



XXVI Workshop do PRH44.1 em Petróleo, Gás e Biocombustíveis

27 a 29 de julho de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



LIVRO DE RESUMOS

Sumário

PALESTRA: BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA COMO MATÉRIA-PRIMA EM POTENCIAL PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS E GASOSOS.....	3
PROPRIEDADES DE NOVAS FORMULAÇÕES GASOLINA-ÁLCOOL PARA USO COMO COMBUSTÍVEL.....	4
AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVO À GASOLINA.....	6
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ÁGUA + FENOL + 1-BUTANOL A 303,15 K.....	8
UTILIZAÇÃO DE TENSOATIVOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO.....	10
ESTUDO DA PERFORMANCE DE CATALISADORES BIMETÁLICOS A BASE DE NI E CO SUPORTADOS EM PEROVSKITA DE LAAL₃ PARA REFORMA A SECO DO METANO.....	12
PRODUÇÃO DE H₂ VERDE EMPREGANDO ENERGIA RENOVÁVEL A PARTIR DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.....	14
SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS DE COFe₂O₄ E COFe₂O₄:TiO₂ PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.....	16
OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS – PARTE III.....	18
HIDROFOBIZAÇÃO DE POLIURETANO ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL.....	20
PALESTRA: SISTEMAS DE SUPERVISÃO E AQUISIÇÃO DE DADOS (SCADA) APLICADOS AO MONITORAMENTO DE PROCESSOS E EQUIPAMENTOS EM TEMPO REAL.....	22
CONTROLE INTELIGENTE DE FORÇA EM ATUADORES ELETRO-HIDRÁULICOS UTILIZANDO REDE NEURAL ARTIFICIAL.....	23
CONTROLE DE MOTORES DC APLICADO A UM MANIPULADOR FLEXÍVEL DESTINADO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS.....	25
DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS PARA MEDIR AS COMPONENTES DA FORÇA DE RISCAMENTO EM UM ESCLERÔMETRO PENDULAR DE PASSE ÚNICO.....	27
MODELAGEM DA PROPAGAÇÃO DE RUÍDOS EM PARQUES EÓLICOS.....	29
ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DE MEMBRANAS UTILIZADAS EM DESSALINIZADORES DE ÁGUA PRODUZIDA.....	31
DESENVOLVIMENTO DE UM ADITIVO MULTIFUNCIONAL PARA BIODIESEL.....	33
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM UM TUBO COM ALETAS CIRCULARES SUBMETIDO AO ESCOAMENTO TURBULENTO.....	35
MÉTODO DE MEDIÇÃO APLICADO À INSPEÇÃO DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL.....	37
PALESTRA: COMO IMPULSIONAR A ELETROREDUÇÃO DE CO₂ A NÍVEIS INDUSTRIAIS?.....	39
EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROEMULSÃO E NANOEMULSÃO.....	40
ESTABILIDADE TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE NANOEMULSÕES E SUA APLICAÇÃO NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.....	42
ESTUDO OPERACIONAL DO EBULIÔMETRO OTHMER MODIFICADO PARA SISTEMAS AQUOSOS COM ELETRÓLITOS.....	44
ELETROLISADORES HÍBRIDOS PARA CONVERSÃO DE CO₂ A COMBUSTÍVEIS E PRODUTOS DE VALOR AGREGADO.....	46
DADOS EXPERIMENTAIS DE SOLUBILIDADE DE CLORETO DE CÁLCIO EM MISTURAS DE ÁGUA E MONO ETILENOGLICOL EM 298.15 E 323.15 K.....	48
ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO CaCO₃ EM ÁGUA NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CO₂.....	50
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÕES DE VAPOR PARA O ÓLEO DE SOJA.....	52
MÉTODOS DE ANÁLISE DE AROMÁTICOS E POLIAROMÁTICOS EM CORPOS D'ÁGUA.....	54
PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS SORVENTES (FPS) PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO.....	56

Biomassa lignocelulósica como matéria-prima em potencial para produção de combustíveis líquidos e gasosos

*Carlos Eduardo de Araújo Padilha**

**carlospadilha.eq@gmail.com*

O crescente uso de energias renováveis ao redor do planeta é uma resposta dos países às pressões sobre desenvolvimento sustentável. O acordo de Paris, firmado em 2015, estabeleceu algumas diretrizes para mitigar a emissão de gases de efeito estufa, de modo que isto induz a substituição de combustíveis de origem fóssil por combustíveis renováveis, incluindo combustíveis oriundos de biomassas lignocelulósicas. Sendo formadas basicamente por polissacarídeos e lignina, as biomassas lignocelulósicas são proeminentes matérias-primas de combustíveis líquidos (etanol, gasolina, bio-óleo e combustíveis de aviação) e gasosos (biogás, gás de síntese e hidrogênio) já consolidados e oferecem benefícios ao meio ambiente. Diferentes caminhos para transformação das biomassas em combustíveis são apresentados na literatura, os quais se utilizam de rotas termoquímicas e/ou rotas fermentativas. Apesar destes pontos, desafios tecnológicos e a apuração do real ganho em termos de sustentabilidade devem ser considerados para a futura consolidação dos combustíveis derivados em biomassas lignocelulósicas.

**PROPRIEDADES DE NOVAS FORMULAÇÕES GASOLINA-ÁLCOOL PARA USO COMO
COMBUSTÍVEL****Thiago V. Figueiredo; Camila G. Pereira;*****tvarellaf@gmail.com****Introdução**

O consumo de combustíveis fósseis é uma crescente devido à alta demanda energética dos setores industriais. Entretanto a utilização desses combustíveis gera resíduos tóxicos e potencialmente danosos ao meio ambiente levando ao aumento do efeito estufa e também acarretando em episódios de chuva ácida [1]. Para suprir a demanda energética em acordo com as questões ambientais tem-se utilizado alternativas renováveis como os álcoois em associação à gasolina.

Entretanto para que novas formulações cheguem ao consumidor final são necessários estudos que caracterizem essas misturas. A literatura científica já dispõe de vários estudos sobre associação de gasolina com álcoois como o etanol e o n-butanol. Visando preencher lacunas da literatura foram realizadas misturas de gasolina comercial do tipo C, tratada para remoção do etanol contido, com outras porcentagens de etanol e também de n-butanol. Para caracterizá-las foram escolhidos dois parâmetros para este estudo, a densidade e a curva de destilação.

A densidade está relacionada com a razão massa/volume e interfere em questões de logística e também influencia no dimensionamento de tanques de combustíveis de automóveis [2]. As curvas de destilação denotam o comportamento do combustível acerca de como sua massa varia em função da temperatura podendo ser definidos pontos que interferem no desempenho de motores como temperatura de partida a frio, aceleração, consumo e geração de depósitos nas câmaras de combustão.

Portanto o presente trabalho tem como objetivo definir essas propriedades para diferentes porcentagens de etanol ou n-butanol adicionados à gasolina pura obtida pela extração do álcool contido na gasolina comercial do tipo C.

Metodologia

Foi utilizada gasolina comercial do tipo C adquirida em um posto de combustíveis local cujo distribuidor é a BR-Distribuidora. Foi realizada a medição da densidade dessa gasolina em um densímetro automático (Anton Paar DMA 4500 M) a uma temperatura de 20 °C e realizadas em triplicata seguindo a norma ASTM D4052 [3].

Em seguida foi realizado um tratamento para remoção do etanol contido na gasolina comercial utilizando o método de extração líquido-líquido onde o solvente extrator escolhido foi a água destilada. Após três lavagens com água destilada e separação da fase oleosa foi novamente realizada a medição da densidade dessa gasolina tratada. Com a gasolina tratada foram feitas as formulações utilizando etanol (5, 10 e 15%) e n-butanol (5, 10 e 15%) e suas densidades foram novamente medidas seguindo o mesmo método.

As curvas de destilação, então, foram 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 20 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 300 °C, utilizando como gás de purga o nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

Resultados e Discussão

As análises de densidade foram registradas em triplicata e uma média dos valores foram calculados. A tabela abaixo mostra os valores médios obtidos a 20 °C.

Gasolina Tipo C (g/cm ³)	Gasolina Tratada (g/cm ³)	Gasolina Tratada + Etanol 5% (g/cm ³)	Gasolina Tratada + Etanol 10% (g/cm ³)	Gasolina Tratada + Etanol 15% (g/cm ³)	Gasolina Tratada + n-Butanol 5% (g/cm ³)	Gasolina Tratada + n-Butanol 10% (g/cm ³)	Gasolina Tratada + n-Butanol 15% (g/cm ³)
0,74575	0,76543	0,77025	0,77571	0,78621	0,76021	0,76535	0,77165

Essas análises corroboram os resultados da literatura que descrevem ao aumento da densidade da gasolina quando ocorre a adição de álcoois [4]. Entretanto houve um comportamento anômalo com a gasolina após tratamento cuja densidade foi superior que a gasolina comercial do tipo C em todas as medições realizadas. Possivelmente esse comportamento ocorreu devido à presença de pequena quantidade de água advinda do processo de extração do etanol.

Para as curvas de destilação foram obtidos resultados coerentes com adição de álcoois à gasolina como elevação da volatilidade da mistura gasolina-etanol em todas as proporções [5]. Para as misturas com n-butanol o comportamento da gasolina pura (após tratamento) é bastante similar ao das misturas com até 10% de n-butanol devido a cadeia carbônica mais longa que se assemelha às parafinas da gasolina [5].

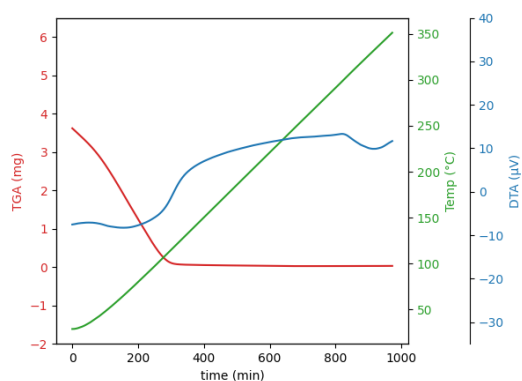


Figura 1: Gasolina Pura (após tratamento)

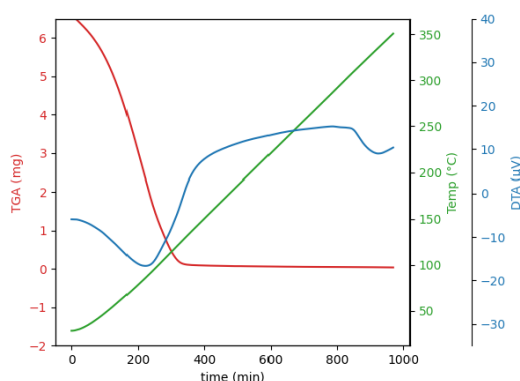


Figura 2: Mistura com 10% etanol

Referências Bibliográficas

- [1] Zhang, H. R.; Eddings, E. G.; Saforim, A. F. Pollutant emissions from gasoline combustion. 1. Dependence on fuel structural functionalities. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 15, p. 5615–5621, 2008.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Kalghatgi, G.; Stone, R. Fuel requirements of spark ignition engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, v. 232, n. 1, p. 22–35, 2018.
- [5] 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.

AVALIAÇÃO DE ÉSTERES DESTILADOS DO BIODIESEL COMO ADITIVO À GASOLINA

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

*fernanda.limarei@gmail.com

Introdução

A substituição total ou parcial de combustíveis fósseis por biocombustíveis ajuda a reduzir impactos negativos ao meio ambiente, já que minimiza os efeitos da emissão de poluentes como CO, CO₂, NO_x, SO_x e matéria particulada. As formulações que vem sendo utilizadas atualmente, apesar de suas evidentes vantagens, ainda apresentam desvantagens a serem contornadas, como a diminuição do poder calorífico, aumento do calor de vaporização, diminuição da lubricidade e aumento da volatilidade causados pela adição de etanol na gasolina [1]. Para contornar essas desvantagens, diversos estudos demonstram a eficácia de aditivação com compostos oxigenados, com a finalidade de se obter blends de combustíveis com melhores características e eficiência energética [2]. Assim, este projeto objetiva examinar o efeito de novos aditivos oxigenados, derivados da destilação do biodiesel, sobre a qualidade da gasolina, através de análises de consumo em motor de combustão e da avaliação dos gases de emissão.

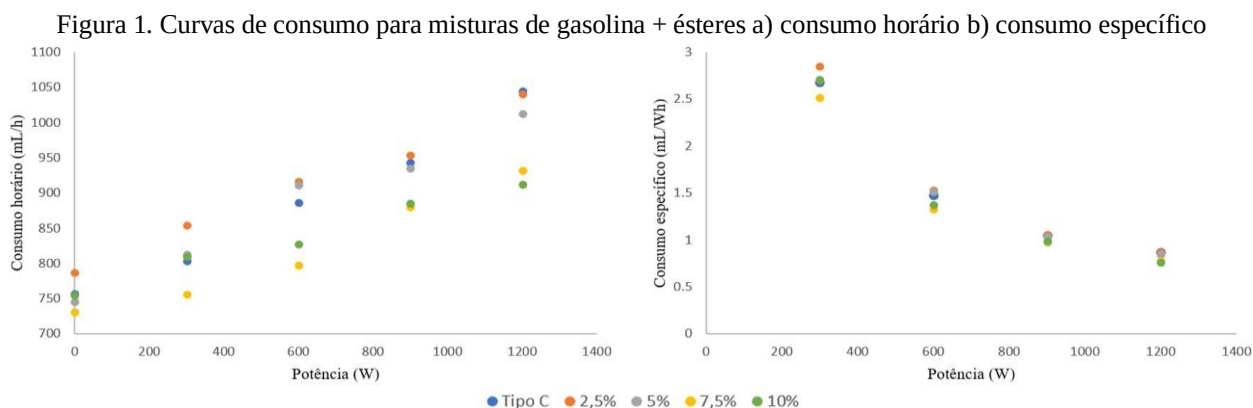
Metodologia

Os ésteres foram obtidos através da destilação simples do biodiesel, a pressão atmosférica, cujas frações leves foram utilizadas em mistura com a gasolina a diferentes concentrações (0, 2,5, 5, 7,5 e 10% - V/V). Os ésteres puros e em mistura serão caracterizados conforme a Resolução ANP N° 40, através dos métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da American Society for Testing and Materials (ASTM).

O desempenho do motor será avaliado quanto ao consumo horário/específico e às emissões provenientes da combustão. Os dados referentes às emissões serão capturados através de um analisador de gases GreenLine para a detecção de CO, CO₂, NO_x e fuligem. Já o consumo foi avaliado utilizando-se o motor acoplado a um dinamômetro elétrico equipado com um painel para controle de carga. Foram obtidas curvas de consumo dos combustíveis mantendo-se a rotação do motor e variando-se a potência.

Resultados e Discussão

Os ensaios de consumo foram realizados medindo-se o tempo necessário para o consumo de 5 mL do combustível, em triplicata, para valores de potência que variaram de 0 a 1200 W. As curvas de consumo horário e consumo específico foram geradas, de acordo com a figura 1.

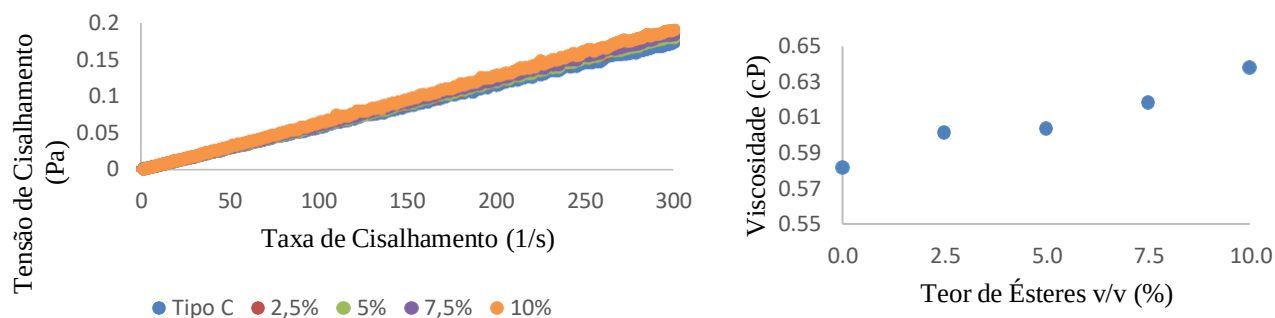


Fonte: Autor.

Observa-se que o consumo horário das formulações aumenta com o aumento da potência dissipada pelo motor e que o consumo das formulações com os ésteres, apesar do menor poder calorífico, foi semelhante à gasolina tipo C. Já o consumo específico é um indicativo da eficiência do motor, visto que correlaciona o volume consumido à potência efetiva. Constata-se que o consumo específico para todas as formulações analisadas diminui com o aumento da potência, e ainda que a diferença entre as formulações diminui à medida que a potência aumenta, não havendo alterações significativas de eficiência em relação à gasolina tipo C.

Também foram realizadas análises reológicas das formulações, conforme as curvas de fluxo e de viscosidade (ajustadas pelo modelo de Newton) dispostas na figura 2.

Figura 2. Curvas de fluxo e de viscosidade para as formulações de gasolina + ésteres.

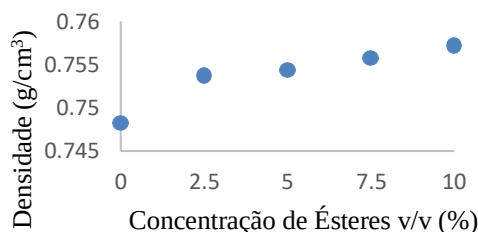


Fonte: Autor

As formulações apresentaram comportamento de fluido newtoniano, em que a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento e a viscosidade é constante. Observou-se ainda que a viscosidade das amostras aumentou com o aumento do teor de ésteres, com uma elevação de 9,72%, não alterando o combustível base de forma significativa.

A densidade das formulações de gasolina tipo C aditivada com os ésteres estão dispostas na Figura 3.

Figura 2. Curvas de fluxo e de viscosidade para as formulações de gasolina + ésteres.



Fonte: Autor

O aumento do teor de ésteres causou um aumento na densidade do combustível, com uma variação de 1,2%. Isso se deve à maior densidade dos ésteres puros, que apresentou um valor de 0,8112 g/cm³.

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. Verifica-se, através das curvas de consumo horário e específico, que a aditivação do combustível não altera de forma significativa a eficiência do motor, além de aumentar a viscosidade e a densidade do combustível, ainda que de forma pouco expressiva.

Referências Bibliográficas

- [1] Gravalos, I.; Moshou, D.; Gialamas, T.; Xyradakis, P.; Kateris, D.; Tsiropoulos, Z. Performance and Emission Characteristics of Spark Ignition Engine Fuelled with Ethanol and Methanol Gasoline Blended Fuels. *Alternative Fuel*, 155-174, 2011.
- [2] Jenkins, W.; Munro, M.; Nash, S.; Chuck, C. J. Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ÁGUA + FENOL + 1-BUTANOL A 303,15 K

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

*amandacarvalhovb@gmail.com

Introdução

As águas residuárias petrolíferas contêm diversos contaminantes capazes de causar impactos ambientais, necessitando-se, assim, de tratamentos, devido ao seu volume e complexa composição. Os fenóis são compostos orgânicos encontrados nessas águas e sua remoção tem sido estudada por diversos pesquisadores [1]. A extração líquido-líquido é um dos métodos mais explorados e considerado a melhor escolha para tratar águas residuais contendo fenol com altas concentrações (acima de 1000 mg.L⁻¹), devido sua eficiência na recuperação [2]. Para se obter dados que simulem a recuperação do fenol nessas águas, são determinados dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL). Portanto, objetiva-se, com este trabalho, estudar o ELL do sistema aquoso com fenol a fim de se obter dados que possam ser aplicados a processos de extração líquido-líquido da indústria de petróleo.

Metodologia

O sistema foi composto pelos reagentes: 1-Butanol (Merck – [CAS 71-36-3] - pureza 99,8 %), Fenol (Dinâmica – CAS [108-95-2] – teor mín. 99%) e água deionizada. Os dados de pureza foram informados pelos fabricantes. A técnica utilizada para obtenção das composições das *tie lines* foi baseada na metodologia apresentada por Oliveira e Aznar (2010) [3], em que, para determinar a concentração de fenol, utilizou-se dados de espectrofotometria UV-vis (Espectrofotômetro UV-visível Du-8200 Drawell) e densimetria (densímetro Anton Paar DMA 4500 M) para determinar a concentração de água. A fração de 1-butanol foi obtida através da diferença das demais frações.

O espectro de absorção no UV-vis foi obtido através de uma varredura em função do comprimento de onda e a curva de calibração foi feita utilizando o comprimento de onda igual a 270 nm como padrão, com concentrações conhecidas de fenol em água. Os experimentos de solubilidade e equilíbrio foram realizados em células de equilíbrio, que são câmaras de vidro encamisadas, possibilitando controlar a agitação e temperatura do sistema, que foi mantida a 303,15 K e pressão atmosférica. As células estavam conectadas por mangueiras e ligadas a um banho termostático que manteve a temperatura estável durante o processo. Para atingir o equilíbrio, agitou-se o sistema por 5 h e, em seguida, manteve-se em repouso por 18 h. As coletas das amostras das fases em equilíbrio e em ponto de névoa foram feitas com seringas de plástico de 5 mL e agulhas.

Resultados e Discussão

Os dados de calibração no espectrofotômetro UV, com o comprimento de onda 270 nm, da absorbância (A) em função da concentração de fenol (C), em g.mL⁻¹, estão dispostos na tabela 1 e figura 1. Pela regressão linear (R² = 0,9990), obteve-se a seguinte equação:

$$A = 15853,8145 \times C \quad (1)$$

Através das medidas de densidade dos pontos de nuvem, apresentados na tabela 2, foram obtidas as equações (2 e 3) para a densidade de cada fase, em função das frações mássicas da água e fenol, onde ρ é a densidade da solução (kg.m⁻³), w_1 é a fração mássica da água e w_2 é a fração mássica do fenol.

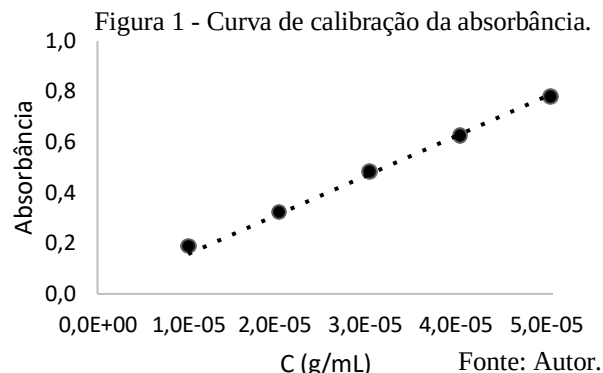
O equilíbrio líquido-líquido do sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 303,15 K está apresentado na figura 2. O diagrama ternário obtido é do tipo 2, mostrando a eficiência do solvente (1-butanol) em extrair o fenol da água. Isso se deve a completa miscibilidade do solvente com o fenol, miscibilidade parcial com a água e o

tamanho da região de duas fases no sistema. Os dados obtidos estão de acordo com os dados da literatura [3], onde o mesmo sistema foi avaliado nas temperaturas de 297,15 K e 313,15 K.

Tabela 1 - Absorbância x Concentração de Fenol a 270 nm.

$10^5 C \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	A
0,995	0,19
1,990	0,323
2,985	0,483
3,980	0,624
4,975	0,779

Fonte: Autor.



Fonte: Autor.

Tabela 2- Frações mássicas da curva binodal e densidade do sistema (água+fenol+1-butanol) a 303,15 K.

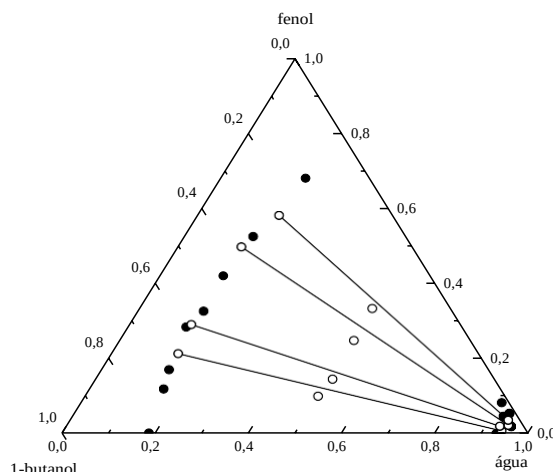
Fração mássica			$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	Fração mássica			$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$
Água	Fenol	1-Butanol		Água	Fenol	1-Butanol	
0,1868	0,0000	0,8132	845,55	0,9012	0,0823	0,0165	998,13
0,9304	0,0000	0,0696	986,17	0,9522	0,0203	0,0275	995,93
0,1464	0,1701	0,6836	875,20	0,9536	0,0182	0,0282	995,77
0,1263	0,2833	0,5904	904,48	0,1491	0,5236	0,3273	980,13
0,1604	0,1188	0,7208	868,27	0,9315	0,0542	0,0143	1001,93
0,1424	0,3254	0,5322	915,23	0,9228	0,0461	0,0311	944,21
0,1364	0,4195	0,4441	938,80	0,9072	0,0293	0,0635	997,34
0,1824	0,6807	0,1369	1020,12	0,9325	0,0529	0,0146	1001,72
0,1654	0,6322	0,2024	1000,22				

Fonte: Autor.

$$\text{Fase aquosa: } \rho = 813,85 + 185,20w_1 + 286,77w_2 \quad (2)$$

$$\text{Fase orgânica: } \rho = 799,41 + 273,71w_1 + 261,5w_2 \quad (3)$$

Figura 2- ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 303,15 K (●: pontos de névoa; ○: tie lines).



Fonte: Autor.

Conclusão

Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura, apresentando um diagrama ternário do tipo 2 e alta eficiência do 1-butanol na extração do fenol em água.

Referências Bibliográficas

- [1] Cavalcante, P. R. de M. 2016. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- [2] Xu, G.; Yang, D; Ning, P; Wang, Q; Gong, F.; Cao, H. The Journal of Chemical Thermodynamics, Volume 106, 2017, Pages 295-302, ISSN 0021-9614. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.004>.
- [3] Oliveira, L.H. de; Aznar, M. The Journal of Chemical Thermodynamics, Volume 42, Issue 11, 1379-1385, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.06.007>.

UTILIZAÇÃO DE TENSOATIVOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA REVISÃO

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

INTRODUÇÃO

A utilização de tensoativos possui uma grande variedade de aplicações dentro da indústria do petróleo. Esses estão presentes desde a perfuração, recuperação avançada [1], fratura e acidificação de poços, fluxo de parafina [2], desmulsificação [3], aditivos de gasolina dispersantes de fuligem, inibidores de corrosão, transporte, limpeza e aspectos ligados a proteção ambiental [4; 5]. No âmbito ambiental, é importante mencionar a água residual oleosa gerada a partir da prospecção e refino do petróleo [6]. Nas plataformas marítimas, esse efluente pode surgir pelo próprio processo de operação, seja por estar presente no reservatório, ou pela injeção em processos de recuperação do petróleo [7; 8]. Já nas refinarias, existe a demanda do tratamento da água oleosa remanescente do campo de produção para a sua injeção no poço em estratégias de recuperação secundária [6] – ou descarte, e, também, os efluentes oleosos proveniente do próprio refino [7]. Nesse sentido, esse trabalho irá revitalizar alguns estudos sobre o tratamento de água produzida com a utilização de tensoativos.

METODOLOGIA

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre o tema dos últimos 10 anos por meio de consultas às bases de dados online: SciELO, CAPES, Springer Open e ScienceDirect. Em seguida, selecionou-se alguns artigos, ANAIS, livros e teses, com a prioridade aos trabalhos mais recentes. De forma geral, os trabalhos destacados para discussão foram divididos em operações de floculação [7 e 9], extração líquido-líquido [8; 10], e na utilização de membranas [11].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rocha (2018) estudou a sinergia entre um tratamento realizado com polieletrólito a base de taninos associado a um tensoativo para água produzidas. Para ambas as técnicas em conjunto, com apenas 20 mg/L de polieletrólitos e 100 mg/L de tensoativo, observou a eficácia máxima de 92% de remoção [7].

Silva et al. (2020b) apresentou uma alternativa para remoção do óleo da água produzida utilizando tensoativo iônico – óleo de coco de babaçu saponificado – aliado a estratégia de floculação iônica com íons Ca^{+2} . Encontrou-se percentuais de remoção de óleo na faixa de 64% a 85%. [9].

Zolfaghari et al. (2019) elaboraram um trabalho sobre a demulsificação da água produzida advinda da injeção de soluções ASP (Alcalino – Tensoativos – Polímeros) utilizando tensoativos catiônicos. A análise por espectroscopia de fluorescência da fase aquosa separada, observou-se 89,4% de separação efetiva para o tensoativo catiônico Cloreto de Dodeciltrimelamônio (DTAC) após 3 horas sem agitação. [8].

Silva et al. (2020a) estudaram a utilização de microemulsões no tratamento de água produzida. Eles utilizaram para a microemulsão a própria água produzida como fase aquosa, querosene de aviação como fase oleosa e *Dissolvan*® ou *Lipesa*® como os tensoativos – além do álcool isoamílico como cotensoativo. Ao utilizarem a análise de comportamento de misturas através da rede de *Scheffé*, encontraram percentuais de 24 a 99% de remoção de óleo. [10].

Chew et al. (2017) elaboraram um trabalho sobre os efeitos dos tensoativos na destilação de membranas de contato direto para o tratamento da água produzida. Os resultados mostraram que tensoativos com menor balanço hidrolipídico poderiam tornar a membrana menos hidrofóbica e causar menos incrustações. Foram estudados 3 tipos de tensoativos: o Span 20, Tween 20 e o SDS [11].

Tendo em vista os artigos mencionados, é possível constatar que existe uma riqueza de aplicações de tensoativos no tratamento da água produzida. Nesse sentido, Rocha (2018) teve os testes com tensoativos uma maior formação de flocos e maior captura do óleo disperso nos estudos de floculação e justificou a aplicação desse trabalho em escala piloto, e possível industrial, devido aos ganhos de eficiência do uso combinado das tecnologias de tratamento chegarem a 11% de acréscimo. Silva et al. (2020b) em parâmetros de pH maiores que 7, proporção tensoativo/ sal de 1:1 e com 15 minutos de agitação, chegaram a obter um percentual de extração de 100% do óleo. Além disso, Silva et al. (2020a) e Zolfaghari et al. (2019) mostraram eficiências significativas de tratamento da água produzida de aproximadamente 90 a 100% com metodologias semelhantes e com diferentes modos de aplicações dos tensoativos – um em microemulsão e outro com tensoativo puro, respectivamente. E, por fim, Chew et al. (2017) sugeriram que a membrana de destilação de contato direto deve ser considerada como uma opção para água produzidas com menor concentração de óleo e maiores proporções de hidrocarbonetos mais leves para viabilizar sua operação sem incrustações, mesmo com a presença de tensoativos com baixo HBL como o Span 20.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOUZA, T. T. C. **Análise Técnico-Econômico de Métodos de Injeção de Microemulsão na Recuperação Avançada de Petróleo**. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil, 2017.
- [2] GOMES, E. A. S. **Estudo da Cristalização de Parafinas em Sistemas Solventes/Tensoativos/Água**. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil, 2009.
- [3] OVALLES, C.; BOLIVAR, R.; COTTE, E.; AULAR, W.; CARRASQUEL, J.; LUJANO, E. Novel Ethoxylated surfactants from low-value refinery feedstocks. **Fuel**. Venezuela. v. 80. p. 575. March, 2001.
- [4] DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações**. 3ª Ed. São Paulo: Blucher, 2011.
- [5] BHARWAJ, A.; HARTLAND, S. Applications of surfactants in Petroleum Industry. **Jornal of Dispersion Science and Technology**. Switzerland. v. 14. p. 87. March, 1993.
- [6] BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; SOUSA, E. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2014.
- [7] ROCHA, B. S. **Avaliação de metodologia combinada com uso de tensoativos e polieletrólitos para tratamento de água produzida**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil, 2018.
- [8] ZOLFAGHARI, R.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; RADIMAN, S. Cationic Surfactants for Demulsification of Produced Water from Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding. **Energy & Fuels**. Malaysia. v. 33. p. 115. July, 2019.
- [9] SILVA, D. C.; WANDERLEY, A. O.; PERES, A. E. C.; DANTAS, A. A.; DANTAS, T. N. C. Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil. **Journal of Materials Research and Technology**. Brasil. v. 9. p. 4476. May, 2020.
- [10] SILVA, D.; LUCAS, C.; JUVINIANO, H.; MOURA, M. C.; NETO, A.; DANTAS, T. Novel Produced Water Treatment Using Microemulsion Systems to Remove Oil Content. **Journal of Water Process Engineering**. Brasil. v. 33, p 101006. February. 2020.
- [11] CHEW, N. G. P.; ZHAO, S.; LOH, C. H.; PERMOGOROV, N.; WANG, R. Surfactant effects on water recovery from produced water via direct-contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**. Singapore. v. 528. p. 126. April, 2017.

ESTUDO DA PERFORMANCE DE CATALISADORES BIMETÁLICOS A BASE DE Ni E Co SUPPORTADOS EM PEROVSKITA DE LaAlO_3 PARA REFORMA A SECO DO METANO

Alexandre F. M. de Carvalho; Mayara A. Leal de O. Rodrigues*; Rodolfo L. B. de A. Medeiros; Heloisa P. de Macedo; Gilvan P. Figueredo; Marcos A. de F. Melo; Dulce M. de A. Melo.

*mayaraadriellyleal@gmail.com

Introdução

O aquecimento global é hoje um dos temas comumente discutidos pela comunidade científica. Devido à intensa emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) na atmosfera, como dióxido de carbono (CO_2) e gás metano (CH_4), o aumento contínuo das temperaturas globais da superfície terrestre e dos oceanos está ocorrendo e isso está gerando consequências à vida humana bem como ao meio ambiente [1,2]. Segundo a Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA, na sigla em inglês) [3], ainda que a atual pandemia do coronavírus tenha imposto lockdown e medidas de restrição em quase todo o mundo, os níveis de emissão desses GEE continuaram aumentando ao longo de 2020. A quantidade média de CO_2 na superfície terrestre foi de aproximadamente 412,5 ppm (partes por milhão) em 2020, um aumento de 2,6 ppm no ano e o aumento anual de metano na atmosfera foi próximo de 14,7 partes por bilhão (ppb), o maior aumento anual registrado desde que as medições começaram, no ano de 1983.

Em paralelo, para lidar com essa preocupação ambiental, muitos esforços de pesquisa estão sendo feitos, com foco no desenvolvimento de fontes de energia verdes e sustentáveis, como hidrogênio (H_2), biomassa, entre outros, as quais se acredita serem capazes de reduzir as taxas de emissão de CO_2 [1]. Nesse contexto, o processo chamado Reforma a Seco do Metano (RSM), o qual consiste na conversão de CO_2 e metano em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) – mistura denominada gás de síntese –, está se tornando uma relevante opção de utilização desses GEE.

Devido ao fato de que a RSM é uma reação fortemente endotérmica ($\Delta H^\circ = 247.3 \text{ kJ mol}^{-1}$), catalisadores de configuração metal-suporte vêm sendo sintetizados e aplicados no processo com o objetivo de otimizá-lo através de sua alta estabilidade e atividade catalítica. Sendo assim, o presente trabalho consistiu em estudar a influência do cobalto (Co) sobre o desempenho catalítico do níquel (Ni), quando ambos estão suportados no LaAlO_3 , tipo perovskita, estrutura que possui baixo custo, alta estabilidade e vastas propriedades físico-químicas. Os catalisadores foram sintetizados e testados no processo de RSM.

Metodologia

Para o preparo de todos os catalisadores, utilizou-se os reagentes $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), ureia (VETEC). Inicialmente o suporte LaAlO_3 foi preparado pelo método de síntese via reação de combustão assistida por micro-ondas por 5 min e em seguida calcinado a 900°C por 2 horas. Os óxidos de níquel e cobalto foram impregnados como fase ativa ao suporte LaAlO_3 por via úmida usando as soluções aquosas dos nitratos correspondentes. Em seguida o material foi seco a 60°C por 12 horas e calcinado a 700°C por 1h a razão de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em forno convencional. Para realização dos cálculos estequiométricos, foram usados os fundamentos da área de química dos explosivos e propelentes. Foi utilizado ureia como combustível 50% acima da composição estequiométrica. A Tabela 1 apresenta os catalisadores produzidos com cada concentração especificada de Co e Ni.

Tabela 1: Especificações dos catalisadores produzidos e suas respectivas siglas correspondentes

Catalisador	Conc. de Ni (% massa)	Conc. de Co (% massa)	SIGLA
Ni10/ LaAlO_3	10	0	Ni10
Ni9Co1/ LaAlO_3	9	1	Ni9Co1
Ni7Co3/ LaAlO_3	7	3	Ni7Co3
Ni5Co5/ LaAlO_3	5	5	Ni5Co5
Ni3Co7/ LaAlO_3	3	7	Ni3Co7

Todos os catalisadores produzidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) (Shimadzu modelo XRD 7000, CuK α , faixa de 2 θ de 20° a 90° com 0,01°/passo e 1°/min), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Shimadzu SSX 550 SuperScan), Teste de Redução a Temperatura Programada (RTP) (Autochem II 2920 da Micromeritics), Análises Termogravimétricas (TG) (TA Instrumentos) e Testes de Reforma a Seco do Metano com CO₂ (de atividade e de estabilidade) em reator de leito fixo.

Resultados e Discussão

De acordo com a Figura 1-a), observa-se a presença das fases LaAlO₃ romboédrica, NiO cúbica e Co₃O₄ cúbica para todos os catalisadores sintetizados, exceto o catalisador Ni10. Isso evidencia que os métodos de síntese foram aplicados com sucesso produzindo os componentes esperados para os catalisadores e sem contaminações.

A Figura 1-b) apresenta o rendimento de H₂ no decorrer do tempo em que foram realizados os testes catalíticos para cada catalisador produzido, podendo ser evidenciado que, a partir de aproximadamente 5 horas de reação, todos os catalisadores começaram a reduzir sua atividade, gerando menores rendimentos de gás hidrogênio. Pode-se perceber que os catalisadores Ni10 e Ni7Co3 obtiveram as menores reduções de rendimento quando comparados aos demais.

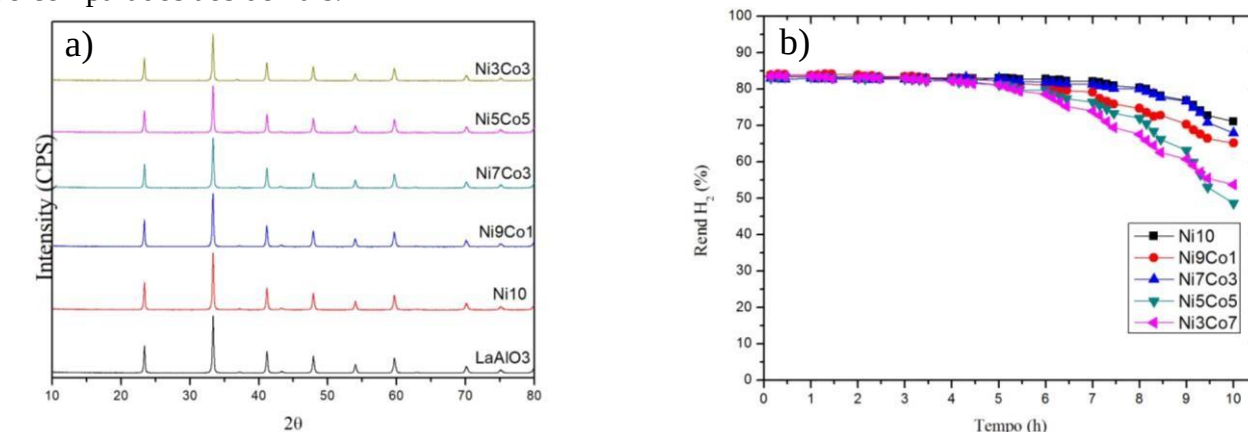


Figura 1: a) Difrátogramas dos catalisadores produzidos e b) Rendimento de H₂ em função do tempo de reação utilizando os catalisadores sintetizados.

Correlacionando essas observações com as informações da Tabela 2, a qual apresenta o percentual de formação de coque, fenômeno indesejável neste processo por ser responsável pela inativação dos catalisadores, é evidenciado que o catalisador Ni3Co7 possui apenas 4.63%, o menor percentual, mas que o catalisador Ni7Co3, quando comparado ao Ni10, possui menor percentual de coque com desempenho similar ao do Ni10 nos testes catalíticos. Por isso, observa-se então que o catalisador que melhor se aplica ao processo é o Ni7Co3 pois apresenta fatores favoráveis que, em conjunto, o tornam o mais adequado para a RSM.

Tabela 2: Quantidade percentual de coque formado para cada catalisador utilizado

CATALISADOR	COQUE (%)
Ni10	16,67
Ni9Co1	15,35
Ni7Co3	11,33
Ni5Co5	*ND
Ni3Co7	4,63

Referências Bibliográficas

- [1] BIAN, Zhoufeng; DAS, Sonali; WAI, Ming Hui; HONGMANOROM, Plaifa; KAWI, Sibudjing. A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO₂ Reforming of Methane. **Chemphyschem**, v. 18, n. 22, p. 3117-3134, 22 ago. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201700529>.
- [2] COOPER, Sue A.; RAMAN, K. K.; YIN, Jennifer. Halo effect or fallen angel effect? Firm value consequences of greenhouse gas emissions and reputation for corporate social responsibility. **J. Account. Publ. Pol.** 2018;37:226–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaccpubpol.2018.04.003>.
- [3] Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos. **Índice da NOAA rastreia como a poluição por gases de efeito estufa ampliou o aquecimento global em 2020**. Disponível em: <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2759/NOAA-index-tracks-how-greenhouse-gas-pollution-amplified-global-warming-in-2020>. Acesso em: 04 jun. 2021.

PRODUÇÃO DE H₂ VERDE EMPREGANDO ENERGIA RENOVÁVEL A PARTIR DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Suelya S. M. Paiva*; D. Medeiros de Araújo; Eduardo L Barros Neto; Marco A. Quiroz;

Carlos A. Martínez-Huitle; Elisama V. dos Santos

***suelyapaiva@live.com**

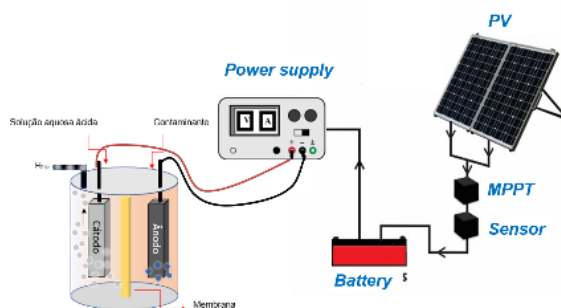
Introdução

O cenário das próximas décadas tende a piorar em relação ao acesso a água e energia. Com o crescimento populacional que deverá ultrapassar os 9 bilhões em 2050, a demanda irá seguir o mesmo ritmo de expansão, resultando num aumento de 55% no consumo de água e 80% de energia¹. Este problema vem sendo intensificado com a poluição ambiental, principalmente a poluição em corpos hídricos, que é causada dentre outros, pelo descarte inadequado de efluentes industriais e o derramamento de petróleo. Visando solucionar esses problemas, inúmeros tratamentos de efluentes vem sendo realizados, entretanto um elevado número de compostos orgânicos sintéticos, como corantes, produtos químicos industriais, e entre outros são caracterizados como recalcitrantes, possuindo uma elevada estabilidade e resistência a tratamentos convencionais². Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo empregar o processo de oxidação eletroquímica em sistema batelada, para degradação de compostos recalcitrantes como o vermelho de metila, com produção simultânea de H₂(g). A taxa de degradação do corante e a concorrente produção de H₂ será acompanhada em função do tempo de eletrólise.

Metodologia

Para o desenvolvimento do trabalho, foi necessário o planejamento e construção de um dispositivo eletrolítico (Figura 1) que pudesse atuar na oxidação eletroquímica de poluentes e produção catódica de H₂(g), acoplado a placas solares, resultando num processo produtivo e viável. Dessa forma, foi realizado um estudo sobre o efeito das diferentes densidades de corrente (15, 30 e 45 mAcm⁻²), bem como a produção de hidrogênio através da comparação do volume teórico³ e o produzido no sistema trabalhado.

Figura 1. Representação esquemática da célula eletrolítica para o tratamento eletroquímico com produção de H₂(g).



Fonte: Autora.

Neste estudo prévio, foi projetado um sistema em batelada com dois compartimentos, separados por uma membrana Nafion (tipo 350). No compartimento anódico foi empregada uma solução contendo 20 mg L⁻¹ de vermelho de metila dissolvido em 0,25 M ácido sulfúrico. No compartimento catódico foi empregada uma solução eletrolítica contendo 0,25 M ácido sulfúrico. Eletrodos de BDD e platina foram empregados como ânodo e cátodo respectivamente. Conectado ao compartimento catódico, uma mangueira captava e transportava o H₂(g)

produzido para uma bureta invertida, no qual foram realizadas marcações dos volumes nos tempos definidos (5,10,20,30,45,60,90,120,150,180 e 240min). O processo em batelada teve duração de 4h, de modo que foram coletadas amostras e quantificado o volume de H₂(g) produzido.

Os experimentos de eletrólise para produção de H₂ foram desenvolvidos acoplando dois módulos fotovoltaicos (FV) de silício policristalino (canadense CS6U-325p) conectados em série com uma potência de pico total de 640Wp. Conforme descrito em trabalhos anteriores⁴, os módulos fotovoltaicos foram colocados no telhado do NUPER, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, Brasil (W 350 12', S 050 54') inclinado em 5° e orientação sul (20° W). Em relação à eletricidade produzida em um sistema FV, também foi considerado MPPT (Victron Bluesolar 150/45-MC-4) conectado entre módulos FV e duas baterias (Solar Freedom, 12 V / 240 Ah cada).

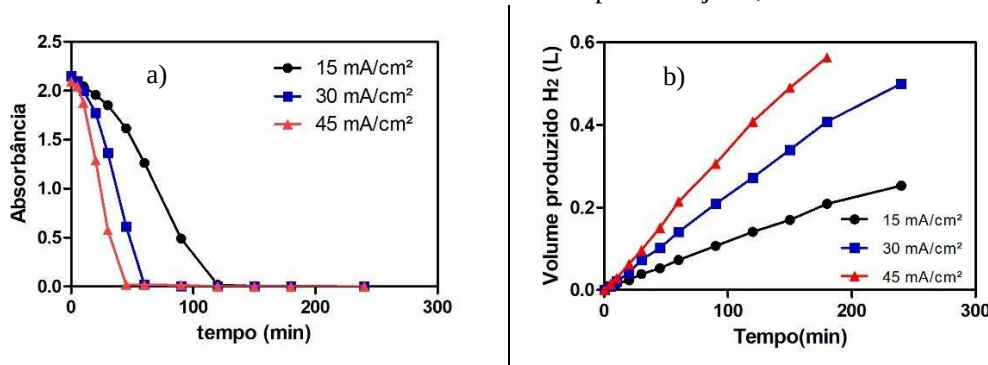
Resultados e Discussão

As amostras coletadas foram analisadas no espectrômetro SP 2000 UV, no comprimento de onda de 520nm (figura 2a) a fim de que fosse obtido o valor da absorbância, e consequentemente observar a degradação do corante ao longo do processo. No experimento com densidade de corrente de 15mAcm⁻², as amostras variaram sua absorbância num intervalo de 2.438 (amostra inicial) até 0.089 (após 4h). Da mesma forma, os sistemas sob a densidade de corrente elétrica de 30 e 45 mAcm⁻² resultaram na degradação do corante, neste caso em um tempo menor por apresentar valores elevados de densidade de corrente elétrica. Por meio da equação 1, foi calculado o volume teórico de H₂(g) e comparado com o volume de H₂(g) úmido produzido. Sob a densidade de corrente de 45 mAcm⁻² o volume de H₂(g) obtido foi de aproximadamente 550ml, resultando no maior volume de H₂(g) produzido e em uma maior degradação dentre as três densidades de corrente aplicada.

Onde Ke = constante; i = corrente aplicada (A); t = tempo de eletrólise (s); p = densidade do gás H₂ (kg/m³)

$$Vt = \frac{Ke \cdot i \cdot t}{\rho} \quad (\text{equação 1})$$

Figura 2. a) Análise da absorbância nas amostras coletadas obtidas aplicando j=15, 30 e 45mAcm⁻². b) Produção de H₂(g).



Fonte: Autora.

Conclusões

Através dos resultados obtidos, conclui-se que o processo eletroquímico é capaz de promover simultaneamente a degradação do corante vermelho de metila e a produção de hidrogênio. O processo se mostrou eficiente nas três densidades de corrente elétrica avaliadas. No entanto, o processo de degradação do corante foi mais rápido em maiores densidades de corrente. Além disso, foi observado uma maior produção de H₂(g), comparado ao valor teórico, sugerindo maior eficiência do sistema híbrido comparado ao sistema individual de produção de hidrogênio.

Referências Bibliográficas

- [1] Irena. (Edition: 2020), International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN 978-92-9260-238-3, 2020.
- [2] Brillas, E. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25, n. 3, p. 393–417, 2013. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130257>.
- [3] Santos, J. E. L., et al. RSC Advances, 10(62), 37695–37706, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra03955a>.
- [4] Henrique, J.M.M., et al. J Chem Technol Biotechnol, 94, 9, p. 2999–3006, 2019. <https://doi.org/10.1002/jctb.6110>.

**SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS DE CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS*****Samuel B. F. Santos*; Luana R. Hollanda; Edson L. Foletto; Osvaldo Chiovone-Filho*******samuelbritof@gmail.com*****Introdução**

A presença de contaminantes orgânicos persistentes como subproduto da indústria de petróleo representa um dos maiores desafios para o tratamento de efluentes aquosos. A água produzida de petróleo, que compõe a maior parte do efluente nos processos de produção do petróleo, apresenta sais orgânicos, inorgânicos, teores de óleo e graxa, além de contaminantes orgânicos aromáticos como as misturas BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e o fenol, que apresentam características recalcitrantes [1]. Para o tratamento de efluentes contendo substâncias orgânicas recalcitrantes, diversos autores tem buscado a aplicação da fotocatalise heterogênea, como uma alternativa viável de processo oxidativo avançado (POA). Um exemplo atrativo é a utilização de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 com propriedades magnéticas para a degradação do fenol [2,3].

Assim, este trabalho teve por objetivo a síntese dos materiais magnéticos de CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ via método solvotérmico e a avaliação do seu potencial fotocatalítico usando o corante erionyl vermelho A-3G como contaminante modelo, visando futura aplicação destes materiais no tratamento da água produzida de petróleo.

Metodologia

As partículas magnéticas de CoFe_2O_4 foram sintetizadas por rota solvotérmica, utilizando como precursores metálicos $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na razão 1:2 mmol, dissolvidos em 120 mL de etilenoglicol, seguido da adição de 23,7 mmol de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). A solução prosseguiu para reação de síntese em estufa, a 200 °C por 15 h, em autoclave de aço inox e revestimento de teflon. Para o composto magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$, na proporção mássica 30:70, o dióxido de titânio foi adicionado após o acetato de sódio, prosseguindo as mesmas etapas subsequentes. Os reagentes utilizados foram de grau analítico. As fases dos materiais sintetizados foram determinadas por difração de raios X (DRX) em difratômetro Miniflex 300 (Rigaku) e radiação Cu K. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio por espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), IRPrestige-21 Shimadzu, e KBr como dispersante.

Os ensaios de potencial fotocatalítico foram realizados em um reator anular com um poço de quartzo encamisado, contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio (400 W), cujo volume reacional foi de 400 mL e externo ao poço. Foi utilizado 20 mg/L do erionyl vermelho A-3G, como contaminante modelo, e os experimentos foram realizados à temperatura de 20 °C com duração de 3h. Espectroscopia molecular UV-Vis foi utilizada para as análises das concentrações do corante. Foi realizado um planejamento experimental 2^2 com duplicata do ponto central, avaliando os seguintes parâmetros: pH inicial, 3 (-1), 6 (0) e 9 (+1); e concentração de catalisador, 0,1 g/L (-1), 0,3 g/L (0) e 0,5 g/L (+1). Os resultados foram avaliados com ajuda do *software Statistica 10*.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados, os espectros de absorção no infravermelho e os resultados de fotodegradação do corante erionyl vermelho A-3G com o planejamento experimental utilizado e o catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$.

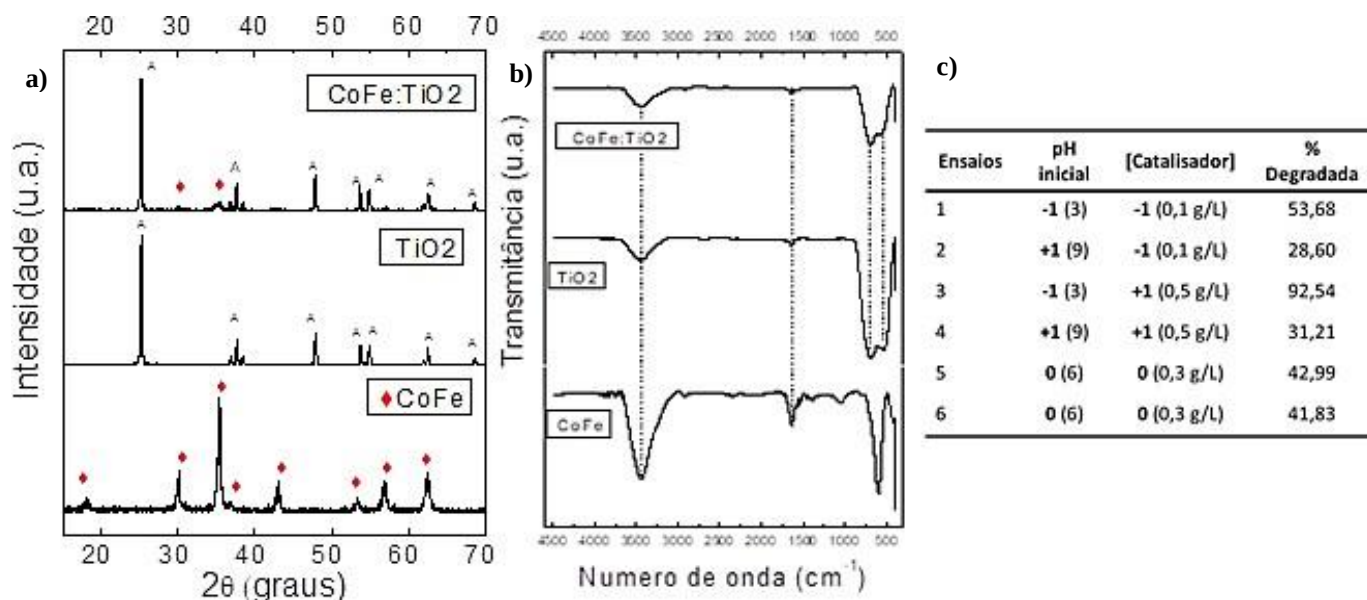


Figura 1 – Resultados obtidos dos catalisadores e de fotodegradação: Difratomogramas de raios X (a), espectros de absorção no infravermelho (b) e matriz do planejamento experimental de degradação do erionyl vermelho A-3G com o catalisador CoFe₂O₄:TiO₂ (c)

Os difratogramas apresentam os picos característicos da CoFe₂O₄ e do TiO₂, presentes no compósito CoFe₂O₄:TiO₂, identificados pelas fichas cristalográficas JCPDF 22-1086 e JCPDS 21-1272, respectivamente. Foi confirmada a síntese dos materiais com elevada cristalinidade e características nanoestruturais. Os espectros de absorção no infravermelho, Figura 1b, confirmaram a banda 591 cm⁻¹, do estiramento Co-O nos sítios tetraédricos, enquanto a presença do TiO₂ foi confirmada pela banda 402 cm⁻¹ da ligação Ti-O. O planejamento experimental, Figura 1c, destacou a melhor condição como sendo no pH 3 e concentração do catalisador de 0,5 g/L, resultando na degradação de 92,54% do contaminante após 3 h.

Conclusões

As caracterizações indicaram a síntese efetiva da CoFe₂O₄ monofásica, apresentando a partícula magnética e o compósito CoFe₂O₄:TiO₂ ambos com elevada cristalinidade e características nanoestruturais, identificados pelos difratogramas. Foram identificados os estiramentos Co-O e Ti-O referentes às ligações químicas que caracterizam a síntese de ambos os materiais sintetizados. Os ensaios fotocatalíticos apresentaram uma taxa ótima de degradação de 92,54% do corante orgânico utilizado como modelo. Assim, os materiais desenvolvidos apresentam potencial para aplicação na fotocatalise heterogênea para degradação de contaminantes orgânicos, podendo representar uma alternativa viável para o tratamento de efluentes da indústria de petróleo.

Referências Bibliográficas

- [1] JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S.. State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, v. 192, p. 186-208, 2018.
- [2] LI, M.; LI, W.; WEN, D.; BOLTON, J.R.; BLATCHLEY, E.R.; QIANG, Z.. Micropollutant Degradation by the UV/H₂O₂ Process: Kinetic Comparison among Various Radiation Sources. *Environmental Science and Technology*, v. 53, p. 5241–5248, 2019.
- [3] ALQASSEM, B.; OTHMAN, I.; HAJJA, M. A.; BANAT, F.. Comparative catalytic activity of pure, mixed and P-modified CoFe₂O₄ nanoparticles for water treatment at neutral pH. *Catalysis Communications*, v. 150, 2021.

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

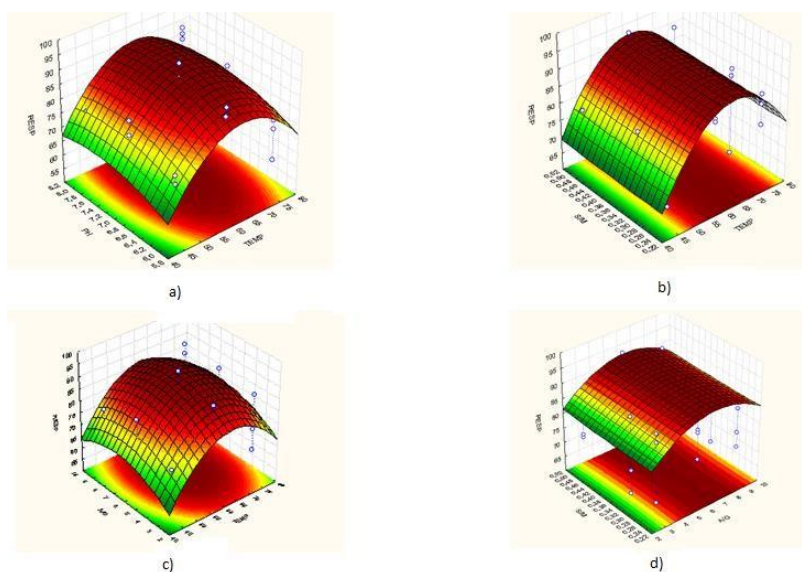
A primeira etapa consiste na pesquisa extensiva de referências bibliográficas sobre o assunto a ser trabalhado com o intuito de aprofundar e fundamentar o conhecimento a ser produzido durante o período de pesquisa, que após aproximadamente o período de um ano continua a ocorrer, apesar da extensa bibliografia 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 trifetilfosfônio 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 [1] e Mjalli [2] foram selecionadas para os estudos da caracterização 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 [3]. O biodiesel obtido pelo planejamento será analisado e caracterizado em relação às suas propriedades físico-químicas para analisar sua posterior viabilidade para uso comercial seguindo as normas exigidas pela ANP.

Resultados e Discussão

Os primeiros resultados, referente à etapa de otimização da reação, realizados em ambiente controlado e sob observação da eficiência da produção a partir dos reagentes, podemos observar, por meio da figura 1, que existe uma convergência da eficiência ao se analisar os diferentes fatores. Os gráficos 1.a; 1.b; 1.c e 1.d representam a eficiência na produção com pH x temperatura; razão sal/MEG x temperatura; razão álcool/óleo x temperatura e razão sal/MEG x razão óleo/álcool; respectivamente.

Figura 1 - Otimização da Transesterificação



Fonte: Autoria Própria.

A convergência desses dados nos fornece um ponto de otimização, encontrado em uma temperatura de 60 °C; pH de 7,5; razão sal/MEG de 1/3 e razão álcool/óleo de 6,5 em massa.

Conclusão

Os dados obtidos fornecem o ponto ótimo da reação de transesterificação propiciando a continuidade da pesquisa com o intuito da obtenção do biodiesel. As etapas seguintes podem ser continuadas a partir deste ponto. A caracterização do solvente específico e do biodiesel produzido se tornam o principal objetivo desta etapa em diante.

Referências Bibliográficas

- [1] HAYYAN, A. et al. Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties. *Journal of Molecular Liquids*, v. 178, p. 137–141, 2013.
- [2] MJALLI, F. S. et al. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 448, p. 30–40, set. 2017.
- [3] ANG, G. T. et al. Optimization and kinetic studies of sea mango (*Cerbera odollam*) oil for biodiesel production via supercritical reaction. *Energy Conversion and Management*, v.

HIDROFOBIZAÇÃO DE POLIURETANO ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

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

Introdução

A exploração de petróleo ainda é fundamental para a matriz energética mundial. No entanto, falhas causadas pela ação humana tanto na exploração como no transporte levam a derramamentos de óleos em alto mar. Este problema pode se agravar com a ação dos ventos e correntes marítimas que conduzem os derramamentos para as encostas, onde a remoção e remediação do impacto são potencialmente mais complexas. São comuns os acidentes envolvendo derramamentos. O mundo presenciou, em 2010, no Golfo do México, uma explosão no poço *Deepwater Horizon* que derramou no mar um volume estimado de 3.190.000 barris de petróleo (PALLARDY, 2021). Recentemente, em junho de 2021, dezenas de milhares de litros de petróleo cru foram derramados na costa da ditadura comunista cubana (LATINA, 2021). Uma rápida ação de contenção e remoção deste óleo é necessária. Espumas de poliuretano podem ser usadas para sorção de fluidos líquidos, como os óleos derramados, por exemplo. No entanto, este polímero não apresenta seletividade, sorve tanto estruturas polares quanto apolares. Todavia, é possível alterar este comportamento através de modificações nas superfícies poliméricas de forma a criar uma seletividade pró substâncias apolares.

Neste presente estudo, diferentes modificações foram realizadas com objetivo de hidrofobizar o poliuretano. Para tanto, foram utilizadas espumas novas e pós-comercializadas. O objetivo principal foi avaliar a redução na capacidade de sorver água ante às modificações realizadas nas espumas.

Metodologia

Espumas de poliuretano novas e pós-comercializadas de densidade 33 foram utilizadas. Os cortes foram realizados de forma uniforme gerando cubos com 1 cm³, aproximadamente. Todos os testes foram realizados em duplicata. As modificações (baseadas no trabalho de Li e colaboradores (2015)) consistiram no *grafting* com óxido de zinco tanto para as espumas novas (ZnO-N) como para as pós-comercializadas (ZnO-PC); revestimento com ácido hexadecanóico: AP-N e AP-PC; assim como para a combinação das modificações: ZnO/AP-N e ZnO/AP-PC. O teste utilizado foi o de sorção dinâmica ASTM F726 (ASTM, 2017). O mesmo teste foi realizado para as espumas sem alterações (SA-N e SA-PC) com o objetivo de se avaliar o efeito das modificações na capacidade de hidrofobização das espumas.

Resultados e Discussão

Para a espuma nova, a modificação com ácido palmítico (AP-N) resultou em uma redução de 36 % na sorção/retenção de água, enquanto que a modificação com óxido de zinco (ZnO-N) e a combinação de tratamentos (ZnO/AP-N) resultaram em uma redução de 48 % e 39 %, respectivamente, na sorção/retenção de água quando comparados os resultados para a espuma nova sem nenhuma alteração (SA-N).

Para a espuma pós-comercializada, a modificação com ácido palmítico (AP-PC) resultou em uma redução de 46 % na sorção/retenção de água, enquanto que a modificação com óxido de zinco (ZnO-PC) e a combinação de tratamentos (ZnO/AP-PC) resultaram em uma redução de 51 % e 70 %, respectivamente, na sorção/retenção de água quando comparados os resultados para a espuma pós-comercializada sem nenhuma alteração (SA-PC).

Para efeitos de comparação, Li et al. (2012) observaram uma capacidade de sorção/retenção de água em espuma nova de poliuretano de 14,13 g/g, enquanto que após modificações com laurilmetacrilato essa capacidade foi reduzida para 7,03 g/g, uma redução de 50 %. Esta redução é próxima ao melhor resultado determinado neste

presente estudo para a espuma nova de poliuretano (ZnO/AP-N), onde alcançaram-se 39 %. Na Tabela 1 estão apresentados os resultados gerais.

Tabela 1. Resultados para o teste de sorção utilizando água destilada

Capacidade de sorção (g/g)	Espuma nova			
	SA-N	AP-N	ZnO-N	ZnO/AP-N
	12,44 ± 0,60	7,95 ^b ± 0,30	6,48 ^a ± 0,30	7,63 ^b ± 0,40
Capacidade de sorção (g/g)	Espuma pós-comercializada			
	SA-PC	AP-PC	ZnO-PC	ZnO/AP-PC
	31,14 ± 0,80	16,89 ^c ± 0,20	15,33 ^b ± 0,20	9,28 ^a ± 0,10

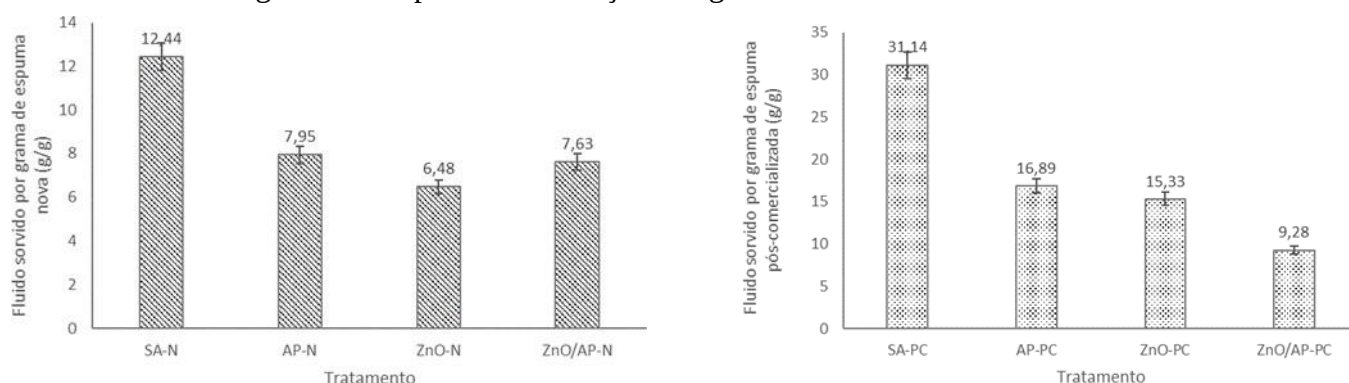
Legenda: SA: espuma sem alteração; AP: espuma revestida com ácido hexadecanóico; ZnO: espuma enxertada com haste de óxido de zinco; ZnO/AP: espuma enxertada com haste de óxido de zinco e revestida com ácido hexadecanóico; N: espuma nova; PC: espuma pós-comercializada.

Letras minúsculas iguais na mesma linha indicam que não há diferença estatística ao nível de significância de 5 % no teste Tukey.

Fonte: autores

Na Figura 1 estão compilados os resultados para o efeito das modificações químicas realizadas tanto nas espumas novas como nas pós-comercializadas.

Figura 1. Comparativo de sorção de água sob os diferentes tratamentos



Fonte: autores

Conclusões

O processo de hidrofobização associado ao processo de oleofilização é fundamental para o desenvolvimento de espumas seletivas na sorção de óleos. Neste trabalho, focou-se no processo de hidrofobização. Após testes realizados, alcançou-se até 70 % (ZnO/AP-PC) na redução da atração por água, efeito este altamente desejado.

Referências Bibliográficas

ASTM. **ASTM F726 - 17 - Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents for use on Crude Oil and Related Spills**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?F726-17>>

LATINA, P. **Works conducted to contain damage of oil spill in Cuba**. Disponível em: <<https://www.plenglish.com/index.php?o=rm&id=68396&SEO=works-conducted-to-contain-damage-of-oil-spill-in-cuba>>. Acesso em: 9 jul. 2021.

LI, B. et al. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 11, p. 2106–2112, 2015.

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1648–1653, 2012.

PALLARDY, R. **Deepwater Horizon oil spill**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill>>. Acesso em: 9 jul. 2021.

Sistemas de Supervisão e Aquisição de Dados (SCADA) aplicados ao monitoramento de processos e equipamentos em tempo real

*Eng. Jonas Medeiros de Azevedo Barbosa**

**jonasmedeirosab@gmail.com*

A quarta revolução industrial engloba o uso de tecnologias que se tornaram possíveis devido ao avanço da capacidade de processamento e armazenamento de dados dos computadores. Com isso, a qualidade e integridade dos dados aquisitados merecem atenção especial, pois influenciam diretamente as análises realizadas. Para sistemas físicos e químicos, o processamento em tempo real de grandezas características e o controle de variáveis de processo influenciam na qualidade e confiabilidade da operação. Os sinais coletados por sensores e transdutores, processados por sistemas analógicos e digitais, representados graficamente e tratados por softwares de monitoramento e controle, auxiliam a tomada de decisão no processo e mantém a integridade dos equipamentos. Os dados relevantes podem ser armazenados em bancos de dados, arquivando um histórico acurado dos eventos e possibilitando análises quantitativas com o auxílio de algoritmos. A partir do processamento dos dados no software, é possível analisar e integrar diferentes variáveis do sistema para compreender os fenômenos e mecanismos físico-químicos envolvidos, definir parâmetros de controle, validar experimentos e propor melhorias no processo.

CONTROLE INTELIGENTE DE FORÇA EM ATUADORES ELETRO-HIDRÁULICOS UTILIZANDO REDE NEURAL ARTIFICIAL

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. Dentro dessa vertente, foi adotada neste trabalho, para rastreamento de trajetória de força, a técnica não linear de Linearização por Realimentação associada a uma Rede Neural Adaptativa para estimação de todos os aspectos não considerados durante a etapa de modelagem. O algoritmo inteligente desenvolvido contou com uma alternativa de aprendizagem online, onde adquiria informações sobre o ambiente durante a fase de operação, não necessitando de nenhum treinamento prévio. Os limites e propriedades de convergência dos sinais tratados foram assegurados por uma análise de estabilidade segundo Lyapunov e assim, testou-se a abordagem estabelecida através de simulações numéricas. Por fim, para que a eficiência do controle fosse provada, comparou-se o mesmo com uma estratégia puramente adaptativa.

Metodologia

A dinâmica do sistema eletro-hidráulico pode ser descrita pela EDO: $\ddot{x} = f(x) + bu + bd$, onde x é o vetor de estados da planta, f e b funções que englobam os parâmetros do modelo, u o esforço de controle e d o termo composto por toda variação não projetada da dinâmica, bem como perturbações ocasionais do ambiente. Atesta-se a aplicabilidade do controlador se, em um problema de rastreamento de trajetória, o mesmo é capaz de orientar o erro dos estados a zero com o passar do tempo, $\tilde{x} = [\tilde{x} \ \dot{\tilde{x}} \ \ddot{\tilde{x}}]^T \rightarrow 0$, enquanto $t \rightarrow \infty$. A implementação da metodologia de controle via Linearização por Realimentação permite a seguinte visualização da dinâmica:

$$\ddot{\tilde{x}} + 3\lambda\dot{\tilde{x}} + 3\lambda^2\tilde{x} + \lambda^3x = b(d - \hat{d}) \quad (1)$$

Uma vez que a diferença $d - \hat{d}$ é responsável por guiar o vetor do erro, propõe-se a utilização de uma Rede Neural Adaptativa para estimação do parâmetro $\hat{d}$, no intuito de aprimorar a performance do controlador. Um sinal de erro composto como única entrada do modelo, $\sigma(x) = \ddot{\tilde{x}} + 2\lambda\dot{\tilde{x}} + \lambda^2\tilde{x}$ permite que a complexidade do mesmo seja reduzida de n^3 para n , evitando problemas relacionados à alta proporção de dados. O esquema é então projetado para computar todos os aspectos negligenciados contidos em $\hat{d}$, calculado através da Eq. (2).

$$\hat{d} = w^T \varphi(\sigma) \quad (2)$$

Nesta relação, w é o vetor de pesos e φ aquele que armazena as funções de ativação, de modelo Gaussiano $\varphi(\sigma, c_i, a_i) = \exp\{-(\sigma - c_i)^2 / 2a_i^2\}$. A partir da garantia dos limites e das propriedades de convergência dos

sinais tratados, realizada por uma análise de estabilidade segundo Lyapunov conforme explicitado em [2], desenvolve-se a rede com arquitetura expressa pela Fig. (1), composta de 6 neurônios na camada oculta.

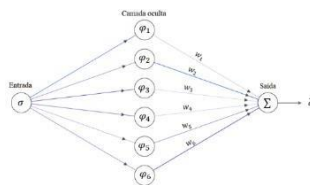


Figura 1. Arquitetura da Rede Neural Adaptativa proposta. (Autoria própria)

Para atestar a eficiência do método foram realizadas simulações numéricas na linguagem C, com a solução da EDO obtida pelo método Runge-Kutta de 4ª ordem e a força rastreada pela lei $F = kx$, $k = 75 \text{ N/m}$. Configurou-se $\hat{f} = 0$, $\hat{b} = 1$ e $\mathbf{w}$ e $\mathbf{x}$ inicializados em zero, enquanto os vetores da função de ativação foram ajustados de acordo com [2]. Neste resumo, inclui-se a trajetória senoidal, de modelo $x_d(t) = A \sin(2\pi t/T)$, $A = 0.05 \text{ m}$ e $T = 42 \text{ s}$. Para fins de comparação, a alternativa inteligente pôde ser convertida em um método adaptativo através da alteração: $\hat{d}_{k+1} \leftarrow \hat{d}_k + \eta \sigma \Delta t$. Ademais, $\lambda = 20$, $\eta = 2$, e o tempo de simulação definido em $t = 120 \text{ s}$.

Resultados e Discussão

A Fig. (2) apresenta os resultados obtidos para rastreamento da trajetória de força senoidal e seu respectivo erro:

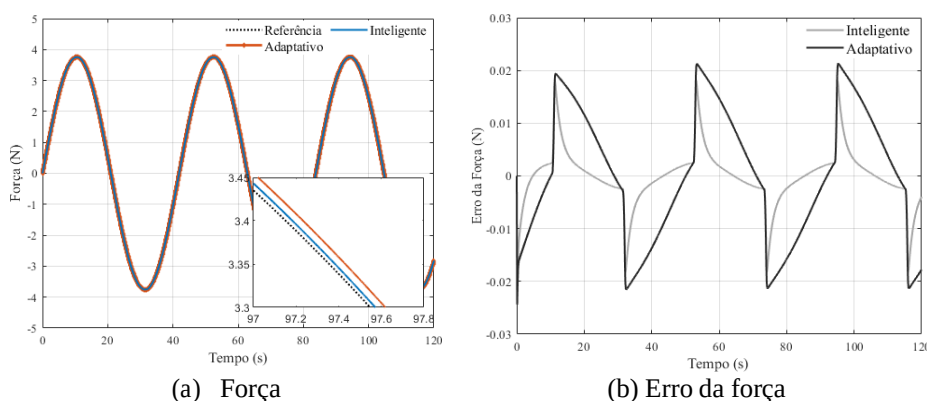


Figura 2. Gráficos do rastreamento de força e do erro através de simulações numéricas.

Embora na Fig. (2a) ambas as alternativas mostrem desempenho similar, a Fig. (2b) aponta que o método inteligente obteve um erro médio absoluto (EAM) = 0.0035 N , enquanto o adaptativo exibiu tal valor quase três vezes maior, $EAM = 0.0103 \text{ N}$. Ademais, a inserção da rede no controle não-linear ($EAM = 0.3837 \text{ N}$) gerou um erro aproximadamente cem vezes menor, provando a maior facilidade de convergência com a técnica inteligente.

Conclusões

Diante dos resultados obtidos, comprovou-se a eficácia do controlador proposto para atuação sobre um sistema eletro-hidráulico. Dado que os ajustes $\hat{f} = 0$ e $\hat{b} = 1$ denotam que a rede não necessita do modelo do sistema, tem-se como principal vantagem da técnica a possibilidade de controlar plantas com dinâmicas altamente complexas.

Referências Bibliográficas

- [1] Bessa, W. *et al.* A Biologically Inspired Framework for the Intelligent Control of Mechatronic Systems and Its Application to a Micro Diving Agent. *Mathematical Problems in Engineering*, v. 2018, 1-16, 2018.
- [2] Santos, J.; Bessa, W. Intelligent control for accurate position tracking of electrohydraulic actuators. *Electronics Letters*, v. 55, 78-80, 2019.

CONTROLE DE MOTORES DC APLICADO A UM MANIPULADOR FLEXÍVEL DESTINADO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS

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

stephanie-gm@hotmail.com

Introdução

A automação 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 operações 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. Para gerenciar o comportamento dos sistemas robóticos, é essencial o emprego de um controle automático eficaz que apresente um sistema estável e um rastreamento dos sinais de saída, o qual não deve ser afetado diante de pequenos distúrbios do sistema. Considerando as inúmeras estratégias de controle, o algoritmo proporcional, integral e derivativo (PID) é uma técnica muito comum na área industrial em função do seu desempenho. Essa técnica utiliza as ações proporcional, integral e derivativa, visando minimizar o sinal de erro - a diferença entre os sinais de referência e de saída do sistema [2, 3, 4,5].

Nesse contexto, o objetivo geral deste estudo é desenvolver o controle de dois motores DC aplicado a um manipulador robótico flexível, o qual é uma melhoria do projeto desenvolvido inicialmente por [6]. As principais atividades da terceira fase do projeto foram a criação de códigos computacionais, em Labview, para permitir o controle baseado na abordagem PID.

Metodologia

Este trabalho tem como objetivo de continuar o desenvolvimento de um manipulador robótico com elos flexíveis no Laboratório de Manufatura (LABMAN – UFRN). O projeto está dividido em cinco fases: a) revisão de 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 descritas aqui foram concentradas no item (d) da fase de desenvolvimento.

Para desenvolver o programa de controle foi necessária uma revisão bibliográfica baseada em técnicas de controle para motores DC com o auxílio do software LabView 2017. A técnica de controle PID mostra robustez de desempenho, seja pela simplicidade ou pela ampla funcionalidade. O hardware de controle utilizado foi o microcontrolador MyRio-1900, da empresa National Instruments. Do ponto de vista de requisitos, o algoritmo, escrito em LabView, deve permitir o movimento simultâneo de dois motores com posições pré-estabelecidas, sendo possível visualizar os dados de posição real e programada. De acordo com a técnica, os parâmetros de controle são: frequência (Hz), ganho proporcional (K_c), tempo integral (T_i) e tempo derivativo (T_d). Assim, torna-se possível comparar os resultados reais e programados, fornecendo dados do desempenho do sistema durante a execução do programa. Além disso, deve ser possível ao usuário modificar os parâmetros do controle, quando necessário, para um melhor ajuste do sistema diante de novas demandas.

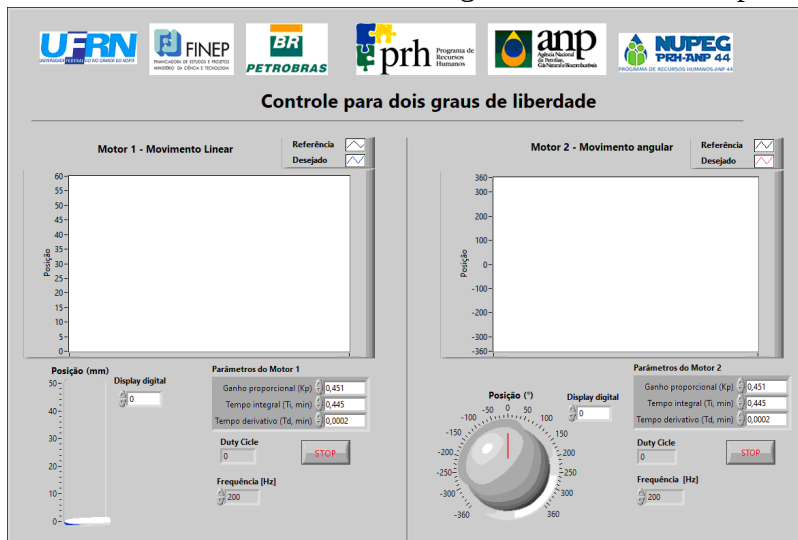
Resultados e Discussão

A interface gráfica do programa desenvolvido para o controle dos motores é mostrada na figura 1a. Os botões “posição” e o seus respectivos displays digitais permitem o usuário definir a posição desejada. Dessa forma, o algoritmo utiliza os parâmetros de controle do motor com a finalidade de atuar na variável controlada tendendo-a ao valor desejado. Para analisar o comportamento do sistema, a interface gráfica mostra, em tempo real, a

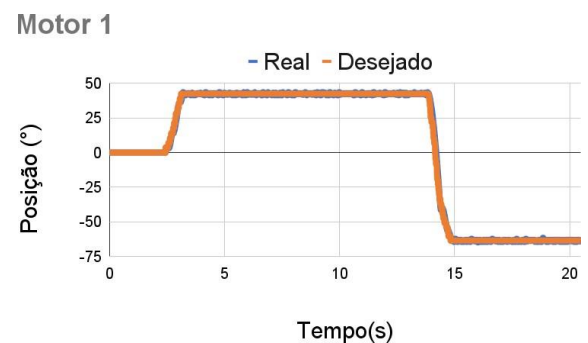
comparação entre os estados programados e reais do sistema. A modulação por largura de pulso (PWM – Pulse Width Modulation) é utilizada no controle de velocidade de modo que o algoritmo determina o ciclo de trabalho ativo ou “Duty cycle” mostrado no indicador, e o usuário tem a possibilidade de determinar a frequência de chaveamento, ou seja, quantos ciclos são executados a cada segundo.

Para validar o programa desenvolvido foi utilizada uma frequência de 200 Hz, e os parâmetros $K_p = 0.451$, $T_i = 0.445$, $T_d = 0.0002$ para os motores responsáveis pelo movimento axial (motor 1) e pelo angular (motor 2). Os parâmetros utilizados foram baseados no trabalho de [1] mas reajustados para obter um melhor desempenho do controle. A figura 1b representa desempenho do motor 1. É possível notar um ajuste adequado da posição programada (desejada) e a posição real com os parâmetros descritos.

Figura 1. Controle PID para os motores DC



a) Interface gráfica para controle de dois motores DC
Fonte: Autoria própria



b) Posição desejada e real do motor 1
Fonte: Autoria própria

Conclusões

Esta fase do desenvolvimento do manipulador flexível com dois graus de liberdade teve como foco o controle dos motores DC, os quais atuam no sistema mecânico, baseado na técnica PID. O ajuste da frequência e dos parâmetros K_p , T_i , T_d para cada motor permitiu um funcionamento adequado para as demandas do projeto. Além disso, a forma de elaboração dos códigos computacionais de controle permite a alteração dos parâmetros de forma simples, de modo promover o rápido ajuste às novas demandas.

Referências Bibliográficas

- [1] Brito, Matheus Oliveira de. Simulação e controle do tipo software in the loop para motor CC: Aplicações em PID e MPC. Tese de Conclusão de curso. 2015.
- [2] Franklin, Gene. F *et. al.* Sistemas de Controle para Engenharia. Bookman. 6ª Ed. 2013.
- [3] García-Valdovinos, L.G. *et al.* Modelling, design and robust control of a Remotely Operated Underwater Vehicle. International Journal of Advanced Robotic Systems, v. 11, n. 1, 2014.
- [4] Lopes, A.M. Modelação cinemática e dinâmica de manipuladores de estrutura em série. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Automação, instrumentação e Controle, Universidade do Porto, 2002.
- [5] OGata, Katsuhiko; Severo, Bernardo. Engenharia de controle moderno. Prentice Hall do Brasil, 1998.
- [6] Porto, D. R. Projeto e construção de um manipulador flexível utilizando barra instrumentada com acelerômetro. Relatório de Iniciação Científica. 3º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRN, 2019. Disponível em: <http://www.cic.propesq.ufrn.br/index.php>. Acesso em 15 de maio de 2019.

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS PARA MEDIR AS
COMPONENTES DA FORÇA DE RISCAMENTO EM UM ESCLERÔMETRO
PENDULAR DE PASSE ÚNICO**

U. N. Silva*; A. C. A. de Melo

*u.nicolete@gmail.com

Introdução

A esclerometria pendular de passe único é uma técnica que permite simular de forma simplificada a ação de uma ferramenta de corte numa operação de usinagem [velocidade alcançada de 4,1 m/s (246 m/min)], podendo, assim, ser usada para investigar o desempenho de lubrificantes [1]. O ensaio de esclerometria é considerado monoabrasivo, ou seja, não há presença de várias partículas abrasivas entrando em contato com a superfície do material a ser riscado, produzindo uma força de riscamento que pode ser decomposta em uma componente tangencial e outra normal [2]. Neste trabalho, apresenta-se o que foi feito até o presente momento acerca do desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados baseado na plataforma MyDAQ da National Instruments, para a medição das componentes tangencial e normal da força de riscamento num esclerômetro pendular de passe único, visando, adicionalmente, a obtenção da energia consumida, a dureza dinâmica e o coeficiente de atrito.

Metodologia

O sistema de aquisição de dados deve conter uma fonte de 10 V para a alimentação de duas células de carga LCM 304 da Ômega Engineering baseadas em transdutores do tipo *strain-gauges* que são usadas para capturar os sinais das componentes de força tangencial e normal. Entretanto, a plataforma MyDAQ possui uma fonte interna de 15 V, o que impede o uso direto desta para a alimentação das células. De modo a adequar a tensão disponível na MyDAQ e poder usá-la nas células de carga, um dispositivo regulador de tensão LM317 conversor DC-DC *step-down* da Texas Instruments foi conectado ao sistema de aquisição da forma ilustrada na Fig. 1.

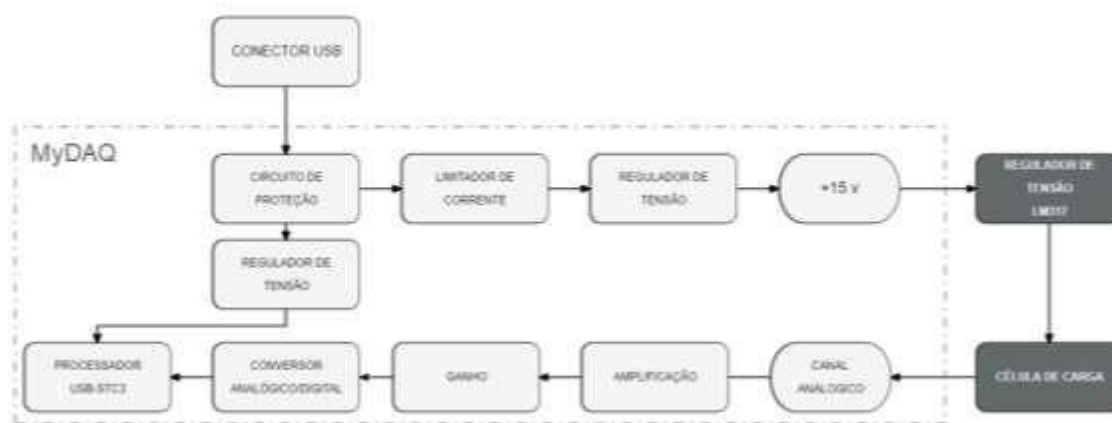


Figura 1 – Esquema do sistema de aquisição de dados desenvolvido.

Como mencionado anteriormente, as variáveis a serem mensuradas pelo sistema de aquisição são as forças normal e tangencial de riscamento. A partir dessas variáveis é possível obter a) a energia consumida, resultado da integração numérica da componente tangencial da força de corte ao longo do espaço desgastado (comprimento de corte), b) a dureza dinâmica, determinada pela relação entre a energia realizada pela componente normal da

força e o volume perdido no corte e c) o coeficiente de atrito obtido pela relação entre a energia realizada pela componente tangencial e pela componente normal. A interface de comunicação foi feita com auxílio do software LabView 2019 versão estudantil da National Instruments e a taxa de aquisição usada no sistema de aquisição de dados é de 100 kHz.

Resultados e Discussão

Até o momento foi feita a montagem do dispositivo de aquisição de dados, conforme Fig. 1, a aquisição e filtragem dos sinais enviados pelas células de carga, além dos algoritmos para o cálculo da dureza dinâmica, do coeficiente de atrito e da energia específica e o desenvolvimento da interface para a visualização dos valores das variáveis de interesse. A Fig. 2 mostra uma simulação realizada com o sistema de aquisição de dados.

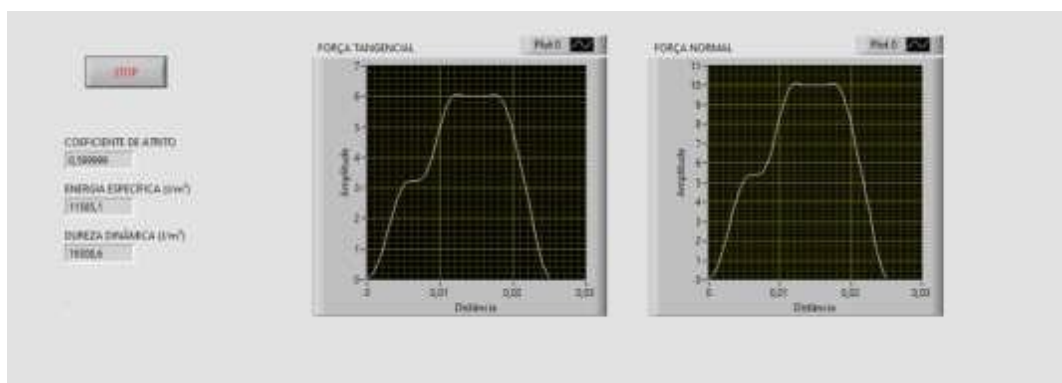


Figura 2 – Interface do programa de aquisição de dados

Todo o programa de aquisição e visualização dos dados fica viável graças a utilização do módulo DAQ Assistant, também da National Instruments. Com ele é possível configurar parâmetros como faixa da medição, unidades, escalas e taxa de aquisição de dados que são importantes para o processo de instrumentação.

Conclusões parciais e trabalhos futuros

O sistema de aquisição de dados desenvolvido até agora foi capaz de medir os sinais enviados pelos transdutores das células de carga, realizar suas filtragens e plotagem, em seguida os sinais captados foram usados, com sucesso, para determinar as variáveis energia específica, coeficiente de atrito, dureza dinâmica através de algoritmos específicos desenvolvidos.

Referências Bibliográficas

- [1] FINZI, Marcília Batista de Amorim *et al.* Avaliação De Fluidos De Corte Em Ensaio De Esclerometria Pendular. In: IX Congresso Nacional De Engenharia Mecânica, 2016, Rio de Janeiro, Brazil. Anais do IX Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Rio de Janeiro, Brazil: Abcm Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2016.
- [2] SCHIMITEL, Taylon Armani, SANTOS, Wallaf Henrique. ensaios de microabrasão e esclerometria da superliga Co-30Cr-19Fe. 2017. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - Es, 2017.

MODELAGEM DA PROPAGAÇÃO DE RUÍDOS EM PARQUES EÓLICOS

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

**gladson.pinhoiro.silva@gmail.com*

Introdução

A energia eólica é uma alternativa que tem crescido nos últimos vinte anos, tornando-se uma das principais fontes de energia renovável. Segundo a ANEEL [1], atualmente o Brasil tem capacidade instalada de cerca de 18 GW e possui 732 usinas. A maturidade do setor eólico no Brasil carrega consigo a necessidade de conhecimento e desenvolvimento de tecnologias adequadas à realidade do mercado brasileiro. Nos últimos anos, junto com o seu crescimento considerável, aumentou a necessidade da medição de ruídos emitidos pelos parques eólicos, isso se dá porque, além de tal medição ser um fator normativo para a implementação de um parque. É possível observar que as primeiras áreas adquiridas por leilões estavam situadas em lugares mais distantes das cidades, ainda assim, a emissão de ruídos era capaz de afetar a vida animal. Os parques eólicos estão sendo construídos mais próximos das áreas urbanas, o que, logisticamente, se mostra como alternativa de maior viabilidade, devido ao fato de tais áreas estarem mais próximas de infraestruturas de transportes e de transmissão e distribuição de energia. As simulações de propagação de ruído e suas tecnologias envolvidas têm um papel indispensável para o crescimento sustentável deste ramo. O software *ArcGIS* [2] surge como o estado da arte no que diz respeito a tais simulações, isso porque o mesmo conta com uma ferramenta adequada para este fim, chamada *SPreAD-GIS* [3]. No entanto, tal software é de uso prioritário, contendo assim um alto custo para a sua obtenção. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma nova alternativa para a área de simulação de propagação de ruído em parques eólicos, a partir do software livre *QGIS* [4]. Isso se dá pela criação de um *Script* na linguagem *Python* [5] que, no final, resultará em um *plug-in* capaz de melhorar a oferta de tal serviço, fornecendo a mesma qualidade de simulação proposta pelo *ArcGIS* [2], aplicada, especificamente, a parques eólicos. O modelo de simulação oferecido pelo *SPreAD-GIS* [3] se mostra confiável, além de não demandar elevado custo computacional, ele permite simular a propagação de ruído de modo a levar em conta a influência do espalhamento esférico, da absorção atmosférica, da folhagem, a direção do vento e das características do terreno. Até o presente momento da pesquisa, foi desenvolvido um script que posteriormente será utilizado para a criação de um *plugin* com uma abordagem mais voltada para fins comerciais. Tal script já é capaz de gerar resultados contabilizando os efeitos do espalhamento esférico sobre a propagação sonora.

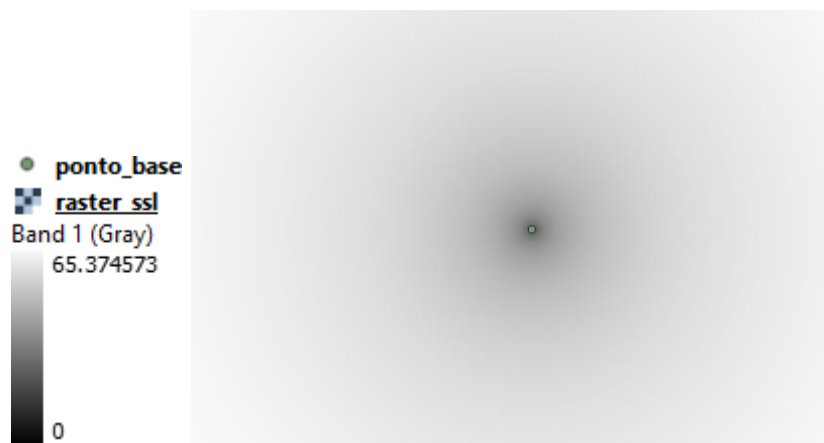
Metodologia

Para a realização da pesquisa, foi necessária uma série de treinamentos que serviram de embasamento teórico, agregando na revisão bibliográfica. Entre os treinamentos realizados estão: Treinamento na linguagem *Python* [4], treinamento no *Software ArcGIS* [2], treinamento no *Software QGIS* [4], além de leitura de artigos científicos sobre o tema da avaliação e simulação da propagação de ruído. Para a elaboração do *script*, primeiramente, foi feita uma análise do *script* do *SPreAD-GIS* [3], com auxílio do seu manual [6], buscando compreender os processos envolvidos na simulação do fenômeno físico bem a sequência dos processos. A partir disso, foi possível compreender

do *SPreADGIS*. Com isso, a próxima etapa foi gerar um *script* em *Python* [5] capaz de seguir as etapas do processo do *SPreADGIS*, porém com as adaptações necessárias. O código computacional é capaz de produzir um arquivo *Raster*, contendo os resultados da propagação sonora, a partir de uma fonte, com a influência do espalhamento esférico. Faz parte dos objetivos futuros agregar ao código, além da perda por espalhamento esférico, as perdas por absorção atmosférica, contato com a cobertura de solo, influência da direção dos ventos, barreiras topográficas, gerando padrões de propagação de ruído, considerando os níveis excedentes, se comparados aos ruídos do ambiente da análise. Como mostrado na figura 1, o arquivo *Raster* é gerado como resultado. A simulação considerou as características da fonte sonora, que emite um ruído de 60 dB a uma frequência de 400 Hz.

Resultados e Discussão

Figura 1. Raster de espalhamento esférico, na frequência de 400 Hz, com faixa de gradiente de perda de decibéis (dB).



Fonte: Autoria própria

Como mostrado na Figura 1, o ruído sofre uma perda de mais de 65 dB a uma distância de 2 quilômetros, se analisado a uma frequência de 400 Hz. O resultado se mostrou satisfatório, em caso de se contabilizar apenas o espalhamento esférico. Doravante, a pesquisa se debruçará na implementação outros blocos de códigos computacionais responsáveis por gerar uma simulação mais próxima da realidade, como é no modelo do *SPreADGIS*, além disso, implementar o *plugin* para o *software QGIS* [3], tendo, por fim, um produto que possa, de fato, atender ao mercado eólico brasileiro.

Conclusões

Com o resultado é possível concluir que o algoritmo atendeu as expectativas quanto a simular o espalhamento esférico, gerando assim um arquivo *Raster* que reproduz a propagação de ruído. Entretanto, outros efeitos deverão ser implementados para, assim, agregar mais ferramentas que permitam ao *plugin* uma abordagem compatível ao *software SPreAD-GIS*, já disponível no mercado.

Referências Bibliográficas

- [1] ANEEL. Matriz Energética Brasileira. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjojNjc4OGYyYjQyYWM2ZC00YjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2IiwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBlMSIsImMiOiJ9>.
- [2] PYTHON. In: **Python Org**. Versão 3.7. [S. l.]: Python Org, 2018.
- [3] SPREAD-GIS. In: **SPreAD-GIS**. 4.4. [S. l.]: Harrison et. al, 2017. Archive.
- [4] QGIS. In: **QGIS Org**. Versão 3.18 Zürich. [S. l.]: QGIS Org, 2021.
- [5] ARCGIS. In: **ESRI**. Versão 10.4. [S. l.]: ESRI, 2016.
- [6] SOUND Mapping Tools User's Guide: Version 4.4. [S. l.: s. n.], 2017.

ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DE MEMBRANAS UTILIZADAS EM DESSALINIZADORES DE ÁGUA PRODUZIDA

Pedro Lucas O. Batista*; Adilson J. de Oliveira; Kelly Kalliane R. da P. Rodrigues

****lucaspedro24@gmail.com***

Introdução

A produção de petróleo ainda representa boa porção da matriz energética do nosso país, e com isso, vem a necessidade também de tratar seus efluentes, sendo a Água de Produção o principal deles. Existem diversos métodos de separação água/óleo, tais como separadores gravitacionais, hidrociclones e flotadores a ar (Motta et al, 2013), mas além de ocuparem muito espaço e usar produtos químicos caros, eles não são eficientes para partículas pequenas na faixa dos micrometros, neste sentido uma opção seria o Processo de Separação por Membranas (PSM). As membranas já são utilizadas para dessalinização da água do mar e o seu funcionamento se dá pelas fases de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, e através destas o tamanho dos poros vai diminuindo até menos que 0,002 micrometros (Braceiro, 2014). Apesar de ser uma tecnologia bastante promissora, a aplicação dos PSM na Água Produzida com fins de reuso enfrenta desafios como: a grande quantidade de compostos tóxicos presente como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD) e compostos policíclicos aromáticos (HPA); a obstrução dos poros causada por gotículas de óleo, biofilme acumulado e a alta concentração salina (Carvalho, 2011). A colmatação das membranas, ou fouling, é o que diminui o fluxo do permeado, ou seja, apesar de filtrar bem as impurezas, a quantidade é pouca, porém estudos recentes mostraram que o aumento desse fluxo está correlacionado com uma maior hidrofiliabilidade da membrana, aliado a alterações nos parâmetros de processo como velocidade, pressão, posição da membrana e direção da corrente de fluido (Motta et al., 2013).

Assim, o objetivo geral desta pesquisa é, através de revisão de literatura, verificar um sistema de dessalinização capaz de propor soluções para o reuso de água destinado à indústria do petróleo e gás.

Metodologia

Este estudo será dividido em etapas, em que a primeira consiste na revisão de literatura, a fim de definir as melhores estratégias para a construção do dessalinizador. Para isto, vários periódicos conceituados estão sendo consultados na literatura. Na sequência do estudo de revisão, será feita uma caracterização da água produzida, considerando que a sua composição de óleos, sais e compostos orgânicos podem variar de acordo com a formação geológica do poço e o tipo de extração de petróleo realizado, logo seus parâmetros como teor de óleo e graxas, turbidez, pH e salinidade tem um grande espectro de variação (Carvalho, 2011). Outro aspecto estudado será sobre os tipos de membranas e seus formatos que podem ser implementados no dessalinizador, considerando que membranas de materiais cerâmicos são mais resistentes a colmatação e ao desgaste de produtos químicos (Bader, 2007), que podem vir a compor a água de produção, porém existem pesquisas promissoras com as membranas poliméricas quanto a alteração de sua hidrofiliabilidade (Zhao et al., 2013). Por fim, será elaborado um projeto mecânico detalhado do dessalinizador, consultando, principalmente, o portal Periódicos Capes como fonte de pesquisa, a fim de compreender quanto ao dimensionamento e tipos de equipamentos necessários para a construção do dessalinizador, bem como ao método de utilização do PSM, o qual pode ser por Pressão Osmótica ou Eletrodialise, sendo este último o que mais se destaca, conforme pesquisas recentes (Perazzoli, 2018).

Resultados e Discussão

Como resultado espera-se construir um dessalinizador que, com base em uma caracterização da Água Produzida em poços da região, seja possível identificar os compostos de potencial obstrução, e assim sugerir modificações morfológicas nas membranas com a finalidade de otimizar o processo de separação de poluentes da água para posterior reuso na indústria de petróleo e gás.

Referências Bibliográficas

- [1] MOTTA, A. R. Passos da et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental: Sanitary Engineering Journal, Salvador (Ba), Brasil, v. 18, n. 1, p. 1-12, jun. 2013.
- [2] BRACEIRO, A. P. dos Santos. Utilização da Tecnologia de Separação por Membranas na Reabilitação de Sistemas de Tratamento de Água. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências de Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2014.
- [3] CARVALHO, P. C. de A. Puglia de. Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água. 2011. . Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- [4] BADER, M.S.H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. Desalination, v. 208, n. 1-2, p. 159-168. 2007.
- [5] ZHAO, C.; XUE, J.; RAN, F.; SUN, S. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. Journal of Membrane Science, v. 58, p. 76-150. 2013.
- [6] PERAZZOLI, S. Célula Microbiana de Dessalinização com Biocátodo Anóxico para simultânea remoção de carbono e nitrogênio, geração de bioeletricidade e dessalinização. 2018. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2018.

DESENVOLVIMENTO DE UM ADITIVO MULTIFUNCIONAL PARA BIODIESEL***Bruna B. A. F. Albuquerque*; Salete Martins Alves*******brunaalbuquerque264@gmail.com*****Introdução**

Nos últimos anos observa-se um aumento da demanda na procura por biocombustíveis em razão do seu desenvolvimento sustentável. Os biocombustíveis são combustíveis renováveis feitos de óleos vegetais e de origem animal, e têm se mostrado bons substitutos para os combustíveis fósseis no setor de transporte. O biodiesel, que é um biocombustível, em especial, tem chamado a atenção de todos como um combustível alternativo, que em comparação com o diesel não agride o meio ambiente, não é tóxico, apresenta alta lubricidade, tem baixo teor de carbono e maior ponto de fulgor que o diesel [1].

No entanto, estudos tem apresentado que várias características gerais do biodiesel, como instabilidade térmica, oxidação, polimerização, absorção de água e o aumento de ácido são as principais preocupações em garantir propriedades estáveis do combustível durante sua aplicação [2]. Em razão da tendência que o biodiesel tem de oxidar com facilidade, materiais que compõe o sistema de combustível podem ser substituídos ou revalidados, isso porque essa oxidação produz diferentes elementos corrosivos, que se tornam agressivos para superfícies de metal. Os produtos desta oxidação podem atacar diversos materiais e levar à falha precoce de componentes ou prejudicar o funcionamento do motor [3]. Pode-se atrelar a evolução oxidativa de um biodiesel a alguns fatores como a composição do óleo do qual foi sintetizado, da quantidade e da natureza das insaturações presentes, do processamento do biodiesel e condições de armazenamento [4].

O objetivo geral dessa pesquisa é desenvolver um aditivo multifuncional para o biodiesel, um líquido iônico, que aumente a resistência à oxidação e melhore a lubricidade do biodiesel. Pesquisas atuais apresentam as excelentes propriedades dos líquidos iônicos como sua não volatilidade, não inflamabilidade e estabilidade termo oxidativa, e dessa forma, eles têm recebido bastante atenção como novos fluidos funcionais [5]. Vale ressaltar que líquidos não voláteis e não inflamáveis são altamente desejáveis e funcionais em tribologia.

Metodologia

O desenvolvimento desse projeto de pesquisa será realizado em algumas etapas, a primeira delas é a fundamentação teórica e elaboração da monografia. Na segunda etapa será feita a seleção do líquido iônico, este poderá ser algum já disponível no mercado ou será sintetizado. A seleção ocorrerá através de alguns critérios como a porção aniônica e catiônica presentes. Em seguida, na terceira etapa, acontecerá a preparação do biodiesel aditivado e caracterização físico-química. Neste terceiro momento da pesquisa, acontece a preparação do biodiesel aditivado variando o percentual de aditivo em 0, 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,20%, 0,25% e 0,30%. Além disso, será obtida informações quantitativas sobre a composição química do biodiesel por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a viscosidade, índice de acidez e caracterização reológica. Na quarta etapa será realizado o ensaio de estabilidade a oxidação pelo Rancimat que é baseado na aceleração do processo de envelhecimento da amostra pelo aumento da temperatura e passagem de corrente de ar contínuo sobre a mesma, de acordo com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado EN 14112¹⁸. Na quinta etapa teremos a realização do ensaio tribológico no tribômetro Movimento Alternado com Alta Frequência (HFRR) para verificar a lubricidade do biodiesel de acordo com a norma ABNT NBR 15550. Na sexta etapa será feita a combustão do biodiesel aditivado no motor para analisar o desgaste da agulha do bico

injetor e as emissões tanto de partículas como gasosas. Por fim, na sétima etapa, serão as publicações com os resultados obtidos na pesquisa desenvolvida.

Resultados e Discussão

Até o momento foi iniciada a primeira etapa do projeto. Como resultado da pesquisa, será possível aumentar a resistência a corrosão e a lubricidade do biodiesel.

Referências Bibliográficas

- [1] DHARMA, S. *et al.* An overview of engine durability and compatibility using biodiesel–bioethanol–diesel blends in compression-ignition engines. **Elsevier**. Malásia, p. 2-3. 28 set. 2016
- [2] HASEEB, A.s.M.A. *et al.* Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Elsevier**. Malásia, p. 1-2. 02 nov. 2010.
- [3] MARTINS, Jonathan Vieira. **Efeito Do Biodiesel Em Poliamidas Utilizadas Na Indústria Automotiva**. 2017. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- [4] GODOY, Adriana Teixeira. **Monitoramento dos Produtos de Oxidação do Biodiesel por Espectrometria de Massas Ambiente com Ionização Sonic-Spray (EAIS- MS)**. 2013. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [5] MINAMI, Ichiro. Ionic Liquids in Tribology. **Molecules**. Japão, p. 1-4. 24 jun. 2009.

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM UM TUBO COM ALETAS
CIRCULARES SUBMETIDO AO ESCOAMENTO TURBULENTO*****Samuel D. de Almeida*; Sandi I.S de Souza*******samuel.dantas.700@ufrn.edu.br*****Introdução**

A transferência de calor é essencial em inúmeros processos na indústria do petróleo. Assim, sabe-se que o emprego de trocadores de calor é vital quando se deseja aquecer e resfriar fluidos. Durante o projeto desses equipamentos, os engenheiros estão sempre atentos para que os mesmos cumpram seus objetivos, ou seja, trocar as quantidades de energia que os processos industriais necessitam. Além da preocupação com a eficiência térmica, existe também a preocupação com as eficiências econômica e ambiental.

Segundo Incropera, et.al (2008), o calor pode ser transferido de três formas: condução, convecção e radiação. Na primeira, a transferência ocorre através de um meio, sendo sólido ou fluido estacionário. Na segunda, a transferência se dá com o escoamento de um fluido em uma superfície, na presença de um gradiente térmico. Por fim, na terceira ocorre transferência de calor por meio de radiação, sendo a única forma que não necessita de um meio para se propagar [1].

As aletas são superfícies estendidas muito importantes na transferência de calor, empregadas para intensificar a troca térmica. Nas superfícies das aletas, ocorre transferência de calor por condução, convecção e irradiação. Embora o equacionamento das aletas seja dominado e disponível na literatura de transferência de calor, ainda persistem pontos a serem esclarecidos. Neste caso, o principal ponto de necessidade de estudos está no coeficiente convectivo, que normalmente, está disponível apenas para geometrias simples. Quando as aletas são posicionadas em uma tubulação, ocorre uma alteração de sua geometria fazendo com que haja alteração nos padrões de escoamento, e consequentemente, do coeficiente convectivo. Além disso, algumas características geométricas, como o espaçamento entre elas e a própria forma de suas geometrias, também alteram os coeficientes convectivos [2]

O emprego de aletas contribui para a obtenção de equipamentos mais eficientes energeticamente, diminuindo desperdícios resultando em dispositivos menores e ambientalmente corretos. O emprego de aletas em trocadores de calor sempre ocorre no lado da peça onde existe o menor coeficiente de transferência de calor convectivo, local onde existem as maiores resistências térmicas. O resultado da aplicação de aletas é o aumento da taxa de transferência de calor por unidade de área frontal dos equipamentos, possibilitando compactar os trocadores de calor.

Nas últimas décadas ocorreram avanços nas técnicas computacionais, bem como no desenvolvimento de computadores com maior capacidade de processamento e memória. Isso tem possibilitado aos profissionais de engenharia desenvolver simulações de problemas complexos. Para problemas de convecção é necessário encontrar a solução para a equação de quantidade de movimento que nos fornece os campos de velocidade, pressão, etc., e para a equação de energia, que depende dos campos de velocidade, fornecendo os campos de temperatura e taxas de transferência de calor. Assim a transferência de calor por convecção, é uma área fértil para simulação numérica.

O estudo do problema proposto por este projeto pode ser feito por meio de três técnicas: (i) através de estudos experimentais que demandam equipamentos e um laboratório, bem como a construção de modelos, necessitando investimentos e, portanto, impraticável para a realização desse projeto; (ii) através do emprego de técnicas analíticas, que para o caso estudado, se tornam inviáveis; e (iii) através da técnica numérica, viável, e que, neste caso, fará uso de computadores e de softwares comerciais disponíveis no laboratório de Dinâmica de Fluidos Computacionais (CFD).

Metodologia

Primeiramente será realizado uma revisão bibliográfica do assunto a ser estudado. Serão estudados os capítulos referentes a escoamento e aletas na literatura de transferência de calor [1] e [4]. Na sequência, será feito um estudo de diferenças finitas e volumes finitos para o entendimento dos conceitos de simulação numérica, modelagem computacional, geração de domínios 2D e 3D, geração de malha, erro associado, aproximação das equações diferenciais e tratamento científico de dados [3]. Em paralelo a etapa de revisão de literatura, haverá um treinamento com software comercial Ansys Fluent, no qual será feito simulações de exemplos já existentes na literatura. Na sequência será abordado o tema principal do trabalho, onde os treinamentos anteriores serão postos em prática e serão definidas as bases do problema proposto. Com ajuda do software, os resultados serão avaliados com a visualização das variáveis de interesse (com o auxílio de mapas em degradê, gráficos e animações) e, a partir disso gerar os relatórios e as publicações. Para atingir os objetivos deste trabalho, o software Ansys Fluent será empregado, o qual possui um gerador de domínios, um gerador de malhas e um solver para solução das equações, além disso, um post que permite o tratamento científico dos resultados.

Com base nos objetivos propostos do projeto, podem ser listados algumas das atividades que serão desenvolvidas: a) determinação dos campos de temperatura, velocidade e pressão; b) determinação das taxas de transferência de calor; c) determinação dos coeficientes convectivos e do número de Nusselt; d) produção de artigos; e) desenvolvimento acadêmico ao discente em estudos avançados da Transferência de Calor e da Mecânica dos Fluidos; f) capacitação e desenvolvimento do aluno nas técnicas de simulação numérica; g) desenvolvimento da aptidão na escrita de artigos e projetos.

Resultados e Discussões

É esperado que os resultados sejam obtidos a partir das realizações de todas etapas vistas anteriormente. Os resultados devem nos dizer algo mais concreto do emprego de aletas em tubulações, identificando a sua eficiência nos processos de transferência de calor.

Conclusões

Até o momento o projeto está no seu estado inicial, ou seja, as revisões bibliográficas estão sendo feitas para a partir delas obter o direcionamento necessário para a realização dos treinamentos com o software e o desenvolvimento do problema, estabelecendo a prática laboratorial. Como já dito, os resultados, portanto, serão obtidos com a visualização das variáveis de interesse, e após essa visualização será possível gerar os relatórios do projeto e as publicações.

Referências Bibliográficas

- [1] Incropera, F.P; Dewitt, D.P; Bergman P.L; Lavine A.S. Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa. 6 ed. **LTC Editora**. 2007. Rio de Janeiro – RJ.
- [2] Souza, S.I.S; Bessa, K.L; Maurense, A. Numerical investigation of convection in tubes with aluminum and carbon steel fins: evaluating the assumption of convective heat transfer coefficient as that for the tube without fins and relating physical processes with the optimum spacing between fins. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**. 2019.
- [3] Versteeg, H.K; Malalasekera, W. An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method. 2 ed. **Pearson Education Limited**. 2007.
- [4] Fox, R.W; McDonald, A.T; Pritchard, P.J; Leylegian, J.C; Introdução à Mecânica dos Fluidos. 8 ed. **Gen: LTC Editora**. Rio de Janeiro. 2014.

**MÉTODO DE MEDIÇÃO APLICADO À INSPEÇÃO DA PRODUÇÃO
DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL****Arthur V. R. Santos; Igor L. Andrade****e-mail para contato: arthur.rocha.702@ufrn.edu.br****Introdução**

A combinação entre agilidade e exatidão é o objetivo de toda indústria que visa a excepcionalidade do seu produto. Atualmente o mercado petrolífero é de alta competitividade, porém com preços tabelados, restam apenas fatores de qualidade e confiabilidade para trazer destaque ao produto que é comercializado no grande mercado exportador. Portanto, garantir processos industriais com refinamento técnico e métrico é em outras palavras garantir capital investidor e confiança internacional.

Com a finalidade de agilizar processos e desburocratizar os negócios, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), órgão do Ministério da Economia, publicou, a Portaria 064/2003, que estabelece regras para aprovação de modelo de sistemas de medição equipados com medidores de fluido, utilizados para medir petróleo e seus derivados líquidos, álcool anidro e álcool hidratado carburante, nas plataformas de produção e exploração de óleo. Mais recentemente, publicou, a Portaria 388/2019, que visa facilitar a execução dos ensaios de avaliação de modelo e verificação inicial.

É a partir da análise dessas portarias e de outras instruções técnicas pertinentes a área que este trabalho estruturará um processo de pesquisa e análise de campo, finalmente, alcançando o escopo do aperfeiçoamento técnico dos métodos de medição aplicados à inspeção da produção de petróleo e gás natural no território estadual e regional.

Metodologia

A metodologia para a execução da construção de desse método será o estudo bibliográfico das diretrizes reguladoras dos processos de medição aplicados a inspeção da produção petrolífera nacional. Serão utilizados livros, artigos científicos e a legislação vigente que respalda as obrigações metrológicas das empresas produtoras de petróleo e seus derivados bem como de gás natural.

Justificativa

Segundo o art. 6, inciso XIX, da Lei nº 9478 de 1997, “Indústria do petróleo é o conjunto de atividades econômicas relacionadas com a exploração, desenvolvimento, produção, refino, processamento, transporte, importação e exportação de petróleo, gás natural e outros hidrocarbonetos fluidos e seus derivados.”

Durante o processo produtivo citado a metrologia atua como protagonista. Já na base produtiva desta indústria, existe a medição fiscal que é “medição das somas das quantidades de petróleo ou de gás natural, relativas a cada campo, expressa nas unidades métricas de volume adotadas pela ANP, que tenham sido efetivamente medidas nos respectivos pontos de medição da produção” (ANP/INMETRO, 2013), sendo esta medição utilizada na totalização das participações governamentais. Há ainda a medição de apropriação que por sua vez determina os volumes de produção a serem apropriados a cada campo, em um conjunto de campos com medição compartilhada ou a cada poço em um mesmo campo e a de transferência de custódia que mede o volume daquilo que é produzido sendo movimentado com transferência de custódia, nos pontos de comercialização do petróleo e gás Natural. É inalcançável a ideia de também não haver medições de operação que garantem controle e estabilidade ao processo produtivo, sendo determinantes para a segurança e a lucratividade desta indústria.

Todo projeto de um sistema de medição antes de ser executado deve ser enviado à ANP, assim como qualquer alteração física no projeto. Entretanto, a operação desses sistemas acontece de forma singular em cada

campo, desde que garantam segurança no que diz respeito à confiabilidade e eficiência à produção. Tais sistemas são compostos por estes tipos de medição de fluídos: medição em tanque, medição em linha, medição multifásica. Ainda há a medição de água produzida e injetada em cada poço.

Os sistemas de medição volumétrica são projetados de modo a garantir a verificação da qualidade do petróleo, bem como otimizar o gerenciamento de risco de resultados de potenciais medições incorretas. Além disso, interessam às empresas de petróleo e de gás a exatidão no volume de produção, e o valor dos royalties a pagar às transportadoras, que precisam saber a quantidade que receberam e entregaram e às distribuidoras, pela precisão do volume recebido e entregue aos consumidores. De acordo com o Inmetro, “as medições realizadas por esses sistemas têm importância relevante para o país seus resultados são empregados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o cálculo da distribuição de royalties entre estados e municípios produtores de petróleo e da parte que cabe à União.”

Finalmente, é importante ressaltar que “O meio ambiente não deve ser visto como um obstáculo ao desenvolvimento, mas sim como um aliado deste. Ambos estão intrinsecamente interligados e devem ser tratados conjuntamente” (CHIANCA,2010) para nos advertir do compromisso de elaborarmos métodos com uma visão em um futuro de harmonia entre o progresso energético e o meio ambiente.

Conclusões

Partindo desse contexto de tão grande importância não só para o setor petrolífero, mas na verdade para toda cadeia econômica nacional, cabe aos pesquisadores encarar os novos desafios que envolve a metrologia, como: a medição de petróleo com alto BSW, amostragem de petróleo com alto BSW, medição de óleos pesados, calibração de medidores com óleos pesados, verificação de medidores de gás de queimadores e verificação de medidores multifásicos.

Portanto conclui-se que ainda há muito com o que contribuir nesta área, através da perspectiva metrológica, sendo ainda possível desenvolver métodos que melhor se apliquem ao contexto da exploração regional, potencializando desta forma a produção local de forma um pouco sustentável.

Referências Bibliográficas

BRASIL. Decreto nº 2.705, de 3 de agosto de 1998.

BRASIL. Lei nº 9478 de 6 de agosto de 1997.

CHIANCA, M. H. C. **Aspectos ambientais que envolvem a atividade de exploração e produção de petróleo.** 2010. Monografia (Bacharel em direito). Departamento de Direito da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

INMETRO/ANP. **Regulamento técnico de medição de petróleo e gás natural a que se refere à resolução conjunta ANP/INMETRO nº 1, de 10 de junho de 2013.** 2013.

Como impulsionar a eletroredução de CO₂ a níveis industriais?

Fernanda L. Souza

***e-mail para contato:** fersouza.usp@gmail.com

As emissões de CO₂ são um dos principais contribuidores para o aumento do efeito estufa e das mudanças climáticas. Desta forma, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que possam capturar o CO₂ diretamente da fonte de emissão, convertendo-os em combustíveis e produtos de valor agregado. A conversão eletroquímica de CO₂ é uma alternativa promissora em relação a outras tecnologias, pois possui um modo de operação mais flexível, possibilita a geração de produtos multi-carbonos e a seletividade e a quantidade de produtos pode ser facilmente ajustada controlando as condições de operação [1, 2]. Além disso, a tecnologia eletroquímica permite o acoplamento a fontes de energias renováveis, onde a energia limpa passa a conduzir a reação, gerando um ciclo de emissão de carbono zero, altamente sustentável, além de diminuir consideravelmente os custos do processo. No entanto, para alcançar níveis industriais, a tecnologia de reação de redução eletroquímica do CO₂ (RRECO₂) apresenta alguns obstáculos, entre eles citam-se i) a baixa densidade de corrente alcançada (para fins industriais requer-se densidades maiores de 100 mA cm⁻²), ii) a baixa eficiência de conversão, iii) o alto sobrepotencial, iv) baixa estabilidade dos catalisadores e membranas e o v) alto consumo de energia. Com o objetivo de contornar tais limitações, melhorias críticas devem ser feitas nos principais pilares da tecnologia que são: o material catalítico, o *design* do reator, tipo e concentração do eletrólito e a fonte de energia. Nas últimas décadas, grandes esforços têm sido feitos em relação ao material do catalisador, ao desenvolvimento de membranas e na montagem dos eletrodos. Uma variedade de metais (como Cu, Sn, Co) óxidos de metal (CuO, Cu₂O, RuO₂), catalisadores à base de metal híbrido e mais recentemente materiais de carbono não metálico como nanotubos de carbono, grafeno, diamante, etc., têm sido avaliados como eletrodos para RRECO₂ [3]. No entanto, poucos estudos focam na engenharia dos eletrolisadores. Um dos principais desafios no projeto de eletrolisadores, é diminuir a limitação por transferência de massa de CO₂ à superfície do eletrodo. Para isso, o desenvolvimento de células eletrolíticas de fluxo, especialmente células do tipo Membrana eletrolítica Polimérica (PEM) mostram um grande progresso nas densidades de corrente alcançadas sendo a mais promissora para fins industriais [1, 2]. Além disso, outra grande tendência no *design* de eletrolisadores industriais, é o *design* integrado, também chamado de co-eletrólises, em que outras reações anódicas cujo potencial termodinâmico é menor que o potencial requerido para a reação de evolução de oxigênio (OER) são empregadas, levando a uma diminuição do consumo de energia, e promovendo a formação de produtos de mais alto valor agregado [4]. Por último e não menos importante, outro grande desafio e tendência é o acoplamento da RRECO₂ a fontes de energias renováveis. A energia solar vem sendo a mais empregada, devido a maior acessibilidade, uma vez que o preço das placas fotovoltaicas vem caindo ano após ano, além das melhores eficiências alcançadas pelos materiais semicondutores, pela maior facilidade de operação, além de bons resultados de conversão *Solar to Products* (STP).

1. Endrődi, B., et al., *Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide*. Progress in Energy and Combustion Science, 2017. **62**: p. 133-154.
2. Lin, R., et al., *Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion*. Catalysts, 2020. **10**(5): p. 473.
3. Yin, Z., G.T.R. Palmore, and K. Sun, *Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Metal Nanocatalysts*. Trends in Chemistry, 2016. **1**(8): p. 739-750.
4. Vass, Á., B. Endrődi, and C. Janáky, *Coupling electrochemical carbon dioxide conversion with value-added anode processes: An emerging paradigm*. Current Opinion in Electrochemistry, 2021. **25**: p. 100621.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROEMULSÃO E NANOEMULSÃO

Ammary V. S Moura*; Khaterine C. de Oliveira; Tereza N. C. Dantas;

****ammary.moura.700@ufrn.edu.br***

Introdução

No contexto atual, a extração líquido-líquido vem se tornando de avultada importância para estudos e aplicações no meio petrolífero, decorrente do alto índice de eficiência em separações de fluidos de diversos interesses - tendo como exemplo a utilização de microemulsões para o tratamento da água produzida [4]. Sabe-se que a extração líquido-líquido é um dos métodos de separação de compostos de uma mistura usando um terceiro componente, que é um solvente extratante. O extratante é utilizado para separar um dos componentes (soluto) de outro líquido (solvente da alimentação ou diluente). Esta separação é acompanhada pela escolha de um extratante que é parcialmente miscível ou imiscível no solvente da alimentação e tem uma alta afinidade com o soluto [2,5]. O emprego de tensoativos aplicados em microemulsões e nanoemulsões usadas como solvente de alimentação para extração, podem apresentar grande eficiência. Esse projeto constitui-se em explorar a viabilidade de aplicação desse método em diferentes efluentes advindos da exploração petrolífera com a utilização de microemulsões e nanoemulsões como agente extratante, o sistema de teste é colocado em uma torre de extração em escala piloto para observar seu comportamento no processo.

Metodologia

Foi feita uma revisão bibliográfica na literatura sobre a operação de extração líquido-líquido para conhecimento da operação unitária e suas aplicações. Também foi feito um estudo aprofundado de sistemas com microemulsões e nanoemulsões como agente extratante possíveis aplicação teste na coluna de extração que está sendo finalizada. Além disso, foram escolhidos os possíveis parâmetros a serem estudados e aplicados no projeto.

Resultados e Discussão

Tendo em vista o retorno das atividades acadêmicas há pouco tempo, ainda não há experimentos feitos. Porém, como citado no tópico anterior, existe uma coluna em fase de finalização e ajustes, coluna essa que foi construída em 2003 e aplicada na tese de GARNICA[1]. A coluna encontra-se pré-montada, então serão feitas algumas modificações e ajustes para que seja possível realizar testes pilotos. Para isso, será feita a extração utilizando os sistemas já conhecidos [1] e selecionados para ratificar as demais etapas de utilização da coluna.

Em paralelo aos reparos e testes a serem feitos na coluna, serão testados os parâmetros dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados escolhidos, para conhecimento e validação de possível aplicação do sistema na coluna.

Os líquidos tendem a adotar formas que minimizam a sua área superficial, porque isso maximiza o número de moléculas no meio que podem interagir em todas as direções com moléculas semelhantes [3] fazendo-se necessário o estudo da tensão superficial das fases escolhidas. Além disso, faz-se necessário estudar parâmetros como diâmetro de partículas -para aferição da existência de microemulsões e nanoemulsões nos sistemas testados. Por fim, será feito o estudo do sistema na coluna. Analisando seu funcionamento e variáveis do processo.

Referências Bibliográficas

[1] GARNICA, A. I. Extrator de pratos perfurados recíprocos: construção, montagem e estudos da hidrodinâmica de massa. 2003. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

[2] GITIRANA, Luciana Lintomen. Avaliação do processo de extração líquido-líquido com a adição de sais para recuperação e purificação de ácidos orgânicos. 2007. 219p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em:

<<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266258>>. Acesso em: 15 jul. 2021.

[3] LUCAS, Cláudio Régis dos Santos. Desenvolvimento de sistemas microemulsionados retardados para aplicação na estimulação ácida em reservatórios carbonáticos. 2020. 173f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

[4] OLIVEIRA, Gregory Vinicius Bezerra de. Tratamento de água produzida com novos sistemas microemulsionado: avaliação da qualidade e aplicação na germinação de sementes de girassol. 2019. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

[5] VELASCO, Bruna Teixeira; OLIVEIRA, Felipe Vinagre de. Desenvolvimento de ferramenta em VBA para cálculo de colunas de extração. 2019. 117 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, 2019.

**ESTABILIDADE TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE NANOEMULSÕES E SUA APLICAÇÃO NA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

João Vinícius de A. Freire^{1}; Alcides de Oliveira W. Neto²; Katherine Carrilho de O. Deus³.*

**jvandrdefreire@gmail.com*

Introdução

O petróleo, por ser uma das mais importantes commodities, está sempre sob o foco da pesquisa de modo a tornar sua extração mais eficiente e economicamente viável. A recuperação avançada de petróleo é uma técnica importante que visa aumentar a produção do reservatório. Dentre as modalidades de recuperação avançada tem-se a alteração da molhabilidade das rochas reservatório, que ocorre através da utilização de tensoativos. Sistemas nanoemulsionados, produzidos pelo método ICF, são uma alternativa para este fim, pois tem baixa concentração de tensoativos e ainda assim mantem as propriedades de modificação superficial, entretanto, são sistemas instáveis e acabam se desconfigurando com o tempo. Desta forma faz-se necessário estudar a estabilidade de sistemas nanoemulsionados para encontrar uma metaestabilidade, de forma que viabilize a aplicação eficiente na recuperação avançada de petróleo.

Metodologia

Para a obtenção de nanoemulsões pelo método Inversão da composição das fases (ICF)[1], é necessário utilizar uma microemulsão como matriz, assim os componentes utilizados para formular os sistemas microemulsionados foram: Querosene (OQ), como fase apolar, água destilada (AD), como fase polar, butanol, como cotensoativo e os tensoativos a serem citados, cada um em seus respectivos sistemas. Desta forma, para avaliar a influência do Grau de etoxilação foram escolhidos três tensoativos não-iônicos diferentes, sendo estes Alkonat L 60(ALE 6) Alkonat L 100(ALE 10) e Alkonat L 230(ALE 23).

Sistemas microemulsionados são formados em razões específicas entre os componentes e, para o estudo dessa razão e para avaliação dessas regiões de microemulsão, são utilizados os diagramas pseudoternários[2]. As fases podem ser classificadas de acordo com o sistema Winsor[3], que possibilita uma visão das diferentes regiões formadas pela mistura dos componentes.

Também faz-se necessário a identificação do limite de saturação da interface líquido-gás[4,5]. Para isso a microemulsão matriz, tem sua tensão superficial aferida e é diluída com frações de água, mantendo sua concentração conhecida, ao mesmo tempo em que são feitas medidas de tensão superficial, através do método da pressão máxima de bolha no equipamento SensaDyne - QC6000. Com isso, o limite é identificado pela medida de tensão que antecede a drástica alteração nesse valor na direção da tensão superficial da água.

Conhecendo esses parâmetros, será utilizado um planejamento de composto central (PCC), no qual nanoemulsões são obtidas variando a concentração de tensoativo final, a vazão de AD fornecida a solução e a energia fornecida ao sistema por meio da agitação (RPM). Através do planejamento, será avaliado o tamanho da micela utilizando o Microtrac - Nanotrak 252. Esse procedimento serve para identificar características como a relação entre a agitação e diâmetro de micela, além de indicar qual configuração gera a nanoemulsão mais estável.

Para identificar possíveis mudanças nas estruturas das micelas e organização das soluções serão realizados testes de viscosidade e turbidez em cada sistema, nas composições da microemulsão matriz, picos e vales do gráfico de limite de saturação e nanoemulsão mais estável.

Para avaliar a diferença de estabilidade entre as nanoemulsões mais estáveis de cada sistema três testes serão realizados.

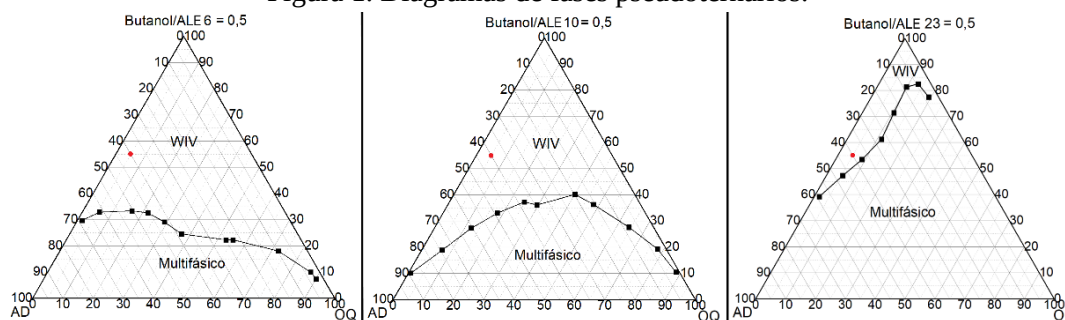
diâmetros de micela são aferidos, a centrifugação se repete, assim como as medidas, até que a solução se torne emulsão. Teste de temperatura[6], no qual as nanoemulsões são aquecidas por períodos de uma hora e seus diâmetros de micela são aferidos, o aquecimento se repete, assim como as medidas, até que a solução se torne uma emulsão, os aquecimentos ocorrem a partir da temperatura ambiente (25 °C) até 55 °C, incrementando a temperatura em 15 °C. Teste de adição de sal[7], no qual as nanoemulsões serão produzidas utilizando soluções salinas (NaCl), com 2%, 4% e 6% de sal, e seus diâmetros de micela são aferidos.

Afim de determinar a alteração da molhabilidade das rochas de reservatório, será utilizado um analisador de forma de partícula, KRUSS - DSA100, onde serão utilizadas as nanoemulsões mais estáveis de cada sistema, desta forma determinando qual destas nanoemulsões apresenta a maior capacidade de alteração de molhabilidade.

Resultados e Discussão

Para a obtenção de nanoemulsões pelo método ICF é necessário partir de uma microemulsão e diluí-la com a fase polar, desta forma faz-se necessário construir diagramas pseudoternário de modo a identificar as regiões de microemulsão (WIV) e as regiões multifásicas. Assim foram construídos os diagramas e identificada a transição entre WIV e Multifásico, assim como foi escolhido o ponto da microemulsão matriz, destacado em vermelho como apresentado na Figura 1. É necessário destacar que a diversidade de áreas de microemulsão se dá pelos diferentes Balanços Hidrofílicos-Lipofílicos, desta forma o ponto de microemulsão matriz deve ser localizado em região de WIV comum a todos os diagramas, assim como é preferível estar em área com alta concentração de AD, devido ao sistema de formação de nanoemulsão escolhido, sendo esse ICF.

Figura 1. Diagramas de fases pseudoternários.



Fonte: Autor.

Considerações finais

Observando os diagramas obtidos (Figura 1) é possível notar que o ALE 6 apresenta uma ampla área de microemulsão, sendo menor na área de alta concentração de AD. Isso ocorre devido ao seu baixo valor do BHL, 11,5. Já o ALE 10 apresenta uma vasta área de microemulsão tanto na área com alta concentração de AD como alta concentração de OQ. Isso se deve ao seu BHL ser igual a 13,9, que facilita a solubilização da AD e OQ, assim como a presença do cotensoativo que favorece a solubilização do OQ. Já o ALE 23 apresentou pequena área de microemulsão, com sua maior área sendo na região de alta concentração de AD, esse comportamento pode ser explicado devido ao alto BHL (16,9), sendo assim pouco solúvel em OQ e butanol.

Referências Bibliográficas

- [1] I. Solè, C.M. Pey, A. Maestro, C. González, M. Porras, C. Solans, J.M. Gutiérrez, Nano-emulsions prepared by the phase inversion composition method: Preparation variables and scale up, **J. Colloid Interface Sci.** 344 (2010) 417–423.
- [2] B.K. Paul, S.P. Moulik, Microemulsions: An overview, **J. Dispers. Sci. Technol.** 18 (1997) 301–367.
- [3] P.A. Winsor, Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes, **Trans. Faraday Soc.** 44 (1948) 376–398.
- [4] D. Daltin, **Tensoativos química, propriedades e aplicações**, 1a, São Paulo: Blucher, 2011.
- [5] T.F. Tadros, **Applied Surfactants: Principles and Applications**, New Jersey: J. Wiley, 2005.
- [6] D. Myers, **Surfactant science and technology**, 3rd ed., New Jersey: J. Wiley, 2006.
- [7] K.X. Resende, M.A. Corrêa, A.G. de Oliveira, M.V. Scarpa, Effect of cosurfactant on the supramolecular structure and physicochemical properties of non-ionic biocompatible microemulsions, **Rev. Bras. Ciências Farm.** 44 (2008) 35–42.

ESTUDO OPERACIONAL DO EBULIÔMETRO OTHMER MODIFICADO PARA SISTEMAS AQUOSOS COM ELETRÓLITOS

Éntony D. Dantas*; Vitória C. S. Penha; Arthur V. V. Bezerra; Osvaldo Chiavone-Filho.

***entonydd@gmail.com**

Introdução

A determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) é crucial para o projeto, operação e aprimoramento de processos industriais, principalmente, os de separação. Existem vários métodos experimentais para a obtenção do ELV, dentre eles, destacam-se o método estático e dinâmico. O método estático se resume em uma célula de equilíbrio fechada contendo uma mistura de composição conhecida, onde é controlada a temperatura e se obtém valores de pressão no equilíbrio. No método dinâmico, a célula de equilíbrio é carregada com uma mistura a qual é aquecida ao ponto de ebulição permitindo uma recirculação a pressão constante, a temperatura é mensurada a fim de se determinar as condições de equilíbrio após análise das amostras de L e V ¹. Diante destes dois métodos, o ebulliômetro de Othmer modificado é caracterizado como um método dinâmico apropriado para eletrólitos e que será utilizado neste trabalho para determinar dados de equilíbrio do sistema água, MEG, CaCO₃, NaCl e CO₂. Para isso, experimentos preliminares foram efetuados com sistemas mais simples (etanol, água e água + NaCl) com a finalidade de estudar os parâmetros de operação do ebulliômetro.

Metodologia

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos: ebulliômetro *Othmer* modificado; chapa de aquecimento; agitador magnético *Fisatom*; Fita aquecedora *Fisatom* 200 W; Regulador de voltagem Variac; banho ultratermostático CE-110/10; bomba a vácuo Edwards; Controlador de pressão *Fisher System*; Elevador *Bochem*; Sensores de temperatura PT-100; isolante térmico; mangueiras de conexão. Para a determinação do ELV dos sistemas em estudo foi usado o procedimento experimental descrito por Oliveira (1999)¹. Resumidamente, uma mistura previamente pesada de água e NaCl inserida no boiler. O banho termostático foi usado à 5 °C para condensar a fase vapor do sistema, mantendo a composição do sistema e impedindo a passagem do vapor para a bomba. A pressão foi setada no *Fisher System* e controlada por uma bomba de vácuo. O aquecimento foi exercido por uma fita de aquecimento externo (manta) e uma chapa de aquecimento. Após iniciar a circulação da fase vapor, o gotejamento foi verificado em intervalos de 15 minutos. O ebulliômetro contém sensores de temperatura digitais PT-100 nas fases líquida e vapor. O equilíbrio é obtido quando as temperaturas do boiler e no topo são aproximadamente as mesmas e a taxa de gotejamento de condensado permanecer constante em três medições consecutivas. Após obter dados de equilíbrio foram coletadas amostras das fases líquida e vapor e levadas para o densímetro *Anton-Paar* DMA-4500 M. Os dados de pressão de vapor para o etanol foram comparados com os valores descritos pela correlação *Dortmund Data Bank-DDB* (<http://www.ddbst.com/>). Os dados de equilíbrio obtidos para água pura foram comparados com a equação de Antoine usando os parâmetros de Moura-Neto *et al.* (2020)² a fim de validar o procedimento. No sistema água e NaCl foi usada a correlação apresentada por Hubert *et al.* (1995)³.

Resultados e Discussão

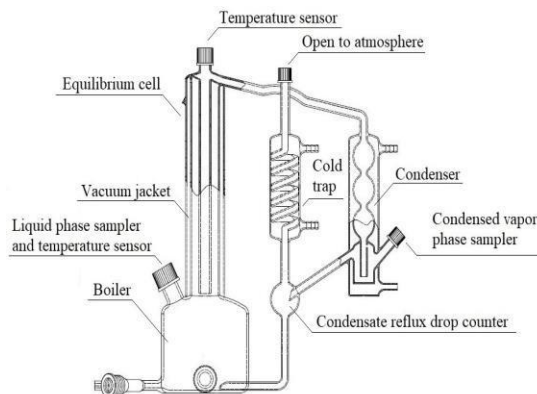
Os experimentos preliminares para a água pura demonstraram a desejada validação conforme descreve a tabela 1.

No estado estacionário, notou-se que nas pressões inferiores a diferença das temperaturas das fases líquida e vapor aumenta, portanto, o cálculo de comparação com a literatura foi feito para ambas as temperaturas.

Tabela 1. Dados de ELV para água pura.

P_{Exp} (kPa)	T_{Exp} (K)	T_{Lit} (K)	Erro (%)
40,00	348,95	349,02	0,02
60,00	359,35	359,09	0,07
73,33	364,4	364,33	0,02
86,66	368,75	368,82	0,02
100,51	372,55	372,92	0,10

Figura 1. Ebulliômetro *Othmer* modificado.



Fonte: Monteiro *et al.* (2019)⁴

A tabela 1 leva em consideração a temperatura do vapor, conforme esperado, e pode-se verificar que os desvios demonstraram acordo com a literatura (desvio médio de 0,05%). Enquanto para a temperatura do líquido o desvio médio foi de 0,10%. Sendo assim, a temperatura no topo foi determinada como a temperatura de equilíbrio e o procedimento experimental no ebulliômetro foi validado. Para o sistema de água e NaCl a operação no ebulliômetro mostrou-se mais complexa onde foi obtido um aumento da diferença de temperatura entre as fases. Essa diferença aumenta proporcionalmente ao aumento da molalidade do sal e esse comportamento pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2. Dados de ELV para o sistema água+NaCl à diferentes molalidades.

Molalidade (mol/kg)	P (kPa)	T_v (°C)	T_L (°C)	ΔT (°C)
0,5866	59,99	86,30	87,00	0,70
1,1324	60,00	86,40	87,50	1,10
2,8023	60,01	86,10	89,30	3,20

A taxa de gotejamento e aquecimento do sistema foram avaliados e são mostrados na tabela 3. No sistema com etanol o aquecimento é menor, como esperado devido sua volatilidade. Ao analisar o sistema água+NaCl foi observado que é necessário um maior aquecimento para chegar ao estado estacionário, próximo ao equilíbrio.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do ebulliômetro à pressão de 600 mbar em diferentes sistemas.

Sistema	T_b (°C)	(%) Aquecimento	Gotas/min	ΔP (%)	Literatura
Etanol	65,90	44,0	60	-1,02	DDB
Água	86,20	62,0	11	1,00	MOURA-NETO <i>et. al.</i>
Água+NaCl	86,30	52,0	14	-2,22	HUBERT <i>et. al.</i>
Água+NaCl	86,40	64,0	20	-1,83	HUBERT <i>et. al.</i>
Água+NaCl	86,60	84,0	37	1,03	HUBERT <i>et. al.</i>

Referências Bibliográficas

- [1] Oliveira HNM. Humberto Neves Maia de Oliveira Dissertação de Mestrado-PPGEQ/UFRN. Published online 1999:149.
- [2] Moura-Neto MH, Monteiro MF, Mota ALN, *et al.* Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium Measurements and Modeling of Water + Monoethylene Glycol + NaCl Mixtures. *J Chem Eng Data*. 2020;65(10):4827–4836.
- [3] Hubert N, Gabes Y, Bourdet J-B, Schuffenecker L. Vapor Pressure Measurements with a Nonisothermal Static Method between 293.15 and 363.15 K for Electrolyte Solutions. Application to the H₂O + NaCl System. *J Chem Eng Data*. 1995;40(4):891–894.
- [4] Monteiro MF, Moura-Neto MH, Macedo GM, *et al.* Thermal Degradation of Monoethylene Glycol in Aqueous Saline Solution: *Ind. & Engng. Chem. Research*, 58, 12159 - 12165, 2019.

Eletrolisadores híbridos para conversão de CO₂ a combustíveis e produtos de valor agregado***F.L. Souza*; C. R. Oliveira; E. V. Santos;*******e-mail para contato: fersouza.usp@gmail.com*****Introdução**

As emissões de CO₂ são um dos principais contribuidores para o aumento do efeito estufa e das mudanças climáticas. Desta forma, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que possam capturar o CO₂ diretamente da fonte de emissão, convertendo-os em combustíveis e produtos de valor agregado. A conversão eletroquímica de CO₂ é uma alternativa promissora em relação a outras tecnologias, como hidrogenação e reforma, pois possui um modo de operação mais flexível (operando a temperatura e pressão ambiente), possibilita a geração de produtos multi-carbonos, como etileno, etanol e propanol, e a seletividade e a quantidade de produtos pode ser facilmente ajustada controlando as condições de operação[1, 2]. Além disso, a tecnologia eletroquímica permite o acoplamento a fontes de energias renováveis, diminuindo assim os custos do processo, tornando-se uma tecnologia de ciclo de carbono zero altamente sustentável. A reação de redução eletroquímica do CO₂ (RR_ECO₂) é realizada em uma célula eletrolítica composta por dois compartimentos, catódico e anódico, separados por uma membrana polimérica e um eletrólito[3]. No lado anódico ocorre a reação de evolução de oxigênio (OER). No lado catódico, a redução de CO₂ ocorre primeiramente por adsorção química de moléculas de CO₂ na superfície do cátodo que é ativada por um sobrepotencial aplicado formando o intermediário radical aniônico CO₂^{-•}. Em seguida, esse ânion é reduzido por múltiplos processos de transferência de elétron / próton para formar produtos carbonados que são posteriormente desorvidos da superfície do catalisador[4]. No entanto, a eficiência da redução de CO₂ pode ser reduzida por uma reação competitiva, a reação de evolução de hidrogênio (RHE). Desta forma, os materiais catódicos empregados deverão possuir maior atividade pra reação de CO₂ e menor atividade para a RHE[5]. A eficiência global e a viabilidade econômica de um sistema eletrolítico para conversão de CO₂, dependerá de três fatores principais, sendo i) o material catalítico, ii) o design do reator, iii) tipo e concentração do eletrólito e iv) o acoplamento de energias renováveis. Nas últimas décadas, grandes esforços têm sido feitos em relação ao material do catalisador, ao desenvolvimento de membranas e na montagem dos eletrodos[6]. Uma variedade de metais (como Cu, Pd, Hg, In, Cd, Sn, Co) óxidos de metal (CuO, Cu₂O, RuO₂), catalisadores à base de metal híbrido e mais recentemente materiais de carbono não metálico como nanotubos de carbono, grafeno, diamante, nitretos de carbono etc., têm sido avaliados como eletrodos para RR_ECO₂[7]. No entanto, poucos estudos enfocam na engenharia dos eletrolisadores, que é um fator chave para uma maior eficiência e para a viabilidade econômica da tecnologia eletroquímica. Um dos principais desafios no projeto de eletrolisadores, é diminuir a limitação por transferência de massa de CO₂ à superfície do eletrodo. Com o objetivo de superar esta limitação, o desenvolvimento de células eletrolíticas em fluxo contínuo torna-se extremamente relevante. Outro grande desafio, é a reação anódica de evolução de oxigênio. Esta reação, age como fonte de prótons pra reação global e como meio condutivo. No entanto, ela requer alto consumo de energia, o produto da reação (i.e. oxigênio) possui pouco valor comercial, além de gerar espécies de oxigênio reativas (ROS) que podem degradar a membrana. Recentemente, novas estratégias para este sistema foram desenvolvidas com base em design integrado, também chamado de co-eletrólises, em que reações anódicas cujo potencial termodinâmico é menor que o potencial requerido para a OER é menor, conseqüentemente, diminuindo o consumo de energia e a geração de ROS e promovendo produtos de mais alto valor agregado. Com base no exposto, o presente projeto tem como objetivo o desenvolvimento de eletrolisadores híbridos acoplados a células fotovoltaicas que serão empregados na conversão eletroquímica de CO₂ a combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado.

Metodologia

A figura 1 mostra um esquema dos componentes de um sistema fotovoltaico solar acoplado ao eletrolisador híbrido. Bombas peristálticas serão empregadas para impulsionar as soluções eletrolíticas catódicas, em que o CO₂ será solubilizado, assim como soluções contendo substâncias orgânicas no lado anódico. Parâmetros que afetam a eficiência do sistema serão avaliados, como materiais catódico e anódico, eletrólito, design de célula, concentração do eletrólito, etc.

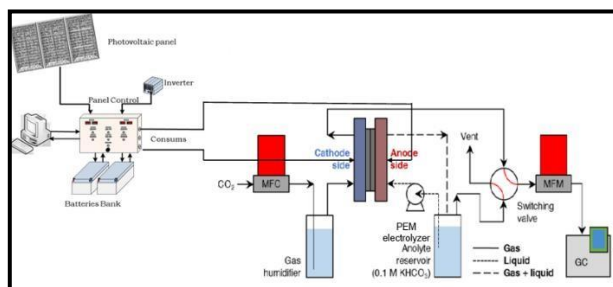


Figura 1: Esquema ilustrativo da instalação experimental para a eletroredução de CO₂ alimentado por energia fotovoltaica adaptado de Larrazábal, et al. 2019[8].

Resultados Esperados

Deseja-se obter um sistema híbrido que possa ser dimensionado para aplicações industriais, cuja vazão de entrada de reagente (CO₂) seja elevada, assim como para operar continuamente com eficiência e totalmente sustentável através da alimentação 100% por energia renovável. A tecnologia poderá ser empregada por exemplo em indústrias que são as maiores responsáveis pela emissão de CO₂ no mundo, que incluem inicialmente todo o setor de produção de etanol, e outras como por exemplo as pertencentes aos setores de aço, ferro, gusa, minerais não metálicos, químicos etc. No Brasil, citam-se empresas como Grupo Cosan/Esso, Usina São Martinho, Petrobrás, RHI-Magnesita, Copisa, Petroquímica União, e Rhodia.

Referências Bibliográficas

- [1] Endródi, B., et al., *Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide*. Progress in Energy and Combustion Science, 2017. **62**: p. 133-154.
- [2] Lin, R., et al., *Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion*. Catalysts, 2020. **10**(5): p. 473.
- [3] Gao, D., et al., *Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO₂ Reduction*. Acta Physico Chimica Sinica, 2020. **0**(0): p. 2009021-0.
- [4] Liang, S., et al., *Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction*. Journal of CO₂ Utilization, 2020. **35**: p. 90-105.
- [5] Masel, R.I., et al., *An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO₂ electrolysis*. Nat Nanotechnol, 2021. **16**(2): p. 118-128.
- [6] Vass, Á., B. Endródi, and C. Janáky, *Coupling electrochemical carbon dioxide conversion with value-added anode processes: An emerging paradigm*. Current Opinion in Electrochemistry, 2021. **25**: p. 100621.
- [7] Yin, Z., G.T.R. Palmore, and K. Sun, *Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Metal Nanocatalysts*. Trends in Chemistry, 2016. **1**(8): p. 739-750.
- [8] Larrazabal, G.O., et al., *Analysis of Mass Flows and Membrane Cross-over in CO₂ Reduction at High Current Densities in an MEA-Type Electrolyzer*. ACS Appl Mater Interfaces, 2019. **11**(44): p. 41281-41288.

DADOS EXPERIMENTAIS DE SOLUBILIDADE DE CLORETO DE CÁLCIO EM MISTURAS DE ÁGUA E MONO ETILENOGLICOL EM 298.15 E 323.15 K

Mateus F. Monteiro*; Mario H. Moura-Neto; Iêda L. M. Silva; Leila C. Moreira; Dannielle J. Silva;
Leonardo S. Pereira; Jailton F. do Nascimento; Osvaldo Chivavone-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 Chivavone-Filho e Rasmussen¹ foi aplicado, utilizando medidas de densidade para a determinação da solubilidade do CaCl_2 . Nesse sentido foram utilizadas curvas de calibração previamente obtidas. A composição da fase sólida obtida no equilíbrio foi determinada por meio de termogravimetria.

Resultados e Discussão

As medidas de solubilidade do CaCl_2 foram determinadas em 298,15 e 323,15 K. Os valores de solubilidade obtidos e a composição da fase sólida determinada são apresentados nas Figuras 1 e 2 para 298,15 e 323,15 K, respectivamente.

O método de Schreinemakers' considera que a solubilidade, a composição do sólido úmido (contendo resíduo de solução saturada) e o sólido seco devem pertencer a uma única reta.^{2,3} Portanto o cruzamento dessas retas indica a fase sólida presente. Esse procedimento foi aplicado corroborando a fase sólida obtida via termogravimetria.

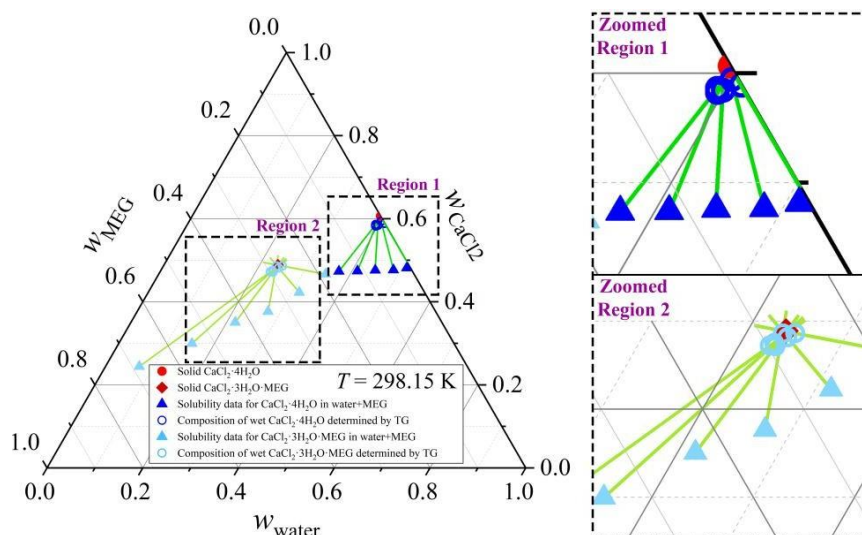


Fig 1. Diagrama ternário água + MEG + CaCl_2 em 298,15 K: ● sólido $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ◆ sólido $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$; ▲ dados experimentais de solubilidade do $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ○ composição do sólido úmido determinado via TGA; ▲ dados experimentais de

solubilidade do $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$; $\circ$ composição do sólido úmido determinado via TGA; — linhas de amarração para $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; — linhas de amarração para $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$.

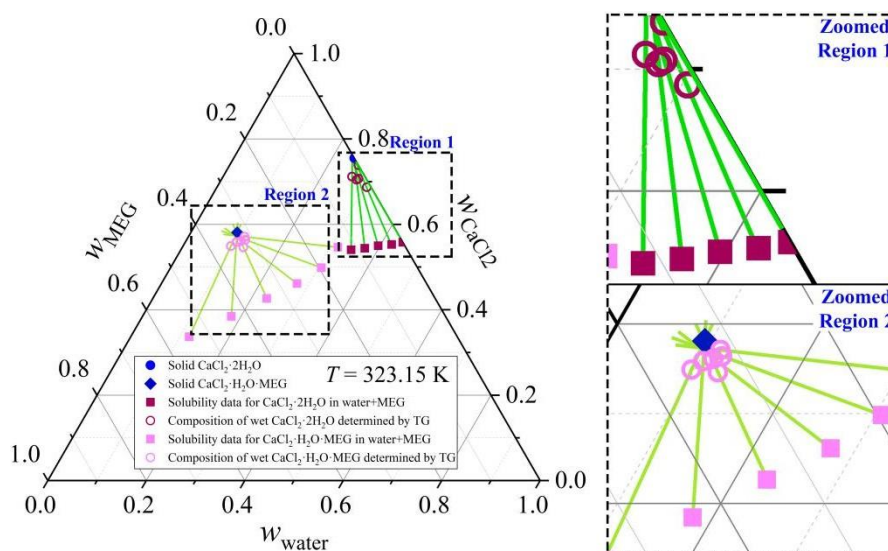


Fig 2. Diagrama ternário água + MEG + CaCl_2 em 323,15 K: $\bullet$ sólido $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\blacklozenge$ sólido $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$; $\blacksquare$ dados experimentais de solubilidade do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\circ$ composição do sólido úmido determinado via TGA; $\blacksquare$ dados experimentais de solubilidade do $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$; $\circ$ composição do sólido úmido determinado via TGA; — linhas de amarração para $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; — linhas de amarração para $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$.

Assim como esperado o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do CaCl_2 . Este efeito também foi observado para a faixa de composição completa do solvente (água–MEG). Em relação ao efeito do MEG na solubilidade do sal, duas fases sólidas foram identificadas para cada isoterma por meio de análise termogravimétrica. A fase sólida $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi observada para misturas ricas em água ($w'_{\text{MEG}} \leq 0,29$) a 298,15 K, e sua solubilidade decai ligeiramente junto com o aumento do teor de MEG na mistura. Para $w'_{\text{MEG}} \geq 0,35$, a fase sólida identificada foi $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$. A solubilidade do $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$ diminui drasticamente junto com o aumento da concentração de MEG quando comparado ao $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Uma discussão semelhante sobre a influência do MEG na solubilidade do sal pode ser aplicada a 323,15 K. No entanto, diferentes fases sólidas foram observadas: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para misturas ricas em água ($w'_{\text{MEG}} \leq 0,25$) que também está de acordo com a literatura e $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MEG}$ para misturas ricas em MEG ($w'_{\text{MEG}} \geq 0,28$).

Conclusões

A solubilidade do CaCl_2 na mistura água + MEG foi experimentalmente determinada em 298,15 e 323,15 K. Medidas de termogravimetria permitiram a determinação de quatro fases sólidas diferentes. O aumento da concentração de MEG no solvente altera a fase sólida, que inicialmente contém apenas moléculas de água de coordenação para sólidos contendo MEG.

Referências Bibliográficas

- [1] Chiavone-Filho, O.; Rasmussen, P. Solubilities of salts in mixed solvents. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, 38, 367–369.
- [2] Schreinemakers, F. A. H. Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve. *Z. Phys. Chem.* **1893**, 11, 75–109.
- [3] Nývlt, J. *Solid Liquid Phase Equilibria*, Elsevier, 1977.
- [4] Linke, W. F.; Seidell, A. *Solubilities: Inorganic and Metal-organic Compounds A – Ir A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature*. 4ed. New Jersey: D. Van Nostrand Company; 1958.

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO CaCO_3 EM ÁGUA NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CO_2

Vitória C. S. Penha*; Éntony D. Dantas; Fedra A. de S. V. M. Ferreira; Osvaldo Chiavone-Filho

*vitoria.vcsp@gmail.com

Introdução

Com o intuito de evitar a formação de hidratos de gás natural, a indústria do petróleo utiliza inibidores como o monoetilenoglicol (MEG) que posteriormente necessita ser regenerado para sua reutilização. Por outro lado a presença do MEG pode ocasionar uma maior precipitação dos sais presentes na água, gerando indesejáveis incrustações dificultando o processo de regeneração¹. O carbonato de cálcio é um dos sais precipitados frequentemente e ainda apresenta um comportamento diferenciado na presença de dióxido de carbono, espécie em concentrações significativas nos reservatórios do pré-sal. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento do sistema aquoso de carbonato de cálcio na presença e ausência de dióxido de carbono, analisando os dados experimentais de solubilidade do sal existentes na literatura, com ajuda de um equacionamento termodinâmico como função das condições operacionais (temperatura, pressão e pH).

Metodologia

Foi realizado um estudo teórico acerca do equacionamento para o cálculo da solubilidade do CaCO_3 considerando sistemas aquosos com e sem CO_2 . Em seguida foram colhidos dados experimentais desses sistemas na literatura²⁻⁴ e feita a comparação de forma gráfica com os valores calculados, adotando a hipótese de solução ideal.

Foram considerados o equilíbrio químico dos sistemas: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. As equações a seguir apresentam as constantes de equilíbrio requeridas para o cálculo da solubilidade ideal^{4,5}:

- Equilíbrio $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2)$$

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (balanço de carbono)} \quad (3)$$

- Equilíbrio $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \text{ (produto de solubilidade)} \quad (4)$$

$$S_{\text{ideal}} = \sqrt{K_{ps} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}\right)} = S; \text{ considerando } \gamma_{\pm} = 1 \quad (5)$$

- Equilíbrio $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Os valores de K_{ps} e K_2 foram correlacionados com a temperatura por Plummer e Busenberg (1982)⁴:

$$\log K_{ps} = -171,9065 - 0,077993 T + \frac{2839,319}{T} + 71,595 \log(T) \quad (6)$$

$$\log K = -107,8871 - 0,03252849 T + \frac{5151,79}{T} + 38,92561 \log(T) - \frac{563713,9}{T^2} \quad (7)$$

Resultados e Discussão

Os resultados foram obtidos utilizando os dados da literatura²⁻⁴ e fazendo uso da Equação (5) para o cálculo da solubilidade, eles podem ser observados na Figura 1 a seguir:

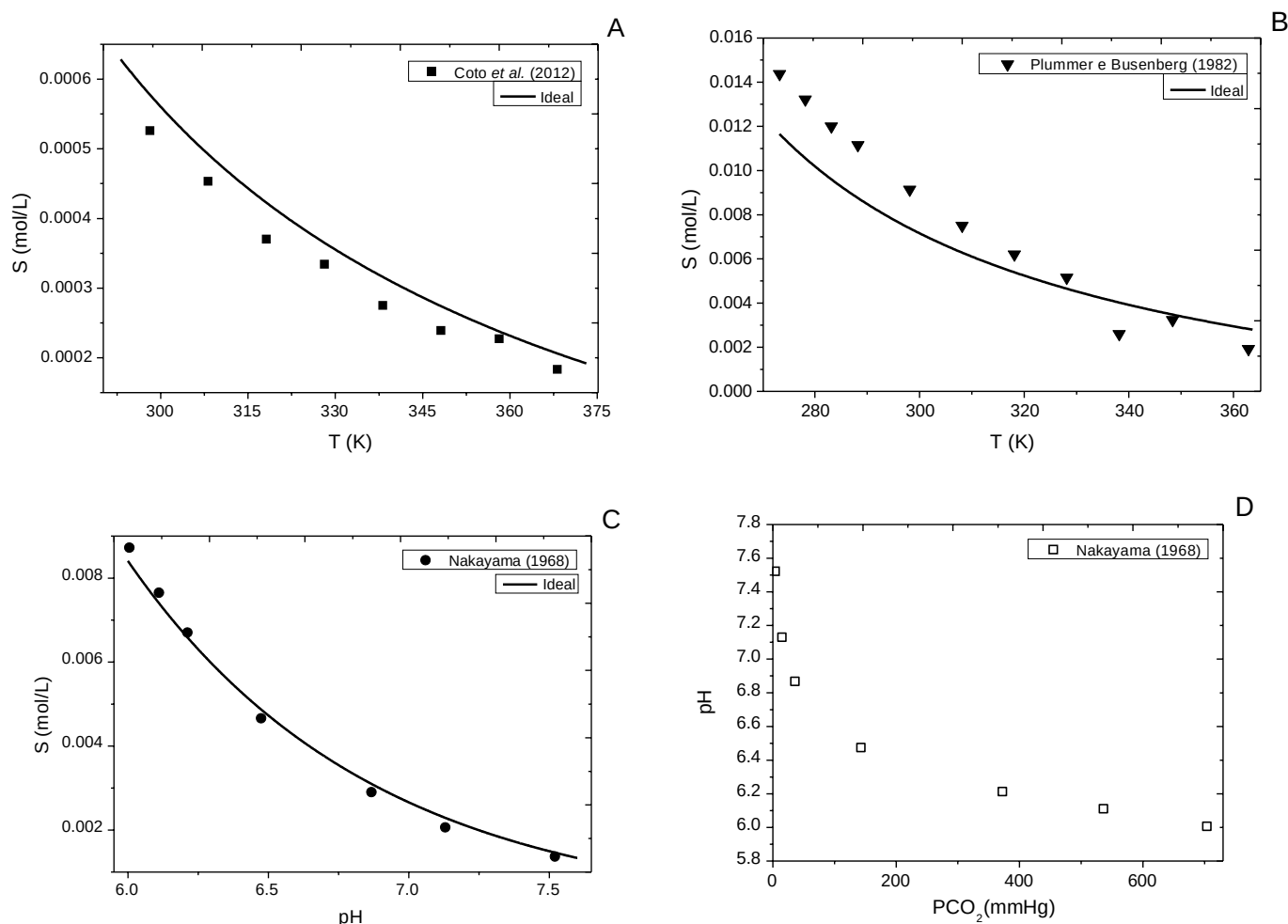


Figura 1 – Solubilidade do CaCO₃: (A) ■ Dados experimentais³ pH 8,31 – 8,35 e — valores calculados (ideal) pH = 8,33; (B) ▲ Dados experimentais⁴ pH 6,011 – 6,428 e — valores calculados (ideal) pH = 6,112; (C) ● Dados experimentais² a 298,15 K e — valores calculados (ideal). (D) □ Dados experimentais² mostrando a associação entre a PCO_2 e o pH.

Observando a Figura 1 nota-se que apesar dos valores experimentais e calculados pela Equação 5 (solução ideal) serem diferentes, eles possuem a mesma tendência e ordem de grandeza. Um modelo de coeficiente de atividade médio iônico ($\gamma_{\pm}$) pode ajustar estas diferenças, tema que será abordado posteriormente. Além disso, é importante destacar o comportamento inverso da solubilidade do CaCO₃ com a temperatura. Da mesma forma a solubilidade do carbonato de cálcio diminui com o aumento do pH que está associado ao valor da pressão parcial de CO₂.

Referências Bibliográficas

- [1] FIGUEIREDO, C. S. *et al.* Rio Oil & Gas 2014: Expo and Conference, Rio de Janeiro, set. 2014.
- [2] NAKAYAMA, F. S. *Soil Science*, Phoenix, v. 106, n. 6, p. 429-434, 5 fev. 1968.
- [3] COTO, B. *et al.* *Fluid Phase Equilibria*, v. 324, p. 1-7, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.020>
- [4] PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, Reston, v. 46, p. 1011-1040, fev. 1982.
- [5] BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 2. ed. Barcelona: Editorial Reverté, 2014.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÕES DE VAPOR PARA O ÓLEO DE SOJA

Hortência N. S. Câmara; Rafael B. Rios; Osvaldo Chivavone-Filho*

**hortencianatania@hotmail.com*

Introdução

Dado o elevado potencial de esgotamento das fontes convencionais de geração de energia, observa-se a importância de investir em fontes de energia renováveis [1]. Nesse sentido, a utilização de biocombustíveis, especialmente o biodiesel, tem se apresentado bastante promissora. Este é formado por uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos, obtido por reações de transesterificação entre um óleo vegetal (VO) ou uma gordura de origem animal e um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol [2]. Diante do grande número de VOs que podem ser utilizados na produção de biodiesel, o óleo de soja se destaca no Brasil, visto que sua contribuição na produção do biodiesel corresponde a mais que o dobro de outras matérias-primas, como o óleo de canola [3]. Para viabilizar ainda mais a produção de biodiesel, é necessário desenvolver estudos onde muitos destes requerem o conhecimento de dados termodinâmicos dos componentes envolvidos na produção desse biocombustível, como constantes físicas (T_b , T_c , P_c) e dados de pressão de vapor (P^{vap}). A pressão de vapor é essencial para o dimensionamento dos equipamentos presentes nas etapas de separação do biodiesel [4,5]. Apesar das inúmeras aplicações para os dados de P^{vap} para o óleo de soja, estes têm se apresentado bastante escassos na literatura e muitos foram levantados em faixas de temperatura bem distintas, sem que tenha sido investigado se tais dados se correlacionam entre si e se alguns merecem ser desconsiderados por serem inconsistentes. Em virtude disso, este trabalho teve como objetivo fazer uma revisão bibliográfica para coletar dados experimentais, disponíveis na literatura, de P^{vap} para o óleo de soja, dentro da faixa de temperatura de interesse. Além disso, pretende-se identificar, com a ajuda do conhecimento da temperatura normal de ebulição e da equação de Antoine, os conjuntos de dados mais coerentes e representativos para esse sistema. Em um outro momento, a partir do banco de dados selecionado, foi possível estimar as constantes da equação de Antoine para a pressão de vapor do óleo de soja, o que é de grande importância para uso em simulações de processos.

Metodologia

Foi realizada uma revisão bibliográfica extensa para compilar os dados experimentais disponíveis de P^{vap} para o óleo de soja. Além disso, foi realizado um comparativo entre esses dados apresentados por diferentes autores com o intuito de verificar se tais dados concordam entre si. Foi utilizada a Equação de Antoine (Equação 1) para correlacionar os dados selecionados.

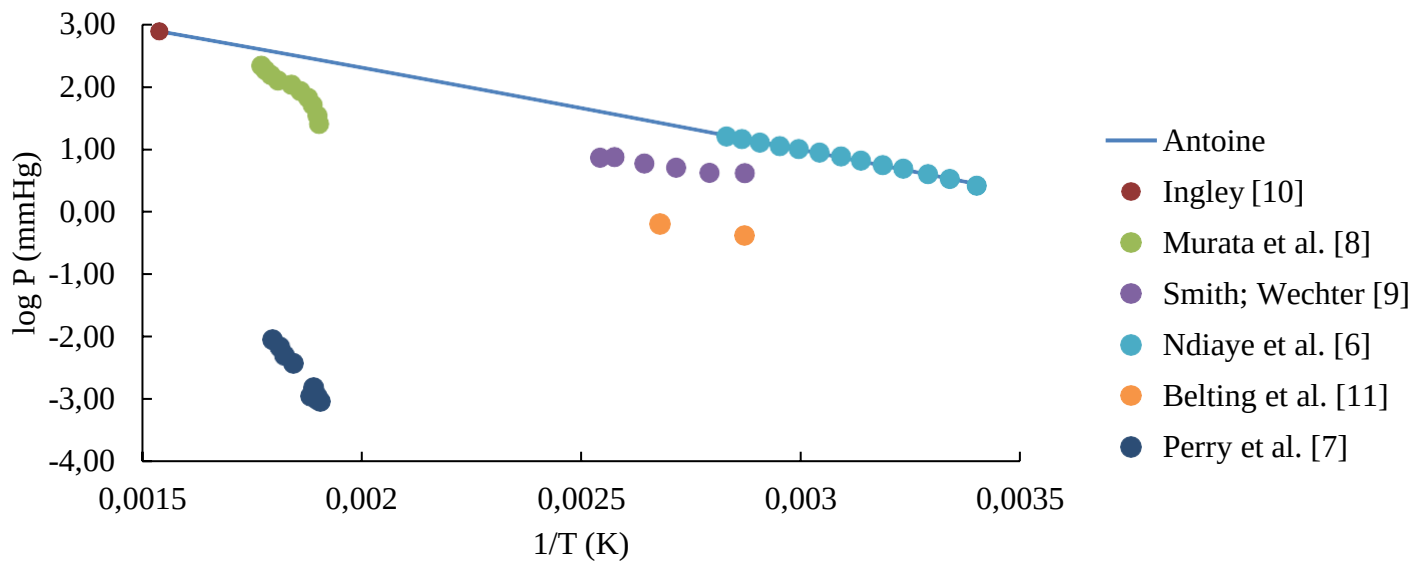
$$\log_{10} P^{vap}(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \quad (\text{Equação 1})$$

Resultados e Discussão

Os dados de P^{vap} para o óleo de soja foram coletados a partir de 6 trabalhos [6-11], datados de 1949 a 2015 para uma faixa de temperatura de 1,67 °C a 375,9 °C. Isso totalizou um banco de dados com 41 pontos. Como o óleo vegetal pode apresentar variações, possivelmente relacionadas a sua composição química e ao tratamento prévio recebido, esperava-se que os valores de pressão de vapor reportados pelos autores apresentassem diferenças mínimas. No entanto, após realizar um comparativo entre os dados experimentais, foi possível observar diferenças significativas entre os dados reportados pelos diferentes autores. Estas diferenças são devidas as

diferentes origens do óleo e também devido aos tratamentos prévios que os óleos passaram, como degaseificação [7], que remove, além dos gases, os componentes mais leves, resultando diferenças de várias ordens de magnitude. A Figura 1 apresenta um comparativo entre os dados coletados.

Figura 1 – Comparativo entre os dados de pressão de vapor coletados na literatura.



Através da Figura 1 é possível perceber que embora os dados de Perry et al. [7] e Murata et al. [8] estejam na mesma faixa de temperatura, eles apresentam pressões de vapor bastante distintas, assim como ocorre com os dados de Smith et al. [9] e Belting et al. [11]. Além disso, observa-se que os dados de Murata et al. [8] apresentam dispersão considerável. Em contrapartida, a correlação de Antoine dos dados experimentais de Ndiaye et al. [6] e Ingley [10] ficaram adequadas e precisas. A Tabela 1 apresenta as constantes de Antoine estimadas com base nestes dois conjuntos de dados e também os desvios obtidos, que estão próximos das incertezas experimentais estimadas para um componente puro. Estas constantes serão úteis na análise dos dados binários para a mistura etanol-óleo de soja e na modelagem do equilíbrio líquido-vapor, etapas subsequentes deste trabalho.

Tabela 1 – Constantes estimadas de Antoine (Equação1) para o óleo de soja baseado nos dados da literatura [6-10] e desvios

A	4,725 10	$\Delta P_{\text{médio_absoluto}}$ (mmHg)	0,45
B	1144,130	$\Delta P_{\text{médio_relativo}}$ (%)	2,53
C	246,708	$\Delta P_{\text{máx}}$ (mmHg)	3,45

Referências Bibliográficas

[1] Santander, C. M. G. et al. Fuel. 92, 158-161, 2012. <http://doi:10.1016/j.fuel.2011.08.011>

[2] Harrington, K. J.; D’Arcy-Evans, C. A. J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (6) 1009, 1985. <http://doi:10.1007/BF020935703>

[3] McFarlane, J. Soybean Oil Derivatives for Fuel and Chemical Feedstocks. InTech. 111-133, 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/54067>

[4] Evangelista, N. S.; Do-Carmo, F. R.; Sant’Ana, H. B. Part 1. 58 (8), 2298-2309, 2017. <http://doi-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.iecr.6b04772>

[5] Gmehling, J. et al. Chemical Thermodynamics for Process Simulation. Weinheim:Wiley-VCH, 2012.

[6] Ndiaye, P. M. et al. J. Chem. Eng. 50, 330-333. 2005.

[7] Perry, E. S.; Weber, E. S.; Daubert, B. F. J. Am. Chem. Soc. 71, 3720-3726, 1949.

[8] Murata, S.; Tanaka, F.; Tokunaga, J. J. Fat. Agr., Kyushu Univ., 38, 9-18. 1993.

[9] Smith, A. S.; Wechter, F. J. Journal of the American Oil Chemists’ Society. 27, 381-383. 1950. <https://doi.org/10.1007/BF02635083>

[10] Ingley, H. A. Vegetable oils: Liquid Coolants for Solar Heating and Cooling Applications. 1980

[11] Belting, P. C et al. Fluid Phase Equilibria. 395, 15-25. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.009>

MÉTODOS DE ANÁLISE DE AROMÁTICOS E POLIAROMÁTICOS EM CORPOS D'ÁGUA**Joyce A. B. Souza*; Osvaldo Chiavone-Filho*****joyceabsouza@gmail.com****Introdução**

O elevado crescimento populacional mundial tem provocado uma busca cada vez maior por suprimentos alimentares e pelo desenvolvimento da industrialização. Tais fatores acabam gerando modificações significativas no cenário mundial e trazendo consigo aspectos positivos e negativos, sendo a poluição ambiental um exemplo deste último.¹ Um dos principais responsáveis pela contaminação ambiental são as indústrias de petróleo. Nas etapas de extração, produção e refino do petróleo e de seus derivados, transporte, armazenamento e distribuição para comercialização, inúmeros problemas como derramamentos acidentais, descarte inapropriados de águas residuais oriundas das etapas de produção e vazamentos de tanques de armazenamento podem ocorrer e gerar contaminações pontuais ou de grandes proporções, contaminando solo, água e ar.² A problemática existente na contaminação de corpos de água com petróleo e seus derivados é que nestes encontram-se contaminantes como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os compostos orgânicos voláteis (VOCs) benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), por exemplo, poluentes que possuem efeitos tóxicos a saúde humana, são carcinogênicos, possuem propriedades mutagênicas além da possibilidade do desencadeamento de desequilíbrios ambientais nos locais contaminados.^{3,4} Conhecendo o risco que a contaminação da água por poluentes derivados do petróleo apresenta, não apenas para a saúde humana, mas também para o meio ambiente em que se encontram, um controle químico faz-se necessário. Uma das técnicas de análise mais utilizada na determinação de HPAs e BTEX em água é a cromatografia, que necessita de uma etapa preliminar para extração e pré-concentração dos analitos. Assim sendo, este trabalho tem por objetivo realizar um estudo bibliográfico sobre os métodos de análise de aromáticos e poliaromáticos em corpos d'água.

Metodologia

O estudo foi realizado através de um levantamento bibliográfico acerca das técnicas analíticas utilizadas para determinação de HPAs e BTEX em água. As pesquisas foram realizadas com base em periódicos, através do portal Periódico Capes.

Resultados e Discussão

As principais metodologias estudadas foram envolvendo a utilização de técnicas de extração e análise de BTEX e HPAs. Para determinação de BTEX, Dórea et al. (2007)⁵ utilizou a técnica de purga e trapeamento para pré-concentrar os BTEX e quantificou-os em cromatografia gasosa acoplada a um detector de fotoionização (PID) em série com um detector de ionização por chama (FID). Aguilera-Herrador et al. (2008)⁶ fez uso da técnica microextração de fase sólida com *headspace* (HS-SPME) para pré-concentração e quantificação dos analitos, respectivamente. A análise ocorreu por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Sarafray-Yazdi et al. (2009)⁷ utilizaram a técnica de microextração de gotículas diretamente suspensas (DSDME) como etapa preliminar e a determinação dos componentes foi realizada através da cromatografia gasosa acoplada a um FID. Anjos et al. (2021)⁸ utilizaram o método de extração por *headspace*, analisando as amostras via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Para a identificação e quantificação dos HPAs em água, foram encontrados trabalhos como o de Rodil et al. (2007)⁹, que utilizaram a técnica de solvente assistida membrana em com de grande

volume e realizaram a quantificação dos HPAs nas amostras de água através da cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa (LVI-GC-MS). 16 HPAs foram analisados. Rianawati e Balasubramanian (2009)¹⁰ realizaram a pré-concentração pela microextração em fase sólida (SPME) e quantificaram os HPAs por CG-MS. Song et al. (2012)¹¹ incrementaram o método de extração de fase sólida (SPE) associando-o com polímeros impressos molecularmente (PIMs) que atuaram como adsorventes e realizaram a análise a partir da técnica de CG-MS. Anjos et al. (2012)¹² utilizaram o método convencional de SPE e analisaram as amostras através de CG-PID/FID. Diante das técnicas de extração e análise de BTEX e HPAs em água estudadas, percebeu-se que existem inúmeras metodologias e que constantemente novas alterações estão sendo propostas com o intuito de aprimorá-las, buscando resultados mais precisos, mais simples, menos onerosos e com menores impactos ambientais. Técnicas de tratamento de águas contaminadas com BTEX e HPAs podem ser melhor avaliadas e até desenvolvidas com ajuda de métodos confiáveis de análise.

Referências Bibliográficas

- (1) CHAABAN, M. A. Hazardous waste source reduction in materials and processing Technologies. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 119, p.336 – 343, 2001.
- (2) Gonçalves, J. A. C.; Lena, J. C.; Paiva, J. F.; Nalini, H. A. & Pereira, J. C. Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. **Environmental geology**. 53(4), 785-793, 2007.
- (3) CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. São Paulo: 2018. 6 p.
- (4) AHME, Fowzia; FAKHRUDDIN, Anm. A Review on Environmental Contamination of Petroleum Hydrocarbons and its Biodegradation. **Inter J Of Environ Sci Nat Res**, v. 11, n. 2, maio 2018.
- (5) DÓREA, Haroldo S.; BISPO, José R.L.; ARAGÃO, Kennedy A.s.; CUNHA, Bruno B.; NAVICKIENE, Sandro; ALVES, José P.H.; ROMÃO, Luciane P.C.; GARCIA, Carlos A.B.. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 85, n. 2, p. 234-238, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.002>
- (6) AGUILERA-HERRADOR, Eva; LUCENA, Rafael; CÁRDENAS, Soledad; VALCÁRCEL, Miguel. Ionic liquid-based single-drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in waters. **Journal of Chromatography A**, [S.L.], v. 1201, n. 1, p. 106-111, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.010>.
- (7) SARAFAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A.H.; ES'HAGHI, Z.. Separation and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene compounds in water using directly suspended droplet microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector. **Talanta**, [S.L.], v. 78, n. 3, p. 936-941, 15 maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.069>.
- (8) ANJOS, Raoni Batista dos et al. Use of statistical modeling for BTEX prediction in cases of crude oil spill in seawater. **Environmental Technology**, p. 1-9, 30 mar. 2021. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2021.1906325>.
- (9) RODIL, Rosario; SCHELLIN, Manuela; POPP, Peter. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and beverages using membrane-assisted solvent extraction in combination with large volume injection–gas chromatography–mass spectrometric detection. **J. Chromatogr. A**, [S.L.], v. 1163, n. 1-2, p. 288-297, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.06.031>
- (10) RIANAWATI, Elisabeth; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Optimization and validation of solid phase micro-extraction (SPME) method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and stormwater. **Physics and Chemistry of The Earth, Parts A/B/C**, [S.L.], v. 34, n. 13-16, p. 857-865, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2009.07.003>.
- (11) SONG, Xingliang; LI, Jinhua; XU, Shoufang; YING, Rongjian; MA, Jiping; LIAO, Chunyang; LIU, Dongyan; YU, Junbao; CHEN, Lingxin. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, [S.L.], v. 99, p. 75-82, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.065>
- (12) ANJOS, Raoni Batista dos. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal -RN**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

**PROCESSO DE FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS SORVENTES (FPS) PARA TRATAMENTO DE ÁGUA
PRODUZIDA DE PETRÓLEO****Joemil O. D. Junior*; Karine F. S. Oliveira; Renata M. Braga;*****joemiljunior@gmail.com****Introdução**

A água produzida é o principal resíduo gerado pela indústria petrolífera e possui caráter tóxico tanto para os ecossistemas quanto para a saúde humana, uma vez que sua composição apresenta metais pesados, compostos orgânicos suspensos e dissolvidos, além de aditivos químicos utilizados na extração de óleo dos reservatórios. O volume gerado deste efluente é muito grande, podendo superar a quantidade de petróleo extraído em até dez vezes a depender do tempo de produção do poço. O destino dado a este efluente varia bastante, podendo tanto ser reintroduzido no processo extrativista, descartado em corpos hídricos ou direcionado para algum outro uso como a irrigação [1].

No entanto, é preciso que este efluente seja tratado de forma rigorosa e efetiva para manter os componentes tóxicos em concentrações controladas, dentro das exigências ambientais e técnicas, para que não causem efeitos negativos em seu local de destino. Surge, então, a necessidade de desenvolvimento de técnicas de tratamento cada vez mais baratas, eficientes e de impactos ambientais reduzidos. Isso pode ocorrer tanto através do desenvolvimento de novas tecnologias como através da otimização dos processos já familiares à indústria como adsorção, flotação, filtração, floculação e diversas outras operações unitárias [2].

A bioadsorção é a adsorção físico-química ou a troca iônica que ocorre na superfície de biomassas, possibilitando a remoção de uma certa substância presente em meio fluído. A biomassa pode ser proveniente desses organismos vivos ou não, a exemplo das microalgas, de leveduras, resíduos agroindustriais, rejeitos agropecuários e muitas outras origens, acarretando numa ampla variedade de materiais que podem ser utilizados neste processo [3]. Os bioadsorventes, então, possuem alta disponibilidade na natureza, alta biodegradabilidade, baixo custo e grande afinidade com poluentes como metais pesados e compostos orgânicos, se tornando bastante vantajosos e promissores frente aos adsorventes comuns.

A remoção de contaminantes associados à água produzida através da bioadsorção já é amplamente estudada na literatura, uma vez que muitos trabalhos buscam a valorização de subprodutos de outras áreas da indústria através do seu redirecionamento para o tratamento de efluentes. Lutfey *et al.* [4], por exemplo, constatou que escamas de peixe podem adsorver óleo da água produzida com eficiência de até 93% em pH 7,0. Já Almeida *et al.* [5] utilizou bagaço de cana-de-açúcar para adsorver óleo da AP e atingiu o equilíbrio de adsorção em menos de 5 minutos e cerca de 90% do óleo total foi removido.

Embora a bioadsorção geralmente apresente valores altos de remoção, é necessário o emprego de uma outra operação unitária para realizar a separação sólido-líquido após o processo, porém esses materiais são, muitas vezes, difíceis de serem separados das soluções aquosas. Por isso, os processos de Flotação de Partículas Sorventes (FPS) combinam a adsorção e a flotação em um único estágio, elevando a sua eficiência em capturar contaminantes e separando a fase sólida no fim do processo. A combinação das duas operações unitárias resulta na redução global dos custos, uma vez que os reagentes químicos utilizados como coletores são responsáveis por grande parte do valor do processo de flotação e os bioadsorventes são materiais baratos que reduzem a quantidade de químicos como coletores e surfactantes durante a operação. Kyzas e Matis *et al.* [6] classifica, na sua revisão da literatura sobre flotação, os processos de FPS com bioadsorventes como um processo de separação viável e efetivo para misturas aquosas contendo íons metálicos ou misturas de água e óleo emulsificadas. O trabalho de

Féris *et al.* [7] utiliza FPS para tratar efluentes com óleo e com metais de transição dissolvidos, reduzindo a concentração de ambos para valores abaixo dos limites permitidos por lei.

Sendo assim, a aplicação da técnica de flotação de partículas sorventes no tratamento da água produzida de petróleo é uma alternativa para reduzir o impacto ambiental do processo, reduzir o custo associado e aumentar a eficiência de remoção dos contaminantes. Por isso, este trabalho tem o objetivo de utilizar bioadsorventes originados de resíduos agroindustriais ou florestais no processo FPS para remoção de metais pesados ou óleo da água produzida.

Metodologia

O presente trabalho terá início com a etapa de pesquisa bibliográfica para fundamentação teórica e decisão de qual biomassa será escolhida para ser empregada como bioadsorvente. Será realizado seu tratamento e então, sua caracterização através de MEV, FTIR, TGA, potencial zeta e análise imediata. Além disso, serão realizados estudos cinéticos de adsorção em banho finito e isoterma afim de determinar as melhores condições para os ensaios posteriores de adsorção-flotação.

Já nos ensaios de flotação, parâmetros como pH, quantidade de coletor, quantidade de surfactante e tempo de residência serão determinados antes dos ensaios finais de FPS serem realizados nas condições de melhor desempenho. Por fim, os dados serão tratados e discutidos com base na literatura.

Considerações finais

Após a conclusão das etapas citadas na metodologia, espera-se que o potencial do bioadsorvente aplicado ao processo de flotação de partículas sorventes para remoção de contaminantes da água produzida de petróleo seja determinado. Caso a análise de dados aponte para um resultado desfavorável à aplicação do material estudado, serão propostas formas de melhorar o seu desempenho e alternativas para contornar os problemas identificados. Já no caso de um resultado favorável, o presente trabalho estará apresentando uma alternativa sustentável, barata e eficiente para o tratamento de um efluente importante da indústria petrolífera, ao mesmo tempo que valoriza um subproduto agroindustrial ou florestal.

Referências Bibliográficas

- [1] ADETUNJI, A. I.; OLANIRAN, A. O. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. *Applied Water Science*, v. 11, n. 6, p. 1–19, 2021.
- [2] ABUHASEL, Khaled et al. Oily Wastewater Treatment: overview of conventional and modern methods, challenges, and future opportunities. *Water*, [S.L.], v. 13, n. 7, p. 980, 2 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w13070980>.
- [3] VAHABISANI, Azar et al. Use of biomass-derived adsorbents for the removal of petroleum pollutants from water: a mini-review. *Environmental Systems Research*, Montreal, v. 10, n. 1, p. 1-10, 7 abr. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s40068-021-00229-1>.
- [4] LUTFEE, Tagreed et al. Removal of oil from produced water using biosorbent. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, [S.L.], v. 737, p. 012198, 6 mar. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/737/1/012198>.
- [5] ALMEIDA, F.B.P.s. et al. OIL PRODUCED WATER TREATMENT USING SUGARCANE SOLID RESIDUE AS BIOSORBENT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 27-38, 1 abr. 2019. Universidad Autonoma Metropolitana. <http://dx.doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n1/almeida>.
- [6] KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Flotation in Water and Wastewater Treatment. *Processes* 2018, Vol. 6, Page 116, v. 6, n. 8, p. 116, 7 ago. 2018.
- [7] FÉRIS, L. A. et al. Advances in the adsorptive particulate flotation process. *International Journal of Mineral Processing*, v. 74, n. 1–4, p. 101–106, 2004.