002) e (101) planos para as amostras CQDs. Entre as partículas de ZnO/CQDs, fornece uma melhor definição comparado com morfologia de ZnO puro, mas uma maior quantidade de aglomerados e maior tamanho de partícula, mas com estrutura de flor. A atividade fotocatalítica, observada a degradação da eficiência do ZnO puro e dos CQDs incluídos, foi eficiente na degradação do material com 70% de eficiência.

O catalisador heterogêneo grafite-quitosana para aplicação em reações detransesterificação de biodiesel foi possível ser obtido através da carbonização hidrotermal, nas condições propostas neste trabalho. Os perfis termogravimétricos (TG/DTG) demonstram que a eliminação do material residual é dependente da composição da amostra (quitosana ou grafite- quitosana). A presença de grafite não alterou o comportamento da matrix quitosana, mesmo após a realização da dopagem leva à remoção de materiais carbonosos a temperaturas mais baixas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o EDS foi realizada para observar as morfologias das amostras obtidas para o catalisador grafite-quitosana, apresentando um aspecto poroso.

Conclusão

Os resultados da fase líquida CQDs obtiveram rendimento quântico de 17,1% com dopagem em ZnO / CQDs para as aplicações por atividade fotocatalítica, observaram-se a degradação da eficiência do ZnO puro e os CQDs incluídos foram eficientes na degradação do azul de metileno com 70% da eficiência. A fase sólida, um catalisador de grafite-quitosana heterogêneo, obteve eficiência de processo por cromatografia gasosa com 36% de conversão e apresentou uma aplicação promissora como catalisador heterogêneo.

Referências Bibliográficas

[1] Sharshir, S. W., Peng, G., Wu, L., Essa, F. A., Kabeel, A. E., & Yang, N. The effects of flake graphite nanoparticles, phase change material, and film cooling on the solar still performance. Applied Energy, 191 (2017) 358-366.

[2] BRISCOE, Joe, et al. Biomass-derived carbon quantum dot sensitizers for solid-state nanostructured solar cells. Angewandte Chemie International Edition 54.15 (2015) 4463-4468. https://doi.org/10.1002/anie.201409290.

[3] WANG, Youfu; HU, Aiguo. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. Journal of Materials Chemistry C, v. 2, n. 34 (2014) p. 6921-6939.

[4] M. F. Gomes; Y. F. Gomes; A. Lopes-Moriyama; E. L. de Barros Neto; Carlson Pereira de Souza. Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors, Biomass Conversion and Biorefinery, https://doi.org/10.1007/s13399-019-00387-4, March 2019. (a)

[5] M. F. Gomes; Y. F. Gomes; A. Lopes-Moriyama; E. L. de Barros Neto; Carlson Pereira de Souza. Quantum dots from renewable precursors incorporated at zinc oxide by sonochemical method for photocatalytic properties, Engenharia Sanitária e Ambiental: Tecnologias para a Sustentabilidade 2, Editora Atena, Abril 2019. (b)

MAPEAMENTO DO DIAGRAMA TERNÁRIO SISTEMA - GASOLINA+TENSOATIVO+GLICERINA

André L. O. de Almeida*; Eduardo L. B. Neto;

****andreoliveirahc@hotmail.com***

Introdução

Jonh Knechtel (Cambridge, Massachusetts - 2009) afirma, em uma publicação da revista *FUEL,* que o futuro se encontra no pluralismo energético. Que uma vez que nossa infraestrutura estiver hábil para interconectar diferentes tipos de combustíveis e sistemas de distribuição, nossa economia será liberada da dependência prejudicial a uma única matéria-prima. Órgãos ambientais exigem, de forma cada vez mais constante, a utilização de fontes de energia renováveis ou de menor potencial poluidor, visto que a emissão de gases poluentes na atmosfera - COx, NOx, SOx e fuligem - tem se intensificado com o aumento da frota de veículos movido à combustíveis fósseis no Brasil e no mundo. Alternativas para as exigências de tais órgãos são os biocombustíveis, e dentre esses o biodiesel merece destaque. O biodiesel não tem ligação direta com o presente trabalho, contudo a glicerina – co-produto da produção de biodiesel – exerce um papel fundamental nesse estudo. Nesse contexto, este trabalho aborda o mapeamento dos diagramas ternários dos compostos envolvidos no sistema (diesel + solução de glicerina + tensoativos), visando um futuro aproveitamento energético da glicerina para aplicação em motores de combustão interna. Avaliando a influência da glicerina no sistema e dos tensoativos citados. Além de determinar a curva binodal para o sistema em questão. Obter as *tielines* (curvas de amarração) através da densidade para determinar a composição das fases.

Metodologia

As misturas que tiveram seus ternários mapeados foram os sistemas:

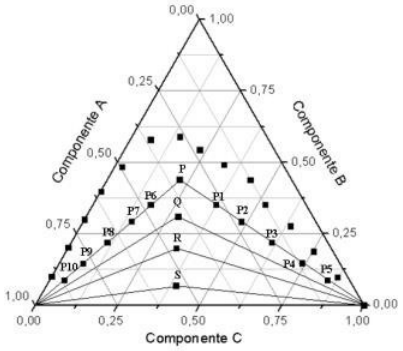
- Diesel + Tensoativo R40 + Sol. Aq. 15% de glicerina;
- Diesel + Tensoativo R40 + Sol. Aq. 0% de glicerina.

Pegou-se 5 pontos para cada sistema abaixo da curva binodal encontrada. A partir desses pontos (chamados de solução mãe) derivou-se mais 10 novos pontos no diagrama. Sendo 5 caminhando no sentido do diesel e 5 caminhando para o sentido do vértice da solução de glicerina.

As adições de diesel e solução aquosa de glicerina seguiram à uma sequência lógica na qual a massa do ponto posterior seria igual à anterior vezes 2, iniciando-se com 0,5 g. Dessa forma conseguiu-se que os pontos se encontrassem de forma equidistantes dentro do diagrama.

Assim sendo, foi possível varrer uma região significativa do gráfico mostrado na Figura 1

Figura 1:Mapeamento do ternário (a leitura do diagrama se dá no sentido anti-horário).



FONTE: Autor

Solução mãe

Na Figura 1 podemos perceber as soluções mãe (*P, Q, R* e *S*) escolhidas. Foram produzidas 25 g de cada solução mãe para os sistemas com 0 e 15% de glicerina. As etapas usadas para encontrar os pontos previamente selecionados no diagrama seguem a seguir:

1. Definiu-se no programa computacional *Origin 8.0* os pontos de interesse;
2. Verificou-se as concentrações correspondentes a cada ponto escolhido;
3. Fixou-se 25 g como sendo a massa total de solução mãe;
4. Pesou as massas encontradas;
5. Separou 10 tubos de ensaio e adicionou 2 g de solução mãe em cada.

Solução derivada

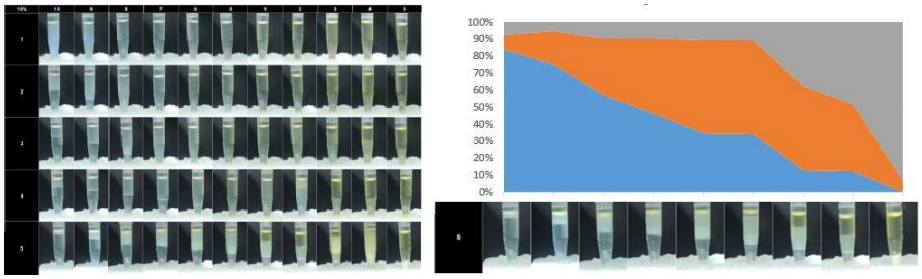
Para se ter pontos equidistantes no diagrama e varrer de forma significativa o ternário em questão, adicionou-se em cada tubo de ensaio contendo 2 g de solução mãe, quantidades de diesel (para as soluções derivadas de 1 até 5 Eq 3.1) e solução de glicerina (para as soluções derivadas de 6 até 10 Eq. 3.2).

$$Massa\ DieselPi = Massa\ DieselPi + 1 \times 2 \quad (3.1)$$
$$Massa\ Sol.GlicerinaPi = Massa\ Sol.GlicerinaPi + 1 \times 2 \quad (3.2)$$

Verificação visual das fases formadas

Uma vez que todos os pontos estavam prontos (ao todo 110 pontos) transferiu-se do tubo de ensaio para microtubos do tipo eppendorf, os quais foram levadas à centrifuga de alta rotação por 10 min a 8000 rpm. Após isso todos os tubos foram centrifugados, fotografou-se cada tubo, de forma a ter melhor identificação visual das fases formadas.

Resultados e Discussão



Observando apenas a linha 5, verificou-se, claramente, a formação de 3 fases com um crescente aumento da fase mais leve correspondente ao diesel. Para melhor visualizar essas mudanças de fases, decidiu-se fazer um gráfico de fração volumétrica.

Conclusões

Assim como ocorreu nos dois sistemas estudados, houve a existência de uma região de 3 fases para o ponto de convergência da *tieline.* Comprovando o que se esperava.

Referências Bibliográficas

David Calvo, J. L. (17 de Junho de 2016). Phase equilibria of mixtures of surfactants and viscoelastic properties. *Fluid Phase Equilibria*, p. 7.
Nada H. Baalbaki, G. B. (08 de Março de 2017). A pseudo-quantitative ternary surfactant ion mixing plane phasediagram for a cationic hydroxyethyl cellulose with dodecyl sulfatecounterioncomplex salt. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*, p. 7.
R. Aboofazeli, C. B. (27 de Abril de 1994). Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. III. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containingwater-lecithin-isopropyl myristate and either an alkanoic acid, amine, alkanediol, polyethylene glycol alkyl et. *International Journal of Pharmaceutics*, p. 10.
FUEL, Jonh Knechtel, ed., Cambridge, Massachusetts: MIT Press and Alphabet City Media, Inc., 2009.

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM EM UM PROCESSO BATELADA USANDO ETANOL SUPERCRÍTICO

Kelvin G. Guimarães; Janiele A. E. R. Galvão; Jonathan N. B. Silva; Ian M. Silva; Saulo H. G. Azevêdo; Osvaldo Chiavone-Filho; Humberto N. M. Oliveira

****kelvin.gama@gmail.com***

Introdução

O aumento dos problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis levou a diversos estudos na área de energias renováveis nos últimos anos. Desse modo, o biodiesel tem se desenvolvido como um combustível alternativo oriundo de fontes renováveis. Uma metodologia para a síntese do biodiesel é a transesterificação usando álcool em condições supercríticas. Nessa situação, a mistura entre o álcool e o óleo vegetal se torna mais homogênea e assim, a reação se desenvolve mais rapidamente. Além disso, não é necessário o uso de catalisadores, tornando o processo de purificação do produto se torne mais simples e menos nocivo ao meio ambiente [1]. Desse modo, o presente trabalho estudou a transesterificação supercrítica como técnica alternativa à produção de biodiesel empregando como matéria-prima o óleo de gergelim, que possui um potencial de expansão no seu cultivo, principalmente na região Nordeste.

Metodologia

As reações de transesterificação em condições supercríticas foram conduzidas em um reator da marca Parr Instruments Co. de 300 mL de volume. O aparato experimental montado se encontra na Figura 1. Os experimentos foram feitos da seguinte maneira: o óleo e o etanol foram colocados, de acordo com as razões molares estudadas, no reator que em seguida foi fechado e deu-se início ao aquecimento e à agitação do meio reacional. Com a estabilização da temperatura no valor desejado e com a pressão acima do ponto crítico foi iniciada a contagem do tempo de reação.

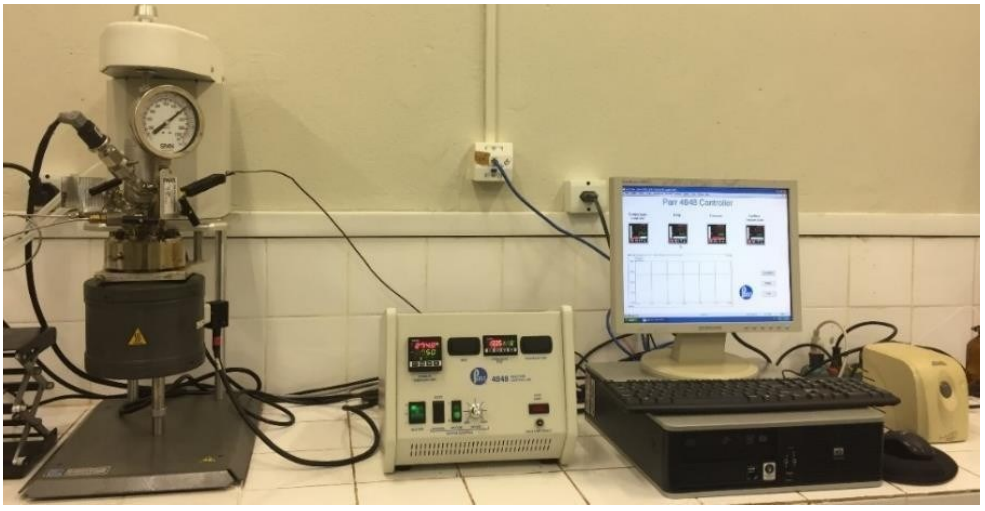


Figura 1. Aparato Experimental. Fonte: Autor

Resultados e Discussão

Os resultados dos experimentos são mostrados na Tabela 1. Foram realizados ao todo 11 experimentos com o objetivo de determinar a melhor condição de temperatura, razão molar óleo:etanol e tempo de reação.

Tabela 1. Teor em Ésteres da Reação de Transesterificação Supercrítica. Fonte: Autor

Temperatura (°C)	Razão molar óleo:etanol	Tempo (min)	Teor em ésteres (%)
260	1:36	7,5	10,23
290	1:36	7,5	46,81
260	1:48	7,5	7,00
290	1:48	7,5	50,97
260	1:36	30	16,82
290	1:36	30	47,53
260	1:48	30	13,40
290	1:48	30	56,62
275	1:42	15	21,69
275	1:42	15	21,74
275	1:42	15	20,22

Como observado na tabela, o melhor resultado foi de 56,62% produzido na temperatura de 290 °C, com razão molar óleo:etanol de 1:48 e tempo de 30 minutos. A temperatura desempenhou um papel importante no rendimento da reação, sendo que em condições onde a razão molar e o tempo de reação foram os mesmos, a mudança da temperatura de 260 °C para 290 °C influenciou positivamente no teor de ésteres etílicos do produto. A temperatura da reação é o principal parâmetro para determinar a extensão da reação em regiões perto da temperatura crítica do álcool, de modo geral um aumento nessa variável melhora a conversão da reação e a taxa da reação. No entanto, em temperaturas muito elevadas o rendimento diminui devido à degradação dos ésteres [2]. Nesse trabalho, não foi observado esse comportamento nas temperaturas estudadas. O tempo da reação se relaciona com a temperatura influenciando diretamente, mas em menor intensidade, no experimento através da cinética da reação enquanto a razão molar não possui um efeito tão significativo quanto as outras variáveis estudadas.

Conclusões

Esse estudo avaliou o óleo de gergelim como possível matéria-prima para a produção de biodiesel empregando a transesterificação em condições supercríticas como metodologia. O máximo rendimento em teor de ésteres foi de 56,62% e foi obtido na temperatura de 290 °C, razão molar óleo:etanol de 1:48 e tempo de 30 minutos. Foi observado que a temperatura foi a variável estudada que mais influenciou no rendimento da reação, sendo que com o aumento da mesma o teor de ésteres também aumentou.

Referências Bibliográficas

[1] Saka, S; Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel., 80, p. 225-231, 2001.

[2] Silva, C; Oliveira, J.V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. Brazilian Journal of Chemical Engineering., 31(2), p. 271-285, 2014.