

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)**

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

5

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

I34 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-195-4
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915031	
CAPÍTULO 2	12
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915032	
CAPÍTULO 3	24
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915033	
CAPÍTULO 4	32
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915034	
CAPÍTULO 5	45
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO ₃ /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915035	

CAPÍTULO 6 53

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Lorena Silva Querino da Costa
Tatyane Medeiros Gomes da Silva
Rafael Viana Sales
Anne Beatriz Figueira Câmara
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene Santos de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.9541915036

CAPÍTULO 7 61

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Tamara Miranda de Moura
Miguel Martins dos Santos Neto
Daniele da Silva Oliveira
Rafael Oliveira Batista
Anne Gabriella Dias Santos
Luiz di Souza

DOI 10.22533/at.ed.9541915037

CAPÍTULO 8 78

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira
Maria Veronilda Macedo Souto
Angelinne Costa Alexandrino
Carlson Pereira de Souza
Rayane Ricardo da Silva

DOI 10.22533/at.ed.9541915038

CAPÍTULO 9 87

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL CÔMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales
José Alberto Batista da Silva
Tatiana de Campos Bicudo
Maritza Montoya Urbina
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.9541915039

CAPÍTULO 10 99

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento
Roberta Menezes Santos
Flaviana Cardoso Damasceno
Silvia Maria Silvia Egues
Elton Franceschi
Lisiane dos Santos Freitas

DOI 10.22533/at.ed.95419150310

CAPÍTULO 11 112

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão
Jildimara de Jesus Santana
Izabel Kaline da Silva Oliveira
Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.95419150311

CAPÍTULO 12 121

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

Keverson Gomes de Oliveira
Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura
José Alberto Batista da Silva
Valdic Luiz da Silva
Ramoni Renan Silva de Lima
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.95419150312

CAPÍTULO 13 131

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150313

CAPÍTULO 14 138

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150314

CAPÍTULO 15 144

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Davith da Silva Campos
Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza
Paulo Emanuel Medeiros Paula
Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues
Luís Jorge Mesquita de Jesus

DOI 10.22533/at.ed.95419150315

CAPÍTULO 16 153

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

Lidiani Cristina Pierri
Rafael Pacheco dos Santos
Jair José dos Passos Junior
Anderson Moacir Pains
Marcos Aurélio Marques Noronha

DOI 10.22533/at.ed.95419150316

CAPÍTULO 17	164
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150317	
CAPÍTULO 18	172
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150318	
CAPÍTULO 19	180
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150319	
CAPÍTULO 20	191
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150320	
SOBRE OS ORGANIZADORES.....	199

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41

Heloísa do Nascimento Souza

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Mateus Andrade Santos da Silva

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Carlos Eduardo Pereira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

José Jailson Nicacio Alves

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Bianca Viana de Sousa Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: O biodiesel é um combustível sintético produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais e algas. Um dos processos de produção de biodiesel é através da reação de transesterificação que utiliza catalisadores para acelerar e aumentar seu rendimento. Os materiais mesoporosos têm sido estudados para o processamento de triglicerídeos visando à produção de biocombustíveis por apresentar potencial para produção de biodiesel devido ao diâmetro de poros favorável e elevada área superficial. Este trabalho consiste na produção de biodiesel

a partir de óleo cozinha residual utilizando catalisadores do tipo MCM-41 impregnado com diferentes percentuais de zircônia sulfatada. A inserção de óxidos de zircônia na peneira molecular através do método de saturação de poros visa aumentar a dispersão do óxido no suporte e, conseqüentemente, sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade térmica. Por meio da difratometria de raios X foi possível observar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41 e identificar das fases tetragonal e monoclinica presente na zircônia sulfatada. No entanto, as conversões obtidas em única batelada não especifica o óleo obtido como biodiesel de acordo com a norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP) segundo o Regulamento ANP N°51, de 25/11/2015.

PALAVRAS-CHAVE: Peneira molecular, transesterificação, zircônia sulfatada, óleo residual, biodiesel.

ABSTRACT: Biodiesel is a synthetic fuel produced from vegetable oils, waste oils, animal fats and algae. One of the processes of biodiesel production is through the transesterification reaction that uses catalysts to accelerate and increase its yield. The mesoporous materials have been studied for the processing of triglycerides aiming at the production of biofuel because it presents potential for biodiesel

production due to the favorable pore diameter and high surface area. This work consists of the production of biodiesel from residual cooking oil using catalysts of type MCM-41 impregnated with different percentages of sulfated zirconia. The insertion of zirconia oxides in the molecular sieve through the pore saturation method aims to increase the dispersion of the oxide in the support and, consequently, its catalytic activity, selectivity and thermal stability. By X-ray diffraction, it was possible to observe the formation of the mesoporous structure of the MCM-41 molecular sieve and to identify the tetragonal and monoclinic phases present in the sulfated zirconia. However, the conversions obtained in a single batch do not specify the oil obtained as biodiesel according to the standard of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Fuels (ANP) according to ANP Regulation N° 51, dated 11/25/2015.

KEYWORDS: Molecular sieve, transesterification, sulfated zirconia, residual oil, biodiesel

1 | INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, as preocupações com o esgotamento dos recursos petrolíferos e as questões ambientais ligadas à combustão dos seus produtos têm motivado a investigação de combustíveis alternativos e mais limpos a partir de fontes renováveis. Os produtos derivados do petróleo representam 40% da energia total consumida no mundo e, entre eles, o diesel é o mais utilizado (SILVA et al., 2017).

Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE et al., 2006).

A matéria-prima mais abundante para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas. O elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade (DID, 2010).

De acordo com Silva (2011), o óleo comercial após ser usado, muitas vezes é descartado de forma incorreta por maior parte da população. No Brasil descarta 200 milhões de litros de óleo na natureza, por mês, o que gera além de impactos ambientais, um aumento de 45% no tratamento de esgoto. Cada litro de óleo despejado no esgoto urbano tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao longo de quatorze anos de vida (HOCEVAR, 2005).

A produção de biodiesel é geralmente realizada através do processo de

transesterificação, que consiste na reação de triglicerídeos (por exemplo, óleo vegetal ou gordura animal) com álcoois de cadeia curta (por exemplo, metanol ou etanol), na presença de um catalisador básico ou ácido. O processo é reversível e ocorre em três etapas consecutivas: os triglicerídeos são convertidos ao diglicerídeos; o diglicerídeos é convertido em monoglicerídeos e, finalmente, a glicerina é obtida a partir do monoglicerídeos, resultando na formação de 1 mol de biodiesel em cada passo. Geralmente, um excesso de álcool é utilizado para melhorar o rendimento em biodiesel (ALMEIDA et al., 2016).

Os catalisadores homogêneos tais como KOH, NaOH e alcóxidos são os mais utilizados na produção de biodiesel por apresentar maior taxa de reação comparados aos catalisadores ácidos. No entanto, o produto derivado desta reação deve ser neutralizado, aumentando os custos e os passos operacionais. Vários catalisadores heterogêneos têm mostrado alto potencial na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, WO_3/ZrO_2 , $WO_3/MCM-41$ (ALMEIDA et al., 2016). A catálise heterogênea tem a vantagem de facilitar a separação, reutilização do catalisador e não favorece a ocorrência da reação de saponificação.

A avaliação econômica de processos heterogêneos na produção industrial de biodiesel mostra que é obtido maior rendimento e maior pureza de glicerina, bem como menor custo de catalisador e manutenção da planta. Em relação aos aspectos ambientais, a aplicação do processo heterogêneo resultaria na redução do risco associado a perda ou fuga de produtos químicos perigosos e inflamáveis (ABBASZAADEH et al., 2012).

Para melhorar a eficiência do catalisador heterogêneo, os materiais mesoporosos a sílica amorfa como MCM-41, apresenta uma rede porosa ordenada e um arranjo hexagonal de poros cilíndricos paralelos de tamanho uniforme. Essa peneira é empregada como suportes para catalisadores, devido à sua elevada área superficial específica, a estrutura porosa, propriedades de adsorção e excelente estabilidade térmica.

Para que os materiais de sílica mesoporosas apresentem métodos de funcionalização faz-se necessário a incorporação de heteroátomos, como: Zr, Ce, Al, Co, Mo, Nb e Fe, resultando em catalisadores com maior acidez. A incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular favorece sua propriedade de acidez. A zircônia sulfata (SZ) possui dois sítios ácidos Brønsted e de Lewis de acordo com a condição de preparação, no entanto, os catalisadores de ácidos de Bronsted tem a grande vantagem de promover simultaneamente a esterificação e transesterificação (MORENO e RAJAGOPAL 2009).

Pesquisas anteriores foram feitas com zircônia sulfatada impregnada na peneira MCM-41 aplicada na reação de transesterificação com óleo comercial, mostram que os valores de conversão foram menores do que o estimado pela a resolução 14/2012 da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização de petróleo, gás natural e biocombustível, com taxas de conversão aceitáveis de ésteres para

a produção de biodiesel de 96,5 % (PEREIRA, 2017). Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica da zircônia sulfatada em diferentes percentuais suportada na peneira molecular MCM-41 na reação de transesterificação utilizando óleo residual.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação do catalisador

2.1.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia Cruz (2010). Inicialmente, a adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação por 30 min. Em seguida, deixou-se esfriar a solução por aproximadamente 25 °C e adicionou o agente mineralizante (NH_4OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado seguiu para tratamento hidrotérmico em autoclaves, por 24 horas a 30 °C. Em seguida, foi lavado, seco a 60 °C por 24 h e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

2.1.2 Obtenção da zircônia (ZrO_2)

O óxido de zircônia foi obtido baseado na metodologia de Zalewska et al., (1999) por hidrólise do oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) com hidróxido de amônio (25%) e água destilada. A solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante. O gel obtido foi lavado com água destilada para eliminação de cloretos e seco em estufa a 120 °C por 12 h. O material foi ativado por calcinação em fluxo de ar sintético a temperatura de 550 °C por 4 h.

2.1.3 Processo de sulfatação do óxido de zircônia

O óxido de zircônia foi tratado em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) à 0,5 mol.L⁻¹, por 30 min, numa proporção de 5 mL da solução de ácido sulfúrico por grama de óxido de zircônia. O processo foi conduzido sem agitação. O material obtido foi seco por 12 h e temperatura de 120 °C e ativado a 400 °C por 4 h, sob fluxo de ar sintético.

2.1.4 Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular

A incorporação da ZS a peneira molecular foi realizada por impregnação por via úmida. Para tal finalidade, fez-se uma mistura de metanol e água sob agitação durante 1 h, a temperatura ambiente. Em seguida, o material obtido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h. A proporção de ZS utilizada na impregnação foi de 10, 30 e 50 (%) em

relação a massa da peneira molecular.

2.2 Caracterização do catalisador

2.2.1 Difractometria de raio X (DRX)

As difrações de raios-X (DRX) no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000 s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores de espaçamentos interplanares (dhkl) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

dhkl: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller.

2.3 Teste Catalítico e caracterizações do óleo obtido

2.3.1 Reação de Transesterificação

As peneiras moleculares foram testadas na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada, utilizando uma razão óleo/álcool de 1:10, 3% de catalisador e 4 h. O biodiesel obtido foi separado da glicerina e lavado e seco.

2.3.2 Cromatografia gasosa - CG

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). As seguintes condições de operação: FID em 250°C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250°C, velocidade linear do H₂ em 50 cm.s⁻¹ e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila), e área normatizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela equação 2.

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

ΣA = soma das áreas dos picos;

AEI = área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;
CEI = concentração da solução de heptadecanoato de metila ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$);
VEI = volume da solução de heptadecanoato de metila (mL);
m = peso da amostra (mg).

2.3.3 Densidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da densidade a 20 °C através de um densímetro modelo DMA 4500 (Anton Paar), segundo o método ABNT NBR 7148.

2.3.4 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 2 g da amostra, conforme norma NBR 14448. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais.

Para encontrar o índice de acidez mediu-se 2g do óleo, em um Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter/álcool na proporção (2:1) e a fenolftaleína, utilizada como indicador. Titulou-se essa mistura com uma solução de com uma solução de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá permanecer por 30 segundos. Foi realizada a prova em branco com mesmo procedimento.

Com os dados encontrados, foi possível obter índice de acidez para o material, a partir da equação 3.

$$I.A \text{ (mgKOH/g óleo)} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{base}} \times M_{\text{base}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

Onde:

V_{amostra} = volume de solução de KOH utilizado na titulação da amostra (mL); V_{branco} = volume de solução de KOH utilizada na titulação do branco (mL);

M_{base} = massa molar do KOH (g mol^{-1});

C_{base} = concentração molar da solução de KOH (mol L^{-1});

m_{amostra} = massa da amostra (g);

$M_{\text{ácido graxo}}$ = massa molar do ácido oléico (g mol^{-1}).

3 | RESULTADOS

Caracterização dos catalisadores X_ZS/MCM-41

Os resultados dos difratogramas dos catalisadores X_ZS/MCM-41 estão apresentados nas Figuras 1 em baixo ângulo ($2\theta = 1,5^\circ - 10^\circ$), onde foram avaliados a estrutura cristalina da peneira molecular MCM-41 e em alto ângulo ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) para

a identificação das fases cristalinas do óxido de zircônia, em que X = 10, 30, e 50 (%) em relação a massa da peneira molecular.

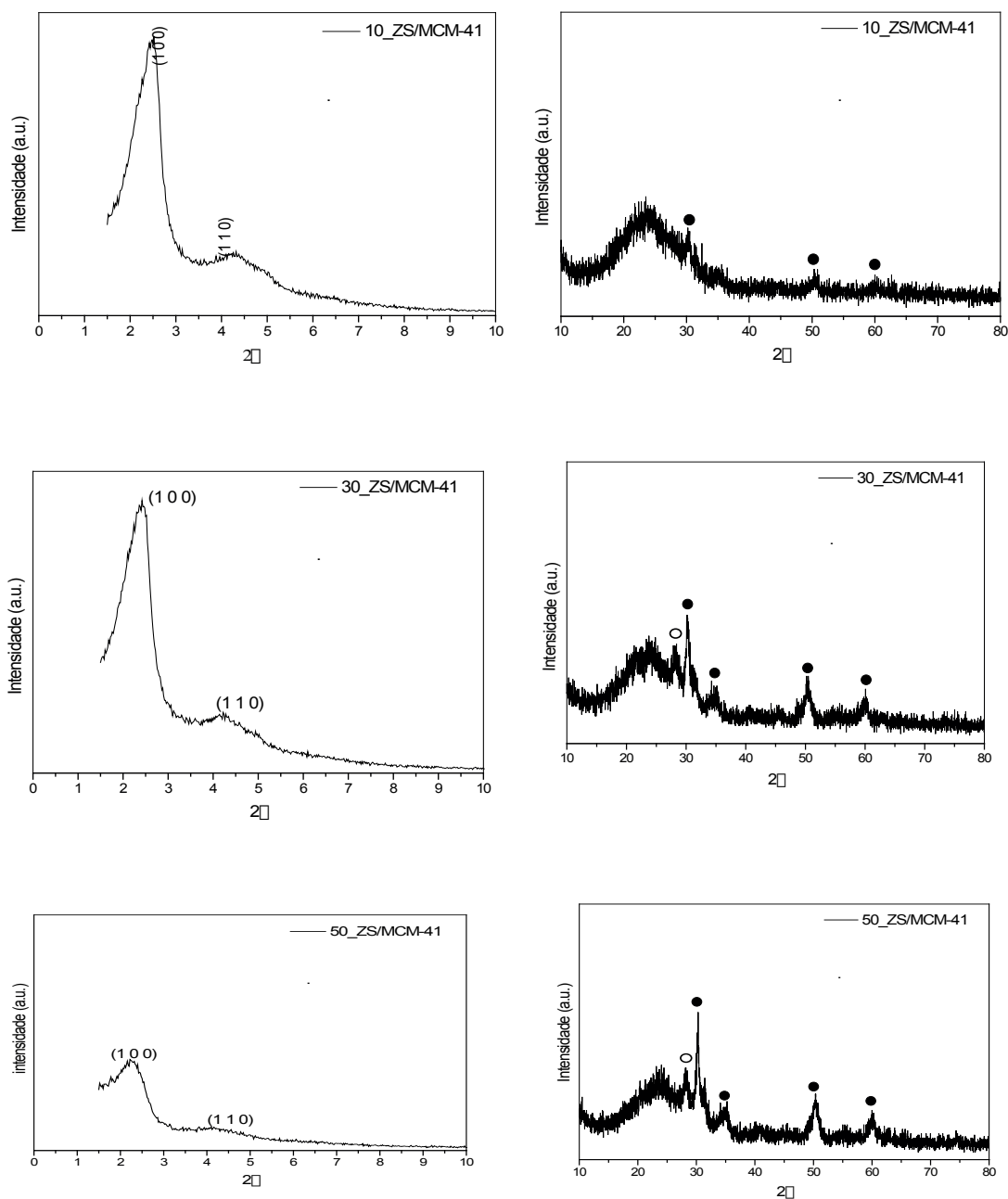


Figura 1 - Difratomogramas da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a baixo e em alto ângulo.

A Figura 1, possuem picos de difração (1 0 0) e pico de difração de baixa intensidade em 2θ (1 1 0), o que indica que as amostras apresentam estrutura mesoporosa hexagonal típica da peneira molecular MCM-41. Nota-se que, o aumento da porcentagem de zircônia sulfatada incorporada a peneira molecular causou uma diminuição na intensidade do pico de difração (1 0 0).

O catalisador 10_ZS/MCM-41 é possível observar os picos referentes às fases tetragonal próximos de $2\theta = 30,43^\circ$ (1 0 1), $50,36^\circ$ (1 1 2) e $59,98^\circ$ (2 1 1). No entanto, não foram evidenciados os picos da fase monoclinica, o que podem estar oclusos na área superficial da peneira molecular devido ao processo de recristalização

ocorrido durante o processo de impregnação da zircônia no suporte. Pode-se observar nos difratogramas a alto ângulo que os picos característicos da fase tetragonal (●), fase desejada ao catalisador, confere maior acidez e estabilidade, como também, a presença de fase monoclinica (○). Todos esses picos referenciados foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS Padrão N° 01-070-7359 a fase tetragonal e 01-078-0048 a fase monoclinica.

Os resultados de espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41 incorporados com diferentes percentuais de zircônia sulfatada estão apresentados na Figura 2.

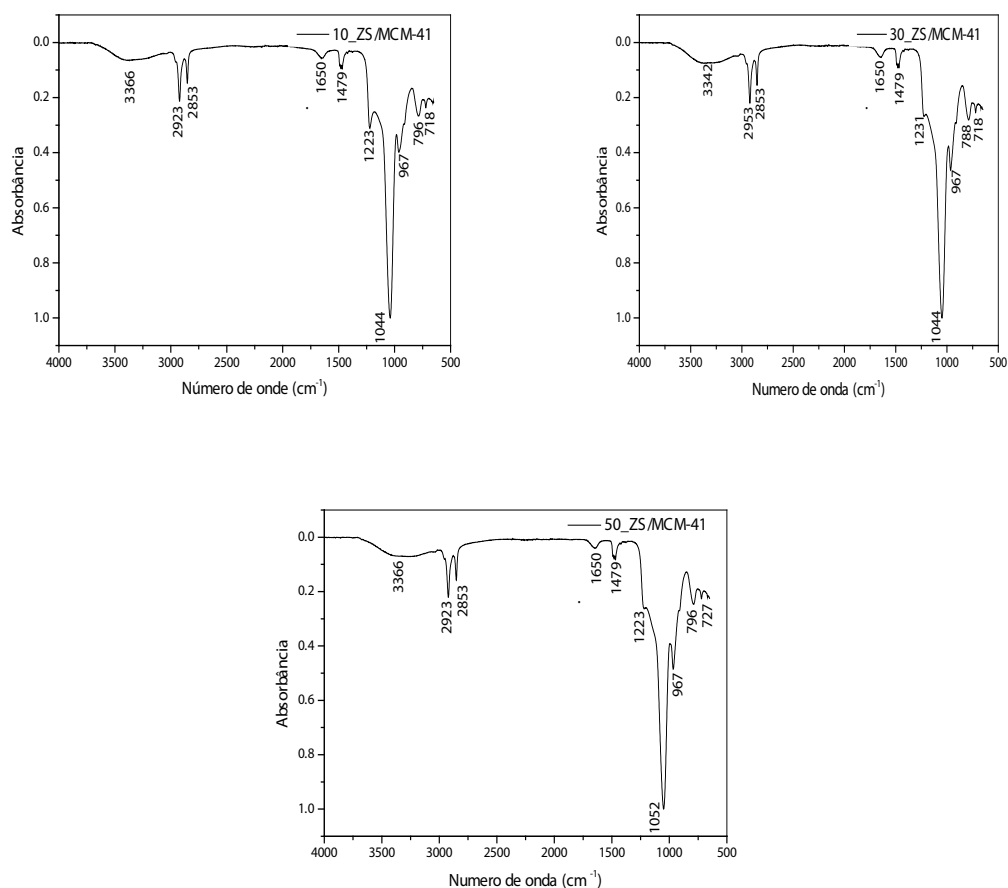


Figura 2 - Espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41 com diferentes percentuais de zircônia sulfatada

Os espectros de FTIR dos catalisadores apresentou uma banda larga entre 3366, 3342 e 3326 cm^{-1} , atribuído a hidratação da amostra. Os picos de absorção em 2953, 2923, 2853, e 1479 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante, que indicando que o tratamento térmico da peneira molecular não foi suficiente para remover todo o direcionador. O pico 1650 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação de H-OH da água físsorvida. Os picos presente em 1223 e 1231 cm^{-1} são características de um íon sulfatado bidentado coordenado, onde os íons sulfato estão ligado à superfície átomos de Zr indicando uma sulfatação eficaz na superfície de óxido de zircônio. Essa estrutura é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{+4} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio.

Os picos em 1052 e 1044 cm^{-1} , está relacionada com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O. O pico em 976 cm^{-1} é atribuído à vibração assimétrica das ligações Si-O-Zr. Os picos 796 e 788 cm^{-1} são referidos ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura. Os picos em 727 e 718 cm^{-1} atribuídas a ligação Zr-O-Zr (MIRANDA et al., 2015).

Caracterizações do óleo obtido

O potencial catalítico da ZS suportada na peneira molecular MCM-41 em diferentes percentuais foi avaliado na reação de transesterificação de óleo de fritura. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1 para os resultados de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

Catalisadores	Cromatografia gasosa (%)	Densidade 20 °C (Kg.m ⁻³)	Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)
10_ZS/MCM-41	53,5	896,00	1,63
30_ZS/MCM-41	66,2	891,3	1,87
50_ZS/MCM-41	12,3	921,9	1,37

Tabela 1 - Resultados de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

De acordo com a resolução da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização, as taxas mínimas de conversão aceitáveis de ésteres metílicos para a produção de biodiesel são de 96,5 %. Como pode ser observado, o rendimento de ésteres metílicos estão relacionados com os sítios ácidos de Lewis e Brönsted provenientes das diferentes percentagens da ZS incorporada na peneira molecular, o que vem afetando de forma significativa a sua atividade catalítica. Para o catalisador 50_ZS/MCM-41 ter apresentado uma conversão de 12,3% de ésteres metílicos, pode ter ocorrido a oclusão de aglomerados da zircônia sulfatada nos poros da peneira molecular impedido o processo difusão das moléculas de ésteres. No entanto, para os valores obtidos de ésteres metílicos para todos os catalisadores, constata-se que os óleos obtidos não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP N°51, de 25/11/2015.

Observando os resultados apresentados na Tabela 1 nota-se que o catalisador 50_ZS/MCM-41 apresentou 921,9 kg.m^{-3} superior as especificações para o biodiesel, 850 à 900 kg.m^{-3} , que pode ser atribuído a presença de impurezas, como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes, que são capazes de influenciar na densidade.

De acordo com a resolução da ANP, tem-se que o índice de acidez deve ter o máximo de 0,5 mg KOH.g^{-1} . Conforme mostrado na Tabela 1, os óleos obtidos apresentam fora da norma estabelecida. Esta propriedade está relacionada com a propensão para o envelhecimento do combustível. A deposição de partículas no sistema de distribuição de combustível, reduzindo o tempo de vida das bombas de combustível, mangueiras e dos filtros pode estar associada à elevada acidez.

4 | CONCLUSÃO

Através dos difratogramas foi possível confirmar a obtenção da fase hexagonal da peneira molecular MCM-41 bem como a presença das fases tetragonal e monoclinica presente na zircônia sulfatada. Através dos espectros na região do infravermelho foram observados picos referentes aos íons sulfatados bidentados coordenados ligados à superfície dos átomos de zircônia. Nas condições de tempo, temperatura, razão óleo: álcool, % catalisador estabelecido verifica-se que os catalisadores não se apresentaram de acordo com resolução da ANP N°51, de 25/11/2015. No entanto, esta conversão obtida em única batelada não especifica o óleo obtido como biodiesel para as especificações do percentual de ésteres metílicos e índice de acidez.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à CAPES pelo apoio financeiro, ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química e ao Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G., **Current biodiesel production technologies: A comparative review**, *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138–148, 2012.
- ALMEIDA, T. A.; RODRIGUES, I. A.; ESTRELA, T. S.; NUNES, C. N. F.; MACHADO, L. L.; LEÃO, K. V.; BARROS, I. C. L.; AMORIM, F. A. C.; BRAGA, V. S., **Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide**, *Energy*, v. 97, p. 528-533, 2016.
- CRUZ, T. F., **Efeito das condições de preparação da [CTA*]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- DID, F. H., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- HOCEVAR, L. **Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho**. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha Minas Gerais, 2005.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. *Química Nova*, v. 32, p. 538, 2009.
- PEREIRA, C. E.; ANDRADE, M. R. A.; RAMOS, I. B. M.; SILVA, M. A. S.; ALVES, J. J. N.; BARBOSA, B. V. S. **Produção de biocombustível a partir de catalisadores heterogêneo tipo MCM-41**

suportada com óxido de zircônia e na zircônia sulfatada. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017.

SILVA, M. A. V.; FERREIRA, B. L. G.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V., **Comparative study of NO_x emissions of biodiesel-diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes**, Fuel, v. 194, p. 144–156, 2017.

SILVA, A. S, **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** Tese Doutorado em Engenharia de Processos – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2011.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOLB, S.; DOOLINA, P. K., **Characterization of catalytically active sulfated zirconia**, Catalysis Today, v. 53, p. 419–432, 1999.

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS

Anne Beatriz Figueira Câmara

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Fernanda Maria de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Clenildo de Longe

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Luciene da Silva Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: O diesel se destaca como o combustível mais utilizado no país, no entanto, a crescente preocupação com o meio ambiente, associada com a crise do petróleo, tem promovido o estudo de novas fontes de energia.

Assim, biocombustíveis como o biodiesel aparecem como substitutos em potencial para o diesel mineral. A produção do biodiesel presente no diesel possui inúmeros benefícios fiscais, o que pode incentivar a adulteração destas misturas. Considerando a grande quantidade de diesel consumida no Brasil e a facilidade com que ele pode ser adulterado é necessário desenvolver métodos de detecção e quantificação de contaminantes, por isso a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, especifica propriedades físico-químicas que determinam a qualidade do diesel a partir de testes pré-estabelecidos. No entanto, apenas parâmetros físico-químicos não são suficientes para identificar contaminações. A espectroscopia de fluorescência molecular associada à análise multivariada provou ser uma ferramenta poderosa na análise de combustíveis como gasolina, diesel, querosene e etanol. Com o objetivo de encontrar uma maneira simples de identificar adulterações, realizou-se um planejamento fatorial a partir do estudo da composição de misturas de diesel, biodiesel e óleo vegetal por fluorescência, resultados de viscosidade e densidade, e foram construídos modelos multivariados. Os melhores resultados de determinação do teor de óleo e demais componentes na mistura foram obtidos com o algoritmo de Regressão Linear Múltipla. A modelagem feita para os resultados

densidade e viscosidade também é importante, uma vez que foi possível observar a dificuldade que os modelos têm para relacionar dados químicos e físicos.

PALAVRAS-CHAVE: Diesel, adulteração, propriedades físico-químicas, calibração multivariada.

ABSTRACT: Diesel stands out as the most widely used fuel in the country; however, the growing concern about the environment, associated with the oil crisis, has promoted the study of new sources of energy. Thus, biofuels such as biodiesel appear as potential substitutes for mineral diesel. The production of the biodiesel present in diesel has numerous tax benefits, which may encourage adulteration of these mixtures. Considering the large amount of diesel consumed in Brazil and the ease with which it can be adulterated it is necessary to develop methods for detection and quantification of contaminants; therefore, the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels specifies physicochemical properties that determine the quality of the diesel using pre-settled tests. However, only physicochemical parameters are not sufficient to identify contaminations. Molecular fluorescence spectroscopy associated with multivariate analysis has proven to be a powerful tool in the analysis of fuels such as gasoline, diesel, kerosene and ethanol. In order to find a simple way to identify adulterations, a factorial design was carried out from the study of the composition of diesel, biodiesel and vegetable oil mixtures by fluorescence, viscosity and density results, and multivariate models were built. The best results for determining the content of oil and other components in the mixture were obtained with Multiple Linear Regression algorithm. The modeling performed for density and viscosity results is also important, since it was possible to observe the difficulty that the models have to relate chemical and physical data.

KEYWORDS: Diesel fuel, adulteration, physicochemical properties, multivariate calibration.

1 | INTRODUÇÃO

O óleo diesel pode ser definido como um derivado obtido a partir da destilação do petróleo, constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono, possuindo uma faixa de destilação situada entre 150 °C e 400 °C. Este combustível destaca-se como o mais utilizado no país, principalmente no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira (BRASIL, 2005).

Porém, a preocupação crescente com o meio ambiente associadas à crise do petróleo, vem impulsionando pesquisas científicas em buscas de novas fontes alternativas de energia (CNT, 2012). Neste contexto, os biocombustíveis, tais como o biodiesel, aparecem como uma fonte promissora para substituição do diesel mineral, uma vez que provém de matérias primas renováveis, é praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos, apresentam um alto teor de cetanos e possui um maior ponto

de fulgor do que o diesel tradicional (CNT, 2012; CORGOZINHO, 2009).

Em 13 de janeiro de 2005, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, sancionou a lei de nº 11.097 que determina a adição de percentuais do biodiesel ao óleo diesel, assim como o monitoramento de sua inserção no mercado. Essa lei entrou em vigor em 2008 e prevê a obrigatoriedade da mistura entre os dois combustíveis (CNT, 2012; FARAH, 2013). Mas a produção do biodiesel conta com uma série de isenções fiscais, com fins de incentivar a sua produção. Esse fato pode levar a adulterações dessas misturas (CNT, 2012).

As adulterações de combustíveis ocorrem pela adição de um produto mais barato no lugar de um mais caro, tendo em vista um enriquecimento ilícito (MEIRA, 2011). A adição de óleos vegetais não transesterificados é uma das adulterações mais fáceis e usuais, devido ao óleo vegetal possuir uma boa miscibilidade no diesel (MEIRA, 2014). A utilização do combustível adulterado traz inúmeros prejuízos, tanto financeiros, quanto ambientais, uma vez que além de emitir maiores índices de poluentes, podem causar inúmeros danos ao motor dos automóveis, o que pode ocasionar problemas como aumento no consumo, perda do rendimento e entupimentos e falhas na bomba de combustível (OLIVEIRA, 2007).

Diante do grande volume de diesel consumido no Brasil e da facilidade com que ele pode ser adulterado, é necessário que ocorra o desenvolvimento de métodos para a detecção e quantificação de possíveis adulterantes, tanto para facilitar as ações de monitoramento, como para que ocorra uma fiscalização de qualidade (POMPELLI, 2011).

Para que ocorra este monitoramento, a ANP especifica as propriedades físico-químicas que determinam a qualidade do óleo diesel a partir de ensaios pré-estabelecidos regidos por normas ASTM. Alguns desses testes são: a destilação atmosférica ASTM D86, o ponto de fulgor, a massa específica à 20 °C, a viscosidade cinemática a 40 °C, a pressão de vapor e o índice de cetano.

Porém, apenas a utilização dos parâmetros físico-químicos não é suficiente para a identificação de possíveis adulterações. Técnicas espectroscópicas como a fluorescência, quando associadas à análise multivariada provaram ser uma poderosa ferramenta na análise de amostras de combustíveis tais quais gasolina, diesel, biocombustíveis e querosene. Estes métodos de análise além de serem mais rápidos do que os métodos usuais (ASTM) apresentam uma boa exatidão e precisão, não são destrutivos, e podem ser utilizados em um controle de qualidade remoto (VIERA, 2010). Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo a incorporação óleo bruto ao óleo diesel para promover a adulteração bem como a caracterização e identificação desses produtos adulterantes por métodos espectroscópicos associados à calibração multivariada.

2 | METODOLOGIA

2.1 Planejamento fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial de misturas utilizando o *software Statistica*. Neste planejamento foi utilizado um número de fatores igual a 3 e um grau polinomial de 3, foi selecionado também a opção de argumentos com interior pts e centroides (*min. no. of runs*: 6), com isso foi gerada uma tabela com as proporções de cada substância na mistura, 0 – 1 equivale a proporção de 0 – 100% de na prática. O fator A corresponde ao Diesel S10, B ao biodiesel e C ao óleo vegetal utilizado na adulteração do diesel. A ordem dos experimentos foi gerada aleatoriamente pelo próprio *Statistica* e a sequência da replica foi obtida por meio de sorteio para garantir a aleatoriedade dos experimentos. Na Tabela 1 podem ser visualizadas as proporções das misturas e a sequência de experimentos. Com o *software Statistica* também é possível gerar o gráfico ternário de misturas, que pode ser visualizados na Figura 1.

2.2 Preparação das misturas

Em balões volumétricos, foram preparadas misturas de diesel S10, diesel e óleo vegetal nas concentrações volumétricas determinadas no planejamento fatorial, que foram analisadas posteriormente.

2.3 Caracterizações físico-químicas

Foram realizadas 3 tipos de caracterizações físico-químicas especificadas pela ANP, sendo elas o ponto a viscosidade dinâmica, a viscosidade cinemática e a pressão de vapor.

Misturas	1ª Ordem		
	A	B	C
M6	0,000000	0,333333	0,666667
M14	0,333333	0,333333	0,333333
M1	1,000000	0,000000	0,000000
M10	0,333333	0,333333	0,333333
M12	0,166667	0,666667	0,166667
M11	0,666667	0,166667	0,166667
M5	0,333333	0,000000	0,666667
M8	0,666667	0,000000	0,333333
M4	0,333333	0,666667	0,000000
M3	0,000000	0,000000	1,000000
M9	0,000000	0,666667	0,333333
M2	0,000000	1,000000	0,000000
M13	0,166667	0,166667	0,666667
M7	0,666667	0,333333	0,000000

Tabela 1. Proporções das misturas e a sequência de experimentos.

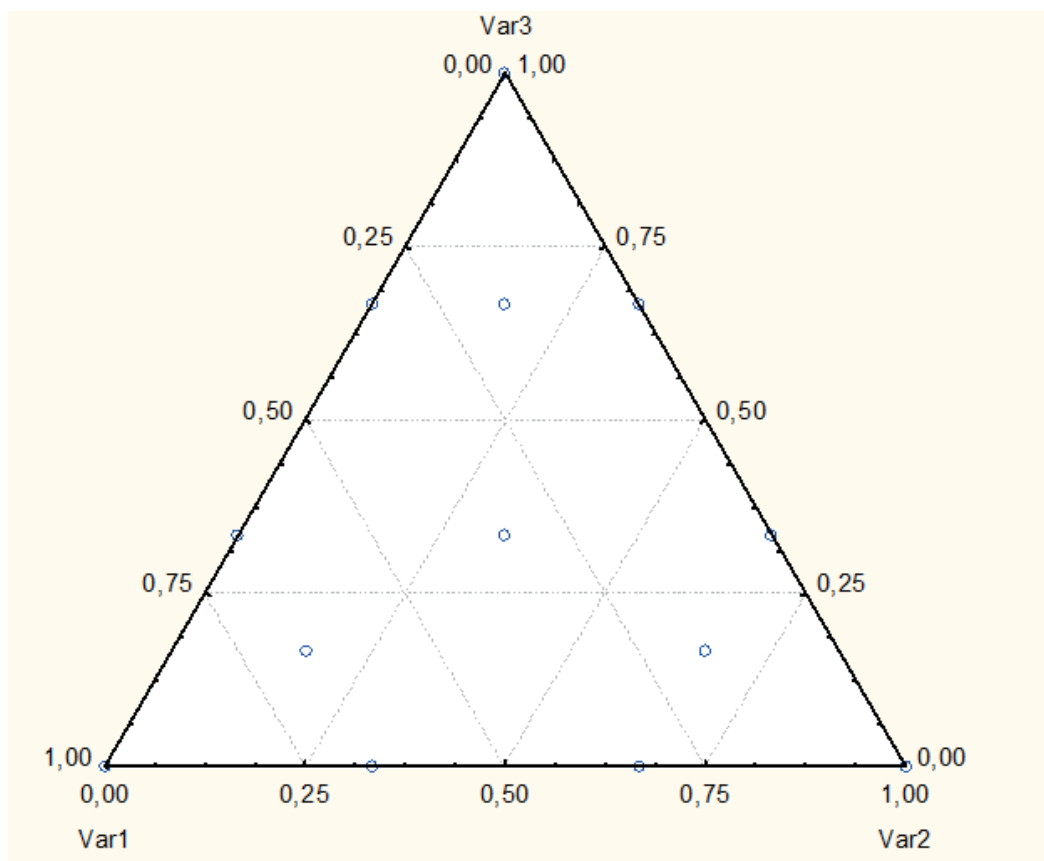


Figura 1. Gráfico ternário de misturas.

2.3.1 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade

Essas propriedades foram obtidas por um viscosímetro Stabinger SVM-3000. Esse viscosímetro mede a viscosidade dinâmica e por meio de correlações matemáticas, determina a viscosidade cinemática, conforme a norma ASTM D7042. O equipamento também pode ser usado para fornecer a densidade do diesel segundo a norma ASTM D4052. Para a obtenção da viscosidade foi usado um viscosímetro Stabinger SVM-3000.

Primeiramente, selecionou-se o método desejado, o método escolhido foi o M0 por apresentar uma melhor precisão. Logo após escolheu-se a temperatura desejada, que foi usada temperatura aquela pela exigida resolução da ANP (40 °C). Logo após, colocou-se a amostra em uma seringa de 6 mL, sem embolo de borracha, tendo cuidado com bolhas e inseriu-se a seringa com a amostra no equipamento. Inseriu-se aproximadamente 2 mL da amostra no equipamento e aperta a tecla “start” para ligar o motor do equipamento. Deixou-se o motor funcionando por cerca de 10 s para ambientar o equipamento e apertou-se “start” novamente para pará-lo. Acrescentou-se mais 1 mL da amostra e esperou o resultado.

2.3.2 Caracterizações espectroscópicas

Foram realizadas caracterizações por espectroscopia de fluorescência molecular, o equipamento utilizado para as medições foi o espectrofotômetro de fluorescência

molecular, modelo RF-5301PC (Shimadzu). As seguintes condições foram utilizadas para obtenção dos resultados 3D de fluorescência:

- Faixa de comprimento de onda de excitação: 220 – 350 nm
- Faixa de comprimento de onda de emissão: 350 – 800 nm
- *Slit Width* (nm): Excitação: 3; Emissão: 5
- Sensibilidade: Alta
- *Scanning Speed*: Super

2.4 Construção dos modelos multivariados

Inicialmente foram construídas as matrizes a serem usadas nos modelos, que foram construídas utilizando o Excel, separadamente para cada parâmetro a ser determinado pelos modelos, e também para os dados de fluorescência (comprimento de onda de excitação de 290 nm e de emissão de 350 a 800 nm), usando seus resultados médios. Construídas as matrizes, essas foram importadas para o Matlab, onde foram divididas em dois grupos para calibração e validação dos modelos, nesta etapa foi utilizado o algoritmo de Kennard-Stone para seleção de amostras, que foram separados 70% das amostras para o grupo de treinamento e 30% validação.

Com as matrizes de calibração e validação foram construídos os modelos de Partial Least Squares (PLS), Multiple Linear Regression (MLR) e Principal Component Regression (PCR).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade e viscosidade são técnicas de caracterização do diesel requeridas pela ANP para especificação desse combustível, para este estudo ela foi escolhida por ser uma técnica relativamente rápida para nos fornecer a média dos resultados das medidas de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade, para cada amostra, obtidos seguindo o método M0 (precisão de 0,1%), estão apresentadas na Tabela 2. Ao analisarmos os dados de viscosidade e densidade para os componentes puros das amostras percebe-se uma diferença acentuada, principalmente para os resultados de viscosidade do óleo vegetal bruto usado como adulterante.

Misturas	Viscosidade dinâmica (Eta) (mPas)	Viscosidade cinemática (ny) (mm ² /s)	Densidade a 40 °C (raw)(g/cm ³)	Densidade a 20 °C (g/cm ³)	Densidade a 15 °C (g/cm ³)
M6	7,3697	8,3505	0,8794	0,893	0,897
M14	6,4109	7,4001	0,8663	0,880	0,884
M1	2,4238	2,9316	0,8268	0,841	0,845
M10	6,3358	7,3157	0,8660	0,880	0,884

M12	14,2745	16,1325	0,8876	0,902	0,905
M11	3,8758	4,5804	0,8457	0,860	0,863
M5	3,2367	3,7981	0,8522	0,866	0,870
M8	2,7820	3,3151	0,8392	0,853	0,857
M4	13,1355	14,9190	0,8804	0,894	0,898
M3	3,7711	4,3583	0,8653	0,879	0,883
M9	14,1900	15,8965	0,8926	0,907	0,910
M2	29,9645	33,0370	0,9070	0,921	0,924
M13	4,8020	5,5476	0,8656	0,880	0,883
M7	5,4265	6,3677	0,8522	0,866	0,870

Tabela 2. Valores experimentais de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade.

Para os resultados de viscosidades e de densidade, assim como para as concentrações dos componentes das misturas, serão construídos modelos multivariados, tendo em vista a determinação dessas propriedades, utilizando dados de fluorescência molecular para alimentar o modelo.

Com os dados de fluorescência de cada mistura e para cada parâmetro avaliado foram construídos modelos de regressão simples para comprovar a necessidade da aplicação das técnicas multivariadas. Foram utilizadas as intensidade de emissão (Y) para o comprimento de onda de 500 nm, considerando um excitação em 290 nm, e plotados versus os resultados padrões experimentais (X). Os comprimentos de onda escolhidos se referem às maiores intensidade apresentadas pelos gráficos 2D de intensidade *versus* comprimento de onda de excitação, mostrados na Figura 2. Os gráficos dos modelos de regressão linear simples apresentaram como resultados R^2 bem menores que 0,9, que podem ser visualizados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6. Os resultados dos modelos *Partial Least Squares (PLS)*, *Multiple Linear Regression (MLR)* e *Principal Component Regression (PCR)*, encontram-se apresentados nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 seguintes, assim como do modelo linear simples.

Ao avaliar os resultados obtidos com os modelos para determinação teor de biocombustível, nenhum apresentou um resultado satisfatório, ou seja, R^2 maior que 0.9. O modelo utilizando o algoritmo MLR mostrou o melhor R^2 CV contudo resultou em um R^2 Pred muito baixo, que significa que o modelo está sobreajustado para calibração. Comparando estes resultados com o modelo linear simples, o resultado é inferior aos modelos multivariados, mostrando a necessidade da utilização destas modelos que envolvem mais matemática.

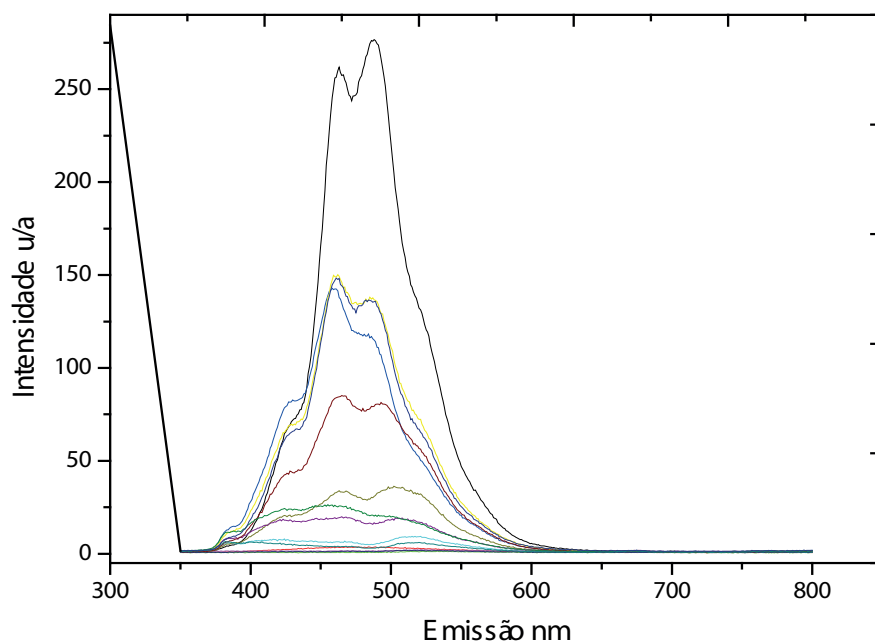


Figura 2. Intensidade versus comprimento de onda de excitação.

Modelo_Bio	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	3,669e-14	19,332	49,810	1,000	0,773	0,089
PCR	15,221	26,395	44,734	0,776	0,474	0,044
PLS	13,158	23,1578	47,040	0,833	0,562	0,051
Simples	-	-	-	0,281	-	-

Tabela 3. Resultados dos modelos para biodiesel.

Modelo_Diesel	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	2,027e-14	30,775	16,839	1,000	0,461	0,845
PCR	18,277	25,743	29,159	0,607	0,324	0,676
PLS	16,364	25,262	28,653	0,685	0,369	0,677
Simples	-	-	-	0,651	-	-

Tabela 4. Resultados dos modelos para diesel.

Modelo_Óleo	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	2,365e-14	16,519	50,807	1,000	0,664	0,718
PCR	25,551	39,837	44,427	0,128	0,165	0,453
PLS	16,506	33,829	62,160	0,461	0,022	0,298

Simplex	-	-	-	-0,019	-	-
---------	---	---	---	--------	---	---

Tabela 5. Resultados dos modelos para óleo vegetal bruto.

Os modelos construídos para o diesel, com relação ao R^2 Pred, mostraram um comportamento inverso ao apresentado para o biodiesel, significando um sobreajuste na etapa de predição, e de uma forma geral, não apresentaram bons resultados sendo inferiores até que o modelo de regressão linear simples.

Os modelos para determinação do óleo vegetal bruto utilizado como contaminante, de forma geral apresentaram $R^2CV < 0.9$, contudo como formam modelos preliminares em não foi realizado nenhum pré-processamento, pode-se inferir que os resultados para o MLR foi relativamente bons, pois valores do R^2CV e do R^2 Pred foram próximos, sendo o segundo um pouco maior.

Avaliando os dados de fluorescência para explicar por que os resultados para determinação da concentração de óleo foram mais satisfatórios, observou-se nos gráficos de intensidade versus comprimento de onda de emissão (350 – 800 nm) para o comprimento de onda de excitação de 290 nm, para os componentes puros das misturas, que espectro do diesel puro apresentou uma intensidade muito elevada (Figura 3(a)) devido à alta concentração de espécies que estão fluorescendo, assim em concentrações muito altas, a fluorescência atinge um máximo e pode mesmo começar a decrescer com o aumento da concentração devido à absorção secundária. Esse fenômeno ocorre por causa da absorção da radiação emitida por outras moléculas do analito, ele também pode ocorrer em razão da absorção por outras moléculas presentes na matriz da amostra.

Contudo, ao observar o gráfico de intensidade *versus* comprimento de onda de emissão (350 – 800 nm) para o comprimento de onda de excitação de 290 nm para o biodiesel (Figura 3(b)) percebe-se que sua intensidade de sinal é quase inexistente e estando distorcido pelo ruído, esse fenômeno afeta diretamente a qualidade dos modelos construídos para o biodiesel.

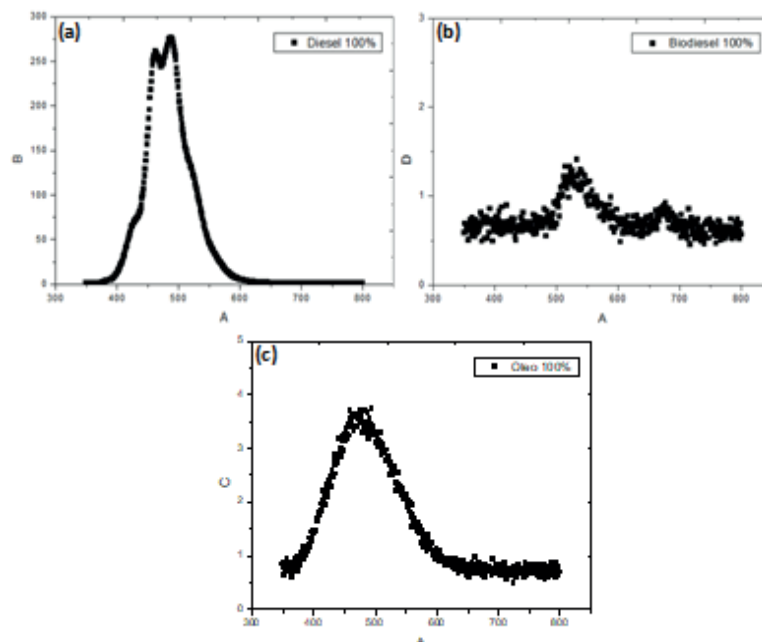


Figura 3. Gráfico de intensidade versus comprimento de onda de emissão (a) para o diesel puro, (b) para o biodiesel puro e (c) para o biodiesel puro.

Por fim, ao observar o gráfico de intensidade *versus* comprimento de onda de emissão (350 – 800 nm) para o comprimento de onda de excitação de 290 nm para o biodiesel (Figura 3(c)), vê-se que seu espectro apresenta uma baixa intensidade mais que apresenta uma boa resolução do sinal apresentado sofrendo menos interferência de ruído, quando comparado com o do biodiesel. Por não apresentar um sinal muito intenso, sofre menos interferências do efeito da alta concentração de moléculas fluorescentes.

Os resultados dos modelos construídos para os parâmetros físico-químicos densidade e viscosidade, de uma forma geral, ambos foram abaixo do desejava, isto é, $R^2_{CV} > 0.9$. Esse fenômeno deve estar relacionado à dificuldade que os modelos em geral possuem de relacionar dados químicos, como o sinal de fluorescência molecular, com dados físico-químicos, pois quando o dado físico sofre alguma alteração, esse causa influência pouco perceptível para os modelos, diferentemente de dados químicos como concentração que estão diretamente relacionados com os constituintes daquelas misturas.

Os resultados de intensidade de fluorescência para as 14 misturas foram obtidos variando os comprimentos de onda de excitação (220-350 nm, variação de 10 nm) e de emissão (35-800 nm, variação de 1 nm). Esses resultados são intrinsecamente em 3 dimensões (3D), e posteriormente em uma segunda fase deste trabalho serão trabalhados com modelos de calibração de segunda, que trabalham com dados 3D.

Modelo_ Dens	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	0,000	0,0188	0,025	1,000	0,361	0,250

PCR	0,017	0,025	0,025	0,128	0,165	0,453
PLS	0,013	0,022	0,024	0,461	0,022	0,298
Simples	-	-	-	0,304	-	-
Modelo_Vic- Cin	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	6,040e-15	4,940	13,146	1,000	0,237	0,538
PCR	4,555	6,649	12,686	0,006	0,549	0,325
PLS	2,356	5,866	15,690	0,734	0,100	0,508
Simples	-	-	-	0,018	-	-

Tabela 6. Resultados dos modelos para densidade a 20 °C e viscosidade a 40 °C.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que o algoritmo MLR foi o que apresentou os melhores resultados. Na determinação do teor em óleo na mistura o algoritmo também apresentou o melhor resultado, entre os outros. Isso é importante para o estudo, porque o principal objetivo foi a determinação teor de óleos bruto em diesel S10.

Os modelos construídos para outras concentrações teve um caráter mais exploratório para o comportamento dos modelos. E verificou-se ser importante, porque eles revelaram a influência da concentração de moléculas fluorescentes na intensidade do sinal e, por conseguinte, nos modelos construídos. A modelagem feita para os parâmetros físico-químicos de densidade e viscosidade também foram importante, uma vez que foi possível realizar-lós apesar das dificuldades que os modelos têm para relacionar os dados químicos com os dados físicos. Estes resultados são interessantes porque trouxeram aprendizados para modelagem futuro. Em geral, os modelos multivariados mostraram melhores resultados de R² do que o modelo de regressão linear, o que comprova a necessidade de uso de algoritmos multivariados.

REFERÊNCIAS

BRASIL. **Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as leis N° 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 13 jan. 2005. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acessado em: 10 Jan. 2016.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro.** Brasília: CNT, 2012

CORGOZINHO, C. N. C.; BARBEIRA, P. J. S. **Identificação e quantificação da adulteração de óleo diesel por óleo residual utilizando espectrofluorimetria e quimiometria.** In: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ – SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Natal, Brasil, Maio/Jun., 2009.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**, LTC, 2013.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A. **Identificação de adulteração de biocombustíveis por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais**. Química Nova, v. 34, n. 4, p. 621-624, 2011.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; RIBEIRO, E. M. O.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; LUNA, S.; SILVA, W. L.; BRITO, I. J. Determinação de adulterantes em óleo diesel utilizando a integração dos espectros de fluorescência induzida por LED. In: 37ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ – SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Natal, Brasil, Maio, 2014.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. **Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy**. Anal. Chim. Acta, v. 587, p. 194-199, 2007.

POMPELLI, M. F.; OROZCO, A. J. J.; OLIVEIRA, M. T.; RODRIGUES, B. R. M.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; OLIVEIRA, A. F. M.; ALMEIDA-CORTEZ, J. S. **Crise Energética Mundial e o Papel do Brasil na Problemática de Biocombustíveis**. Agronomía Colombiana, v. 29, n. 2, p. 231-240, 2011.

VIERA, M. S.; FRANCESQUETT, J. Z.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; FERRÃO, M. F. **Avaliação de adulteração de misturas biodiesel diesel empregando espectroscopia no infravermelho e análise por componentes principais**. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, Out., 2010.

BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Renan Pires de Araújo

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo
Campina Grande – Paraíba

Yasmin Maria da Silva Menezes

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo
Campina Grande – Paraíba

Erivaldo Genuino Lima

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

Adriana Almeida Cutrim

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: Devido fortemente à pressão de órgãos ambientais para a redução do uso dos combustíveis fósseis na geração de energia, a quantidade de pesquisas relacionadas ao biodiesel, principalmente no tocante aos insumos e técnicas empregadas para sua geração, tem crescido ano após ano, sendo o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais eficientes no processo de obtenção do biodiesel ponto crítico, visto que a eficiência do processo está intimamente ligada com a interação daqueles materiais com os reagentes empregados. O objetivo principal

deste trabalho é analisar o emprego de uma argila bentonítica cálcica, após passar por tratamento de acidificação apenas (amostra A) e em conjunto com uma impregnação de MoO_3 (amostra B), como catalisador na reação de transesterificação, usando como reagentes o óleo de algodão e o álcool etílico e postos em reator batelada durante 4 horas a 200 °C, a fim de obter biodiesel. Para caracterizar as amostras de argila foram empregadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), enquanto que para os biodieseis a técnica foi a Cromatografia Gasosa (CG). Os resultados das caracterizações das amostras de argila evidenciaram a efetividade dos tratamentos aplicados e os da cromatografia indicaram que a combinação de tratamentos (acidificação mais impregnação metálica) aprimorou a efetividade catalítica da argila, passando de 34,50 % para 53,11 % a conversão de óleo de algodão em biodiesel durante o processo.

PALAVRAS-CHAVE: Bentonita, biodiesel, acidificação, impregnação metálica.

ABSTRACT: Due to the strong pressure of environmental agencies to reduce the using of fossil fuels on the energy generation, the quantity of researches related to the biodiesel, mainly about the materials and techniques applied for its generation, has been increased

year after year, being the development of catalysts each time more efficient at the process of biodiesel obtainment the critic point, because the process efficiency is intimately connected with the interaction of those materials and the reagents used. The main objective of this work is to analyze the use of a calcic bentonite clay, after being only treated with acid (sample A) and with acid and MoO_3 impregnation (sample B), as catalyst on the transesterification reaction, using as reagents the cotton oil and the ethylic alcohol and put in batch reactor for 4 hours at $200\text{ }^\circ\text{C}$ to obtain biodiesel. To characterize the clay samples were used the X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX), while the characterization of the biodiesels was made by Gaseous Chromatography (GC). The clay samples characterization results evidenced the effectiveness of the applied treatments and the chromatography results indicated that the combination of treatments (acid and metallic impregnation) improved the clay catalytic effectiveness, passing from 34.50 % to 53.11 % the conversion of cotton oil to biodiesel during the process.

KEYWORDS: Bentonite, biodiesel, acidification, metallic impregnation.

1 | INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis e limpas com capacidade de substituir parcial ou totalmente o uso de combustíveis fósseis na produção de energia e reduzir, conseqüentemente, a emissão de gases poluentes para a atmosfera tem crescido anos após ano, principalmente após a assinatura do Protocolo de Kyoto, em 1997 [FERRARI *et al.*, 2005; CAMACHO *et al.*, 2005]. Dentre as várias alternativas existentes, o emprego de óleos vegetais é alvo de diversas pesquisas devido ao alto teor energético apresentado [LIMA *et al.*, 2007], porém seu uso direto em motores do ciclo Diesel não é indicado devido a sua alta viscosidade e maior facilidade de ocorrência de combustão incompleta, promovendo a redução da potência do motor e obstrução dos bicos injetores [TORRES *et al.*, 2006].

Uma forma de contornar o problema da aplicação direta de óleos vegetais em motores é a reação de transesterificação (Figura 1), reação esta que ocorre entre uma fonte de triacilglicerídeos e um álcool de cadeia pequena, gerando um produto com propriedades físico-químicas similares ao diesel de petróleo e cuja aplicação em motores diesel não compromete o desempenho destes [MONTEIRO *et al.*, 2005], denominado biodiesel.

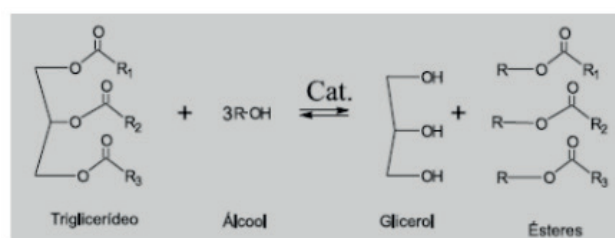


Figura 1: Reação de transesterificação

Fonte: Lima *et al.*, 2007.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), o biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir das reações de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, que atenda a especificação da própria agência reguladora. A fonte de gordura para o processo depende da disponibilidade na região e do preço, sendo no Brasil mais comum o emprego de plantas oleaginosas (milho, soja e algodão, por exemplo) e gordura de peixe e de boi [SILVA, 2011b].

Levando em conta o tipo de catalisador empregado, há, industrialmente, duas rotas possíveis: a rota homogênea e a rota heterogênea. Na rota homogênea, a mais empregada, o catalisador, geralmente o KOH ou NaOH, e os reagentes formam uma mistura homogênea, acarretando numa maior eficiência do catalisador. Em contrapartida, este tipo de catalisador requer que a matéria-prima fonte da gordura esteja dentro de rigorosas especificações de pureza, o que, junto com o demorado tempo para purificação do biodiesel final, eleva seu custo final [VIEIRA, 2011].

A rota heterogênea é caracterizada pelo catalisador e os reagentes formarem uma mistura heterogênea, o que facilita na separação entre catalisador e produto final, possibilitando a recuperação e reutilização daquele. Além disso, a possibilidade do emprego de reagentes com menores rigores de especificações acarreta na redução do custo final do biodiesel. Entre os catalisadores heterogêneos empregados estão as zeólitas, as argilas, as resinas de troca iônica e os óxidos de metais de transição [LISBOA, 2010].

As argilas são materiais naturais, terrosos, que apresentam plasticidade quando umedecidas em águas e grãos com diâmetro em torno de $2\ \mu\text{m}$ [CAVALCANTI *et al.*, 2010]. São formadas por argilominerais, que são minerais que conferem características específicas e são formados basicamente por silicatos de alumínio hidratados além de outros elementos químicos como ferro e magnésio [PEREIRA, 2008].

As argilas bentoníticas são formadas por argilominerais, principalmente do grupo das esmectitas, formados por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), feldspato, carbonatos e certa quantidade de água. Sua estrutura é formada por lamelas compostas por tetraedros e octaedros na proporção de 2:1 (Figura 2). Apresentam também cátions trocáveis, como Na^+ e Ca^{2+} , que conferem propriedades características das bentonitas, como inchar na presença de água. Outras características são: alta área específica, resistência térmica elevada e alta capacidade de adsorção [PAIVA *et al.*, 2008; SILVA, 2011a].

As argilas na forma natural não possuem propriedades catalíticas ativas, requerendo tratamentos químicos para melhorar suas propriedades. Dentre os tratamentos existentes, a ativação ácida e a impregnação com óxidos metálicos são muito empregados.

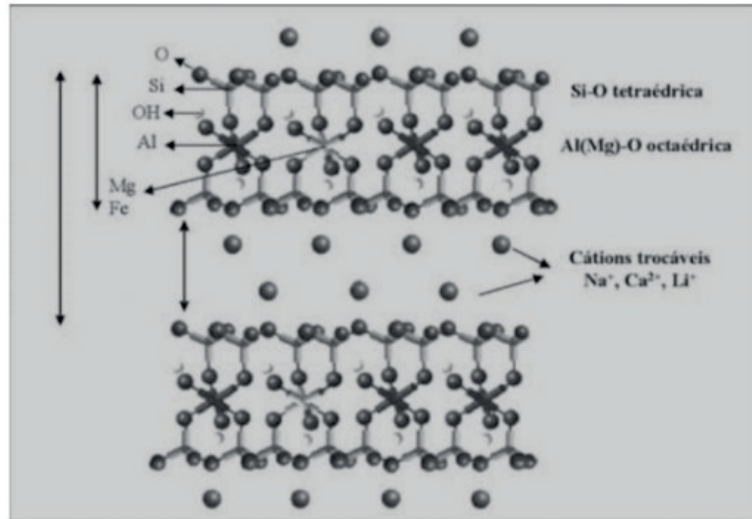


Figura 2: Estrutura das bentonitas.

Fonte: Paiva *et al.* [2008].

A ativação ácida funciona por meio da destruição parcial da estrutura da argila, o que aumenta sua área superficial e cria mesoporos, e da troca dos íons trocáveis presentes na argila por íons hidrônio (H_3O^+), acarretando no aumento da acidez da argila, promovendo uma melhor atuação desta como catalisador [GUERRA, 2006].

No caso do tratamento por impregnação de óxido metálico, a argila passa a funcionar como um suporte, cuja função se resume em permitir o contato entre os reagentes da reação e as fases ativas do catalisador, no caso, o óxido metálico [SILVA, 2011b].

O objetivo principal deste trabalho é analisar o emprego de uma argila bentonítica cálcica, após passar por tratamento de acidificação apenas (amostra A) e em conjunto com uma impregnação de MoO_3 (amostra B), como catalisador na reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel.

2 | METODOLOGIA

Neste trabalho, foram empregadas duas amostras de argila bentonítica cálcica: a amostra A (argila tratada com ácido ou acidificada) e a amostra B (argila acidificada e impregnada com MoO_3). A Figura 3 ilustra as argilas estudadas.



Figura 3: Argilas estudadas: (a) amostra A e (b) amostra B.

A argila acidificada foi fornecida pela empresa Bentonisa – Bentonita do Nordeste S. A., sendo a metodologia do tratamento ácido não relatada. Já a impregnação da bentonita com óxido metálico foi realizada por meio de dispersão física, de acordo com a Figura 4, sendo dispersado cerca de 0,92 g de hepta-molibdato de amônio sobre 10,0 g de argila durante 30 minutos, seguido de calcinação a 550 °C durante 4 horas.



Figura 4: Esquema de impregnação da bentonita com MoO₃.

Fonte: Araújo *et al*, 2013b.

Para a síntese do biodiesel foram empregados o óleo de algodão (25 g) e o álcool etílico (16,07 g) como reagentes e, como catalisador, a argila (1,25 g). A reação ocorreu em autoclave, no interior de uma estufa, sem agitação e sob aquecimento de 200 °C durante 4 horas. Após este tempo, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente por 30 minutos, sendo, então, o produto obtido posto em balão de decantação e lavado com água destilada, a fim de separar o glicerol do biodiesel. Em seguida, o biodiesel foi aquecido a 100 °C, em estufa, por 1 hora, armazenado e encaminhado para análise.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de difração de raios X das amostras A e B estão ilustradas na Figura 5.

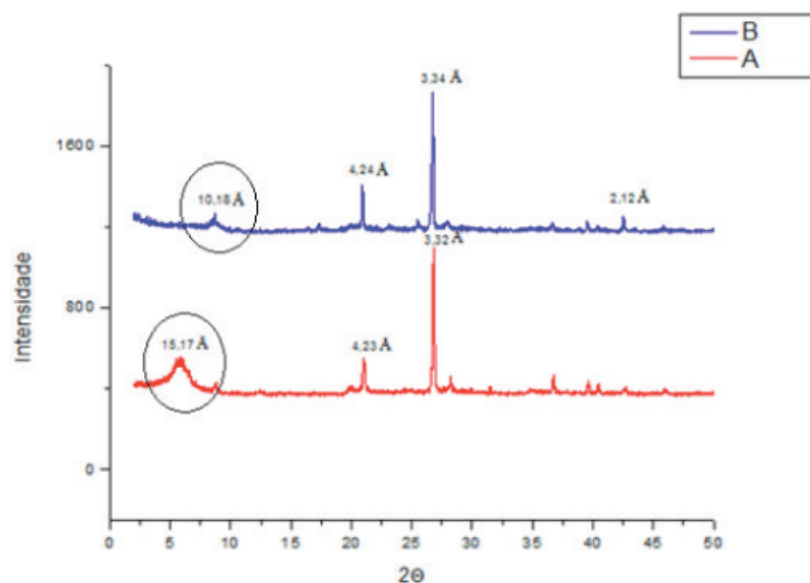


Figura 5: Curvas de difração de raios X das amostras A e B.

De acordo com a Figura 5, percebeu-se a ocorrência da redução do espaçamento basal d_{001} da argila que passou pelo processo de impregnação (B) quando em comparação com a amostra apenas acidificada (A), de 15,17 Å para 10,18 Å, assim como o deslocamento do pico relacionado com a montmorilonita, sendo estes fatos devidos, segundo Araújo *et al.* [2013b], ao tratamento térmico empregado na etapa final do processo de impregnação e ao processo de dispersão física, respectivamente. A efetividade da impregnação pode ser percebida através do pico característico do MoO_3 , próximo a $2\theta = 45^\circ$ e de intensidade igual a 2,12 Å, na curva da amostra B.

Segundo Pereira [2008], a ocorrência, em ambas as amostras, de picos na região de $2\theta = 20^\circ$ com intensidade de 4,2 Å está relacionada com a presença de argilominerais esmectíticos, característicos de bentonitas. Ainda segundo este autor, o pico na região de $2\theta = 27^\circ$ com intensidade de 3 Å é relacionado com a presença de quartzo na amostra.

Os resultados da análise qualitativa da composição química das amostras de argila estudadas estão apresentados na Tabela 1.

	A	B
SiO₂ (%)	65,308	62,253
Al₂O₃ (%)	13,886	13,420
Fe₂O₃ (%)	8,280	8,746
MoO₃ (%)	-	10,561
Outros (%)	12,526	5,020

Tabela 1: Análise qualitativa da composição química das amostras A e B.

Através dos dados presentes na Tabela 1, verificou-se a efetividade da impregnação da argila acidificada com o trióxido de molibdênio, ratificando, deste modo, os resultados obtidos através das curvas de difração de raios X, visto sua presença na composição química da amostra B. Além disso, foi possível perceber que o processo de impregnação não alterou significativamente os valores percentuais dos compostos básicos da amostra A (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3).

Os resultados da cromatografia gasosa dos biodieseis obtidos estão apresentados na Tabela 2. Com o intuito de verificar a efetividade da ação catalítica das argilas estudadas, foi produzida uma amostra de biodiesel sem o emprego de catalisador, denominada aqui de amostra em branco.

Catalisador + Óleo de algodão	Conversão (%)
Branco	11,78
Amostra A	34,50
Amostra B	53,11

Tabela 2: Conversão do óleo de algodão em biodiesel.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, foi possível verificar a efetividade da ação catalítica das argilas empregadas neste estudo, visto que promoveram aumento na conversão do óleo de algodão em biodiesel (de 11,78%, para a amostra em branco, para 34,50 % e 53,11 %, para a amostra A e para a amostra B, respectivamente).

O aumento na taxa de conversão após a impregnação da amostra com o MoO_3 indica que a combinação de tratamentos químicos para a obtenção de catalisadores a serem empregados na produção de biodiesel mostra-se eficaz [ARAÚJO *et al.*, 2013a].

4 | CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se verificar a possibilidade do emprego da argila bentonítica cálcica como catalisador, assim como suporte, na obtenção de biodiesel via reação de transesterificação, devendo, porém, atentar para o fato de que a taxa de conversão do óleo de algodão em éster é dependente do tratamento químico aplicado à argila. Foi possível verificar que a combinação de tratamentos ácidos e de impregnação metálica promoveu melhor resultado quando em comparação com a adoção apenas do tratamento ácido.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, R. P.; LIMA, E. G.; CUTRIM, A. A. **Aplicação da argila verde lodo natural e impregnada com MoO_3 visando a obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja.** In: Anais do 7º PDPEURO – Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Aracaju – SE, 2013a.

ARAÚJO, R. P.; BARROS, R. G.; SOUZA, A. S.; LIMA, E. G.; CUTRIM, A. A. **Aplicação da argila verde lodo acidificada e verde lodo acidificada e impregnada com MoO_3 visando a obtenção de biodiesel via transesterificação do óleo de soja.** In: Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Natal –RN, 2013b.

CAMACHO, L.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; SANTOS, R. T. P.; ARANDA, D. A. G. **Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos.** In: Anais do 3º PDPEURO – Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2005.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; MOTTA, M. da; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. **Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico.** Cerâmica, Vol. 56, p. 168-178, 2010.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

GUERRA, S. R. **Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas.** 2006, 150 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro – RJ.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; MOURA, E.

M.; MOURA, C. V. R. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica**. Química Nova, Vol. 30, No. 3, p. 600-603, 2007.

LISBOA, F. S. **Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etilica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**. 2010, 86 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Curitiba – PR.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAS, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, Vol. 54, p. 213-226, 2008.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008, 139p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo – SP.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista Estado da Paraíba**. 2011a, 282 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo – SP.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011b, 142 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Campina Grande – PB.

TORRES, E. A.; SANTOS, D. C.; SOUZA, D. V. D.; PEIXOTO, L. B.; FRANÇA, T. **Ensaio de motores estacionários do ciclo diesel utilizando óleo diesel e biodiesel (B100)**. In: Anais do 6º Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas – SP, 2006.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011, 117 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Lavras – MG.

REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL

Jôsy Suyane de Brito Souza

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
Salvador – Bahia

Luiz Mário Nelson de Góis

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura,
Engenharia e TI
Salvador – Bahia

José Roberto de Souza

Joule Energy Ltda
Americana – São Paulo

George Simonelli

Universidade Federal da Bahia, Departamento de
Ciência e Tecnologia dos Materiais
Salvador – Bahia

Luiz Carlos Lobato dos Santos

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Salvador – Bahia

RESUMO: Água produzida (AP) é um efluente oriundo da extração de petróleo. Junto com o crescimento dessa exploração, há o aumento da preocupação ambiental dos órgãos responsáveis, especialmente em relação à qualidade das águas residuais descartadas deste tipo de atividade, que traz duas grandes problemáticas: sua composição, pois a mesma possui um alto teor de óleos e graxas (TOG), e seu volume expressivo. O presente trabalho

teve como objetivo realizar o tratamento de água produzida sintética (APS) utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo de origem vegetal na redução do teor de óleos e graxas. O tratamento da APS foi realizado por meio da aplicação de microemulsão composta por sabão de coco, 2-butanol, óleo de pinho e água destilada, sob temperatura de 45 °C, tempo de contato de 60 minutos e com uma porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS. Com a aplicação da microemulsão obteve-se uma redução de 82,18% do TOG, com valor final de 28,45 mg/L. Considerando-se o resultado, pode-se afirmar que o tratamento se mostrou eficaz na redução do TOG quando comparado ao valor máximo para descarte no mar, estabelecido pelo CONAMA, que é de 29 mg/L mensais.

PALAVRAS-CHAVE: Água produzida, teor de óleos e graxas, microemulsão, tensoativo de origem vegetal.

ABSTRACT: Produced water (PW) is an effluent from the extraction of petroleum. Along with the growth of this exploration, there is an increase in the environmental concern of the responsible organizations, especially in relation to the quality of the wastewater discarded of this type of activity, that brings two major problems: its composition, since it has a high content of oils and grease (O&G), and its expressive

volume. The objective of the present work was to carry out the treatment of synthetic produced water (SPW) using microemulsion formulated from vegetable surfactant in the reduction of oil and grease content. The treatment of SPW was carried out by applying a microemulsion composed of coconut soap, 2-butanol, pine oil and distilled water, at a temperature of 45 °C, contact time of 60 minutes and a mass percentage ratio of 10% microemulsion to 90% SPW. With the application of the microemulsion, a reduction of 82.18% of O&G was achieved, with a final value of 28.45 mg / L. Considering the result, it can be affirmed that the treatment was effective in reducing O&G when compared to the maximum value for discarding at sea, established by CONAMA, which is 29 mg/L monthly.

KEYWORDS: Produced water, oil and grease content, microemulsion, vegetable surfactant.

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo tem sido o principal recurso de exploração mundial utilizado para geração de energia desde o século XX (ATALLAH, TREMBLAY e MORTAZAVI, 2017). Um dos principais produtos do processo de extração de óleo e gás é a produção de grandes volumes de água produzida, podendo atingir quase 98% do volume total de fluido extraído quando os campos maduros estão no final da sua vida útil (BAYATI, SHAYEGAN e NOORJAHAN, 2011; LU et al., 2018).

Dependendo das condições geológicas e do posicionamento do campo, a AP pode ter composição complexa como compostos orgânicos e inorgânicos, sólidos dissolvidos e gases dissolvidos, podendo-se destacar seu alto teor de óleos e graxas (TOG) e sua alta salinidade, que é a principal característica da AP na indústria de petróleo (BAYATI, SHAYEGAN e NOORJAHAN, 2011; PAIXÃO e BALABAN, 2018).

Observando o panorama mundial, estudos na China, Noruega e Estados Unidos, comprovam que, geralmente, a água produzida apresenta vários compostos tóxicos de origem natural, tais como: frações voláteis de compostos aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ácidos orgânicos, fenóis, metais pesados, sais inorgânicos e altas concentrações de sólidos dissolvidos (LU et al., 2006; FAKSNESS, GRINI e DALING, 2004; CAMPOS et al., 2002). A composição da AP no Brasil não diverge da apresentada por Bayati, Shayegan e Noorjahan (2011) segundo Souza et al. (2015).

A AP é vista como um rejeito causador de grande impacto ao meio ambiente e a saúde humana, além de difícil gestão operacional. Após o tratamento, seu descarte geralmente é realizado no mar ou através de processos de reinjeção em poços apropriados para esta finalidade. Quando o tratamento não atende aos requisitos ambientais vigentes, severas penalidades são aplicadas pelos órgãos ambientais às empresas operadoras, comprometendo a imagem e finanças destas (TAWALBEH et al., 2018).

Como as características da água produzida variam de acordo com o reservatório de origem, não existem regras que indiquem o tratamento mais adequado para cada uma delas. Por conta disso, cada caso deve ser analisado isoladamente, por intermédio da caracterização de cada água. Essa é a primeira e mais importante etapa do gerenciamento da água (PRESTRELO, 2006; VIEIRA, 2011).

Quando se trata de caracterização de água produzida não há uma legislação específica. Logo, autores como Prestrelo (2006) e Vieira (2011) sugerem análises que evitem futuros danos no descarte da água no mar ou na reinjeção. Tais análises encontram-se na Tabela 1.

ANÁLISES	PARÂMETRO	REFERÊNCIA
Óleo e Graxas (TOG) (mg/L)	29 (média mensal) e 42 (máximo diário)	Paixão e Balaban, 2018
Sólidos em Suspensão (mg/L)	106,1	Gabardo, 2007
pH	6 a 8	Jiménez et al., 2018
Salinidade (mg/L)	30000	Brasil, 2005
Condutividade (mS/cm)	100	Vieira, 2012
Sulfetos e Sulfatos (mg/L)	1	Figueiredo, 2010

Tabela 1. Análises recomendadas para caracterização da água produzida.

O tratamento da água produzida antes da sua disposição final faz-se urgentemente necessário, uma vez que quando descartada de forma inadequada, o alto TOG e salinidade afetam a água potável e os recursos hídricos subterrâneos, coloca em risco a saúde humana, assim como a flora e a fauna. E quando reinjetada, o TOG pode formar borras, causando danos a formação, e a alta salinidade pode causar obstrução, corrosão e incrustações do sistema de produção (HOSNY et al., 2016; YU, HAN e HE, 2017).

Um dos principais desafios tecnológicos do gerenciamento da AP é o tratamento eficiente e a reutilização da água tratada (JIMÉNEZ et al., 2018). Na indústria existem vários tipos de tratamentos para a água produzida, destacando-se os tratamentos físicos, os tratamentos biológicos, os tratamentos com membranas e os tratamentos químicos, que são os mais importantes encontrados na literatura (JIMÉNEZ et al., 2018).

Um dos tratamentos físicos é a adsorção, que pode atingir resultados elevados, uma vez que é capaz de fazer poluentes de um fluido ficarem retidos em um sólido. Porém, existem algumas desvantagens, como a movimentação dos sólidos e os custos relacionados com a regeneração dos adsorventes e com os resíduos químicos gerados, sendo necessária novas etapas e/ou processos de tratamento, como o de oxidação úmida ou incineração (JIMÉNEZ et al., 2018).

Um outro tratamento físico utilizado para água produzida são os hidrociclones,

que são utilizados para separar sólidos de líquidos, assim como reduzir o TOG. Os hidrociclones tem como característica alta confiabilidade operacional, alta produtividade e eficiência. Possuem estrutura simples, são compactos e de baixo custo de suporte e manutenção. Estes equipamentos podem ainda ser associados com injeção de produtos químicos para favorecer a separação do componente desejado (JANK et al., 2018).

O tratamento por flotação de ar induzido é um tratamento físico e consiste na diferença de densidade entre as bolhas de ar geradas e a água produzida. A adesão de partículas finas, como sólidos suspensos e óleo, com as bolhas de ar formam aglomerados mais leves que podem ser facilmente flutuados e removidos a partir da superfície (SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016). Porém, também deve ser considerada a geração de lodo desse tratamento, pois poderia implicar um custo operacional significativo (JIMÉNEZ et al., 2018).

Os tratamentos biológicos são utilizados para remover compostos biodegradáveis da água produzida, por meio de crescimento de microorganismos. Existem dois tipos de tratamentos biológicos, os de crescimento suspenso e os de crescimento aderido. O processo mais utilizado de crescimento suspenso é o chamado de lodo ativado (FREEDMAN et al., 2017).

O tratamento com lodo ativado é responsável pela remoção de poluentes, como carbono orgânico, nitrogênio e fósforo, por exemplo. Esse método depende dos microorganismos e do contato dos mesmos com os suprimentos de oxigênio dissolvido, os microorganismos se alimentam e crescem sobre o material oxidável e ficam suspensos na forma de lodo na água (GERNAEY e SIN, 2013).

Nos processos de crescimento aderido os microorganismos são ligados a um meio que serve como superfície no qual a biomassa é cultivada, chamado de biofilme. Dentre os meios utilizados como biofilme encontram-se areia, madeira, carvão ativado, cascalho e outros plásticos sintéticos. Geralmente os tratamentos biológicos de crescimento aderido são mais simples que os de crescimento suspenso (FREEDMAN et al., 2017).

O tratamento por membranas consiste na presença de uma barreira seletiva entre duas fases, que permite o transporte de substâncias particulares, chamado de membrana (KUSWORO, 2017). Os tipos de membranas mais comuns utilizadas no tratamento de água produzida são microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR) e ultrafiltração (UF) (KUSWORO, 2018). A membrana de MF geralmente é utilizada para separar partículas suspensas, a de UF para separar macromoléculas, a de OR é para separar componentes dissolvidos e iônicos e as de NF para separar íons multivalentes (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). O tratamento por membrana é uma tecnologia que oferece uma separação eficiente e eficaz para AP, podendo ser empregado com fins de reinjeção da AP em reservatório com características mais restritivas. São equipamentos que possibilitam o uso offshore, possuem grande robustez e facilidade de escalonamento.

Nos tratamentos químicos são adicionados produtos para tratar a AP. Dentre os tratamentos químicos, pode-se citar a precipitação química, oxidação química, processo eletroquímico e os desemulsificantes (JIMÉNEZ et al., 2018).

Os tratamentos com precipitação química, também conhecidos como coagulação e floculação, são utilizados para que haja a separação sólido-líquido em tratamento de água. O processo de coagulação consiste na adição de coagulantes na água, com carga oposta, para que haja diminuição das cargas superficiais por meio da desestabilização de pequenos colóides suspensos na água. O processo de coagulação é geralmente seguido pelo de floculação, para acelerar a junção de partículas e melhorar a eficiência. Após adicionar os floculantes, os mesmos agem como pontes que ligam várias partículas coloidais na água, formando grandes flocos, para que assim, os mesmos sejam facilmente removidos (WEI et al., 2018).

O processo de oxidação química é utilizado na decomposição de produtos químicos refratários em águas residuais, nas quais fortes oxidantes e catalisadores são utilizados (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

O processo eletroquímico tem como característica produzir reações de oxi-redução por meio de energia elétrica. Para produzir a corrente elétrica, colocam-se eletrodos que quando separados fazem elétrons passar de um para outro. Nesse processo, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) da água produzida podem ser reduzidas (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; SBARBARO, 2018).

O tratamento da AP com desemulsificantes consiste na adição de tensoativo na AP. Esses tensoativos são os responsáveis pela quebra da estabilidade das gotículas de óleo emulsionado, reduzindo a tensão interfacial óleo-água, fazendo que esse método obtenha resultados eficientes para a redução do TOG. Porém, tem a grande desvantagem do mesmo ter custo altamente elevado (ADEYANJU e OYEKUNLE, 2017; JIMÉNEZ et al., 2018).

Nos últimos anos o uso de microemulsão vem sendo utilizado em alguns fluidos na área de petróleo, como por exemplo na recuperação avançada de petróleo, como estudada por Ferreira et al. (2018). As microemulsões foram estudadas pela primeira vez por Hoar e Schulman no ano de 1943, os mesmos a definiram como sendo sistemas dispersos, translúcidos, termodinamicamente estáveis, formados por dois líquidos imiscíveis, um polar e outro apolar, na presença de um tensoativo (BERA e BELHAJ, 2016).

Em razão da microemulsão ter como um dos principais componentes o tensoativo utilizado no processo da desemulsificação química, porém em menor quantidade, o que reduz seu custo. E em razão da mesma apresentar bons resultados na redução do TOG da água produzida sintética, chegando a, aproximadamente, 98% de redução utilizando uma formulação com tensoativo comercial a base de hidrocarbonetos. Acredita-se que a microemulsão possa ser aplicada eficientemente na extração/redução do teor de óleos e graxas de águas produzidas (SOUZA, 2017).

Tendo em vista os aspectos mencionados, este trabalho propõe o tratamento da água produzida sintética utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo de origem vegetal na redução do teor de óleos e graxas. O uso de insumos de origem vegetal para a formulação da microemulsão, permite agregar valor a produtos regionais e desenvolver alternativas ao uso de produtos sintéticos fornecidos no mercado de tratamento de água produzida. O tensoativo de origem vegetal, diferente do comercial, é biodegradável, obtido a partir de matéria-prima naturais e facilmente encontrada em quantidade significativa na região nordeste do Brasil, além da sua produção ter baixo custo (MELO et al., 2018; SILVA, 2008).

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparo da água produzida sintética

Optou-se por trabalhar com a APS a fim de que não houvesse interferentes nas leituras de redução do teor de óleos e graxas (TOG). Para o preparo da água produzida sintética inicialmente pesou-se cerca de 1 g de petróleo bruto e 2,5056 g de NaCl (Dinâmica, 99%) em um béquer de 1000 mL e adicionou-se 500 mL de água destilada. O béquer foi levado para um agitador mecânico da marca Tecnal, modelo TE-139, na velocidade de 2600 rpm por 120 minutos para solubilizar o óleo na água.

Sabendo-se que haveria muitas perdas do óleo no béquer, a quantidade de óleo colocada na preparação da APS foi muito maior do que o TOG desejado, na faixa de 2 a 565 mg/L, citada por Piemonte et al. (2015) como valores encontrados em águas produzidas. O petróleo bruto utilizado foi coletado no Campo de Tangará no estado da Bahia. O mesmo possui as seguintes características: 12,78 °API, ponto de fluidez de 24, densidade relativa de 0,9807 e viscosidade de 3970 cP.

2.2 Determinação do teor de óleos e graxas

A determinação do teor de óleos e graxas da água produzida foi realizada antes e depois da aplicação do tratamento com a microemulsão, através de um espectrofotômetro de UV-visível de marca Biospectro, modelo SP-220. O procedimento experimental utilizado foi adaptado de Costa et al. (2013), que consiste em duas etapas, a primeira é a construção da curva de calibração utilizando hexano como solvente, e a segunda é a extração do óleo da água produzida para posterior leitura da absorbância utilizando hexano como fase solvente.

2.2.1 Construção da curva de calibração

Para a confecção da curva de calibração, escolheu-se 10 concentrações conhecidas de petróleo para fazer os pontos da curva, que foram: 16, 32, 50, 85, 100,

120, 150, 180, 210 e 420 mg/L. Para a preparação das soluções diluiu-se petróleo bruto do Campo de Tangará em hexano (Synth, 95%) na quantidade desejada para cada concentração.

Após o preparo, as soluções padrões foram analisadas, uma a uma, no espectrofotômetro de UV-Vis, no comprimento de onda de 244 nm e foi lida a absorvância correspondente a cada solução. Com os resultados da absorvância, plotou-se os pontos do gráfico (concentração x absorvância), gerando a curva de calibração.

2.2.2 Extração do óleo da água produzida

Para a extração do óleo da água produzida colocou-se 140 mL da amostra da água em um funil de decantação de 250 mL e adicionou-se 0,5 mL de HCl (Vetec, P. A.) concentrado para reduzir o pH a valores menores que 2. Em seguida, acrescentou-se 14 mL de hexano. O funil foi agitado manualmente por 2 minutos e deixado em repouso por 1 minuto, a fim de haver a separação de fases. Com as fases separadas, removeu-se a água e recuperou-se o hexano. Filtrou-se o hexano, com o auxílio de um funil comum e papel de filtro qualitativo, em 1 g de sulfato de sódio anidro (Dinâmica, 99%), para remover qualquer gotícula de água residual.

A amostra extraída foi levada para análise no espectrofotômetro de UV-visível, colocada em uma cubeta de quartzo e a absorvância foi lida no comprimento de onda de 244 nm. Com a equação da reta da curva de calibração e o valor da absorvância, conseguiu-se calcular o valor do teor de óleos e graxas de cada amostra.

2.3 Construção do diagrama de fases pseudoternário

A construção de diagrama de fases para obtenção das regiões de formação de sistemas microemulsionados é de máxima importância. Para formular as microemulsões a serem utilizadas nesse trabalho foram realizados testes com misturas utilizando como fase apolar, o óleo de pinho, como tensoativo, o sabão de coco (5,9% de umidade, teor de álcalis livres ausente, 72,2% de ácidos graxos totais, 1,09% de substâncias insolúveis), 2-butanol (Sigma-Aldrich, 99%) como cotensoativo, água destilada como fase aquosa e razão cotensoativo/tensoativo (C/T) igual a 10.

Para a construção do diagrama foi utilizada a metodologia de Ferreira et al. (2018), onde foi fixada a massa da mistura C/T e óleo, e titulou-se com água destilada. Inicialmente partiu-se do ponto com 0% óleo e 100% C/T, variando-se de 10 em 10%.

2.4 Aplicação da microemulsão na água produzida sintética

Para aplicar o tratamento, estabeleceu-se as seguintes condições: Temperatura de 45 °C, tempo de contato entre a microemulsão e a APS de 60 minutos, com uma

porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS.

Depois de pesados, os componentes da microemulsão citados na seção anterior foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético da marca Nova Instruments, modelo NI1102 e barra magnética. Em seguida, a APS pesada foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL e colocado no banho ultratermostático da marca Solab, modelo SL152. Sob a temperatura definida o ensaio, aguardou-se cerca de 30 minutos para a água atingir a temperatura do banho e adicionou-se a microemulsão. Agitou-se o Erlenmeyer manualmente por 1 minuto e deixou-se em repouso, até atingir o tempo definido para cada ensaio. Em seguida, a mistura foi levada para um funil de decantação, foi aguardado 1 minuto para haver a separação da água produzida sintética e da microemulsão, recuperando a água que fica na parte inferior do funil. A análise foi feita em triplicata.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curva de calibração

A APS preparada obteve um teor de óleos e graxas de 159,69 mg/L. A Figura 1 representa a curva de calibração para o petróleo do Campo de Tangará, e foi utilizada para determinar o teor de óleos e graxas da água produzida sintética.

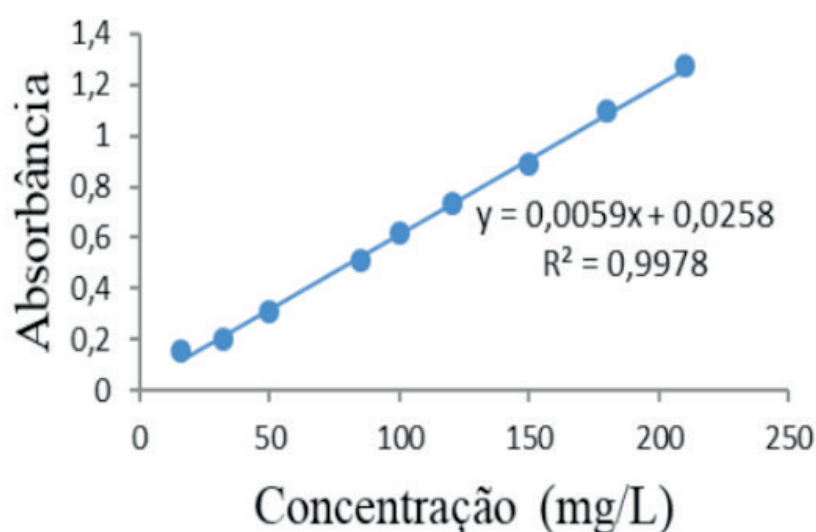


Figura 1. Curva de calibração do petróleo do Campo de Tangará para determinação do teor de óleos e graxas da água produzida sintética.

O R^2 de uma curva de calibração mostra a eficiência da regressão linear dos pontos, ou seja, mostra a eficiência da curva de calibração. O valor desejado para R^2 é teoricamente 1. Na prática, $R^2 \geq 0,95$ indica que a regressão é eficiente, normalmente procuram-se obter retas com $R^2 \geq 0,99$. Logo, pode-se afirmar que a curva de calibração confeccionada é eficiente, uma vez que o R^2 é superior a 0,99 e, portanto, próximo de 1 (CHUI, ZUCCHINI, LICHTIG, 2001).

3.2 Diagrama de fases pseudoternário

Foi construído um diagrama de fases pseudoternário, com $C/T = 10$, sabão de coco como tensoativo, 2-butanol como cotensoativo, água destilada como fase polar e óleo de pinho como fase apolar. O diagrama está representado na Figura 2.

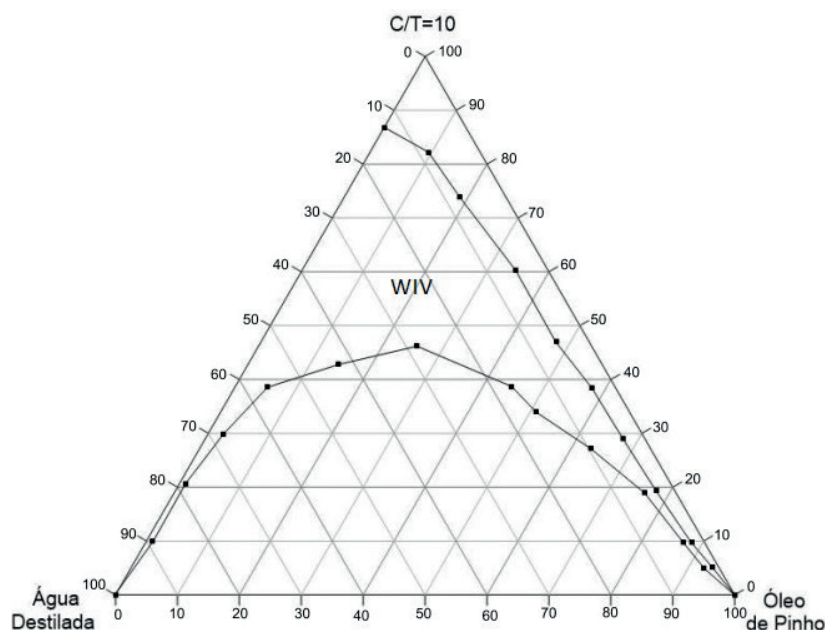


Figura 2. Diagrama de fase $C/T = 10$, óleo de pinho, tensoativo sabão de coco, 2-butanol e água destilada.

Como pode ser observado na Figura 2, o diagrama apresentou uma região de microemulsão considerável, indicada pela sigla WIV, Winsor IV, que indica que é constituído por um sistema monofásico, caracterizado por uma fase de microemulsão (WINSOR, 1948).

3.3 Aplicação da microemulsão na água produzida sintética

Com o diagrama plotado, baseado nos resultados do estudo de Souza (2017), escolheu-se um ponto que atendesse duas necessidades, maior quantidade de tensoativo e óleo, respectivamente, para aplicação na água produzida. O ponto selecionado foi o de 70% C/T, 20% óleo e 10% água destilada.

Após aplicação da microemulsão com a metodologia descrita na seção 2.4 desse trabalho e análise do teor de óleos e graxas, obteve-se uma redução de 82,18% do TOG, com desvio padrão de $\pm 0,65$. Isso representa um valor final de 28,45 mg/L e desvio padrão de $\pm 1,04$.

Assim sendo, o tratamento mostrou-se eficaz na redução do TOG, quando comparada ao valor máximo para descarte no mar, estabelecido pela Resolução nº 393/2007 do CONAMA, que diz que a concentração média aritmética simples mensal

de óleos e graxas tem que ser de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (PAIXÃO e BALABAN, 2018).

A redução do TOG da água produzida sintética tratada com a microemulsão estudada apresentou bons resultados quando comparada com a literatura. Shpiner, Liu e Stuckey (2009) obtiveram redução de 82% do TOG utilizando tanques de estabilização. E Cha et al. (2010) obtiveram redução de 83,34% utilizando filtros de areia e ozonização. Souza (2017) obteve reduções que variaram de 69,98 a 97,98% utilizando microemulsão formulada com tensoativo comercial.

Os resultados superiores da redução do teor de óleos e graxas de Souza (2017) em relação a redução obtida com a microemulsão utilizada neste trabalho, pode ser justificada em razão de Souza (2017) variar as condições de aplicação, temperatura, tempo e porcentagem de microemulsão, variar o ponto aplicado do diagrama e pela natureza do tensoativo, não-iônico, diferente do sabão de coco utilizado nesse trabalho, de origem aniônico.

4 | CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o tratamento da água produzida sintética utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo de origem vegetal na redução do teor de óleos e graxas. Através do resultado foi possível concluir que se obteve uma redução de 82,18% do TOG, com valor final de 28,45 mg/L. Desta forma, pode-se afirmar que o tratamento mostrou-se eficaz na redução do TOG, quando comparada ao valor máximo para descarte no mar, estabelecido pelo CONAMA e quando comparado a literatura. O uso de insumos de origem vegetal para a formulação da microemulsão aqui apresentada, permitiu agregar valor a produtos regionais e desenvolver alternativas ao uso de produtos sintéticos fornecidos no mercado de tratamento de água produzida.

REFERÊNCIAS

ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. O. Optimum demulsifier formulations for Nigerian crude oil-water emulsions. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2017.

ATALLAH, C.; TREMBLAY, A. Y.; MORTAZAVI, S. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 157, p. 349-358, 2017.

BAYATI, F.; SHAYEGAN, J.; NOORJAHAN, A. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 80, n. 1, p. 26-31, 2011.

BERA, A.; BELHAJ, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. **Journal of Molecular Liquids**. v. 224, p. 177-188, 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 10 de Outubro de 2018.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M.; OLIVEIRA FILHO, A.; NOBREGA, R. SANT'ANNA JUNIOR, G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. **Water Research**, v. 36, p. 95-104, 2002.

CHA, Z.; LIN, C. F.; CHENG, C. J.; HONG, P. A. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 583-590, 2010.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 374-380, 2001.

COSTA, J. A.; FARIAS, N. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E. Determination of oil-in-water using nanoemulsions as solvents and UV visible and total organic carbon detection methods. **Talanta**, v. 107, p. 304-311, 2013.

FAKSNESS, L.; GRINI, P. G.; DALING, P. S. Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, p. 731-742, 2004.

FERREIRA, G. F. D.; SOUZA, D, R, Q.; LIMA, L.; LOBATO, A, K, C, L.; SILVA, A. C. M.; SANTOS, L. C. L. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 167, p. 674-681, 2018.

FIGUEREDO, K. S. L. **Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de parâmetros químicos.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FREEDMAN, D. E.; RILEY, S. M.; JONES, Z. L.; ROSENBLUM, J. S.; AFIADO, J. O.; SPEAR, J. R.; CATH, T, Y. Biologically active filtration for fracturing flowback and produced water treatment. **Journal of Water Process Engineering**. v. 18, p. 29-40, 2017.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. 250f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GERNAEY, K. V.; SIN, G. **Wastewater Treatment Models.** Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 2013.

HOAR, T. P., SCHULMAN, J. H., 1943. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. **Nature**, v. 152, p. 102-103, 1943.

HOSNY, R.; FATHY, M.; RAMZI, M.; MOGHNY, T.; DESOUKY, S. E. M.; SHAMA, S. A. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 25, n. 3, p. 391-396, 2016.

JANK, A.; MULLER, W.; WALDHUBER, S.; GERKE, F.; CHRISTIAN, E.; BOCKREIS, A. Hydrocyclones for the separation of impurities in pretreated biowaste. **Waste Management**. v. 64, p. 12-19, 2017.

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.

KUSWORO, T. D.; ARYANT, N.; QUDRATUN; UTOMO, D. P. Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. **Chemical Engineering Journal**. v. 347, p. 462-471, 2018.

KUSWORO, T. D.; UTOMO, D. P.; ARYANT, N.; QUDRATUN. Synergistic effect of UV irradiation and thermal annealing to develop high performance polyethersulfone-nano silica membrane for produced water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, p. 3290-3301, 2017.

LU, D.; LIU, Q.; ZHAO, Y.; LIU, H.; MA, J. Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis–membrane distillation (UF-FO-MD) system. **Journal of Membrane Science**. v. 548, p. 275-287, 2018.

LU, J.; WANG, X.; SHAN, B.; LI, X.; WANG, W. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. **Chemosphere**, v. 62, p. 322-331, 2006.

MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, S. K. S.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. **Separation and Purification Technology**. v. 191, p. 161-166, 2018.

PAIXÃO, M. V. G., BALABAN, R. G. Application of guar gum in brine clarification and oily water treatment. **Internacional Journal of Biolical. Macromolecules**, v. 108, p. 119-126, 2018.

PIEMONTE, V., PRISCIANDARO, M., PAOLA, L., BARBA, D. Membrane Processes for the Treatment of Produced Waters. **Chemical Engineering Transactions**. v. 43, p. 2299-2304, 2015.

PRESTRELO, R. C. **Aplicação do conceito de produção mais limpa no gerenciamento do uso da água em atividades terrestres de exploração e produção de petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**. v. 144, p. 671-680, 2016.

SBARBARO, D. On the Port-Hamiltonian Models of some Electrochemical Processes. **IFAC-PapersOnLine**. v. 51, p. 38-43, 2018.

SHPINER, R.; LIU, G.; STUCKEY, D. C. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6229-6235, 2009.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008.

SOUZA, J. S. B. **Tratamento de água produzida utilizando microemulsão para redução do teor de óleos e graxas e salinidade**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2017.

SOUZA, J. S. B.; PALMEIRA, J. B. A.; GÓIS, L. M. N.; SANTOS, L. C. L. **Estudo das técnicas de caracterização e tratamento da água produzida de petróleo visando sua reinjeção**. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Campina Grande, 2015.

TAWALBEH, M.; MOJILY, A.; OTHMAN, A.; HILAL, N. Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. **Desalination**, 2018.

VIEIRA, G. C. B. C. **Estudo das técnicas de tratamento da água produzida no poço 01-QB-04-BA visando sua reinjeção.** 2012. 55f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Minas com Habilitação em Petróleo) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

VIEIRA, V. M. **Água produzida no Segmento onshore de petróleo – caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento.** 2011. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental, Recursos Hídricos e Hidrogeologia) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

WEI, H.; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. **Water Research.** v. 143, p. 608-631, 2018.

WINSOR, P. A. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. **Transactions Faraday Society.** v. 44, p. 376, 1948.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry.** v. 10, n. 2, p. 1913-1922, 2017.

REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO $\text{MOO}_3/\text{MCM-41}$ NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Heloísa do Nascimento Souza

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande - Paraíba

André Miranda da Silva

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande - Paraíba

José Jailson Nicacio Alves

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande - Paraíba

Bianca Viana de Sousa Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande - Paraíba

RESUMO: A procura por combustíveis que diminuam os teores de gases poluentes na atmosfera, faz com que o biodiesel surja como uma alternativa de biocombustível que contribui com o desenvolvimento sustentável. O biodiesel pode ser obtido através da reação de transesterificação que ocorre entre óleos animais ou gorduras vegetais com álcoois de cadeia curta, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. O objetivo deste trabalho é sintetizar o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ com 30% de trióxido de molibdênio, e aplica-lo na reação de transesterificação do óleo de soja, assim como, avaliar a influência da reutilização do catalisador em novos ciclos reacionais. A síntese da peneira molecular MCM-41 foi realizada com a seguinte

composição molar: 144,0 H_2O : 0,3 CTABr: 11 NH_3 : 1,0 TEOS. O trióxido de molibdênio foi impregnado por saturação de volume de poro na peneira molecular mesoporosa MCM-41 em um percentual de 30%, e foi aplicado na reação de transesterificação. O catalisador foi reutilizado em mais dois ciclos reacionais, sem a utilização de nenhum tipo de regeneração. Os óleos obtidos foram avaliados de acordo com as especificações descritas no Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 que está anexado a Resolução ANP N° 45, de 25 de agosto de 2014, onde os óleos alcançaram rendimentos acima de 50%, e densidade dentro dos parâmetros da ANP.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-41, molibdênio, biodiesel, desativação catalítica, transesterificação.

ABSTRACT: The demand for fuels that reduce the levels of polluting gases in the atmosphere, made biodiesel to emerge as a alternative biofuel that contributes to sustainable development. Biodiesel can be obtained through the transesterification reaction that occurs between animal oils or vegetable fats with short chain alcohols, in the presence of homogeneous or heterogeneous catalysts. The objective of this work is to synthesize the $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ catalyst with 30% of molybdenum trioxide and apply it to the transesterification reaction of soybean oil,

as well as to evaluate the influence of the reuse of the catalyst in new reaction cycles. The synthesis of the MCM-41 molecular sieve was performed with the following molar composition: 144.0 H₂O: 0.3 CTABr: 11 NH₃: 1.0 TEOS. The molybdenum trioxide was impregnated by pore volume saturation in the mesoporous molecular sieve MCM-41 in a percentage of 30% and was applied in the transesterification reaction. The catalyst was reused in two more reaction cycles, without the use of any type of regeneration. The oils obtained were evaluated according to the specifications described in Technical Regulation ANP N°3/2014, which is attached to ANP Resolution No. 45, dated August 25, 2014, where the oils reached yields above 50%, and density within the parameters of the ANP.

KEYWORDS: MCM-41, molybdenum, biodiesel, catalytic deactivation, transesterification.

1 | INTRODUÇÃO

Diante da preocupação mundial em relação a poluição, especialmente à atmosférica, o biodiesel surge como uma alternativa para a substituição do óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência do petróleo, fonte de diversos combustíveis utilizados no setor automobilístico, que geram gases poluentes (GERIS *et al*, 2007). É um biocombustível e pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e fontes alternativas, tais como bio-óleos e algas. Além disso, é facilmente disponível, ambientalmente favorável e exibe um papel importante como biocombustível (EVANGELISTA *et al*, 2012).

A reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, também conhecida como alcoólise, consiste na reação entre óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, reagindo com álcoois de cadeia curta (MENEHETTI *et al.*, 2013). Ela utiliza catalisadores homogêneos ou heterogêneos, no entanto, o processo por catálise de base homogênea sofre sérias limitações, resultando em altos custos na produção de biodiesel. Esses problemas podem ser minimizados com o uso de catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação (EVANGELISTA *et al*, 2012).

Determinados catalisadores heterogêneos são formados a partir de componentes ativos que são incorporados em suportes, para que se tenha catalisadores mais estáveis, as peneiras moleculares são um exemplo de suporte. A peneira molecular mesoporosa MCM-41 vem sendo muito utilizada em diversas reações por possuir características interessantes como o seu arranjo hexagonal e suas altas áreas de superfície específicas que se tornam atraentes para diversas áreas de pesquisa (NASCIMENTO *et al*, 2016). O trióxido de molibdênio é um exemplo de material ativo que pode ser incorporado a peneira molecular MCM-41, ele possui características relevantes como a alta acidez de Lewis, que é interessante para a reação de transesterificação (BIGI *et al*, 2014).

Uma das principais características dos catalisadores heterogêneos é de poder ser

reutilizado, todavia, com o passar do tempo os catalisadores sofrem uma desativação, que é a perda da atividade de um catalisador ao longo do tempo, e é ocasionada pelo tipo de aplicação e pelos contaminantes da reação (OKOYE & HAMEED, 2015). Diversos mecanismos de desativação podem ocorrer ao catalisador, como adsorção de componentes venenosos, deposição de coque e alterações químicas do catalisador (sinterização) (SATYANARAYANA, 2016). Mesmo se utilizando a regeneração catalítica, a longo prazo, a desativação irreversível levará ao descarte do catalisador (TRIMM, 1989).

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ com 30% de trióxido de molibdênio, e aplica-lo na reação de transesterificação do óleo de soja, assim como, avaliar a influência da reutilização do catalisador em novos ciclos reacionais.

2 | METODOLOGIA

Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Cruz (2010). Inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural CTABr em água deionizada à 50°C sob agitação constante, permanecendo nestas condições por trinta minutos. Em seguida, deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se o agente mineralizante NH_4OH , agitando-se a mistura por mais quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada a fonte de sílica TEOS, agitando-se a solução por mais duas horas. Após o término do tempo reacional, o gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena, a 30°C por 24 horas. O material obtido foi então lavado com água deionizada, até atingir $\text{pH} = 11$ e em seguida foi seco em estufa a 60°C por 24 horas. A remoção do direcionador estrutural se deu pelo processo de ativação por calcinação em duas etapas, a primeira etapa sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Em seguida o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético, aquecendo a amostra de 200°C até atingir 550°C, numa taxa de 2°C/min permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

Síntese do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$

A incorporação do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na estrutura da peneira molecular MCM-41, foi realizada a partir da impregnação por saturação de volume de poros. A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi inicialmente seca por 24 horas a 60 °C. Posteriormente, a massa do sal precursor do molibdênio a ser incorporada na peneira foi dissolvida em um volume de água deionizada, referente à quantidade de volume de poros do suporte, e então adicionou-

se a solução ao suporte até atingir o ponto de umidade incipiente. O material obtido foi seco na estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida o material foi submetido ao processo de ativação por calcinação, o material foi aquecido da temperatura ambiente até 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL/g_{cat}.min, permanecendo por 1 hora nestas condições. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi substituído por Ar sintético e a amostra foi aquecida até atingir 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, passando 2 horas nessas condições.

Teste Catalítico

O catalisador de 30% de MoO₃ suportado na MCM-41 foi testado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, processada em um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão, do tipo batelada. Foram adicionados, o óleo de soja e o metanol, numa razão de 1:20 e 3% de catalisador. A reação foi conduzida a uma temperatura de 150°C por 4 horas. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, permanecendo em repouso por um período de 24 horas para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente foi retirado o catalisador e em seguida a glicerina, restando apenas o óleo. Em seguida, foi realizada a lavagem do óleo, inicialmente com uma solução de ácido clorídrico a 10% e posteriormente com água deionizada até atingir o pH 7 e então, o óleo foi submetido à etapa de secagem com sulfato de magnésio.

Caracterizações

Caracterização do suporte e do catalisador

O suporte e o catalisador foi caracterizado através das suas propriedades estruturais obtidas por difratometria de raios X. Essa análise foi realizada em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação Cu-K α , tamanho de passo de 0,020, tempo de contagem por passo de 1.000s e 2 θ de 1,5° a 10° para a peneira molecular MCM-41 e de 1,5° a 80° para o catalisador MoO₃/MCM-41.

Caracterização do óleo obtido

Os óleos obtidos após as reações de transesterificação foram caracterizados através do teor de éster convertido, o rendimento e a densidade do óleo.

A determinação do teor de ésteres foi realizada por meio de cromatografia gasosa, onde foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). As condições de operação da análise foram FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50.

O rendimento da reação de transesterificação foi calculado através da Equação

(1), que relaciona a quantidade de óleo utilizada inicialmente na reação e massa de ésteres do óleo resultante.

$$\text{Rendimento} = \frac{m_{\text{éster}}}{m_{\text{óleo}}} * 100 \quad (1)$$

O teste de densidade cinemática foi feito no equipamento da marca Anton Paar Densímetro Portátil DMA™ 35 Basic. O resultado de densidade foi feito a temperatura de 20 °C.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do suporte e do catalisador

A Figura 1 apresenta o difratograma da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

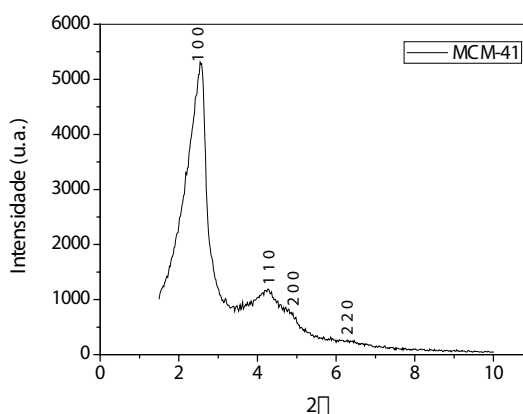


Figura 1 – Difratograma de raio-X da amostra MCM-41

O difratograma de raio-X da Figura 1 comprova a formação da estrutura da peneira molecular MCM-41, onde pode-se observar os picos característicos em 2θ entre $1,5^\circ$ e 7° , sendo o do plano (1 0 0) característico da estrutura hexagonal mesoporosa, e os planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 2 0) da organização da peneira molecular, comprovando que o material apresentou estrutura semelhante ao da Mobil Oil Research and Development Co. (BECK *et al*, 1992).

A Figura 2 apresenta o difratograma de raio-X do catalisador $30\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$

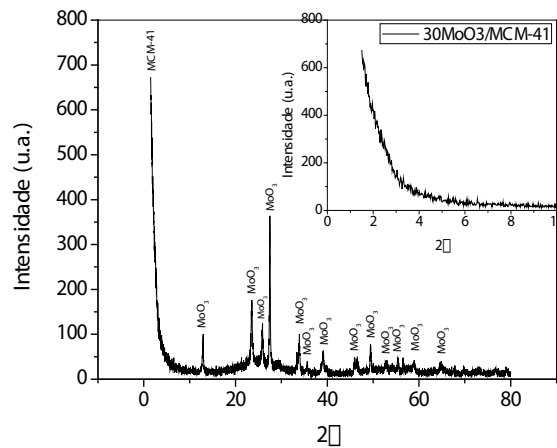


Figura 2 - Difratoograma de raio-X do catalisador 30MoO₃/MCM-41

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 2 é possível observar que a peneira molecular MCM-41 sofre modificações na sua organização estrutural devido ao processo de incorporação do trióxido de molibdênio. Os picos referentes aos planos (11 0), (2 1 0) e (2 0 0), entre os ângulos 0 à 7, desapareceram e o pico característico da MCM-41 referente ao plano (1 0 0) apresentou menor intensidade, o que indica o preenchimento da fase hexagonal.

Através da análise dos difratogramas e com o auxílio das cartas cristalográficas da biblioteca do ICDD (International Center for Diffraction Data) por meio da carta de N°00-005-0508, foi possível identificar os picos referentes ao trióxido de molibdênio, formados a partir da decomposição do sal de molibdato de amônio sobre a MCM-41. Verifica-se no difratograma que os picos característicos do óxido de molibdênio apresentados estão entre 2θ igual 12° a 65°. Na Figura 2 é possível observar os picos de maior intensidade referente ao trióxido de molibdênio e a Tabela 1 apresenta todos os picos referentes ao trióxido de molibdênio, com seus respectivos planos.

2θ	(h k l)	2θ	(h k l)	2θ	(h k l)	2θ	(h k l)
12,92	0 2 0	33,32	1 0 1	46,46	2 1 0	58,96	0 8 1
23,54	1 1 0	33,92	1 1 1	49,41	0 0 2	64,83	1 9 0
25,86	0 4 0	35,62	0 4 1	52,90	2 1 1	-	-
27,47	0 2 1	39,13	1 5 0	55,32	1 1 2	-	-
29,72	1 3 0	45,94	2 0 0	56,49	0 4 2	-	-

Tabela 1 - Picos e planos do catalisador 30MoO₃/MCM-41

Caracterização do óleo obtido

A Tabela 2 apresenta a conversão em ésteres, rendimento e densidade do óleo obtido na reação de transesterificação do catalisador em sua primeira reação e em reações consecutivas.

Reação	Conversão em Ésteres (%)	Rendimento	Densidade à 20 °C (Kg/m ³)
Inicial	88,8	78,73	879,0
Reuso I	69,6	58,20	888,0
Reuso II	69,5	57,94	889,0

Tabela 2 - Conversão em ésteres, rendimento e densidade dos óleos.

Os óleos obtidos não atingiram a especificação determinada pelo Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, a que se refere ao biodiesel, onde o teor de ésteres mínimo é de 96,5%. Os rendimentos alcançados pela reação inicial, e pelos reusos I e II foram de 88,8, 58,20 e 57,94% respectivamente, diminuindo a cada ciclo reacional. Observa-se que todos os valores de densidade estão dentro dos parâmetros do Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, que é entre 850 e 900 Kg/cm³.

Assim como a conversão e o rendimento diminuem à medida que um novo reuso é feito, há também um aumento na densidade do óleo. Segundo Andrade (2017) a diminuição catalítica pode estar relacionada com o bloqueio dos sítios ativos pelo depósito de glicerina, presente no catalisador, após a primeira reação, diminuindo sua atividade catalítica.

4 | CONCLUSÃO

A peneira molecular MCM-41 foi obtida a partir da síntese adotada, uma vez que os difratogramas de raios-X apresentaram os picos característicos da MCM-41, assim como constatou-se a incorporação do trióxido de molibdênio incorporado a peneira molecular MCM-41, onde seus picos característicos também foram identificados através do difratograma de raios-X. Os óleos obtidos não ficaram dentro do parâmetro mínimo de conversão de ésteres regido pelo Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, mas alcançaram resultados de densidade dentro dos parâmetros da ANP e rendimentos acima de 50%. É perceptível que a medida que uma nova reação é realizada, o teor de ésteres convertidos e o rendimento diminuem, isso ocorre devido a desativação do catalisador e devido a adsorção de contaminantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a UFCG / CCT / UAEQ / LACCBIO.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. R. A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) –

Universidade Federal Campina Grande, Campina Grande, 2017.

BIGI, Franca; PISCOPO, Calogero Giancarlo; PREDIERI, Giovanni; SARTORI, Giovanni; SCOTTI, Roberto; ZANONI, Robertino; MAGGI, Raimondo. **Molybdenum-MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for olefin epoxidation.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 386, p. 108-113, 2014.

CRUZ, F. **Efeito das condições de preparação da [CTA⁺] – SiMCM-41 na atividade da transesterificação.** 90f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação: Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D. E.; CARVALHO, J. R. M., **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

EVANGELISTA, João P.C.; CHELLAPPA, Thiago.; CORIOLANO, Ana C.F.; FERNANDES ^{Valter J. Jr.;} SOUZA, Luiz D.; ARAUJO, Antonio S. **Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil.** Fuel Processing Technology, v. 104, p. 90-95, 2012.

NASCIMENTO, G. E. do; DUARTE, M. M. M. B.; BARBOSA, C. M. B. M. **Cerium incorporated into a mesoporous molecular sieve (MCM-41).** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, p. 541 - 547, 2016.

MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y.C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, 2013, v. 5, p. 63-73, 2013.

OKOYE, P.U.; HAMEED, B.H. **Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 53, p.558-574, 2016.

SATYANARAYANA, C.V.; SRIKANT D.; GURAV, H.R. **Catalyst Deactivation and Regeneration.** Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals, p. 339-346, 2016.

TRIMM, D.L. **Deactivation, Regeneration And Disposal Of Hydroprocessing Catalysts.** Catalysts in Petroleum Refining, p. 41-60, 1989.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Lorena Silva Querino da Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Tatyane Medeiros Gomes da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Rafael Viana Sales

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Anne Beatriz Figueira Câmara

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Luciene Santos de Carvalho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: O desenvolvimento de combustíveis renováveis como alternativa para os combustíveis à base de petróleo tem aumentado nos últimos anos. A utilização de matérias primas renováveis como gordura e

óleos vegetais, trazem uma série de vantagens sociais, econômicas e ambientais. Vários tipos de combustíveis podem ser obtidos a partir destas matérias-primas contendo triglicerídeos. Um deles é o biodiesel, que é definido como ésteres monoalquil obtido de óleos vegetais ou de gorduras animais. Este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da adição de diferentes concentrações de biodiesel, 7%, 10% e 15% (v/v), nas propriedades físico-químicas do diesel comercial, obtido a partir da mistura de matrizes com diferentes teores de enxofre. Os resultados indicaram que as amostras de diesel B7 estavam dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP. As amostras de diesel B10 e B15 também apresentaram resultados satisfatórios, dentro dos parâmetros exigidos pela ANP.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Diesel B7, B10 e B15, Propriedades físico químicas.

ABSTRACT: The development of renewable fuels as an alternative to petroleum-based fuels has increased in recent years. The use of renewable raw materials, such as vegetable oils and fats, bring some social, economic and environmental advantages. Various types of fuels can be obtained from these raw materials containing triglycerides. One of them is biodiesel, which is defined as monoalkyl esters obtained

of vegetable oils or animal fats. This work aims to evaluate the effects from the addition of different biodiesel concentrations, 7%, 10% and 15% (v/v), on the physical-chemical properties of commercial diesel, obtained from the mixture of matrices with different levels of sulfur. The results indicated that the B7 diesel samples were within the quality standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - ANP. The B10 and B15 diesel samples also presented satisfactory results, within the parameters required by the ANP.

KEYWORDS: Biodiesel, Diesel fuel B7, B10 and B15, Physicochemical properties.

1 | INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, uma fonte limitada, finita e não renovável. Atualmente o diesel é o derivado de maior consumo na matriz energética brasileira, com cerca de 43%. Em 2003, o consumo de diesel no Brasil, foi de cerca de 38 bilhões de litros e, em 2005, o Brasil ainda importava cerca de 11% desse derivado de petróleo. No ano de 2007 o Brasil consumiu cerca de 40 bilhões de litros desse combustível, ocorrendo a importação de 2 bilhões de litros por ano (Kaplan, Ferraz e Ferraz, 2007). A expansão do refino, com perfis que privilegiam a produção de derivados leves e médios tendem a tornar o balanço superavitário (Tolmasquim, Guerreiro, Gorini, 2007). Dentro deste cenário, surgiu o biodiesel, como a alternativa mais provável ao uso do diesel comercial. No Brasil, o biodiesel pode ser extraído de várias espécies vegetais, tais como mamona, soja, algodão, girassol, dendê, entre outros (Shahid & Jamal, 2008; Holanda, 2004).

O biodiesel apresenta propriedades características como: biodegradabilidade, número de cetano equivalente ou superior em relação ao óleo diesel, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, apresenta caráter não tóxico, possui maior viscosidade, densidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional e combustão mais eficiente que a do diesel, além de ser praticamente isento de enxofre e aromáticos. Na literatura estudos indicam que o uso do biodiesel, além de provocar a redução das emissões de gases associados ao efeito estufa, como o CO₂ e CO, ocasionam também uma redução de óxidos de enxofre (Fangrui et al. 1999 ; Suarez et al. 2009). O biodiesel vem sendo utilizado como uma fonte de energia alternativa, contribuindo para a diminuição da demanda por diesel mineral importado pelo Brasil. Para isto, esse biocombustível deve apresentar atributos de qualidade que devem ser controlados para que se possa produzir e distribuir biodiesel com a qualidade que o mercado exige. Segundo a norma nº 14 (2012) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), diversas propriedades são utilizadas para atender aos critérios de avaliação da qualidade do biodiesel. Dentre estas propriedades estão o ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, massa específica, teor de água e teor de enxofre.

No Brasil, a pequena participação de porcentagem de biodiesel no diesel mineral tem como principal funcionalidade ser um aditivo, não ocasionando nenhuma adaptação dos motores. De fato, a real finalidade na utilização do biodiesel é ampliar o consumo de um combustível não fóssil, gerando energia renovável, diminuindo a emissão de gases tóxicos e poluentes e expandindo a fronteira mercadológica do mesmo.

Desta forma, este trabalho apresenta como objetivo principal a avaliação dos resultados obtidos nas análises físico-químicas das misturas de biodiesel e diesel, em diferentes proporções volumétricas, atendendo os parâmetros exigidos pela ANP, que estabelece especificações para a comercialização do biodiesel, do óleo diesel e das misturas automotivas, definindo as obrigações sobre o controle de qualidade dos produtos em território nacional.

2 | METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho utilizou as seguintes etapas: Inicialmente foram obtidas misturas de diesel, com teor final de 500 mg de S/L de enxofre (S500), a partir de amostras de diesel com diferentes teores de enxofre, S10 (10 mg de S/L) e S1500 (1500 mg de S/L), provindos da Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC). Posteriormente, foram adicionadas quantidades de biodiesel para as seguintes concentrações finais, em %v/v, 7%(B7), 10%(B10) e 15%(B15) das misturas de diesel, obtendo-se as misturas M1, M10 e M15, respectivamente, conforme mostrado na Figura 1. O biodiesel utilizado foi obtido da mistura do óleo de soja e sebo bovino. Alíquotas das misturas foram retiradas para análises físico-químicas, tais como ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade dinâmica e cinemática, ponto de fulgor e destilação a pressão atmosférica.

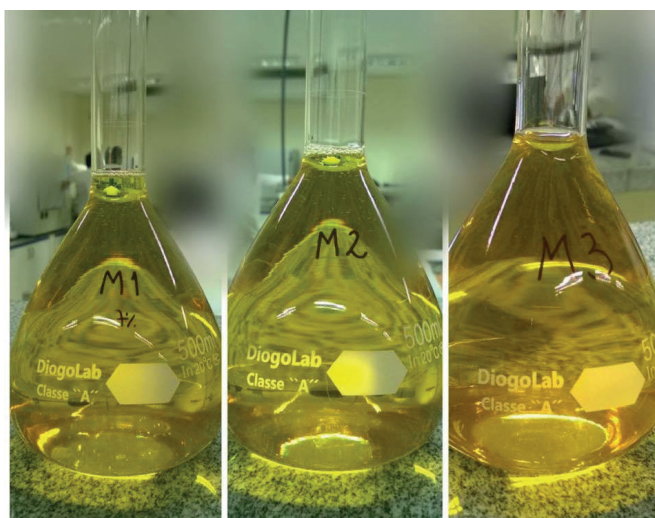


Figura 1. Diesel B7 (M1), Diesel B10 (M10) e Diesel B15 (M15).

O ponto de entupimento de filtro a frio foi analisado utilizando o AFP-102 Cold Filter Plugging Point, de acordo com a norma ASTM D6371, procedimento que consiste

no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele não consiga passar através do filtro. Esse ponto ocorre devido ao aumento da quantidade de cristais de parafina que se formam em baixas temperaturas. É utilizado, principalmente, para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

A viscosidade dinâmica e a cinemática a 40°C e a densidade a 20° e a 15°C foram medidas através do Viscosímetro SVM 3000, utilizando o método M0, conforme a norma ASTM D7042. Esta é uma medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante.

O ponto de fulgor foi medido através do aparelho Flash Point Pensky-Martens Seta Multiflash. Este indica a menor temperatura em que líquidos inflamáveis geram vapores e gases inflamáveis, que ao serem submetidos por uma fonte de calor externa entram em combustão, entretanto, se essa fonte de calor for retirada, a combustão é interrompida. Essa análise segue a norma ASTM D93. O ponto de fulgor está ligado à inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso de um combustível.

A destilação atmosférica foi efetuada, utilizando-se a Unidade Automática de Destilação ADU 4+. Na realização da análise são destilados 100 mL de amostra, em condições específicas, conforme sua matriz, se diesel ou gasolina. Os dados de temperatura são obtidos em graus Celsius, após efetuadas as correções necessárias. Para as amostras de óleo diesel com biodiesel são consideradas as seguintes porcentagens de evaporados: 10, 50, 85 e 90%.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores da viscosidade dinâmica e cinemática obtidas pelo viscosímetro SVM 3000 estão apresentados na Figura 2. A viscosidade dinâmica para o diesel B7 foi de 2,92 mPa.s.

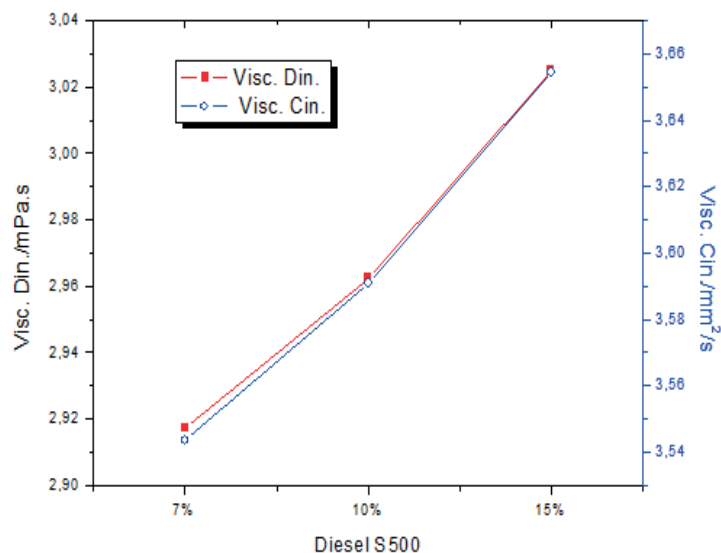


Figura 2. Dados de viscosidade dinâmica e cinemática em função do teor de biodiesel.

Quando a concentração é aumentada para B10 não há variação perceptível na viscosidade, com valor de 2,96 mPa.s. Ao elevar a concentração para B15 ocorre uma pequena variação na viscosidade, que aumentou para 3,02 mPa.s. Os valores de viscosidade cinemática obtidos para as amostras de diesel, com diferentes teores de biodiesel, foram calculados a partir da viscosidade dinâmica, também apresentaram pequena variação, conforme apresentado na Figura 2.

A pequena variação na viscosidade com a adição do biodiesel é esperada, de acordo com o teor, uma vez que o biocombustível possui uma viscosidade maior que o óleo diesel. Os valores encontrados durante a análise estão conforme a especificação da ANP (ANP n°50, 2013).

As temperaturas atingidas para os pontos de entupimento e fulgor estão plotadas na Figura 3.

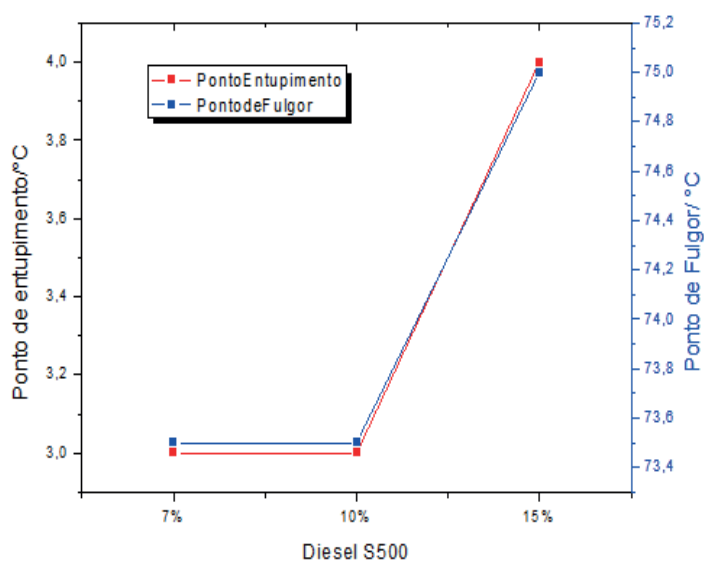


Figura 3. Dados dos pontos de entupimento e de fulgor em função do teor de biodiesel.

A Figura 3 nos mostra que o ponto de entupimento não é afetado com pequenas variações do biodiesel. Ao aumentar a concentração de 7% para 10% o ponto de entupimento permaneceu o mesmo, de 3°C. Ao aumentar para 15% o ponto de entupimento sofreu uma variação de 1°C, atingindo 4°C. De acordo com as normas da ANP, as temperaturas obtidas não ultrapassaram o limite especificado para o ponto entupimento (ANP n° 50, 2013).

Pode-se afirmar que os pontos de fulgor das amostras com teores de 7% e 10% de biodiesel, não sofreram alteração, e o valor obtido foi de 73,5°C. Entretanto, para a amostra de diesel com teor de 15% em biodiesel, o ponto de fulgor aumentou para 75°C. Todos os valores obtidos permaneceram dentro da especificação da ANP, (ANP n° 50, 2013).

Os valores de densidades medidas a 20°C e a 15°C estão mostradas na Figura 4.

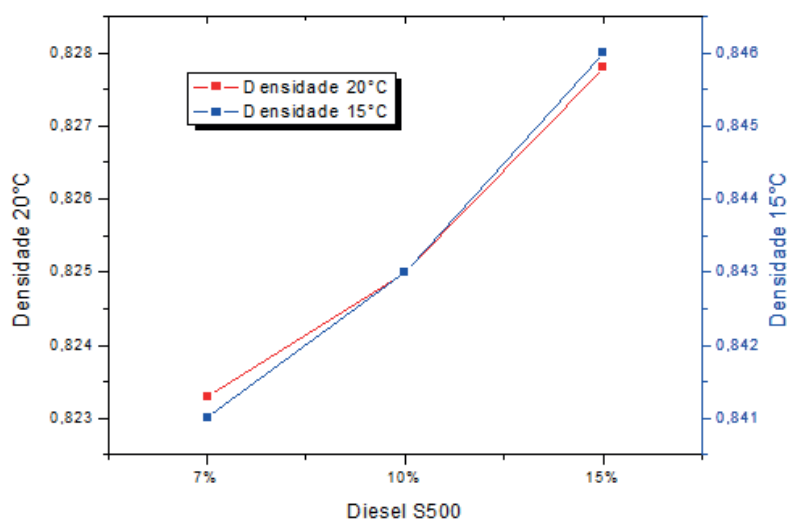


Figura 4. Dados de densidades a 20°C e a 15°C em função do teor de biodiesel.

Observa-se que o valor da densidade, a 20°C, na mistura com teor de biodiesel 7% é 0,82 g/cm³, e que não ocorreu alteração perceptível para o teor de 10%, porém, quando o teor foi alterado para 15%, a valor da densidade foi de 0,83 g/cm³. Os valores obtidos estão de acordo com o especificado pela ANP para o diesel S500, (ANP n° 50, 2013).

Em relação à densidade a 15°C, é visto que ela permanece constante quando a concentração de biodiesel muda de 7% para 10%, atingindo o valor de 0,84 g/cm³. Quando o teor de biodiesel foi de 15%, o valor da densidade foi 0,85 g/cm³, com pequena elevação, devido a densidade do biodiesel ser maior que a do diesel.

Os dados de porcentagens dos destilados (%v/v), 10, 50, 85 e 90 com suas respectivas temperaturas, da destilação atmosférica, estão apresentados na Figura 5.

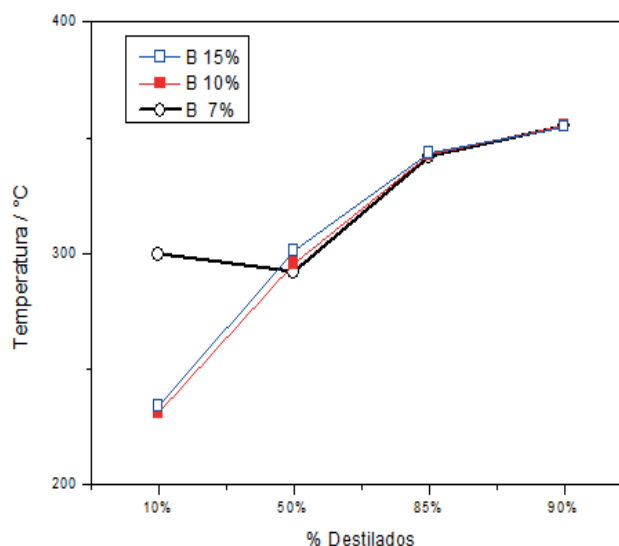


Figura 5. Dados obtidos de % destilado X temperatura (°C) em função do teor de biodiesel.

De acordo com a Figura 5, é possível observar que o aumento do teor de biodiesel, provoca consideráveis alterações para alguns pontos da curva de destilação. Nas temperaturas correspondentes a 10% de destilado, verifica-se que, para os teores de biodiesel de 10% e 15%, há grande diferença, em relação ao teor vigente, de 7% de biodiesel.

Nas temperaturas correspondentes a 50% e 85% de destilado, verifica-se que o aumento no teor de biodiesel, provoca elevação na temperatura de destilação da mistura. Para os 90% de destilado a taxa de destilação se mantém constante. Os valores de temperatura e porcentagem de destilado estão apresentados na Tabela 1.

% v/v Destilado	Temperatura de destilação (°C)			
	Valor ANP para B7	B7	B10	B15
10	-	299,7	231,5	234,2
50	245 a 310	292,0	295,7	301,2
85	360	341,9	342,9	343,7
90	-	355,1	355,4	354,9

Tabela 1. Temperatura de destilação das amostras de diesel B7, B10 e B15.

Comparando as temperaturas obtidas nas destilações ASTM D86 com os valores especificados, que estão apresentados na Tabela 1, para as misturas de diesel B7 em 50% e 85% de destilados, foi observado que os resultados estão de acordo com o especificado pela ANP (ANP nº 50, 2013).

4 | CONCLUSÃO

O uso de misturas de diesel contendo biodiesel, em substituição ao diesel puro e outros derivados do petróleo, tem-se mostrado uma alternativa favorável devido à contribuição para a redução dos níveis de poluição ambiental. De acordo com os resultados das caracterizações físico-químicas, a adição de biodiesel ao diesel (B7) apresentou conformidade com a especificação da ANP para todos os parâmetros estudados neste trabalho. Para as demais misturas, B10 e B15, os valores obtidos em todos os ensaios especificados pela ANP, se enquadraram na especificação do B7, o que representa um resultado satisfatório, para aplicações futuras.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 14. 11 de maio de 2012.** Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em 03/02/2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 50. 23 de dezembro de 2013.** Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em 27/03/2015.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** Bioresour. Technol., v. 70, p. 1, 1999.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social, Cadernos de Altos Estudos.** Cadernos de altos estudos n. 1, p. 16-17, 2004. Disponível em www.camara.gov.br/conheca/altosestudos/biodiesel. Acesso em 29/03/2015.

KAPLAN, S.; FERRAZ, F.F. e FERRAZ, M. **Biocombustíveis Petrobrás: uma evolução inspirada na natureza.** Ciência Hoje, v. 41, p. 2-7, 2007.

SHAHID, E.M., JAMAL, Y. **A review of biodiesel as vehicular fuel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12: 2484–2494.2008.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Bicombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Quim. Nova, v. 32, p. 768, 2009.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A. e GORINI, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva.** Novos estud. - CEBRAP [online]. 2007, n.79, pp. 47-69. ISSN 0101-3300.

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tamara Miranda de Moura

Discentes do curso de licenciatura em química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) - tamaramiranda.uern@gmail.com, miguelmartins378@gmail.com

Miguel Martins dos Santos Neto

Discentes do curso de licenciatura em química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) - tamaramiranda.uern@gmail.com, miguelmartins378@gmail.com

Daniele da Silva Oliveira

Doutoranda da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) -danielequimica@hotmail.com

Rafael Oliveira Batista

Docente da Universidade Federal do Semi-Árido (UFERSA)- rafaelbatista@ufersa.edu.br

Anne Gabriella Dias Santos

Docentes da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) - gabriella.uern@gmail.com, souzaluizdi@gmail.com

Luiz di Souza

Docentes da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) - gabriella.uern@gmail.com, souzaluizdi@gmail.com

disponibilidade e baixo custo. Uma nova alternativa que vêm sendo estudada é o uso do percolado (chorume), que é um líquido escuro, de cheiro forte, gerado pela degradação física, química e microbiológica dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) dos aterros sanitários para a produção de biodiesel. Atualmente o processo de tratamento do chorume tem sofrido diversos estudos, sendo a produção de biodiesel uma inovação mundial que necessita de estudos para aprofundamento e domínio da técnica. Assim, nesse trabalho avaliou-se os diferentes métodos de extração do material lipídico presente no chorume identificando os mais eficientes. Também avaliou-se as características físico-químicas do material lipídico obtido e sua aplicação na produção de biodiesel via transesterificação ácida. Os resultados da extração do ML, nos diferentes métodos, resultaram na extração de aproximadamente 2 a 2,5 %. A transesterificação produziu biodiesel de acordo com os resultados de análise térmica. Assim o reaproveitamento do ML presente no chorume para produção de biodiesel pode ser visto como uma saída para a problemática ambiental do seu descarte, pois têm teor de óleos e graxas e características físico-químicas propícias para serem destinados para produção de biodiesel, podendo passar de um problema para um produto tecnicamente viável e economicamente rentável e ecologicamente

RESUMO: Material lipídico presentes no lodo de esgoto, percolado de aterros sanitários e óleos e gorduras residuais podem ser reaproveitados e tem bom potencial para serem usados na produção de biocombustível, devido a grande

correto.

PALAVRAS-CHAVE: Energia Renovável, Biodiesel, Chorume, Viabilidade.

ABSTRACT: Lipid material present in sewage sludge, percolating of landfills and waste oils and fats can be reused and has good potential to be used in the production of biofuel due to high availability and low cost. A new alternative that has been studied is the use of leachate, which is a dark, smelling liquid generated by the physical, chemical and microbiological degradation of Urban Solid Waste (RSU) from landfills for the production of biodiesel. Currently, the slurry treatment process has undergone several studies, and biodiesel production is a worldwide innovation that requires studies to deepen and master the technique. Thus, in this work the different methods of extraction of the lipid material present in the slurry were evaluated, identifying the most efficient ones. The physico-chemical characteristics of the lipid material obtained and its application in the biodiesel production were also evaluated through acid transesterification. The results of ML extraction, in the different methods, resulted in the extraction of approximately 2 to 2.5%. Transesterification produced biodiesel according to the results of thermal analysis. Thus the reuse of ML present in the manure for biodiesel production can be seen as an outlet for the environmental problem of its disposal, since they have oil and grease content and physico-chemical characteristics conducive to being destined for biodiesel production, a problem for a technically viable and economically profitable and environmentally sound product.

KEYWORDS: Renewable Energy, Biodiesel, Slurry, Feasibility.

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por combustíveis renováveis mostrou um crescimento rápido e global, motivado, principalmente, por políticas energéticas incentivadoras [REDDY, 2014] Esse processo se deve a necessidade que os países sentiram de diminuir a dependência e o consumo dos combustíveis fósseis, tal como: aumentar a diversificação das matrizes energéticas e conseqüentemente, minimizar os impactos negativos ao meio ambiente, como a destruição da camada de ozônio e o aquecimento global [BARROS; MAIA; SOUZA, 2013; OLIVEIRA, 2012].

A partir de então, passou-se a estudar a produção de fontes alternativas de energia, entre elas a produção do Biodiesel [CORTEZ, LORA e GOMEZ, 2008; LEUNG, 2010].

O biodiesel, quimicamente, é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de lipídeos ou gorduras. Este pode ser produzido, juntamente com a glicerina, pela reação de transesterificação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcool como etanol (éster etílico) ou metanol (éster metílico), na presença de um catalisador (ácido, básico, ou enzimático) homogêneo ou heterogêneo [LEIVA-CANDIA, 2014, RAMOS et al., 2003; JANAUN, e ELLIS, 2010 LEÓN, 2014;

AZEREDO, 2014]. O biodiesel pode ser produzido de uma imensa variedade de matérias-primas, desde óleos vegetais de oleaginosas e algas, gorduras de origem animal, bem como óleos provenientes de reaproveitamento como o lodo de esgoto e os óleos e gorduras residuais [GIRISHA et al., 2014, GRACE, 2010; AZEREDO, 2014].

Uma nova alternativa que vêm sendo estudada é o percolado que é um líquido escuro, com forte odor, gerado pela degradação física, química e microbiológica proveniente dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) dos aterros sanitários. O percolado de aterro sanitário se destaca pela grande disponibilidade imediata e seu baixo custo, isto, devido à imensa quantidade de resíduos sólidos urbanos produzidos diariamente. Como exemplo, na cidade de Mossoró-RN, a produção de RSU é de aproximadamente 150 toneladas por dia, resultando em um valor per capita de 0,62 kg habitante⁻¹ dia⁻¹. No trabalho de Coelho [2013] relata-se que no aterro sanitário de Mossoró-RN é produzida uma vazão de 50 L por hora de percolado [ABRELPE, 2012; COELHO, 2013; BARROS, 2013; BARROS et al., 2015; SANEPAV, 2012].

Assim esta pesquisa é ampla e complexa, pois busca uma possível solução para dois grandes problemas: a questão energética e a ambiental, já que o manuseio correto dos resíduos é uma importante estratégia de preservação do meio ambiente, bem como, também, a promoção e proteção da saúde. O que ocorre por que estes resíduos podem comprometer a qualidade do solo, da água e do ar, por serem fontes de compostos orgânicos xenobióticos, macro componentes inorgânicos e metais potencialmente tóxicos, entre outros [MORAIS et al., 2006; RAGHAB, MEGUID e HEGAZI, 2013; GIUSTI, 2009; MENEZES, 2015]. Sendo assim, o seu reaproveitamento poderá ser uma alternativa que resolverá um problema ambiental grave, sendo portanto eticamente correta e, possivelmente, técnica e economicamente viável.

Atualmente o processo de tratamento de RSU e efluentes têm sofrido diversos estudos e nessa busca por alternativas existem diversas vertentes, desde biogás produzido nos aterros sanitários, créditos de carbono, como também, o uso dos resíduos para agricultura ou indústrias onde o lodo sedimentado pode ser utilizado para fertilização, e a água pode ser encaminhada para reúso [SOUSA, 2015]. Porém, segundo Oliveira [2004] a produção de biodiesel de esgoto é uma inovação possível, e que necessita de estudos aprofundados para se tornar realidade.

Portanto, nesse trabalho avaliaram-se as características do percolado de aterro sanitário, os diferentes métodos de extração na recuperação do material lipídico (ML) deste resíduo líquido, realizou-se a caracterização físico-química e a transesterificação do ML para a produção de biodiesel e fez a sua identificação via análise termogravimétrica.

2 | METODOLOGIA

2.1 Obtenção do Percolado de Aterro Sanitário

O percolado foi cedido pela empresa SANEPAV- que na ocasião administrava o aterro sanitário de Mossoró, situado às margens da BR-110 sentido Mossoró - Areia Branca/RN, sem nenhum tipo de tratamento, precaução necessária para que este não interferisse nos resultados.

2.2 Obtenção do Material Lipídico (ML)

Para obtenção do material lipídico (ML) seguiu-se os procedimentos propostos por Barros [2015] com adaptações, sendo realizada a extração por métodos que se diferenciavam pela técnica empregada (a frio, centrífuga, ultrasson) como também pelo uso de diferentes solventes padrões P.A (hexano, etanol e mistura de solventes (etanol, água e clorofórmio no processo de Bligh & Dyer). O procedimento detalhado de cada método é descrito nos itens 2.2.1 a 2.2.4.

2.2.1 Método de extração a frio com solventes (hexano e etanol)

Foram pesadas 100 g do percolado de aterro sanitário puro. Esta massa foi colocada em um becker de 500 mL e em seguida adicionou-se 300 mL de solvente hexano. Agitou-se manualmente com bastão de vidro por aproximadamente cinco minutos e deixou-se em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi colocada em estufa à 70 °C, durante 120 horas, para evaporação da água e solvente residuais, obtendo apenas o ML. O mesmo procedimento foi feito com o solvente etanol.

2.2.2 Método de extração a frio com mistura de solventes, processo Bligh & Dyer

Para este processo foram pesadas 25 g da amostra do percolado de aterro sanitário puro em um bécker de 400 mL. Em seguida foram adicionados os solventes: 62,5 mL de clorofórmio, 125 mL de etanol e 25 mL de água destilada, sendo agitada por 30 minutos por um agitador mecânico. Após a mistura foi colocada em estufa à 70 °C, durante 120 horas, para eliminação da água e solvente residuais, obtendo-se o ML.

2.2.3 Método de extração com hexano e auxílio da centrífuga

Foram pesadas 10 g da amostra e adicionado 30 mL de solvente (hexano) em seguida deixou-se sob agitação mecânica por 20 minutos. Após esse tempo o material ficou em repouso por 5 minutos e em seguida foi agitado novamente por cinco minutos. Logo após, acondicionou-se a amostra em um tubo de ensaio apropriado e centrifugou-se por cinco minutos a uma rotação de 1300 rpm. A seguir removeu-se a parte líquida da amostra colocou-se em uma estufa na temperatura de 70 °C, durante

48 horas, para eliminação da água e solvente residuais, obtendo-se o ML puro.

2.2.4 Método de extração com auxílio de banho de ultrassom

Em um erlenmeyer pesou-se 3 g da amostra, em seguida adicionou-se 100 mL de hexano e submeteu a mistura ao ultrassom por 120 minutos. Posteriormente, as amostras foram transferidas para estufa, a uma temperatura de 70 °C, durante 48 horas, para eliminar a água e solvente residuais, obtendo apenas o ML.

2.3 Caracterização físico-química

Foram realizadas as análises físico-químicas no percolado de aterro sanitário bruto (pH, TOG, índice de acidez e alcalinidade) e no material lipídico (índices de acidez, de ácidos graxos livres, de saponificação e de iodo) com a finalidade de caracterizá-los e partir dos resultados escolher as condições de síntese, que facilitassem o desenvolvimento da pesquisa. O procedimento detalhado de cada análise é descrito a seguir.

2.3.1 Índice de acidez – (IA)

Pesou-se em um erlenmeyer de 125 mL dois gramas da amostra, adicionou 25 mL da solução de éter com álcool etílico (2:1) e submeteu a agitação magnética, em seguida acrescentou duas gotas de fenolftaleína e titulou com a solução de hidróxido de sódio até a cor levemente rosa persistir por cerca de 10 segundos. A partir do resultado calculou-se o IA com a equação 1.

$$IA \% = \frac{V \times E \cdot 5,6}{P} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde,

V = N° de mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação menos o branco.

FC = fator de correção da solução de NaOH 0,1 N

P = N° de gramas da amostra usado na titulação.

5.61 = Fator estequiométrico

2.3.2 Índice de ácidos graxos livres – (IAGL)

Pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer 250 mL, em seguida adiciona-se 50 mL da solução álcool etílico 95%, posteriormente submeteu-se a aquecimento até ocorrer a ebulição, após adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína, e titulou-se com NaOH, até a coloração rósea persistir por 15 segundos. A partir do resultado calculou-se o IAGL com a equação 2.

$$IAGL = \frac{V \times E \cdot 8}{P} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde,

V = diferença (em ml) de NaOH 0,1N gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos o branco)

FC = fator de correção do NaOH 0,1N

P = massa em gramas da amostra.

28 = Fator estequiométrico

2.3.3 Índice de saponificação – (IS)

Pesou-se em um erlenmeyer 2 g da amostra, em seguida adicionou-se 20 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%, posteriormente adaptou-se o erlenmeyer no sistema de refluxo, e deixou fervendo durante 30 minutos, após esse período a mistura foi retirada do sistema, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com HCl até desaparece a cor rósea.

A partir do resultado calculou-se o IS com a equação 3.

$$S = \frac{V \times E \cdot 28}{P} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde,

V = diferença (em ml) de HCl, gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos o branco)

FC = fator de correção do HCl 0,5N

P = massa em gramas da amostra.

28 = Fator estequiométrico

2.3.4 Índice de Iodo – (II)

Pesou-se 1 g da amostra em um erlenmeyer (500 ou 250 mL) e adicionou-se 10 mL de clorofórmio P.A. Após adicionou-se 25 mL de solução Wijs, agitou-se cuidadosamente e em seguida deixou em repouso por 30 minutos no escuro a temperatura ambiente. Após esse tempo adicionou-se 10 mL de solução de iodeto de potássio a 15 % e 100 mL da água destilada (previamente fervida e resfriada) e procedeu a titulação com o tiosulfato de sódio 0,1N, sobre agitação constante até uma fraca coloração amarela. Após adicionou 1 ou 2 mL de solução saturada de amido e a mistura adquiri uma cloração azul, continuando-se a titulação até que a cor azul desapareça.

A partir do resultado calculou-se o II com a equação 4.

$$I = \frac{V \times E \cdot 1,2}{P} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

V = diferença (em ml) de tiosulfato de sódio 0,1N gastos nas duas titulações (branco e amostra).

FC = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1N.

P = massa em gramas da amostra.

1,27 = Fator estequiométrico

2.3.5 pH

Realizou-se a calibração do aparelho com as soluções tampões, indicadas pelo fabricante, dentro da faixa desejada (4-7). Após colocou aproximadamente 30 mL da amostra em um bécker, imergiu o eletrodo na e aguardou o aparecimento do resultado no visor do aparelho, anotou-se o valor registrado e em seguida lavou-se com água destilada o eletrodo.

2.3.6 Teor total de óleos e graxas – TOG

Colocou-se 100 mL da amostra em um funil de decantação, em seguida adicionou-se 10 mL de hexano e agitou manualmente e deixou-se em repouso para a separação de óleos e graxas. Após a decantação observou-se a formação de duas fases, a superior que continha o hexano junto com as graxas e o óleo foi separado e posta em um bécker (previamente pesado) e colocado na estufa a 60 °C para secagem, após esse tempo realizou se a pesagem do conjunto e obteve-se o valor do TOG pela equação 5.

$$TOG = (m1 - m2) \cdot 1000 \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

m1 = Massa inicial

m2 = Massa final

2.3.7 Alcalinidade

Primeiramente foi diluído o chorume até o percentual de 20 % de chorume em Água destilada, para facilitar a leitura. Após isso foi medido 100 mL da amostra já diluída com uma pipeta volumétrica e adicionada em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida colocou se 3 gotas da solução indicadora de fenolftaleína a 1%, (como ficou rósea) titulou-se com a e ácido sulfúrico 0,02N até desaparecer a coloração. Após adiciona-se 3 gotas da solução indicadora metilorange e continue a titulação até o ponto de viragem. A partir do resultado calculou-se a alcalinidade com a equação 6 e 7.

Para mg/L de alcalinidade parcial

$$CaCO_3 = \frac{V_1 \times M}{V_a} \times 10000 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde,

V₁ = Volume em mL de ácido gasto na titulação até pH 5,75

M= Molaridade H_2SO_4

Va= Volume da amostra

Para mg/L de alcalinidade total

$$CaCO_3 = \frac{V_2 \times M}{V_a} \times 10000 \quad \text{Eq.7}$$

V_2 = Volume em mL de ácido gasto na titulação até pH 4,3.

M= Molaridade H_2SO_4

Va= Volume da amostra

Todas as análises foram realizadas em triplicada, sendo a média das medidas considerada o seu resultado final.

2.4 Síntese do biodiesel

O biodiesel foi obtido a partir da reação de esterificação ácida realizada com o material lipídico extraído através do método a frio com hexano. A reação foi feita utilizando excesso de álcool no meio reacional, para favorecer o deslocamento da reação para a formação dos produtos, fator relevante para obter um bom rendimento na reação (OLIVEIRA, 2013). Foi adicionado, também, 75 mL de hexano para favorecer a solubilidade do ML (BARROS, 2015) e 5 % m/m de catalisador (ácido sulfúrico) em relação amassa do ML. Desta forma foram utilizadas: 15 g de material lipídico, 52,2 mL de metanol, 75 mL de hexano e 0,39 mL de H_2SO_4 . Após a síntese o biodiesel foi separado e purificado pelos métodos usuais (citar referencias) e caracterizado por análise térmica.

2.5 Caracterização térmica do biodiesel

Para verificar se houve a formação dos ésteres alquílicos foi feita a análise termogravimétrica (TGA) do biodiesel, do chorume e do ML.

As análises foram feitas num analisador térmico da Shimadzu modelo TGA 50, usando 5 mg de amostras, razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 900 °C usando como gás de arraste N_2 numa vazão de 100 mL/min.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do chorume

A composição físico-química do percolado de aterro sanitário é muito variável devido a diversas condições, como as ambientais, o tempo de disposição, o tempo de armazenamento até as próprias características físicas dos RSU do qual foi produzido.

As características físico-químicas do percolado de aterro sanitário analisado são

mostradas na Tabela 1.

Análises	Resultados
TOG	3,9 ppm
pH	8,81
IA	0,98 mg KOH/g
Alcalinidade	260 ppm

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do Chorume analisado.

O resultado do TOG comprova que no percolado de aterro sanitário existe uma quantidade significativa de material lipídico que pode ser extraído e reutilizado para produção de biodiesel.

A alcalinidade representa a capacidade que um sistema aquoso tem para neutralizar ácidos sem perturbar de forma extrema as atividades biológicas que nele decorrem. Valores elevados de alcalinidade estão associados com processos de decomposição do material orgânico ainda presente [MORAES, 2008]. Neste caso o resultado obtido de 260 ppm mostra um valor muito baixo, quando comparado ao resultado obtido por Menezes [2015] de 5500 ppm. Menezes (2015) afirma que valores altos de alcalinidade é característica de percolado recente. Neste caso, o valor obtido é extremamente baixo o que indica que o percolado é mais antigo, ou seja, está na fase metanogênica [GIORDANO, 2011]. O pH, está correlacionado com a alcalinidade, pois é relativo a concentração do ácido carbônico e seus sais (carbonatos e bicarbonatos), desta forma o resultado é alcalino e está dentro do esperado [GIORDANO, 2011]. Este também pode ser explicado pela ocorrência dos mecanismos de degradação microbiológicos envolvidos na degradação dos resíduos orgânicos, oxidação de carboidratos e gorduras no início do processo e, hidrólise de proteínas na sequência. [NETO, 2006 e GIORDANO, 2011].

O índice de acidez, mostra um valor muito baixo o que se relaciona com o resultado obtido na verificação da alcalinidade e do pH, podendo-se constatar que está de acordo com as melhores condições para se trabalhar esse material, tendo em vista que um alto índice de acidez poderia dificultar o processo da reação de transesterificação direta do percolado, pela escolha incorreta do catalisador [BARROS, 2015].

3.2 Extração do material lipídico

Nessa etapa, foi analisada a eficiência dos métodos de extração com o intuito de se conhecer as melhores condições para extrair o material lipídico (ML). Os resultados obtidos mostram a extração de 2 a 2,5 g a cada 100 mL do chorume bruto de acordo com o método usado (Tabela 2), ou seja, em percentagem o valor de 2 a 2.5 %. Esses valores são superiores ao que é encontrado na literatura em materiais úmidos obtidos de lagoas de tratamento de esgotos, que não passa de 1,2%. [BARROS, et al.,

2015].

Método de Extração	% de extração
A frio com Hexano	2,0%
A frio com Etanol	1,9%
Bligh & Dyer	2,1%
A frio com Hexano e auxílio centrifuga	2,5%
Extração com auxílio ultrasom	2,2%

Tabela 2: % do material lipídico extraído do chorume com diferentes métodos.

Observando os percentuais de extração obtidos em cada um dos métodos é notável que os procedimentos que utilizaram hexano obtiveram melhores percentuais, sendo o método a frio com auxílio de centrifuga o mais eficiente. Porém ao se analisar o custo-benefício o método a frio com hexano é o mais viável, pois mesmo sendo 20 % menos eficiente, é um método que dinamiza o procedimento, já que diminui os custos por não necessitar de equipamentos de auxílio para se obter o material lipídico nem gastar energia para fazer a separação. Assim, no caso de uma síntese *in situ* que é um processo simplificado de produção que descarta uma das etapas do processo, a extração do óleo, resultaria em uma redução significativa no custo final [BARROS, 2015].

Assim o percolado (chorume) têm muitas vantagens, pois existe uma elevada produção diária por pessoa de aproximadamente 1 Kg de RSU. A produção de RSU em Mossoró, por ex. é de aproximadamente 150 toneladas por dia, que segundo Coelho [2013] geram a produção 50 L/h de percolado, ou seja, 1200 L por dia. [ABRELPE, 2012; COELHO, 2013; BARROS, 2013; BARROS et al., 2015; SANEPAV, 2012].

Este material que hoje é um problema ambiental pode ser reutilizado para a produção de biodiesel sem concorrer com matérias primas alimentícias, por se tratar de um resíduo. Outra questão que se destaca é o baixo custo quando comparado aos óleos vegetais que são responsáveis por 70-85% do custo total na produção do biodiesel o que influencia diretamente no seu valor comercial final [KARGBO, 2010, SANTOS, 2010 e PINTO, 2015]. Neste sentido o chorume no momento tem custo zero e tem até casos em que aterros sanitários pagam para serem retirados do local e tratados.

Desta forma é extremamente viável quando se pensa no país inteiro, principalmente, nos grandes centros, pois se trata de um resíduo para o qual ainda não se descreveu nenhum tratamento que permita seu reuso com viabilidade, técnica, econômica e socioambiental.

3.3 Caracterização do material lipídico

O material lipídico obtido com os diferentes métodos de extração é um material de cor escura (preta), com odor característico, com a aparência variando de uma pasta grossa a um sólido seco. Essas características podem variar ligeiramente de acordo com a técnica de extração utilizada e a temperatura em que o ML é armazenado.

A tabela 3 mostra os resultados das análises de índice de acidez, ácidos graxos livres, saponificação e iodo, nos ML obtidos nos métodos a frio usando hexano e etanol, Estes materiais foram escolhidos por serem os que são mais simples de serem obtidos, usam solventes menos tóxicos e não dependem do uso de aparelhos, produzindo, praticamente, a mesma eficiência de extração que os outros métodos sem o uso de aparelhos.

O índice de acidez é uma das propriedades mais relevantes para se escolher a matéria prima, de acordo com Santos [2013] o valor para o índice de acidez deve ser menor que 5 mg KOH/g do óleo ou gordura para que a reação de transesterificação básica seja eficiente. Nesse material, tanto para o método com hexano, como com etanol obteve-se valores menores que este e que se correlacionam bem com a caracterização prévia do material bruto, onde a acidez era baixa e com o fato do percolado ser velho.

O índice de ácidos graxos confirmam essas medidas de acidez, já que o aumento de ácidos graxos livres no meio resulta em aumento de acidez da mistura.

Analises	Hexano	Etanol	Unidades
IA	0,24	0,47	mg KOH/g
IAGL	0,96	4,72	mg KOH/g
IS	122,62	131,48	mg KOH/g
II	1,23	2,12	gl ₂ /100g

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do (ML) analisado.

O índice de saponificação é definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1 g de óleo ou gordura e indica indiretamente a quantidade em peso de ácidos graxos e a distribuição de tamanho de cadeias destes, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes na matéria prima [ALMEIDA, 2011; PINTO, 2012]. Assim os resultados indicam que o ML extraído com hexano tem cadeias maiores e menos polares que os extraídos com etanol.

Já o índice de iodo está relacionado com o total de insaturações presentes no material lipídico, ou seja, quanto maior, maior a presença de duplas ligações e mais susceptível a degradação é o material [SANTOS, 2010; MOURA, 2015]. Segundo Giordano [2011], encontra-se na composição da matéria orgânica do chorume ácidos graxos como ácido linoleico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido araquídico,

ácido palmítico, entre outros, sendo assim formado por uma mistura de compostos insaturados e saturados que justificam os valores encontrados. O valor maior para o ML extraído com etanol indica que os materiais polares extraídos, tem maior quantidade de duplas ligações que os extraídos com o Hexano. No entanto, os resultados obtidos são relativamente baixos, evidenciando assim que a o material é formado por uma quantidade maior de compostos saturados, fato que se correlaciona bem com o aspecto de graxa e até mesmo solido em que o MI se apresenta, já que quanto maior a presença de compostos saturados numa mistura, maior a sua possibilidade de se solidificar.

O baixo índice de iodo demonstra que o número de insaturações presentes não terá apenas efeito nos valores de densidade e de viscosidade do biodiesel, mas também na estabilidade oxidativa, sendo o valor obtido tecnicamente melhor, por ser relativamente baixo não ultrapassando o limite de 120 g I₂/100 g determinado pela norma EN 14214 [LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009].

Desse modo, todos os resultados se correlacionam sendo possível verificar que o material lipídico obtido tem características herdadas do chorume, sua fonte primária. Tecnicamente ele possui características que viabilizam a produção do biodiesel como baixa acidez, índice de saponificação, teor de ácido graxos livres e índice de iodo que indica um material com boa estabilidade oxidativa.

Assim como se trata de um resíduo, porém com significativo teor de óleos e graxas que são possíveis de serem reaproveitados, através da extração por diferentes métodos, o material extraído com hexano, que foi o que apresentou as melhores propriedades (IA, IS, IAGL e II) para este tipo de reação foi transesterificado e caracterizado.

3.4 Síntese do e Caracterização biodiesel

O biodiesel foi obtido via transesterificação do material lipídico utilizando excesso de álcool no meio reacional, para favorecer o deslocamento da reação para formação dos produtos, fator relevante para obter um bom rendimento na reação [OLIVEIRA, 2013]. Foi adicionado, também 50 mL de hexano para solubilizar o material e melhorar a velocidade de reação [BARROS, 2015] e 5 % em massa em relação ao ML de catalisador (ácido sulfúrico). Desta forma foram utilizadas: 15 g de material lipídico, 52,2 mL de metanol, 75 mL de hexano e 0,39 mL de H₂SO₄. A reação foi feita a temperatura de 65 °C durante 6 h e o biodiesel separado e purificado de acordo com a literatura BARROS [2013] e MONDALA et al. [2009].

Para verificar se houve a formação dos ésteres alquílicos foi feita a análise termogravimétrica (TGA) do biodiesel, do chorume e do ML. A figura 1 e a tabela 4 mostram as curvas de TG obtidas para os diferentes materiais os principais picos e perdas de massas de cada material.

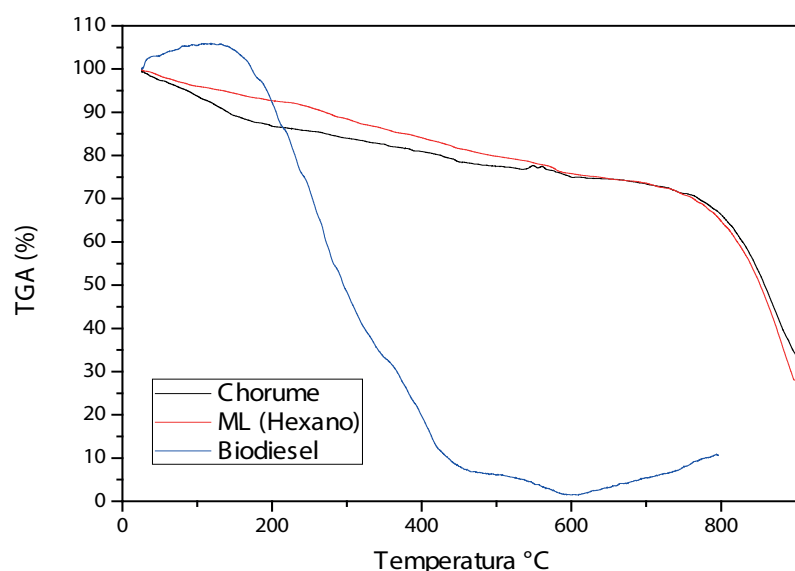


Figura 1: Análise termogravimétrica do chorume, ML e biodiesel.

AMOSTRAS	EVENTOS	T(°C)	Tmáx. (°C)	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
Chorume	1	25 – 217	131	13,58	
	2	217 – 744	581	14,97	64,0
	3	744 – 900	798	37,45	
Material Lipídico	1	25-226	278	7,76	
	2	226- 585	419	15,89	65,5
	3	585-800	579	11,09	
Biodiesel	1	176 – 345	126	64,92	
	2	345- 439	340	25,04	1,5
	3	439- 607	537	8,53	

Tabela 4: Principais picos, perdas de massas e resíduos presentes nos materiais no chorume, no ML e no biodiesel obtido.

Observando as curvas de TG e as perdas de massa da tabela 4 é possível notar que para o ML e o chorume houve uma perda de massa de aproximadamente 35 %. Essa perda de massa é pequena se comparada com a do Biodiesel que é de aproximadamente 98,5%. É importante justificar que ML e o chorume têm em sua composição materiais que não são orgânicos, e esses materiais não sofrem degradação em temperaturas abaixo de 550°C. [PINTO, 2015]. Observa-se também que o método de extração muda pouco o padrão da curva, sendo a diferença uma quantidade maior de materiais de baixo e de alto peso molecular no chorume (pico a 131 e 798 C). O constante decaimento das curvas mostra que existe uma mistura de compostos que apresentam constante aumento da cadeia carbônica, o que é coerente

com a identificação dos compostos existentes no chorume [Giordano, 2011].

No biodiesel a perda de massa inicia-se na faixa de 176 °C e termina em até aproximadamente 430 °C sendo atribuída, principalmente, a presença de ésteres com diferentes tamanhos de cadeias e ou estrutura química, [GOMES, 2013 e PINTO, 2015], embora outros compostos, também, possam estar presentes como ácidos graxos não reagidos. Diferentemente do chorume e do ML praticamente todo o biodiesel se volatiliza nessa faixa de temperatura, confirmando qualitativamente que o material é realmente biodiesel, já que as temperaturas médias de volatilização é muito menor que a do material de origem como pode-se ver na figura 1 e tabela 4.

Além disso, foi constatada uma sensível mudança na viscosidade e na cor do material, o que aliada a grande queda na temperatura de volatilização devido a eliminação das ligações hidrogênio causada pela transformação do ML em ésteres confirmam a produção do biodiesel.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados das extrações do material lipídico por diferentes métodos comprovou sua viabilidade e mostrou que aproximadamente 2 % de óleos e graxos pode ser recuperado do percolado de aterro sanitário. Esse resultado indica que o aproveitamento deste material pode ser visto como uma alternativa para a problemática ambiental de seu descarte, pois pode ser destinados para produção de biodiesel, já que apresenta características propícias à produção de biodiesel como baixo valor de acidez, índice de saponificação e ácidos graxos livres. Os resultados iniciais de transesterificação ácida com ácido sulfúrico e metanol indicaram a obtenção do biodiesel e a sua caracterização por análise térmica comprovou a síntese.

Dessa forma, é necessário continuar os estudos para desenvolver a utilização deste ML como matéria prima para a produção de biodiesel, já que o mesmo se apresenta como alternativa viável para o reaproveitamento deste resíduo de forma técnica, ecológica, e, possivelmente sustentável sendo um possível caminho de inovação, necessário e importante.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos a universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN), ao Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM e a empresa SANEPAV por ter cedido o material.

REFERÊNCIAS

- ABRELPE - Associação brasileira de empresas de limpeza pública e resíduos especiais. **Panorama of solid waste in Brazil 2012 Anexos**. São Paulo: Associated Companies ABRELPE, 36p. 2012.
- ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; Mello, J. R. **Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples**. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção – Belo Horizonte – MG, 2011.
- AZEREDO, W. A.; **Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de frituras residuais**. 2014, 113p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química.
- BARROS, H.S.; MAIA, C.E.M.; SOUZA, L.Z. **Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel**. Revista Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade, v. 2, p. 42-48, 2013.
- BARROS, H. S.; SOUZA L. V.; SANTOS A. P. B.; SOUZA L. D.; SANTOS, A. G. D. **Extração do material lipídico presente na espuma e no lodo de esgoto sanitário através de diferentes métodos**. HOLOS, [S.l.], v. 6, p. 137-145, 2015-a.
- BARROS, H.S. **Uso de resíduos sólidos de uma estação de tratamento de esgoto – ETE, para a produção de biodiesel via catalise ácida *in situ***. 2015, 109p. Dissertação de Mestrado em Ciências Naturais- UERN – Mossoró.
- COELHO, D. C. L. **Atributos químicos de um argissolo e produção de capim elefante decorrentes da aplicação de percolado de aterro sanitário**. 2013, 100p. Dissertação de Mestrado-UFERSA- Mossoró.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.
- GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O.; CARVALHO, R. J. **Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro: COAMB / FEN / UERJ / 2011.
- GIRISHA, S.T. et al. **Lipid extraction for biodiesel production from municipal sewage water sludge**. European Journal of Experimental Biology, v. 4, n. 1 p. 242-249, 2014.
- GIUSTI, L. **A review of waste management practices and their impact on human health**. *Waste Management*, v. 29, p. 2227-2239, 2009.
- GRACE et al, **A multi-criteria approach to screening alternatives for converting sewage sludge to biodiesel**. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 23, p. 412 e 420, 2010.
- JANAUN, J.; ELLIS, N. **Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel**. *Renewable Sustainable Energy Review*, v. 14, p. 1312–1320, 2010.
- KARGBO, D.M. **Biodiesel production from municipal sewage sludges**. *Energy & Fuels*. v. 24. p. 2791-2794, 2010.
- LEIVA-CANDIA, D. E., et al. **The potential for agro-industrial waste utilization using oleaginous yeast for the production of biodiesel**. *Fuel* 123 p. 33-42, 2014.
- LEON, I. A. A.; **Estudo da produção de biomassa e lipídios no cultivo de *Neochoris oleoabundans* sob diferentes condições de estresse nutricional e físico**. 2014, 107p. Tese de

Doutorado Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo Programa de Pós Graduação em Tecnologia Bioquímico- farmacêutica.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification**. Applied Energy, v. 87, p. 1083 – 1095, 2010.

MENEZES, J. C. S. S. Et al. **Tratamento do chorume de aterro de resíduos sólidos urbanos utilizando um coagulante à base de Tanino, tratamento biológico e ozonização**. Revista de Engenharia Civil IMED, 2(2): 37-42, 2015.

MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T. **Biodiesel prodction by in situ transesterication of municipal primary and secondary sludges**. Revista Bioresource Technology. 100, 2009. p. 1203-1210.

MORAES, P. B. – **ST 502- Tratamento biológico de efluentes líquidos e ST 503- Tratamento físico-químico de efluentes líquidos – UNICAMP, 2008.**

MORAIS, J. L. de; SIRTORI, C. and PERALTA-ZAMORA, Patricio G.; **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional**. Química Nova, vol.29, n.1, p. 20-23, 2006.

MOURA, T. M. de; **Obtenção e caracterização de biodiesel e ecodiesel de girassol**, p. 577-587 . In: Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química. São Paulo: Blucher, 2015.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

NETO, P.R.C. e REY, M. **alterações das características químicas de chorume gerado em aterro sanitário**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Curitiba- PR, 2006.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S. FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D; SANTOS A. G. D.; MATIAS, L. G. O. **Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa Oleífera Lam**. Holos, v. 1, p. 14-24, 2012.

OLIVEIRA. L. B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil**. 2004, 237 p. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

PINTO, F.G.H. S. et al. **Uso da espuma de esgoto como matéria prima para produção de biodiesel usando a técnica de micro-ondas**, p. 862-871 . In: Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química, São Paulo: Blucher, 2015.

RAGHAB, S. M.; MEGUID A. M. A.; HEGAZI, H.A. **Treatment of leachate from municipal solid waste landfill**. HBRCJ 9(2):187–192, 2013.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, 2003.

REDDY, H. K., et al. **Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production**. Fuel 133 (2014): 73-81.

SANEPAV, Saneamento Ambiental LTDA. 2012. Disponível em <<http://www.sanepav.com.br/>>. Acesso em: 10 fev. 2014.

SANTOS A.G.D. **Valiação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010, 192p. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em

Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUSA, M. C. de; ET al.; **Processos de tratamento do chorume e reaproveitamento: Uma revisão**, p. 655-664. In: Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química São Paulo: Blucher, 2015.

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal - Rio
Grande do Norte

Maria Veronilda Macedo Souto

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal - Rio
Grande do Norte

Angelinne Costa Alexandrino

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal - Rio
Grande do Norte

Carlson Pereira de Souza

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química, Natal - Rio
Grande do Norte

Rayane Ricardo da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia de Materiais, Natal -
Rio Grande do Norte

RESUMO: Este trabalho tem por finalidade avaliar o potencial catalítico de complexos oxalatos mistos de nióbio e tântalo produzidos a partir do mineral columbita/tantalita na produção de biodiesel via esterificação metílica do ácido oléico. Para tanto se utilizou metanol e ácido oleico numa razão molar de álcool:ácido igual a 3, em banho com temperatura controlada de 60 °C, 2% em massa de catalisador em relação a massa de ácido oleico utilizada, durante 2 horas

de reação sob agitação mecânica constante de 450 rpm. O catalisador utilizado foi um complexo oxalato misto de nióbio e tântalo obtido pela purificação seguida da complexação dos óxidos de nióbio e tântalo provenientes do mineral columbita/tantalita, o qual foi caracterizado por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Após a reação e completa separação do biocombustível produzido do catalisador utilizado foram realizadas análises titulométricas com NaOH para avaliar a conversão da reação por meio do índice de acidez das amostras. Verificou-se que o complexo misto de nióbio e tântalo apresentou certo potencial catalítico, gerando uma conversão em biodiesel da ordem 5%.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, esterificação metílica, complexo oxalato misto, nióbio, tântalo.

ABSTRACT: This work aims to evaluate the catalytic potential of mixed oxalate complexes of niobium and tantalum produced from the columbite / tantalite mineral in the production of biodiesel via the methyl esterification of oleic acid. Therefore, methanol and oleic acid were used in a molar ratio of alcohol: acid equal to 3, in a bath with a controlled temperature of 60 ° C, 2% by mass of catalyst in relation to the mass of oleic acid used, during 2 hours of reaction under

mechanical stirring constant at 450 rpm. The catalyst used was a mixed oxalate complex of niobium and tantalum obtained by the purification followed by the complexation of niobium and tantalum oxides from the columbite / tantalite mineral, which was characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). After reaction and complete separation of the biofuel produced from the catalyst used, titration tests with NaOH were carried out to evaluate the conversion of the reaction by means of the acid index of the samples. It was verified that the mixed complex of niobium and tantalum presented some catalytic potential, generating a biodiesel conversion of the order of 5%.

KEYWORDS: biofuel, methyl esterification, mixed oxalate complexes, niobium, tantalum.

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos séculos a matriz energética mudou consideravelmente, tornando-se dependente de uma fonte de energia que é sabido ser esgotável, porém versátil: os combustíveis fósseis (OLIVEIRA, 2014). Devido ao uso desenfreado de combustíveis fósseis nas mais diversas frentes tecnológicas desenvolvidas pelo homem aumentou-se consideravelmente os níveis de emissão de gases de efeito estufa, contribuindo para a progressão do aquecimento global (OLIVEIRA, 2014). Além disso, o uso excessivo em contraposição ao decréscimo na produção de petróleo leva a questões econômicas que implicam na necessidade de renovação da matriz energética mundial (BOYLE, 2004). Dessa forma, a produção de biocombustíveis como biodiesel e etanol tem se destacado mundialmente, já possuindo tecnologias bastante avançadas, mas que podem ser otimizadas e melhoradas para redução de custos e formação de produtos mais puros com menos geração de efluentes.

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) definiu biodiesel como um combustível constituído de ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais ou gordura animal, que satisfaçam os requerimentos da norma ASTM D 6751. Sobre as possibilidades de biodiesel, Ma e Hanna (1999) citaram o uso *in natura* de óleos e gorduras, ou em mistura com o diesel, ou utilizado após tratamento térmico, ou após processo químico de transesterificação. A Resolução da ANP n° 14, de 11 de maio de 2012, porém, é mais restrita, definindo biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificações contidas no Regulamento Técnico da Resolução. Problemas na utilização direta dos óleos e gorduras relacionados à sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, como incrustações e depósitos em motores, levaram a investigação e

implementação de processos de transesterificação e/ou esterificação que reduzissem a viscosidade das matérias-primas lipídicas permitindo seu uso em motores a diesel sem problemas operacionais (KNOTHE et al., 2006).

Quase a totalidades das usinas de produção de biodiesel no Brasil e no mundo utilizam a catálise homogênea com álcalis e ácidos fortes, o que ao fim do processo gera uma grande quantidade de efluentes, problema que precisa ser solucionado para que o biodiesel seja considerado uma fonte de energia realmente limpa. A catálise heterogênea tem sido bastante estudada e se mostrado promissora na solução desse impasse, uma vez que o catalisador sólido é facilmente removido por operações unitárias simples como filtração, centrifugação ou outro processo conveniente (OLIVEIRA, 2014), possuindo, portanto, a vantagem de recuperação e reutilização do catalisador, levando a processos mais limpos que possam competir industrial e economicamente com processos clássicos de obtenção do biodiesel (PINTO et al., 2005; DABDOUB E BRONZEL, 2009).

A reação de esterificação consiste na conversão de ácidos graxos oriundos de óleo vegetal ou gordura animal em alquil ésteres, diferenciando da reação de transesterificação por não apresentar como subproduto da reação o glicerol, mas sim água (KNOTHE et al., 2006).

Algumas aplicações com catalisadores heterogêneos já são citadas na literatura, como a utilização de pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na produção de biodiesel a partir de ácidos graxos do óleo de dendê (DABBOUB E BRONZEL, 2009; HAGEN, 2006). As propriedades catalíticas do nióbio se apresentam quando utilizado tanto como fase ativa, como agente promotor ou ainda como suporte. Sua utilização em reações que envolvem catálise heterogênea promove tanto um ganho na atividade catalítica como um prolongamento na vida útil de catalisadores aos quais seja impregnado (TANABE, 2003).

Tanabe (2003) observou que os compostos de nióbio apresentam propriedades catalíticas úteis para a reação de esterificação de um ácido carboxílico e um álcool. Gonçalves, et al. (2011) estudaram a atividade catalítica do óxido de nióbio (Nb_2O_5) calcinado por 1h a 200°C em uma reação de esterificação do ácido oleico com álcool metílico. Xu, et al. (2008) avaliaram o óxido de tântalo na reação de esterificação do ácido láurico com etanol por três horas, obtendo conversões de até 40%.

2 | METODOLOGIA

Para produção do biodiesel foram utilizados como reagentes o ácido oleico e o metanol, e como catalisador da reação foi utilizado um complexo oxalato misto de nióbio e tântalo obtido a partir do mineral columbita/tantalita. O complexo misto de nióbio e tântalo foi obtido segundo metodologia de purificação e complexação dos óxidos de nióbio e tântalo utilizada por Barbosa (2013) em seu trabalho. O mineral foi inicialmente

fundido em cadinho de platina com bissulfato de potássio na proporção mássica igual a 7:1 de bissulfato e em seguida lixiviado em ácido clorídrico puro, a 70°C durante 8 horas de agitação para formação de cloretos solúveis dos elementos metálicos presentes no mineral. Após descanso de 15h o material foi lavado com solução de ácido acético e em seguida com água deionizada, ambos em ebulição, para eliminação dos íons SO_4^{2-} e K^+ , bem como dos cloretos solubilizados e demais impurezas ainda presentes. Após secagem, o mineral purificado foi então hidratado por 100 min em 200 ml de água deionizada quente (65°C – 85°C) sob agitação, permanecendo em repouso por 24h para completa aglomeração e deposição das partículas. Por fim, o material foi complexado em uma solução de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), na proporção molar de 1:3, a 80°C, sob agitação, até completa secagem do material, obtendo-se então o complexo utilizado neste trabalho.

2.1 Reação de esterificação metílica

O biodiesel foi obtido segundo metodologia utilizada por Oliveira (2014) e Aranda (2009) via esterificação metílica com razão molar de álcool/ácido igual a 3, durante 2 horas a 60°C, sob agitação mecânica de 450 rpm, utilizando-se 2% de catalisador em relação a massa de ácido oleico utilizada.

Após a reação o catalisador foi separado do biocombustível por centrifugação durante 10 minutos à 2500 rpm.

2.2 Análises de conversão

A análise da conversão foi feita por meio da medida do índice de ácido graxo livre para o biocombustível produzido e para a amostra original de ácido oleico. A medida do índice de acidez foi realizada conforme Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídios, compilada por Esteves (1995), através de uma titulação ácido-base com solução de NaOH 0,25 M como solução titulante. Para uma massa conhecida de amostra foram adicionadas três gotas de solução de NaOH 0,1 M, 25 ml de álcool etílico e 1 ml de fenolftaleína. O índice de acidez foi então calculado por meio da Equação 1, onde M é a molaridade da solução padrão de NaOH (0,25 M), V_{NaOH} é o volume consumido da solução titulante, MM é a massa molar do ácido graxo e m_{massa} é a massa, em gramas, da amostra analisada.

$$IA = \frac{M.V_{\text{NaOH}}.MM}{10.m_{\text{massa}}} \cdot 100 \quad (1)$$

A conversão foi estimada a partir do consumo de ácido graxo livre na amostra, conforme a Equação 2, onde IA_A é o índice de acidez na amostra sob análise e IA_B é o índice de acidez do ácido oleico.

$$\eta\% = \frac{IA_B - IA_A}{IA_B} \cdot 100 \quad (2)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises do catalisador

O mineral base utilizado para obtenção do complexo misto de Nb e Ta foi caracterizado por fluorescência de raios-X, bem como a mistura de óxidos obtida após o processo de purificação. Os resultados da análise mineralógica encontram-se na Tabela 1.

ÓXIDOS	NbO	Ta ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	SnO ₂
% inicial	46,13	23,98	11,58	5,65	11,74
% final	54,15	34,05	0,60	0,28	10,09

Tabela 1. FRX para o mineral bruto e purificado com HCl por 8h.

De acordo com os resultados de FRX, o processo de purificação do mineral com HCl foi eficiente no sentido de eliminar quase a totalidade do ferro e do manganês presentes inicialmente, mas mostrou-se ineficaz na eliminação da cassiterita (SnO₂), sendo esta uma impureza negligenciada a apresentar-se no catalisador produzido.

Com o processo de complexação com ácido oxálico e oxalato de amônio obteve-se o complexo misto de Nb e Ta utilizado na catálise heterogênea do biodiesel no presente trabalho. O difratograma do material sintetizado está apresentado na Figura 1.

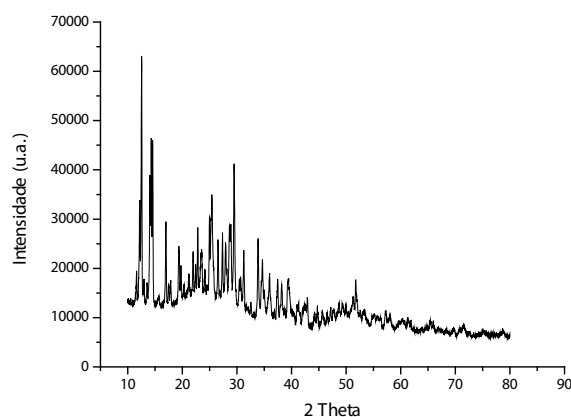


Figura 1. DRX do complexo oxalato misto.

O resultado do difratograma obtido para o complexo misto de Nb e Ta, mostrado na Figura 1, está de acordo com os difratogramas obtidos por Medeiros et al. (2006),

para o complexo oxalato de nióbio, e por Souza et al. (1999) para o complexo oxalato de Ta, mostrando os picos referentes às ligações do oxalato de amônio hidrogenado, às ligações orgânico-metálicas do Nb e do Ta, e ao residual de cassiterita ainda presente na amostra. Após 50° o material apresentou-se amorfo.

As micrografias do pó sintetizado, obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), estão dispostas na Figura 2. Pode-se observar que o complexo oxalato misto de Nb e Ta, sintetizado a partir do mineral columbita/tantalita, apresenta aspecto físico de partículas pouco uniformes, formadas por aglomerados, de porosidade não muito definida, característica também citada por Barbosa (2013).

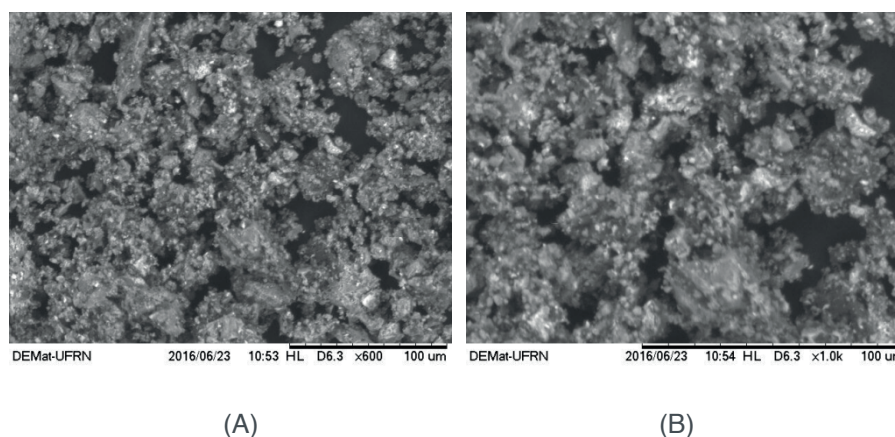


Figura 2. MEV do complexo oxalato misto aumentada em (A) 600x e (B) 1000x.

A fim de analisar as interações existentes para comprovar a formação do complexo foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), cujo gráfico de absorbância está mostrado na Figura 4.

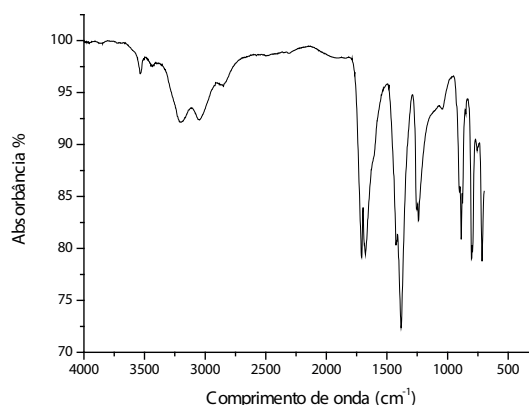


Figura 3. Espectros de infravermelho para o complexo oxalato misto

Na Figura 3 observa-se o espectro de absorção na região do infravermelho para o precursor oxálico. Segundo Barbosa (2013), que também produziu o complexo de Nb e Ta, a banda na região de 3500 cm^{-1} surge em decorrência da presença de amônia na molécula. A região de 3442 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} que corresponde às vibrações de

estiramento $\nu(\text{OH})$ da água de hidratação. As bandas apresentadas na região de 1750 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao nióbio e ao tântalo. Por ser um ligante quelado bidentado (COTTON e WILKINSON, 1982), o íon oxalato ele pode formar diferentes complexos com o nióbio e o tântalo, dependendo das condições de sua síntese. Neste caso ocorreu a hidratação dos óxidos, possibilitando a interação química do íon oxalato com o nióbio e o tântalo, que também se apresentam em coordenação com o oxigênio.

Na região de 793 cm^{-1} , os modos de estiramento simétrico e assimétrico, observados em $1900 - 2800\text{ cm}^{-1}$, correspondem aos modos vibracionais do grupo oxalato. A banda em torno de 1400 cm^{-1} é característica do estiramento simétrico do grupo carboxílico. Na região de 1280 cm^{-1} , a banda corresponde aos grupos iônicos C-CO_2^- , o que acentua as coordenações dos grupos carboxílicos ao nióbio e tântalo. Duas bandas aproximadas em 690 e 890 cm^{-1} são também observadas, podendo ser atribuídas a coordenação entre os íons metálicos de nióbio e tântalo com os sítios do íon oxalato formando o cluster metálico Nb-Ta do complexo misto.

3.2 Análise do biodiesel

Para analisar a conversão do biodiesel foi utilizada a medida do índice de acidez por meio de titulação ácido-base com NaOH como agente titulante. Para a reação com ácido oleico e metanol, a 60°C durante um período de tempo reacional de 120 minutos foi obtida uma conversão de aproximadamente 5% de ácidos graxos livres em ésteres metílicos.

Foi realizada ainda a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no biocombustível produzido a fim de verificar a formação do oleato de metila. O espectro de absorção para o biodiesel é mostrado na Figura 4.

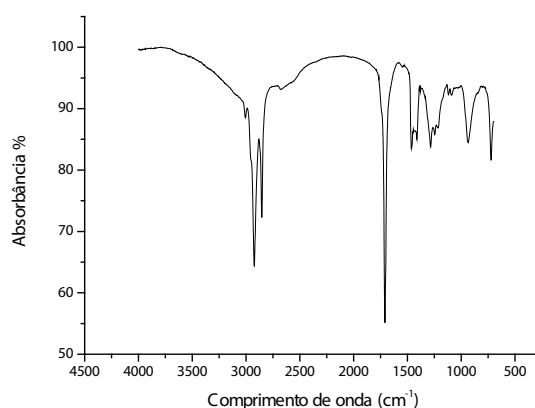


Figura 4. Espectros de infravermelho para o biodiesel

De acordo com o espectro de infravermelho as bandas principais são observadas em: 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila do éster, o que, segundo Ruschel

et al. (2014) caracteriza a formação do biodiesel. Por tratar-se de uma reação de esterificação, na qual se parte de um ácido graxo e um álcool para formação de um éster, é possível dizer então que houve formação do éster oleato de metila durante o processo. Picos identificados na região de 1200 cm^{-1} estão relacionados à deformação axial da ligação $\text{CC}(=\text{O})\text{-O}$ do éster, e em 1183 cm^{-1} à deformação axial assimétrica da ligação O-C-C .

4 | CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o complexo oxalato misto de Nb e Ta utilizado como catalisador na produção de biodiesel via esterificação metálica apresentou baixo potencial catalítico, uma vez que gerou uma conversão de apenas 5%. Outros fatores, como tempo de reação, quantidade de catalisador e razão álcool/ácido necessitam ser mais bem estudados para que se possa avaliar a produção de biodiesel por esta rota.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, C. M. **Síntese e caracterização do carbeto misto de nióbio e tântalo nanoestruturado a partir da columbita ((Fe, Mn) (Nb, Ta) 2O_6)**. 73 f. 2013. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2013.

BOYLE, G. **Renewable Energy: Power for a Sustainable Future**. New York: Oxford University Press Inc., 2004. 452 p. ISBN 0-19-926178-4.

COTTON, F.A; WILKINSON, G. **Química inorgânica**. São Paulo: LCT, 1982. p.118.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química Nova, v. 32, n. 3, 2009. 776-792.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B. **Metodologia padrão alemã: para análise de gorduras e outros lipídios**. Campinas: Einheitsmethoden, 1995.

GONÇALVEZ, J. D. A. et al. **Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production**. Journal of Physical Organic Chemistry, v. 24, 2011. 54-64.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis – A Practical Approach**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

KNOTH, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: A review**. Bioresource Technology, v. 1, p. 70, 1999.

MEDEIROS, F. F. P.; MOURA, M. F. V.; SILVA, A. G. P.; SOUZA, K. K. P.; GOMES, U. U. **The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 23, n. 4, p.531-538, 2006.

PINTO, A. C. **Biodiesel: an overview**. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 16, p. 1313-1330,

2005.

RUSCHEL, C. F. L.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. **Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel.** Química Nova, v. 37, n. 5, p. 810-815, 2014.

SOUZA, C. P.; FAVOTTO, C., SATRE, P.; HONORÉ, A. L.; ROUBIN, M. **Preparation of tantalum carbide from an organometallic precursor.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 16, n. 1, 1999.

TANABE, .K. **Catalytic application of niobium compounds.** Catalysis Today, v. 78, 2003. 65-77.

XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y.; MAYNURKADER, **Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid,** Catalysis Communications, 2008, 9, 1607–1611.

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL COMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

José Alberto Batista da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Tatiana de Campos Bicudo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia – ECT,
Natal – RN

Maritza Montoya Urbina

Universidade Federal de Alagoas, Departamento
de Engenharia Química
Maceió-AL

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Luciene da Silva Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: emissão de compostos sulfurados provenientes da queima de combustíveis derivados do refino do petróleo, como óleo diesel e gasolina, é responsável por ocasionar danos ambientais, à saúde humana e aumento

de custos industriais. Neste trabalho, foram estudados processos adsorptivos de compostos sulfurados de diesel real proveniente da Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), utilizando sílicas mesoporosas do tipo MCM-41, que foram obtidas por método hidrotérmico, a partir de fonte de sílica comercial. A MCM-41 sintetizada foi modificada, *pós-situ*, com metais de transição Ni e Zn, por impregnação úmida. Os adsorventes foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. O adsorvente 5%ZnMCM-41 obteve a maior capacidade máxima adsorptiva ($q_m = 6,82$ mg/g), dentre os materiais estudados.

PALAVRAS-CHAVE: dessulfurização; adsorção; MCM-41; diesel.

ABSTRACT: The emission of sulfur compounds generated in the burning of fuels derived from petroleum refining, such as diesel oil and gasoline, is main responsible for causing environmental impacts, human health, in addition to increasing industrial costs. The current industrial process is hydrodesulfurization - HDS, which has a high cost, besides being

ineffective for sulfuric aromatic compounds, which are recalcitrant and being necessary development of alternative technologies to the HDS process. In this work, adsorption processes of sulfides present in real diesel from the Clara Camarão Potiguar Refinery (RPCC) were studied using mesoporous silicas of MCM-41 type, which were obtained by hydrothermal method from a commercial silica source. The synthesized MCM-41 was modified, post-situ, with transition metals Ni and Zn via wet impregnation. The adsorbents were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K and X-ray excitation (XPS) spectroscopy. The adsorption experimental data were adjusted to the Langmuir and Freundlich equilibrium models. The adsorbent 5%ZnMCM-41 presented the highest adsorptive maximum capacity ($q_m = 6.82 \text{ mg/g}$) among the materials studied.

1 | INTRODUÇÃO

Como principal contaminante do petróleo, o enxofre está presente em sua composição, sobretudo, sob a forma de compostos orgânicos como mercaptanas, sulfetos alifáticos, dissulfetos, benzotiofenos e seus derivados, que são altamente indesejáveis nas frações do refino do petróleo (SALES, 2015). Uma vez que a combustão desses poluentes produz os gases tóxicos dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃), que em contato com a umidade do ar, reage formando ácido sulfúrico (H₂SO₄), em regiões onde há altas concentrações destes gases, as chuvas são mais ácidas, causando, por exemplo, deterioração em monumentos e aumento da acidez em águas doces, podendo levar a mortandade de espécies da fauna aquática (GOMES, 2011). Os compostos sulfurados também são responsáveis por promover a corrosão em equipamentos do processo de refino e em motores de combustão interna, reduzindo a eficiência destes, além de envenenarem catalisadores automotivos utilizados para purificação dos gases de exaustão, CO e NOx (KIM et al., 2006), intensificando o problema ambiental. Mundialmente, as regulamentações que determinam o teor de enxofre em combustíveis estão cada vez mais rigorosas e no Brasil, a legislação vigente define que este valor em combustível diesel utilizado nos grandes centros não deve ser superior a 10 mg.kg⁻¹ (BRASIL, 2014).

Dentre as principais soluções industriais utilizadas atualmente, o processo de hidrodessulfurização (HDS) ainda tem se destacado, sendo o tratamento convencional utilizado pelas refinarias para a remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis (SENTORUN-SHALABY et al., 2011; SALES et al, 2014). Entretanto, esse processo requer elevado investimento, uma vez que usa condições extremas de operação, temperatura acima de 300 °C, pressão de H₂ de 20-100 atm, e catalisadores sofisticados à base de Co-Mo ou Ni-Mo. Além disso, a HDS é eficiente para a remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos, contudo é menos eficiente para a remoção de benzotiofenos (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados (HERNÁNDEZ-MALDONADO et al.,

2005), os quais permanecem no combustível mesmo após o tratamento.

Com o intuito de atender às especificações legais e reduzir custos operacionais tem-se buscado o desenvolvimento de tecnologias alternativas ou complementares a HDS. Estudos recentes apontam a dessulfurização utilizando adsorventes seletivos, para a retirada destes contaminantes, como uma técnica bastante promissora, podendo, conforme afirmam Zhou, Ma e Song (2009), reduzir o teor de enxofre a menos de 1 mg.kg^{-1} , e operar em condições ambiente sem o uso de H_2 . No entanto, o principal desafio dessa tecnologia está em sintetizar um adsorvente com alta capacidade de adsorção e seletividade para compostos de enxofre refratários a HDS (TEYMOURI et al., 2013). Os principais adsorventes atualmente utilizados com esta finalidade são: materiais zeolíticos, carvão ativado e materiais mesoporosos, tais como SBA-15 e MCM-41. Segundo Teymouri et al. (2013), em geral, os adsorventes disponíveis comercialmente apresentam baixa capacidade de adsorção e seletividade para compostos de enxofre, porém isto pode ser superado a partir de funcionalização dos adsorventes com metais.

Este trabalho contribui com o estudo de uma metodologia alternativa para a hidrodessulfurização, utilizando o processo de adsorção, onde foram utilizados materiais mesoporosos, MCM-41, como sintetizados e modificados. Foram obtidos materiais NiMCM-41 e ZnMCM-41, após modificação com cátions Ni^{2+} e Zn^{2+} e aplicados na dessulfurização de diesel real.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A MCM-41 foi sintetizada por meio do método hidrotérmico, preparando-se inicialmente uma solução aquosa contendo fonte de sílica (sílica gel 60, Macherey-Nagel) e hidróxido de sódio (P.A., Êxodo), com agitação constante e temperatura próxima de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução foi mantida em agitador magnético para uma completa homogeneização, por um período de 2 horas. Em paralelo, foi preparada uma segunda solução aquosa contendo o agente direcionador de estrutura, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98,0%, Vetec), à temperatura ambiente e sob agitação magnética por 1 hora (BARROS, 2005). Ambas as soluções foram introduzidas em um vaso de teflon e misturadas em agitador mecânico por mais 1 hora, para a formação do gel.

O vaso de teflon foi inserido em um reator de aço inox, o qual foi levado à estufa para aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 96 horas. O pH do gel foi corrigido a cada 24 horas para uma faixa entre 9,5 e 10, com ácido acético (99,8%, Proquímicos) a 30% v/v. O sólido resultante foi separado do sobrenadante por filtração à vácuo e lavado, inicialmente, com solução etanólica de HCl (P.A., Proquímicos) (2% v/v), para a remoção de parte do direcionador, depois com água destilada. O sólido filtrado foi

seco em estufa a 120 °C por 2 horas. A Figura 1 apresenta o fluxograma da síntese da MCM- 41.

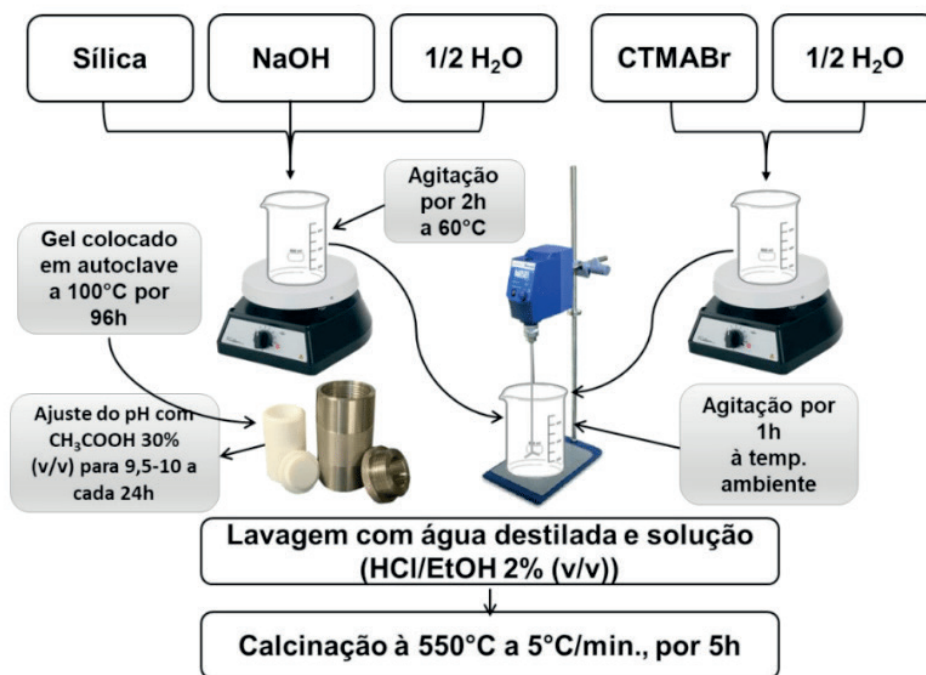


Figura 1. Fluxograma da Síntese de MCM-41

2.2 Impregnação dos adsorventes

Inicialmente foram preparadas soluções etanólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,023 mol/L, e de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,022 mol/L. Cada solução salina foi misturada com 3,0 g do suporte de modo a se obter adsorventes funcionalizados com 5% de Ni e 5% de Zn, respectivamente. As misturas foram realizadas em rotaevaporadores, por 2 h à temperatura ambiente a uma rotação de 120 rpm e por mais 4 horas sob aquecimento em banho Maria, para evaporação lenta do solvente. O sistema foi aquecido progressivamente seguindo a sequência de 40 °C/1h, 60 °C/1h, 80 °C/1h e 100 °C/1h.

2.3 Caracterização dos Adsorventes

As análises de difratometria de raio X foram realizadas usando um Bruker D2 Phaser com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida por 30 kV em corrente de filamento de 10 mA.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Spectrum 65 (Perkin Elmer) Spectrometer com um Universal ATR Sampling Accessory acoplado. Foram realizadas 12 varreduras para cada amostra na faixa de análise de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Para a determinação das propriedades texturais dos adsorventes, foi utilizado o método de adsorção/dessorção de nitrogênio a -195,8 °C (77 K), no equipamento QuantaChrome Nova 2200 E. Para se estimar os valores, os resultados foram tratados

através dos métodos BET e BJH.

Os espectros de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foram obtidos utilizando um espectrômetro *Physical Electronics* PHI 5700 com radiação de Al K α não monocromática (95,2 W, 15 kV e 1486,6 eV) com um detector multicanal. O *software* Multipak versão 9.6.0.15 foi utilizado para a análise dos dados.

2.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas pelo método de banho finito à temperatura ambiente. Neste procedimento, aproximadamente 0,3 g dos adsorventes foram pesados em *erlenmeyers* de 125,0 mL e colocados em contato com soluções de volume constante (8,0 mL) e com diferentes concentrações de enxofre – 50 a 1000 mg.kg⁻¹.

Os *erlenmeyers* foram levados à mesa agitadora (modelo SL 180/DT, marca Solab), onde permaneceram, sob agitação constante de 100 rpm, por 24 horas. Após esta etapa, as soluções sobrenadantes foram separadas dos sólidos adsorventes por centrifugação. Neste método, as misturas foram submetidas à agitação de 1000 rpm, durante 15 min. Os dados experimentais da variação de q_e (mg.g⁻¹) em função de C_e (mg.L⁻¹) foram ajustados pelos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

onde q_e (mg de adsorbato/g de adsorvente) corresponde a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, C_e (mg de adsorbato/litro de solução) é a concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio, q_{max} (mg de adsorbato/g de adsorvente) e K_L (litro de solução/mg de adsorbato) são os parâmetros de Langmuir, sendo q_{max} a capacidade máxima de cobertura da monocamada e K_L a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. K_F e n são constantes de equilíbrio adimensionais chamadas de parâmetros de Freundlich. A constante K_F está relacionada à capacidade de adsorção e a constante n está relacionada à intensidade de adsorção. Valores de n entre 1 e 10 indicam condições favoráveis de adsorção.

2.5 Quantificação do Teor de Enxofre

Osteores de enxofre do óleo diesel real antes e após o processo de dessulfurização foram determinados pela técnica espectrométrica de fluorescência na região do ultravioleta (FUV), utilizando o analisador de enxofre Total HS (Antek Multitek, PAC,

L.P). Para este procedimento seguiu-se o método estabelecido pela norma ASTM D5453.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratometria de raios – X

A análise dos difratogramas exibidos na Figura 2 revelam que o processo de impregnação úmida para a incorporação de íons no suporte mesoporoso MCM-41, não comprometeu severamente a estrutura deste, sendo sugerido pela presença dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200) (MODY et al., 2008). A maior intensidade do pico referente ao plano de reflexão (100), obtida pela amostra 5%NiMCM-41, indica uma maior ordenação dos arranjos dos canais hexagonais dessa amostra.

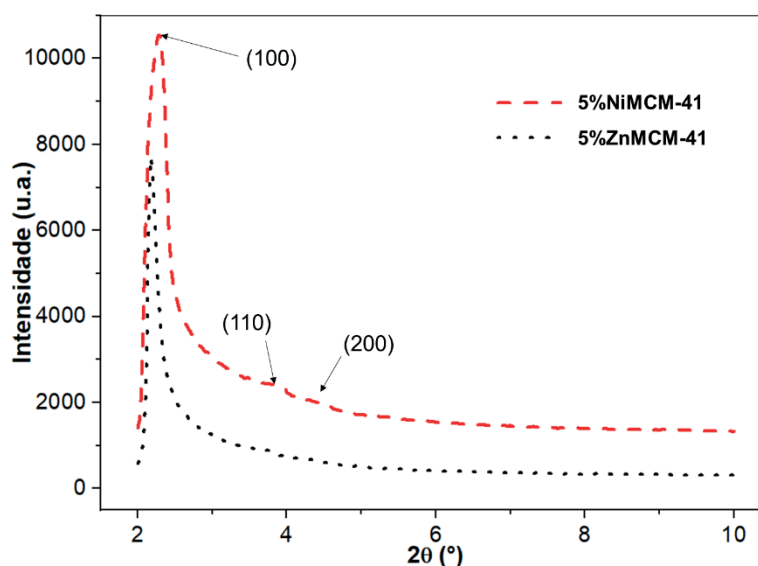


Figura 2. Difratograma de raios X em baixo ângulo dos adsorventes 5%NiMCM-41 e 5%ZnMCM-41.

3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

As análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para o material mesoporoso MCM-41 não calcinado e calcinado, com o objetivo de monitorar a eficiência no processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento de bandas características, como mostrado na Figura 3.

Os espectros dos materiais obtidos, tanto na forma calcinada quanto não calcinada, revelaram bandas características da matriz MCM-41. Ambos os espectros exibiram uma banda vibracional em torno de 3693 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H, tanto da água adsorvida quanto dos grupos silanóis, Si-OH, uma banda em cerca de 1703 cm^{-1} , que pode ser referente ao estiramento da ligação O-H da água

adsorvida na superfície da amostra, uma banda por volta de 1055 cm^{-1} , que pode ser relacionada às vibrações dos grupos siloxanos (Si–O–Si), uma banda em 1230 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de Si–O, bem como a banda situada em 943 cm^{-1} , que pode ser decorrente da vibração Si–OH dos grupos silanóis presentes no material e por fim, a banda em 796 cm^{-1} , referente aos estiramentos assimétricos da ligação Si–O, típica de sílica condensada, responsável por formar a superfície deste material poroso (CARVALHO et al., 2015).

No espectro observado para a amostra não calcinada, verificam-se duas bandas de transmitância referentes à presença do direcionador orgânico em aproximadamente 2933 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos das ligações C–H dos grupos CH_2 e CH_3 nas espécies de CTMA^+ (ROIK; BELYAKOVA, 2013) e outras duas na faixa de $1494 - 1355\text{ cm}^{-1}$, referente à deformação assimétrica do grupo metil na espécie $\text{CH}_3\text{--N}^+$. Essas bandas não estão presentes no espectro do material calcinado, o que pode ser atribuído à remoção do direcionador após o processo de calcinação.

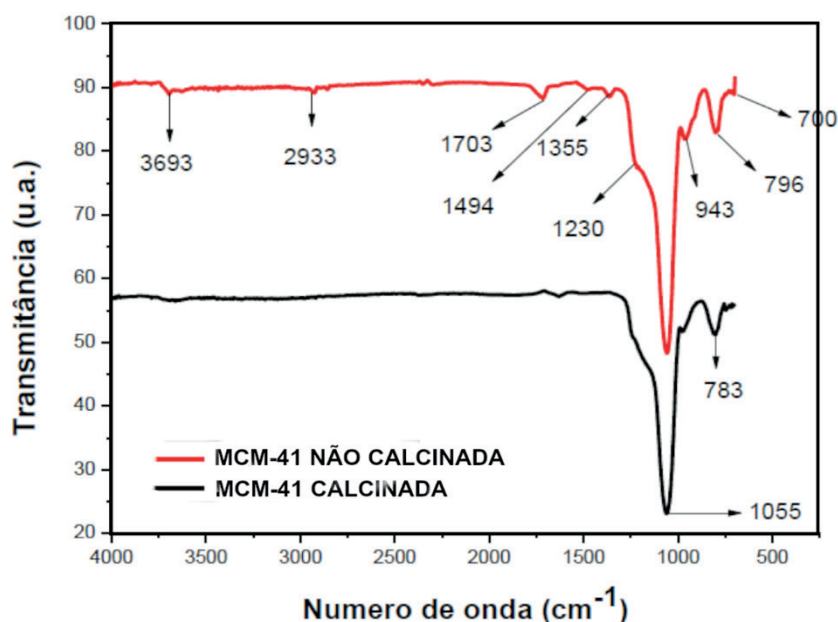


Figura 3. FTIR das amostras de MCM-41 calcinadas e não calcinadas.

3.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do material mesoporoso MCM-41 calcinado, está mostrado na Figura 4.

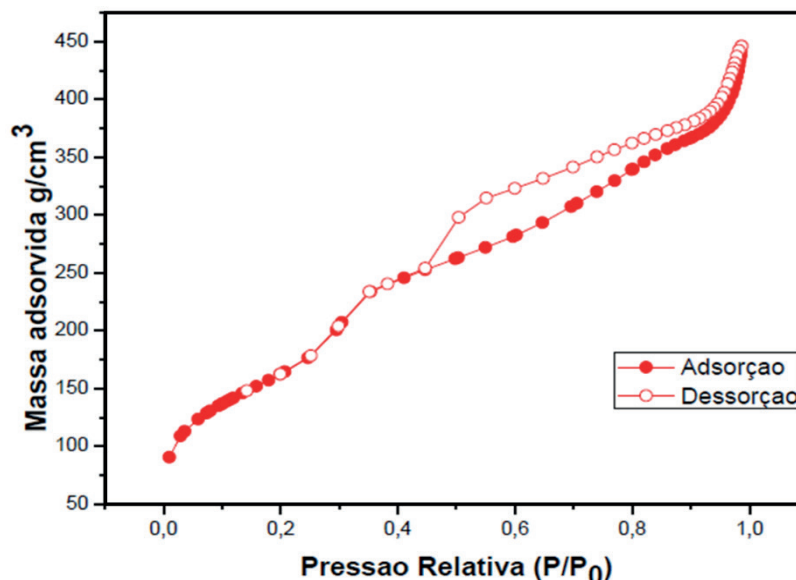


Figura 4. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K da amostra calcinada de MCM-41.

A análise do resultado revelou que a amostra MCM-41 calcinada apresenta isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985). Observa-se que a isoterma aponta para a presença de histerese do tipo H3, típica de mesoporosos em forma cônica ou de cunha (CASTRO, 2009). O aumento rápido da quantidade de N_2 adsorvida é observado sobre uma pequena faixa de pressão relativa ($0,3 < P/P_0 < 0,4$), devido à condensação capilar deste gás no interior dos mesoporos, o que pode estar relacionado a uma distribuição de tamanho de poros uniforme e elevada ordem estrutural (TEYMOURI et al., 2013).

As propriedades texturais do suporte mesoporoso MCM-41 calcinado estão descritas na Tabela 1.

Amostra	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)
MCM-41	608	0,66	4,4

A_{BET} = área específica; V_p = volume médio de poros; D_p = diâmetro médio de poros.

Tabela 1. Propriedades texturais da amostra MCM-41 calcinada.

3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica de raios X estão mostrados na Figura 5. Os espectros confirmam a presença dos metais incorporados à superfície dos suportes, indicando a efetividade do método de impregnação.

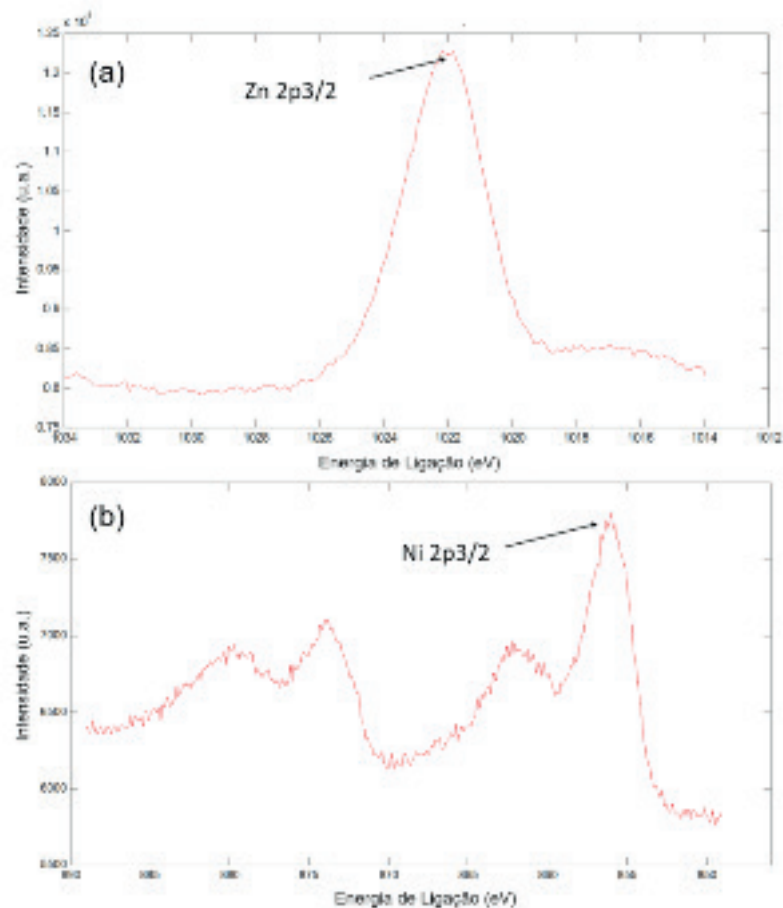


Figura 5. Espectros de XPS para amostras (a) 5%NiMCM-41 e (b) 5%ZnMCM-41.

3.5 Estudo de Equilíbrio de Adsorção

Analisando-se a Figura 6 e a Tabela 2, nota-se que os dados experimentais de adsorção para a amostra MCM-41 calcinada adequaram-se melhor ao modelo matemático de Freundlich, com maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,974$). Além disso, o valor de n compreendido entre 1 e 10 ($n = 1,24$) indica que o sistema de adsorção é favorável.

Para a adsorção de compostos de enxofre pelos adsorventes 5%ZnMCM-41 e 5%NiMCM-41, nas concentrações estudadas, o modelo de monocamada de Langmuir foi capaz de proporcionar um melhor ajuste aos dados experimentais, com R^2 de 0,990 e 0,918, respectivamente, em relação ao modelo de Freundlich, com R^2 de 0,934 e 0,694, respectivamente. O melhor ajuste aos modelos de equilíbrio de adsorção pelos materiais modificados com íons metálicos frente ao suporte não modificado sugere que a impregnação com metais de transição ofereceu sítios ativos entre os adsorventes e os compostos de enxofre (Tang et al., 2011). Entre os adsorventes avaliados, o 5%ZnMCM-41 obteve a maior capacidade de adsorção máxima, $q_m = 6,82$ mg de adsorbato/g de adsorvente.

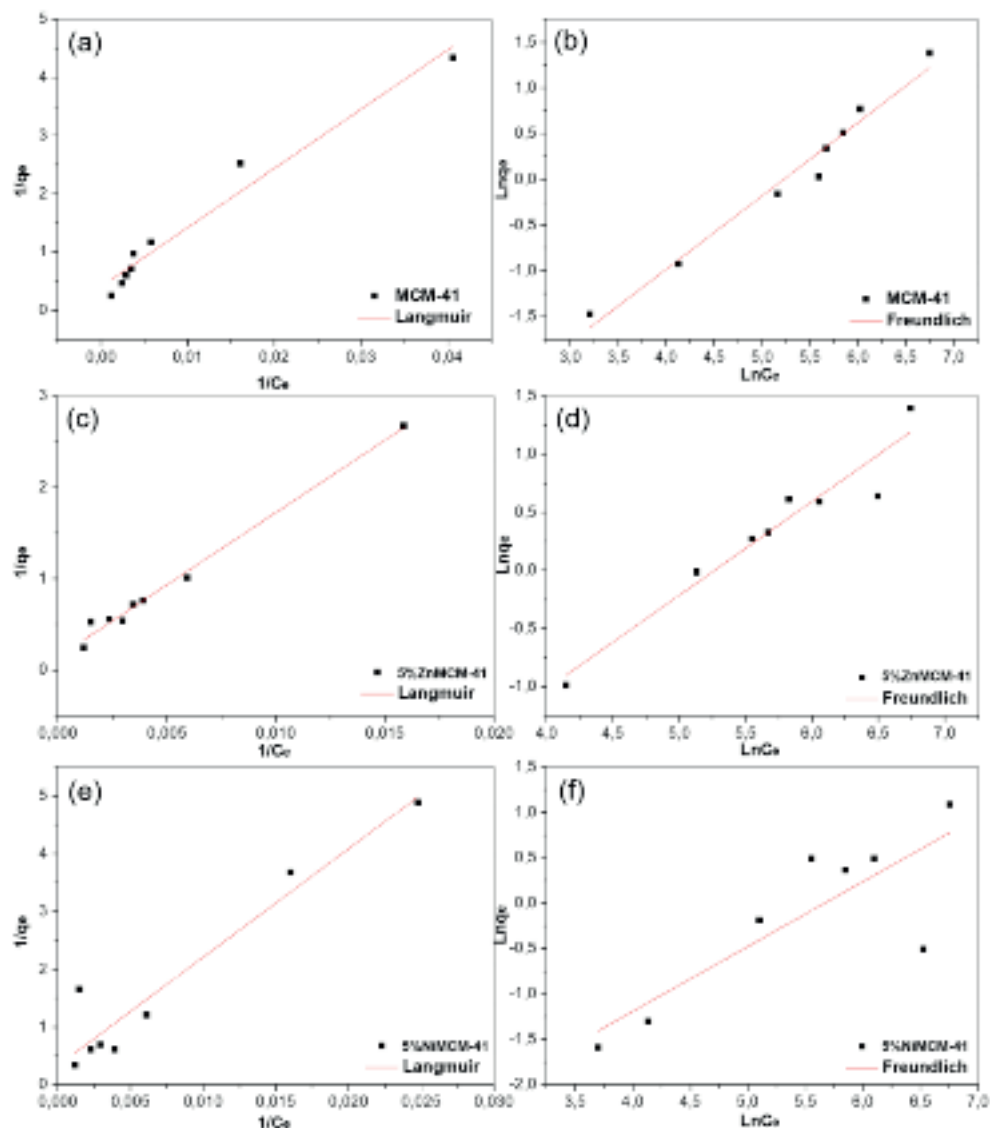


Figura 6. Isothermas de adsorção dos materiais avaliados ajustadas aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich.

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	n	R^2
MCM-41	0,004	2,24	0,966	0,015	1,24	0,974
5%ZnMCM-41	0,001	6,82	0,990	0,014	1,24	0,934
5%NiMCM-41	0,002	2,98	0,918	0,017	1,40	0,694

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio das isothermas de Langmuir e Freundlich para os adsorventes estudados.

4 | CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios X mostraram que as peneiras moleculares MCM-41 não sofreram colapso após modificação com metais de transição, além disso as análises

de XPS confirmaram a presença de íons Zn^{2+} e Ni^{2+} , o que é um indicativo de que o método de impregnação foi eficiente. Os materiais 5%ZnMCM-41 e 5%NiMCM-41 adequaram-se melhor ao modelo de monocamada de Langmuir, o que sugere que o processo de adsorção ocorre preferencialmente por quimissorção, como esperado. A maior capacidade adsortiva máxima foi obtida pela amostra 5%ZnMCM-41, sendo cerca de 3 vezes maior em relação a MCM-41 sem metal.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela concessão de bolsas de pós-graduação, ao Laboratório de Tecnologias Energéticas da UFRN (LTEN), onde foi realizado o procedimento de bancada, ao professor Dr. Enrique Rodriguez-Castellon, da Universidade de Málaga/ES, pela realização de análises de XPS, ao Laboratório de Peneiras Moleculares da UFRN (Labpemol), pelas análises de DRX, e à Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), pela parceria e fornecimento de amostras.

REFERÊNCIAS

BARROS, J. M. F. **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**. 2005. 109f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Relatório de acompanhamento e avaliação do PROCONVE/PROMOT**. Brasília: MMA, 2014.

CARVALHO, L. S., et al. Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO₂ capture. **Adsorption**, v. 21, p. 597-609, 2015.

CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e AIMCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. 2009. 142f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2009.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. 2011. 124f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2011.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., et al. Desulfurization of Transportation Fuels by π -Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)- zeolites. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 56, p. 111-126, mar. 2005.

KIM, J. H. et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, p. 74-83, jan. 2006.

MODY, H. M., et al. A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability. **Journal of Porous Materials**, v. 15, p. 571-579, 2008.

ROIK, N. V.; BELYAKOVA, L. A. Sol– gel synthesis of MCM-41 silicas and selective vapor-phase modification of their surface. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 207, p. 194-202, 2013.

SALES, R. V. et al. **Petro & Química**, v. 356, p. 43 – 47, 2014.

SALES, R. V. Dissertação (Mestrado em química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SENTORUN-SHALABY, C., et al. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 718-726, 2011.

SING, K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, p. 603-619, jan. 1985.

TANG, H. et al. Improvement in diesel desulfurization capacity by equilibrium isotherms analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 78, p. 352-356, 2011.

TEYMOURI, M. et al. Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 257-264, 2013.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 87, p. 190-199, 2009.

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GCxGC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento

Programa de Pós-Graduação em Química, UFS,
Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa Elze,
49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil, *e-mail*:
lisiane@ufs.br

Roberta Menezes Santos

Rede de Biotecnologia do Nordeste – RENORBIO/
UFS, Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa
Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil,
lisiane@ufs.br

Flaviana Cardoso Damasceno

Rede de Biotecnologia do Nordeste – RENORBIO/
UFS, Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa
Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil,
lisiane@ufs.br

Silvia Maria Silvia Egues

Programa de Pós Graduação em Engenharia de
Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Av.
Murilo Dantas, 300, Prédio do ITP, Farolândia,
49032-490, Aracaju, SE, Brazil, *e-mail*: egues@
ibest.com.br

Elton Franceschi

Programa de Pós Graduação em Engenharia de
Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Av.
Murilo Dantas, 300, Prédio do ITP, Farolândia,
49032-490, Aracaju, SE, Brazil, *e-mail*: egues@
ibest.com.br

Lisiane dos Santos Freitas

Programa de Pós-Graduação em Química, UFS,
Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa Elze,
49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil, *e-mail*:
lisiane@ufs.br
Rede de Biotecnologia do Nordeste – RENORBIO/

UFS, Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa
Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil,
lisiane@ufs.br

RESUMO: Neste trabalho foi avaliado o comportamento da distribuição de compostos ácidos nas frações SARA de petróleo oriundo do Pré-Sal empregando a Cromatografia Líquida Preparativa. O fracionamento foi realizado em sistema “home made” com pressão constante (1500 psi) para avaliar o efeito do fluxo de solvente, tamanho da coluna, quantidades de solvente e a razão benzeno:hexano dos aromáticos. A extração por troca iônica é utilizada para limpeza dos ácidos da fração de resinas e a análise de todas as condições experimentais foi realizada por GC/MS e a melhor condição analisada por GCxGC/TOF-MS. Os resultados mostraram que as variáveis como quantidade de adsorvente e quantidade de benzeno utilizado para a extração de compostos aromáticos têm influência na separação das frações e na caracterização dos ácidos naftênicos. A técnica de cromatografia bidimensional abrangente mostrou-se muito importante para a análise qualitativa de ácidos, contribuindo para a identificação de ácidos cíclicos e com mais de dois anéis na estrutura.

PALAVRAS-CHAVE: Petróleo, Frações, SARA, Ácidos, GCxGC

ABSTRACT: In this work is to study the behavior of the acids distribution in the separate the petroleum from the “pre-salt reservoir” in saturates, aromatics, resins and polar compounds employing the Preparative Liquid Chromatography technique. The separation is realized in *home made* system with constant pressure (1500 psi) to evaluate the effect of the solvent flow, length of the column, quantities of solvent and the ratio benzene/hexane of the aromatics. The ion-exchange extraction is used for clean-up of the acids of the resins fraction and the analysis of every experimental conditions were realized by GC/MS and the better condition analyzed in GCxGC /TOF-MS. The results show that the variables as quantity of adsorbent and benzene quantity used for an extraction of the aromatic compounds have influence in the separation of the fractions. The comprehensive two-dimensional gas chromatography technique shows to be very important for acids qualitative analysis contributing for the identification of cyclic acids with two and ring in the structure.

KEYWORDS: petroleum, SARA, acids, GCxGC, fractions

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, divididos em (P) parafinas, (I) isoparafinas, (O) olefinas, (N) naftênicos e aromáticos (P.I.O.N.A), ou compostos das famílias (S) saturados, (A) aromáticos, (R) resinas e (A) asfaltenos (SARA) (Ahmad et al., 2011). O fracionamento geralmente é realizado por cromatografia em coluna aberta (CCA), cromatografia líquida preparativa (PLC), cromatografia por fluído supercrítico (SFC) (Islas-Flores et al., 2005; Rogers et al., 2002).

A CCA consome grande quantidade de solvente e tempo, enquanto o SFC é uma técnica de separação verde que necessita de um alto custo do aparato experimental para trabalhar com o fluído acima da região crítica. A PLC pode ser usada para otimizar a quantidade do solvente e a fase estacionária, ter maior controle do fluxo e pressão.

Devido à complexidade do petróleo, para se obter a composição detalhada dos compostos ácidos faz-se necessário a realização de muitas etapas de separação para a elucidação deste grupo de compostos. Os ácidos naftênicos apresentam baixa volatilidade, são quimicamente estáveis, podem agir como surfactantes das emulsões, provocam a corrosão nos equipamentos de refinaria, além de contribuir para a toxicidade de vários organismos causando problemas ao ambiente marinho (Meihan et al., 2008; LESHUK ET AL, 2018). Geralmente, a análise desses ácidos envolve extrações com fases estacionárias de troca aniônica como SAX (amina quaternária) e NH_2 (amino), mas tem sido amplamente modificada para a recuperação de compostos ácidos em óleos crus (De Conto, 2012, Schemeth et al., 2018).

O petróleo tem grande quantidade de isômeros ácidos e outros compostos que podem co-eluir com esses compostos, portanto as separações multidimensionais são idealmente adequadas para enfrentar os desafios analíticos associados a sua

determinação (Nizio et al, 2012). A cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) é muito difundida para análise de ácidos naftênicos, mas perde espaço para técnicas como a cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC) (Vanini et al, 2018). A técnica é usada *on-line* ou *off-line* com outras técnicas de separação para resolver problemas de identificação nas amostras complexas e tem melhorado a resolução de misturas complexas não resolvidas (UCM) em amostras de petróleo (Dutriez et al, 2013). Os hidrocarbonetos são muito estudados, mas é fácil encontrar aplicações para a caracterização de compostos ácidos, enxofre e nitrogenados no óleo (Machado et al., 2011).

A identificação dos hidrocarbonetos e compostos ácidos em frações de petróleo ou óleo bruto tem sido avaliada por PLC e GC×GC. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as correlações entre as frações saturadas e hidrocarbonetos aromáticos e a análise dos ácidos naftênicos realizados por GC/MS e GC×GC/TOF-MS após a separação empregando um sistema “home made” de cromatografia líquida preparativa.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras e Reagentes

A amostra de petróleo utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa PETROBRAS. Para a separação dos maltenos, anteriormente foi removido os asfaltenos afim de evitar a obstrução na entrada da coluna de acordo com a metodologia de Shi et al., 2010. Para o fracionamento dos maltenos foram utilizados hexano, benzeno, diclorometano, metanol, na extração em fase sólida (SPE) os ácidos foram eluídos com éter etílico e ácido fórmico de grau analítico (Merck, Darmstadt, Germany). A separação dos compostos foi realizada em sistema pressurizado com coluna de sílica em quatro frações (hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, compostos polares 1, compostos polares 2) e a fração de compostos polares 1 foi transferida para cartuchos com fases estacionárias comerciais NH₂ (Strata - aminopropyl silica) da Phenomenex para o *clean-up* dos ácidos naftênicos.

2.2 Fracionamento do Petróleo em Coluna Sílica Gel

O sistema de fracionamento pressurizado é composto por um reservatório de solvente ligado a uma bomba de HPLC por um tubo de polietileno (1,0 m × 3,0 mm), uma coluna de aço inoxidável (30 cm × 5 mm) empacotada com sílica gel (0,040–0,063 mm, Merck, Darmstadt, Germany). O sistema opera com pressão 1500 psi. O fracionamento foi otimizado usando 4 variáveis e 9 experimentos. As variáveis foram: razão amostra/adsorvente, volume/fluxo de solvente e razão benzeno/hexano para extração das frações aromáticas, conforme mostrado na Tabela 1. O petróleo foi

adicionado ao topo da coluna (30 ou 50 cm). O solvente pressurizado passa através da coluna e as frações são coletadas. Quatro solventes, com aumento de polaridades foram usados e produzidas 4 frações da seguinte forma: hexano (F1- hidrocarbonetos saturados), hexano/benzeno (F2 – hidrocarbonetos aromáticos), benzeno/acetona/diclorometano (F3- compostos polares 1) e metanol (F4 – compostos polares 2).

Propriedades	Analises
Densidade (°API)	16,8
Acidez Total, mg KOH g ⁻¹	3,35
N, % w/w	0,36
S, % w/w	0,56
Saturados	44,8
Aromáticos	31,3
Resinas	21,6
Asfaltenos	2,3

Tabela 1 – Principais propriedades petróleo empregado neste estudo.

2.3 Remoção dos Ácidos por Extração em Fase Sólida

Na SPE, a fase estacionária comercial NH₂ foi usada de acordo com Conto et al., (2012) para limpeza da fração (F3) obtida utilizando coluna de sílica. O cartucho de SPE com 500 mg de fase estacionária foi condicionado com 5 mL de hexano. Depois, a fração F3 (ácidos) foi eluída através da coluna e os interferentes removidos por eluição com 10 mL de hexano. A extração da fração ácida da amostra foi realizada por eluição com 20 mL de éter etílico contendo 10% (v/v) de ácido fórmico. Subsequentemente, a fração ácida foi seca sob fluxo de gás N₂. Uma amostra de 1000 mg L⁻¹ foi derivatizada para posterior análise cromatográfica.

2.4 Derivatização

Inicialmente, a fração ácida foi derivatizada com N-tert-butildimetilsilil-N-metil-trifluoroacetamida (MTBDSTFA) conforme metodologia descrita por Campos et al., (2006). A fração ácida foi dissolvida em 200 µL de diclorometano e transferida para um *vial* adicionado 20 µL de agente derivatizante. A derivatização ocorreu sob fluxo de nitrogênio, em câmara fechada para evitar a polimerização do MTBDSTFA. Em seguida, os *vials* foram colocados em banho de areia 60 °C por 20 min, depois diluída em 1 mL de diclorometano e analisada por cromatografia gasosa.

2.5 Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas das frações orgânicas derivatizadas foram conduzidas em dois sistemas: GC/qMS (cromatografia gasosa/espectrometria de massas quadrupolar) e o melhor resultado analisado por GC×GC/TOF-MS. As análises no GC/qMS foram conduzidas em equipamento da Shimadzu, modelo QP 5050A, equipado com coluna capilar OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As injeções foram realizadas no modo *split* (1:20) a 280 °C, usando gás de arraste hélio (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99,999% pureza) sob fluxo 1 mL min⁻¹. O detector com analisador Quadrupolo foi operado em modo de ionização por impacto eletrônico (70 eV) e a temperatura de interface 300 °C. A programação da rampa foi 75 °C, taxa de aquecimento 2 °C min⁻¹ até 280 °C por 30 min.

O sistema bidimensional usando foi um GC×GC/TOF-MS Pegasus IV (Leco Instruments, Saint Joseph, MI, USA), equipado com um Agilent 6890N GC (Agilent Technology, DE 153 Wilmington, USA), um modulador de jato quadrupolo de nitrogênio líquido e um amostrador automático CTC-Combi Pal (NC USA). Na primeira dimensão (1D) foi empregada uma coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e na segunda dimensão (2D) uma coluna DB-17ms (1,94 m x 0,18 mm x 0,18 µm). O injetor foi mantido a 280 °C, usando gás hélio (1 mL min⁻¹). A programação da temperatura foi inicialmente mantida a 40 °C por 2 min, aumentada para 120 °C com taxa 10 °C min⁻¹, depois 3 °C min⁻¹ até 180 °C e logo a seguir aquecido 10 °C min⁻¹ até 270 °C por 10 min.

A temperatura da coluna na segunda dimensão, após otimização foi mantida em 30 °C acima do forno principal. A linha de transferência MS e a temperatura foram ambas 200 °C, energia de ionização (70 eV). Faixa de massa 50–500 u, 250 scans/s e a voltagem do detector (1550 V). O processamento dos dados foi realizado utilizando software Leco ChromaTOF, versão 3.32.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Procedimento de Fracionamento em Cromatografia sob Pressão

Os experimentos realizados de acordo com a Tabela 1 separam as frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e duas frações de compostos polares. A Figura 1 mostra a recuperação em massa obtida com o procedimento de fracionamento. Na primeira fração (hidrocarbonetos saturados) foram encontrados entre 33,2 e 46,3% m/m, enquanto que na segunda fração (hidrocarbonetos aromáticos) o percentual ficou entre 14,1 e 29,4%.

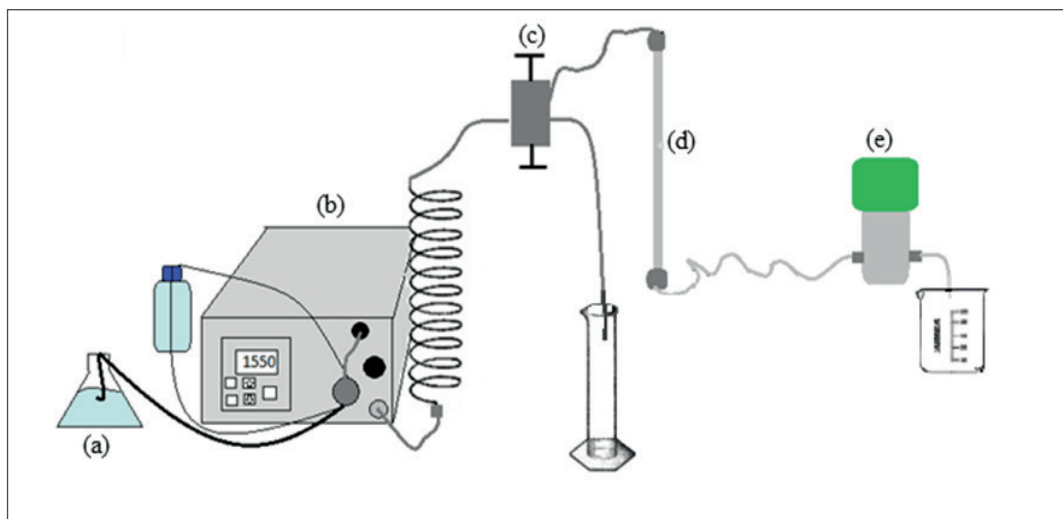


Figura 1 – Amostras petróleo fracionadas em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R), e asfaltenos (As) nas condições experimentais descritas na Tabela II.

A remoção dos hidrocarbonetos nas duas frações pode afetar a eluição dos compostos ácidos presentes nas amostras. Os compostos ácidos foram eluídos com outros compostos na fração 3 e sua recuperação obtida variou de 21,5 para 39,5% m/m. As frações 1 e 2 não removeram totalmente os hidrocarbonetos (76,1% m/m) presentes na amostra, pois ainda estes compostos estão presentes na fração 3.

Os experimentos mostraram recuperações satisfatórias com valores entre 95,9 e 100,6 % m/m. Os compostos mais polares foram removidos da coluna com metanol na última fração com percentual de massa mínimo de 1,5% e máximo de 11,81%.

O experimento 4, com menor recuperação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, tem a maior recuperação na terceira fração. Por outro lado, os experimentos 2, 3 e 5 mostraram menor recuperação da fração 3 e alta recuperação das frações de hidrocarbonetos.

A relação amostra/adsorvente influenciou na recuperação das três frações iniciais. A Figura 2 mostrou que quanto mais a fração 1 foi removida, menor foi a massa das frações 2 e 3. Os experimentos 1, 2 e 3 mostraram que, à medida que aumentou a relação amostra/adsorvente aumentou a massa da fração hidrocarbonetos.

A fração 1 apresentou pouco afinidade com a sílica e foi facilmente solúvel em solvente apolar. A relação entre a fase estacionária e os compostos pode ser explicada pela seletividade que depende da capacidade que o adsorvente possui em reter alguns compostos e discriminar outros. Segundo Liar et al., (1998), os hidrocarbonetos saturados presentes no petróleo não têm afinidade com a sílica, portanto não são retidos na coluna, mas os compostos polares podem ter interações como dipolo/dipolo, ligação de hidrogênio e outros que mais atraem fase estacionária.

De acordo com ficha técnica da empresa a amostra utilizada neste trabalho apresentou 31,3% em massa de compostos aromáticos. Para remover esses compostos foram realizados testes com concentração variada de benzeno. Forças de solventes inadequadas resultaram em muita sobreposição entre as frações quando

a coluna de sílica foi usada para separar aromáticos de outros compostos presentes na amostra. Nos experimentos 1, 4, 5 foi possível avaliar a influência do benzeno na segunda fração. A recuperação com 0,05, 0,1 e 0,5 de relação benzeno/hexano foi de 14,1%, 25,8% e 29,4%, respectivamente. Embora os testes tenham obtidos menores valores em relação à amostra, a recuperação aumenta com maiores concentrações de benzeno.

Os mecanismos de adsorção dos compostos aromáticos, em fase normal, são tipicamente regidos por forças eletrostáticas. O benzeno e hidrocarbonetos aromáticos são considerados moléculas apolares porque não possui ou tem pouco momento de dipolo, mas tem um maior momento de quadrupolo (Wan, 1997). A tendência de polarização facilita a solubilidade dos compostos aromáticos retidos em sílica. A maior remoção dos compostos foi realizada quando aumenta a interação pi-pi entre o benzeno e compostos aromáticos.

Outros efeitos podem ser manipulados para não interferir na co-eluição dos picos, como selecionar o volume apropriado de solvente, a taxa de fluxo do solvente e comprimento da coluna. Neste trabalho o volume de 15 e 25 mL e o fluxo 0,5 e 1,0 mL min⁻¹ do solvente foram avaliados (experimentos 5, 6 e 7), mas a separação total não foi efetiva. Com relação ao comprimento da coluna, o aumento do volume do solvente proporcionou maior interação do solvente com a coluna e facilitou a separação dos picos. Os compostos polares com forte interação com sílica movimentaram o tempo de eluição e ficaram mais retidos na coluna. Nos experimentos 1 e 9 a coluna de comprimento foi aumentada de 30 a 50 cm e a fração 1 diminuiu de 38 para 36% em massa e a fração 2 de 29,5 para 24% em massa, mas a fração 3 aumentou de 27,6 para 29,6% em massa, respectivamente, demonstrando que não houve diferenças nestas frações.

3.2 Caracterizações dos Compostos Ácidos

3.2.1 ANÁLISES GC/qMS

A fração F3 dos 9 experimentos foram analisadas por GC/qMS e mostraram diferenças nas composições dos ácidos naftênicos. Os ácidos naftênicos $Z=0$, $Z=-2$, $Z=-4$, $Z=-6$ corresponde aos ácidos naftênicos de cadeia acíclica e ácidos de 1, 2 e 3 anéis, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 2. A distribuição de ácidos foi dependente das condições de fracionamento, mas os ácidos acíclicos corresponderam a mais de 72% dos ácidos presentes na amostra.

Pode ser observado que a distribuição diminui com o aumento do número de anéis. Somente os experimentos 3, 4, 8 e 9 mostraram compostos com 3 anéis, o qual corresponde a um valor menor que 10%. Os ácidos com 1 anel foram encontrados em todos os experimentos, enquanto que os ácidos com 2 anéis não foram encontrados nos experimentos 3 e 5.

Exp.	Coluna (cm)	Amostra/ Adsorvente (g/g)	fluxo (mL min ⁻¹)	Solução de BH*	
				benzeno/ hexano (v/v)	volume (mL)
1	30	0,04	0,5	0,5	15
2	30	0,06	0,5	0,5	15
3	30	0,09	0,5	0,5	15
4	30	0,03	0,5	0,05	15
5	30	0,03	0,5	0,1	15
6	30	0,03	0,5	0,1	25
7	30	0,03	1	0,1	25
8	50	0,04	0,5	0,5	15
9	50	0,02	0,25	0,5	15

Tabela 2 – Condições experimentais para fracionamento do petróleo usando coluna de sílica.

Quando aumentou a razão amostras/adsorvente nos experimentos 1, 2 e 3 diminuiu a proporção de ácidos acíclicos em relação aos ácidos cíclicos. Como os ácidos cíclicos estão presentes em baixa concentração, a pequena quantidade de amostras pode ser um fator limitante na identificação destes ácidos.

A coluna de 50 cm de comprimento mostrou melhor separação das frações e foi possível identificar maiores quantidades de compostos ácidos acíclicos e cíclicos quando comparado com os experimentos realizados em coluna de 30 cm. Nos experimentos 4 e 5 foi possível avaliar a influência da razão benzeno/hexano na extração dos compostos ácidos (fração 3). A eluição da fração 3 mostrou-se dependente das frações de hidrocarbonetos, os compostos acíclicos correspondem a mais de 91% da distribuição dos ácidos e no experimento 5 na concentração de 0,1 v/v benzeno/hexano não foi possível identificar ácidos cíclicos com dois ou mais anéis. Os resultados indicaram que compostos cíclicos podem ser eluídos juntamente com compostos aromáticos na fração 2.

A Figura 2 mostra o gráfico em três dimensões das análises GC/qMS de quatro experimentos selecionados. A distribuição dos ácidos naftênicos foi realizada em um total de 27 tipos de ácidos, sendo identificados com números de carbono variando de C6 a C20.

Os ácidos de 1 anel indicam a presença de compostos de baixa massa molecular, principalmente na faixa de C6-C8 e os ácidos de 2 anéis apresentaram compostos acima de C10. Já os compostos acíclicos mostraram compostos em todas as distribuições.

A maior concentração do benzeno na eluição da fração 2 influenciou na identificação dos compostos ácidos. No experimento 4 os ácidos com Z=-4 e Z=-6 tem de 12 a 17 carbonos e Z=-2 tem 7 e 8 carbonos. No experimento 5 os ácidos maiores têm 17 carbonos, enquanto que no experimento 4 têm 14 carbonos.

A mudança na taxa de fluxo influenciou na quantidade dos ácidos com cadeias

longas. Os aumentos da vazão promoveram a eluição pela força mecânica e favoreceram remoção de compostos com baixa interação com a fase estacionária. Assim como, o aumento do comprimento da coluna (experimentos 8 e 9) apresentou área total reduzida em comparação com outros experimentos com coluna de 30 cm. O aumento de pratos teóricos aumenta a separação entre os compostos, pois aumenta a quantidade de sítios ativos e promove mais interações com compostos, no entanto, polares e às vezes pode apresentar interações irreversíveis.

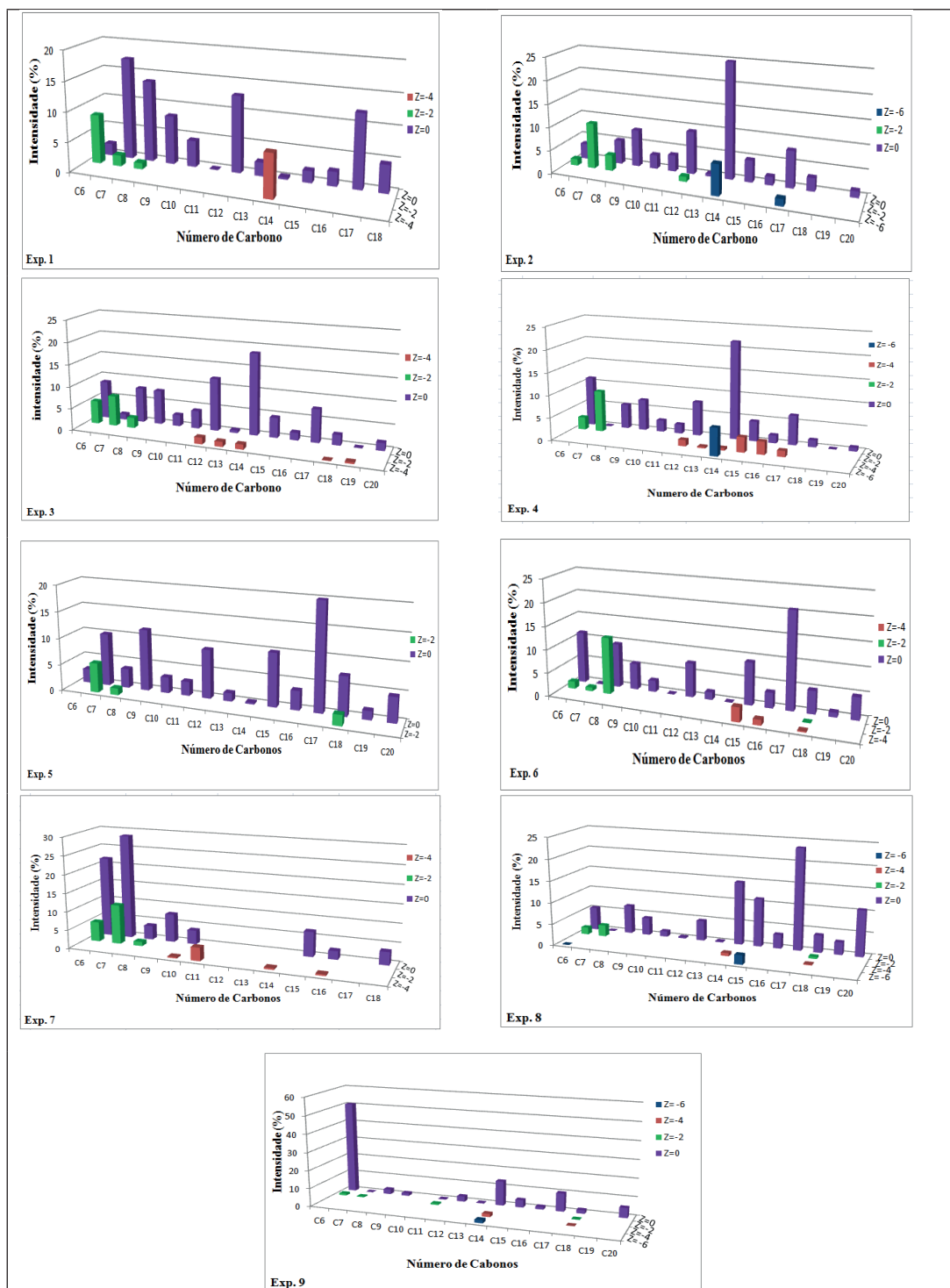


Figura 2 – Distribuição dos ácidos depois do fracionamento do petróleo em coluna de sílica.

3.2.2 ANÁLISES GCxGC/TOF-MS

Como o GC/qMS foram detectados 74 ácidos naftênicos nas amostras, permitindo a identificação de compostos lineares e cíclicos ($Z=0$, $Z=-2$ e $Z=-4$) no óleo bruto. No entanto, o GCxGC apresentou melhor desempenho, identificando uma quantidade muito maior de isômeros e alguns ANs com três anéis, confirmando sua alta sensibilidade e capacidade de identificação (135 compostos). Estes resultados foram reforçados pelo uso de algumas ferramentas como software Cromatof™ do equipamento e os gráficos de dispersão que mostram a distribuição estruturada dos ANs no espaço bidimensional. A Figura 3 mostra os cromatogramas dos ácidos e os gráficos de dispersão para as classes de compostos de acordo com a estrutura e o número de anéis.

A distribuição dos ácidos mostrou a complexidade da amostra de petróleo, mesmo após o processo de fracionamento. Os ácidos foram distribuídos no espaço de acordo com a estrutura. A série de ácidos lineares eluiu primeiro na segunda dimensão enquanto que os ácidos cíclicos indicaram uma retenção maior na segunda dimensão, o que favoreceu a distribuição de forma estruturada. Na cromatografia bidimensional foi possível fazer a identificação de maiores quantidades de compostos ácidos, mostrando que muitos isômeros não foram percebidos na cromatografia monodimensional. A sensibilidade das análises está ligada à menor interferência da linha de base e à melhor distribuição no espaço. O aumento da resolução é devido ao sistema de modulação, o qual favorece a detecção de compostos traços.

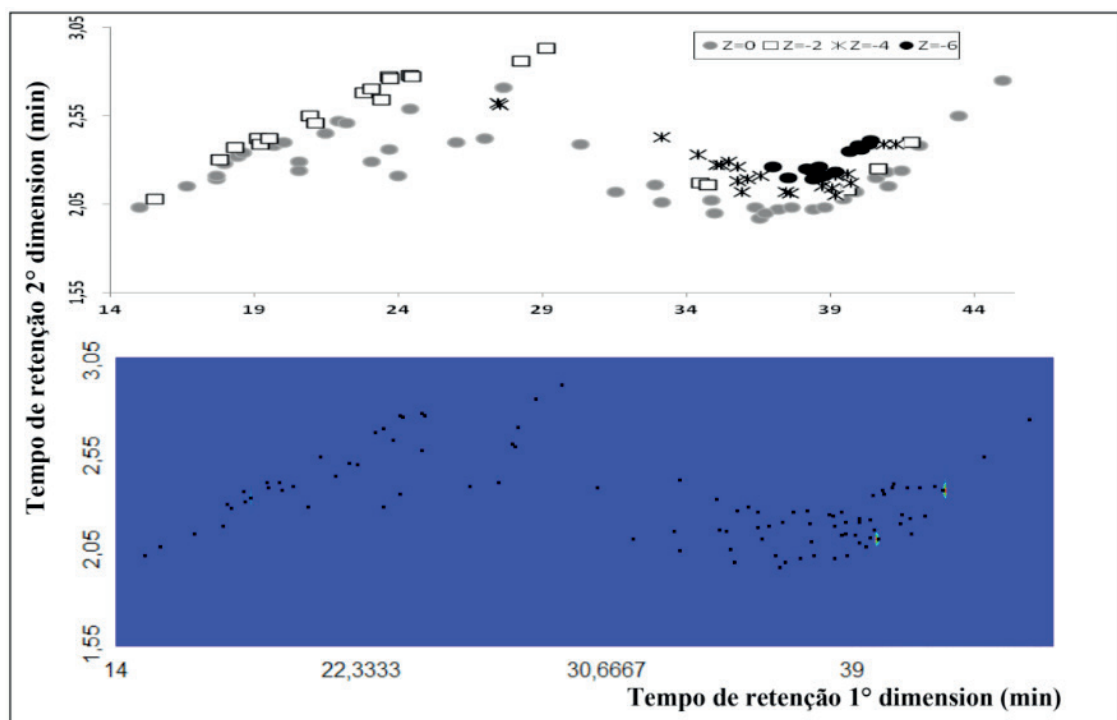


Figura 3 – Cromatogramas bidimensional e gráficos de dispersão ilustrando a distribuição dos ácidos lineares e com um, dois e três anéis ($Z=0$, $Z=-2$, $Z=-4$ e $Z=-6$, respectivamente).

Um amplo número de co-eluições foram encontrados usando GC/qMS. Em particular, co-eluições de compostos com dois ou mais anéis e ácidos lineares, bem como compostos individuais de difícil identificação. Algumas das co-eluições foram resolvidas por GCxGC/TOF-MS outras necessitam de mais etapas de fracionamento antes da análise por cromatografia bidimensional. A Figura 4 mostra uma região expandida com co-eluições.

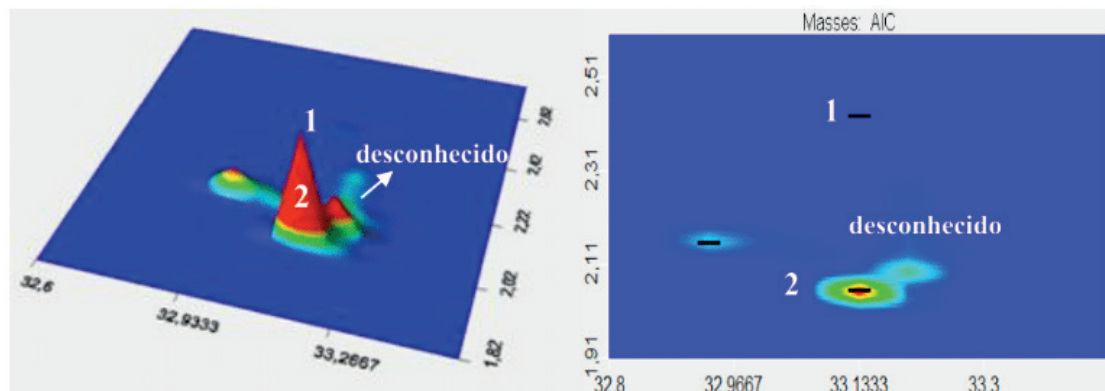


Figura 4 – Região expandida dos ácidos nos cromatogramas do GCxGC/TOFMS dos ácidos contendo compostos desconhecidos com co-eluições dos ácidos lineares (C11, Z=0; m/z =243) e ácidos cíclicos (C11, Z= -4; m/z = 239).

Como fica claro na Figura 4, GCxGC/TOF-MS oferece a separação dos compostos que não foram separados na primeira dimensão. Três compostos com o mesmo tempo de retenção na primeira dimensão, mas bem separados na segunda dimensão foram selecionados para maiores estudos detalhados. A maior intensidade dos ácidos lineares mascara os ácidos cíclicos de baixa concentração, porém os ácidos lineares são afetados por outros compostos desconhecidos. A identificação adequada da estrutura dos ácidos é usada como marcador biológico em geoquímica e índice de corrosividade na indústria de petróleo (Dias et. al., 2014). De acordo com Lo et. al., (2006) ácidos naftênicos com múltiplos anéis implicam estruturas ramificadas com mais carbonos, que são bem conhecidos por serem mais resistentes à degradação microbiana.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados reportados evidenciam a necessidade de uma etapa de pré-separação bem elaborada envolvendo processos de extração, separação e derivatização química, antes das análises por GC/qMS, para a caracterização completa dos ácidos naftênicos em petróleo. O processo de separação da amostra em frações foi capaz de eliminar uma grande quantidade de compostos interferentes, mas os ácidos podem ser extraídos em frações de hidrocarbonetos e conseqüentemente não foi identificado corretamente quando o fracionamento não foi eficiente. As variáveis adsorvente/amostra, quantidade de benzeno e taxa de fluxo influenciou na recuperação

de compostos ácidos da amostra.

A elucidação da composição do petróleo por GC/qMS ou GC×GC/TOF-MS foi essencial para este tipo de amostra na melhor determinação de compostos ácidos naftênicos. O GC×GC/TOF-MS é uma técnica que fornece considerável seletividade química, sendo indicada para análises de petróleo, mostrando ser adequada para realizar um *clean-up* da amostra, reduzindo as co-eluições e identificando maiores quantidades de compostos ácidos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado financeiramente pelo CNPq e FAPITEC. Agradecemos ao Grupo da Elina B. Caramão pela assistência com os experimentos de GC×GC-TOFMS.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. I.; ZHANG, N.; JOBSON, M. **Molecular components-based representation of petroleum fractions**. Chemical Engineering Research and Design, 89, p. 410-420, 2011.

CAMPOS, M. C. V.; OLIVEIRA, E. C.; FILHO, P. J. S.; PIATNICKI, C. M. S.; CARAMÃO, E. B. **Analysis of *tert*-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization**. Journal of Chromatography A, 1105, p. 95–105, 2006.

DE CONTO, J. F. B.; NASCIMENTO, J. S.; DE SOUZA, D. M. B.; DA COSTA, L. P.; EGUES, S. M. da S.; FREITAS, L. S.; BENVENUTI, E. V. **Solid phase extraction of petroleum carboxylic acids using a functionalized alumina as stationary phase**. Journal Separation Science, 35, p. 1044-1049, 2012.

DIAS, H. P.; PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; DIXINI, P. V.; CELANTE, V. G.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; FLEMING, F. P.; GOMES, A. O.; AQUIJE, G. M. F. V.; Romão, W. **Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy**. Fuel, 126, p. 85-95, 2014.

DUTRIEZ, T.; THIÉBAUT, D.; COURTIADÉA, M.; DULOT, H.; BERTONCINI, F.; HENNION, M-C. Application to SFC-GC×GC to heavy petroleum fractions analysis. Fuel, 104, p. 583-592, 2013.

ISLAS-FLORES, C. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C. Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA Fractionations in Petroleum. Energy & Fuels, 19, p. 2080-2088, 2005.

Leshuk, T.; Peru, K. M.; Livera, D.O.; Tripp, A.; Bardo, P.; Headley, J.V.; Gu, F., **Petroleomic analysis of the treatment of naphthenic organics in oil sands process-affected water with buoyant photocatalysts** Water Research 141, p. 297-306, 2018.

LIAR, Y.; DENG, X.; YU, W. **Group-type analyses of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry: analyses of aromatics by ring number of Liaohe vacuum gas oil, coker gas oil and heavy cycle oil**. Fuel, 17, 4, p. 211-284, 1998.

- LO, C. C.; BROWNLEE, B. G.; BUNCE, N. J. **Mass spectrometric and toxicological assays of Athabasca oil sands naphthenic acids**. *Water Research*. 40, p. 655-664, 2006.
- MACHADO, M. E.; BREGLES, L. P.; MENEZES, E. W.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. **Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography**. *Journal of Chromatography A*. 1274, 25, p.165-172, 2013.
- MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A. **Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography**. *Journal of Chromatography A*. 1218, 21, p. 3200-3207, 2011.
- MEIHAN, X.; SCOTT, A. C.; FEDORAK, P.M.; BATAINEH, M.; MARTIN, A. *Environmental Science Technology* 42, p. 1290-1295, 2008.
- NIZIO, K. D.; MCGINITIE, T. M.; HARYNUK, J. J. *Comprehensive multidimensional separations for the analysis of petroleum*. *Journal of Chromatography A*. 1255, p. 12-23, 2012.
- WAN, Q-H.; RAMALEY, L.; GUY, R. **Quadrupolar Effects on the Retention of Aromatic Hydrocarbons in Reversed-Phase Liquid Chromatography**. *Analytical Chemistry*. 69, p. 4581-4585, 1997.
- ROGERS, V. V.; LIBER, K.; MACKINNON, M. D. **Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water**. *Chemosphere* 48, p. 519–527, 2002.
- Rudyk, S.; **Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues**. *Fuel* 216, p. 330–340, 2018
- SCHEMETH D.; NIELSEN, N. J.; CHRISTENSEN, J. H.; **SPE-LC-MS investigations for the isolation and fractionation of acidic oil degradation products**. *Analytica Chimica Acta* 1038, p. 182- 190, 2018.
- SHI, Q.; HOU, D.; CHUNG, K. H.; XU, C.; ZHAO, S.; ZHANG, Y. **Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry**. *Energy Fuels*, 24, p. 2545-2553, 2010.
- VANINI, G; PEREIRA, V. B; ROMÃO W., GOMES, A.O.; OLIVEIRA, L.M.S.L.; DIAS, J. C. M.; AZEVEDO, D.A, **Analytical advanced techniques in the molecular-level characterization of Brazilian crude oils**, *Microchemical Journal* 137,p. 111-118, 2018.

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
PPGCEP
Natal - RN

Jildimara de Jesus Santana

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
PPGCEP
Natal - RN

Izabel Kaline da Silva Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
PPGCEP
Natal - RN

Emily Cintia Tossi de Araújo Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal - RN

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, IQ
Natal - RN

RESUMO: Enxofre (S) é o terceiro elemento mais abundante no petróleo e é considerado um dos principais contaminantes presentes nessa matriz, podendo ocorrer nas formas de sulfetos, tiofenos, moléculas policíclicas contendo nitrogênio e oxigênio e CS_2 . Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois provocam corrosão, envenenam catalisadores automotivos e de processos do refino. Na queima dos combustíveis, quando presentes, dão origem aos óxidos SO_x , que são poluentes

atmosféricos e causadores da chuva ácida, elevando a acidez do solo. As principais técnicas utilizadas para determinação do teor de S em amostras de petróleo e seus derivados são: ICP-OES e UVF. Muitos laboratórios não dispõem de diferentes técnicas para determinação de uma gama variada de analitos, o que implica na necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos. A Cromatografia Iônica (IC) é uma técnica sensível, reprodutiva, seletiva e estável, além de ser multielementar e de rápida obtenção de resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo. Entretanto, a IC não é indicada na determinação de analitos em matrizes orgânicas, de forma direta, sendo necessário um prévio preparo a fim de tornar solúvel em água às espécies de interesse. A metodologia de preparo de amostra utilizada foi a digestão assistida por radiação micro-ondas auxiliada pela ação oxidativa do H_2O_2 . As análises por IC apresentaram %DPR entre 13,7-16,7% e, para efeitos da avaliação dos resultados obtidos, realizou-se a determinação de S na amostra em estudo utilizando o método oficial ASTM D5453-12, onde correlações entre 85,5-95,5% foram alcançadas, comprovando a eficiência da metodologia proposta.

PALAVRAS-CHAVE: petróleo; enxofre; digestão assistida por radiação micro-ondas; Cromatografia de Íons.

ABSTRACT: Sulfur (S) is the third most abundant element in petroleum and is considered one of the main contaminants present in this matrix, and may occur like sulfides, thiophenes, polycyclic molecules containing nitrogen and oxygen and CS₂. Sulfur compounds are undesirable because cause corrosion and act as poison to automotive and refining processes catalysts. When present in burning fuels, they give rise to SO_x oxides, which are atmospheric pollutants and cause acid rain, raising soil acidity. The main techniques used to determine the S content in samples of petroleum and its derivatives are: ICP-OES and UVF. Many laboratories do not have different techniques for determining a range of analytes, which implies the need to develop alternative methods. Ionic Chromatography (IC) is a sensitive, reproducible, selective and stable technique, in addition to being multielementary and quick to obtain results, which makes it perfectly applicable to petroleum industry. However, IC is not indicated to directly determination organic analytes matrices and a previous preparation is necessary in order to make the species of interest soluble in water. The sample preparation methodology used was assisted microwave digestion followed by the oxidative H₂O₂ action. The IC analyzes showed DPR% between 13.7-16.7% and, for purpose of evaluating obtained results, the determination of S in study sample was performed using official method ASTM D5453-12, where correlations between 85.5-95.5% were reached, proving the efficiency of the proposed methodology.

KEYWORDS: petroleum; sulfur; radiation-assisted digestion microwave; Ion Chromatography.

1 | INTRODUÇÃO

A *American Society for Testing and Materials* (2011) define o petróleo como “uma mistura de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, de ocorrência natural, contendo ainda compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais e outros elementos”. É uma substância inflamável, menos densa do que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro (SZKLO, 2008).

O registro do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações (THOMAS, 2004). Segundo Gauto (2011), este combustível fóssil é responsável por mais de 50% da matriz energética mundial, sendo uma matéria-prima essencial à vida moderna por ser o componente básico de combustíveis, lubrificantes, gás de cozinha, plásticos, tintas, asfalto, parafinas, fertilizantes entre outros.

O conhecimento da composição e das propriedades do petróleo utilizado permite a otimização do processo de produção com o intuito de obter um elevado número de produtos de alto valor comercial. Do ponto de vista ambiental, o conhecimento da composição do petróleo permite avaliar os impactos ambientais que poderão ser causados no processamento de determinado petróleo, bem como os impactos provenientes da utilização de seus derivados. Assim, a análise dos constituintes do

petróleo ganha destaque fundamental afetando diretamente o processo de produção e o mercado dos produtos acabados. Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica, mas, sobretudo é de grande importância industrial e comercial, uma vez que a qualidade e o preço do petróleo estão relacionados diretamente com a quantidade de enxofre presente (MELLO, 2007; HILÁRIO, 2015).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no óleo cru, onde seu teor em massa médio é de 0,65%. Ocorre em todos os tipos de petróleo nas formas de sulfetos, tiofenos, moléculas policíclicas contendo nitrogênio e oxigênio, CS_2 , H_2S e, raramente, enxofre elementar. Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois aumentam a estabilidade das emulsões, provocam corrosão, envenenam catalisadores automotivos e de processos do refino. Na queima dos combustíveis, quando presentes, dão origem aos óxidos SO_x , que são poluentes atmosféricos e causadores da chuva ácida, do aumento da acidez do solo e responsáveis por problemas pulmonares na população (SANTELLI *et. al.*, 2008; SZKLO, 2008; BRASIL *et. al.*, 2012).

As principais técnicas utilizadas para determinação de teor de enxofre em amostras de petróleo e seus derivados são: Espectrometria de Fluorescência na Região do Ultravioleta (FUV), Espectrometria de Fluorescência de Raio-X com Energia Dispersiva (ED XRF) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Porém, nem sempre os laboratórios dispõem de diferentes técnicas para determinação de uma gama variada de analitos, o que implica na necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos, de forma a se utilizar as técnicas já disponíveis.

A Cromatografia de Íons (IC) é uma técnica sensível, reprodutiva, seletiva e estável, além de ser multielementar e de rápida obtenção de resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo, em que se exige eficiência e rapidez na resposta. Entretanto, a IC não é indicada na determinação de analitos em matrizes orgânicas, de forma direta, sendo necessário um prévio preparo a fim de tornar solúvel em água às espécies de interesse. Diante dessa conjuntura, é proposto neste trabalho o desenvolvimento de um método de preparo de amostras de petróleo bruto, para determinação do teor de enxofre total por Cromatografia de Íons.

2 | METODOLOGIA

Para realização deste trabalho foi utilizada uma amostra de petróleo pesado ($^{\circ}API$ 21,01) proveniente da Bacia Potiguar/RN. A metodologia adotada foi dividida em quatro etapas. Primeiro, a amostra foi homogeneizada em aquecedor com agitador magnético da Tecnal, modelo TE 085, à $80^{\circ}C$. Após homogeneização, foi pesado $\approx 0,1$ g da amostra, em triplicata, em tubos PTFE de sistema digestor. Em seguida, foi realizada a digestão assistida por micro-ondas das triplicatas utilizando um forno

digestor da CEM, Modelo Mars Xpress. Os reagentes consumidos nesta etapa foram 50 μL de ácido fórmico 88% (v/v), marca J.T. Baker e 20 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), marca Dinâmica. A amostra foi digerida utilizando-se para tal uma potência máxima de 600 W e um tempo total de 80 minutos divididos em duas etapas de 40 minutos. Dois programas de digestão foram utilizados, a diferir apenas a temperatura, sendo o primeiro realizado a 170°C e o segundo a 210°C.

Após digestão, as soluções dos digeridos foram filtradas utilizando filtros de nylon com 0,45 μm de porosidade, tipo Millex® – HN (Millipore, Bedford, MA, EUA) e avolumados para 25 mL com água ultrapura tipo I em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) em tubos falcon graduados de 50 mL. Por fim, as soluções foram diluídas (1:10) com água ultrapura tipo I e submetidas à análises por Cromatografia de Íons (IC) para determinação do teor de enxofre, como sulfato (SO_4^{2-}). Para tal, foi utilizado um Cromatógrafo de Íons da marca DIONEX, modelo ICS-2000, com gerador de eluente *in situ*, detector de condutividade e supressão eletroquímica.

As análises foram realizadas conforme procedimentos de ensaios internos da Central Analítica do NUPPRAR e com base na norma oficial 9056 A – *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography* (USEPA, 2000). As condições empregadas no método cromatográfico estão dispostas na Tabela 1:

	Especificação
Coluna	IonPac AS19, 2x250 mm
Fluxo	0,25 mL/min
Eluente	10 mM KOH de 0-10 min, 45 mM KOH de 10-30 min
Loop	10 μL
Detector	Condutividade com supressão eletroquímica
Temperatura da coluna	30°C

Tabela 1 - Condições cromatográficas.
Fonte: Autor (2016)

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O enxofre total (S) foi determinado por Cromatografia de Íons, na forma do ânion sulfato (SO_4^{2-}), após etapa de oxidação do enxofre pela ação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os parâmetros de méritos obtidos, após calibração utilizando-se para isso padrões multielementares, DIONEX – Thermo Fisher Scientific, rastreáveis ao NIST, estão dispostos na Tabela 2 a seguir:

Parametro de mérito	Resultado
Faixa linear (mg.L^{-1})	0,2 – 20,0
Equação da reta	$y = 0,6541x - 0,0834$

Coef. de correlação (r^2)	0,9998
LQ (mg.L^{-1})	0,20

Tabela 2 - Parâmetros de mérito obtidos para determinação de sulfato por IC.

Fonte: Autor (2016)

Conforme Figura 1, apresentada a seguir, pode-se observar que a digestão auxiliada por micro-ondas da amostra de petróleo em estudo apresentou um resultado satisfatório, sendo possível notar uma diferença significativa na amostra quando comparado seu aspecto antes e após a etapa de digestão.



Figura 1 - Amostra de petróleo em tubo digestor antes e depois da etapa de digestão auxiliada por radiação micro-ondas.

Fonte: Autor (2016)

Antes da realização da etapa de digestão das amostras de petróleo, os tubos digestores passaram por etapa de limpeza utilizando o mesmo programa de digestão em que as amostras foram digeridas para eliminação de possíveis interferentes. Pode-se observar no cromatograma do branco de digestão, Figura 2, que a intensidade do pico de sulfato apresentado é praticamente nula, evidenciando que a limpeza realizada nos tubos antes da digestão foi eficiente. Além disso, pode-se inferir que não houve interferência/contaminação por parte dos reagentes utilizados ou por outras fontes que causassem uma errônea quantificação do analito de interesse.

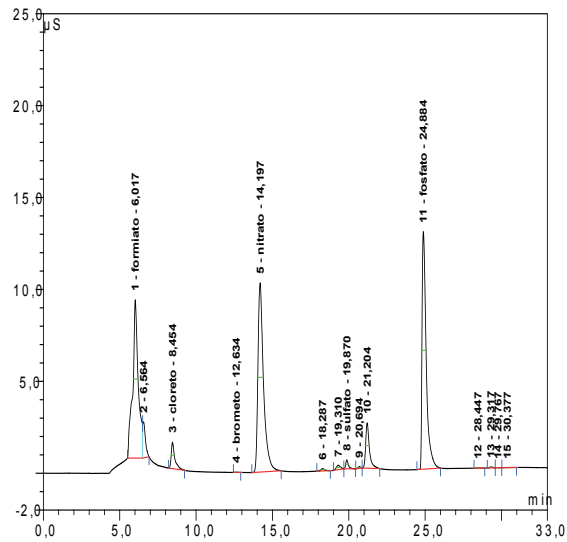


Figura 2 - Cromatograma do branco da digestão.

Fonte: Autor (2016)

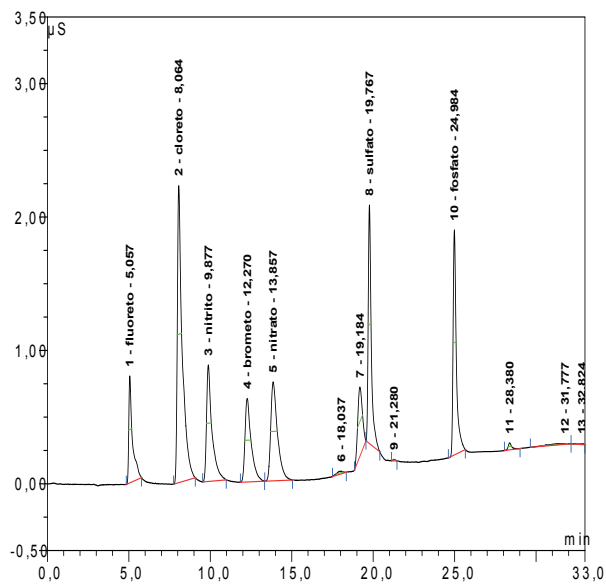


Figura 3 - Cromatograma da solução padrão de 2,00 mg.L⁻¹ de sulfato.

Fonte: Autor (2016)

Ao comparar o cromatograma da solução padrão de 2,00 mg.L⁻¹, Figura 3, com os cromatogramas apresentados na Figura 4 e 5, para a digestão realizada à 170°C e 210°C, respectivamente, pode-se observar que não houve variação significativa no tempo de retenção do pico de sulfato, evidenciando que a detecção, qualificação e quantificação de enxofre total a partir de sua oxidação a sulfato, é possível e satisfatória utilizando o método proposto.

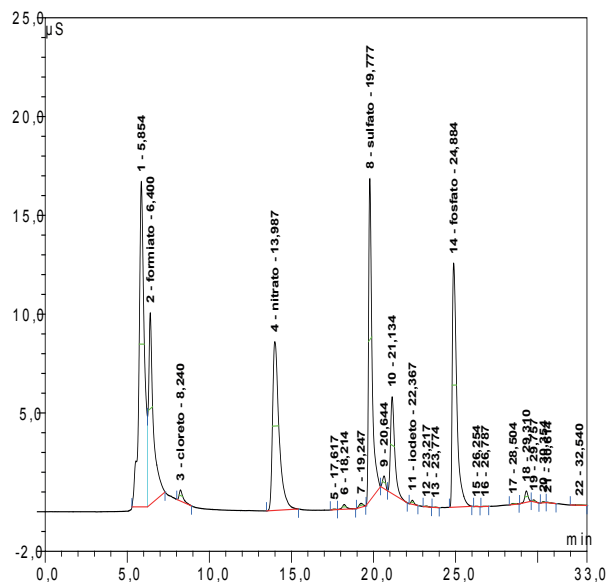


Figura 4 - Cromatograma da amostra digerida a 170°C.

Fonte: Autor (2016)

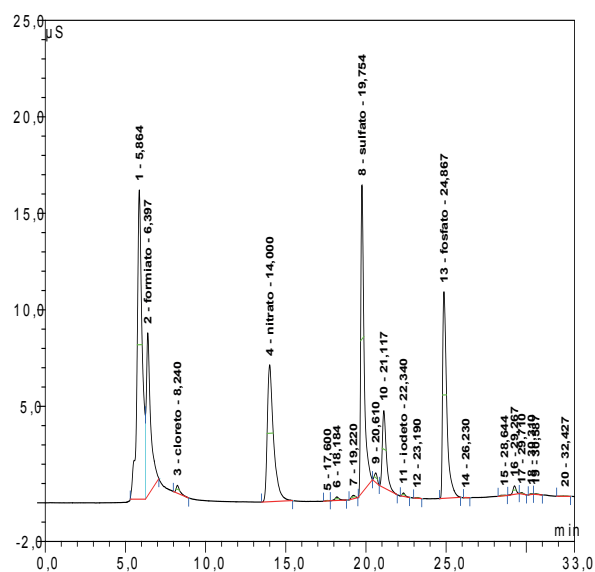


Figura 5 - Cromatograma da amostra digerida a 210°C.

Fonte: Autor (2016)

Ao comparar os cromatogramas dispostos na Figura 4 e 5, pode-se verificar que o pico de sulfato da amostra digerida a 170°C apresenta uma maior intensidade quando comparado com o mesmo pico do cromatograma da amostra digerida a 210°C. A intensidade destes picos pode ser relacionada com as recuperações apresentadas na Tabela 3, onde o pico de sulfato de maior intensidade (digestão a 170°C) é coerente com a maior recuperação obtida, 95,47%.

A amostra escolhida para a realização dos ensaios foi digerida conforme descrito na seção Metodologia, porém utilizando diferentes temperaturas no programa de

digestão: 170°C e 210°C. Os resultados obtidos, já convertidos a enxofre total, estão demonstrados na Tabela 3.

Temperatura	170°C	210°C
Média (mg S/Kg)	3776,20	3263,56
DP	629,84	442,19
DPR (%)	16,68	13,55
Correlação (%)	95,47	82,51

Tabela 3 - Resultados obtidos por IC.

Fonte: Autor (2016)

Os valores das correlações apresentadas na Tabela 3, foram calculados com base no teor de enxofre (3955,25 mg S/kg) determinado pelo método oficial ASTM D5453, em um analisador de enxofre, por Fluorescência na Região do Ultravioleta, utilizando para tal o equipamento ANTEK 9000 HNS.

A partir das correlações alcançadas, nota-se que, temperaturas mais elevadas, possivelmente, podem diminuir a eficiência da digestão auxiliada por micro-ondas do petróleo utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou ainda, a perda deste por volatilização devido a uma maior pressão dentro do sistema, que tende a ser aliviada durante o processo de digestão, eliminando assim alguns gases.

Apesar da diferença de aproximadamente 13% nas correlações obtidas, ambos os métodos apresentaram valores de correlação dentro do aceitável (80 a 120%) pelo DOQ-CGCRE-008 (2011), demonstrando, desta forma, a eficiência do método do preparo escolhido em converter o enxofre total (S) disponível na amostra em sulfato (SO₄⁻²) para, então, ser determinado pela técnica escolhida.

4 | CONCLUSÕES

Apartir dos resultados obtidos, pode-se inferir que a Cromatografia de Íons, apesar de não ser uma técnica usual para determinação do teor de enxofre em amostras de petróleo, pôde ser utilizada para determinação deste analito, entretanto a amostra deve ser submetida a um processo de preparo eficiente, a exemplo da digestão por micro-ondas.

Com base nos excelentes resultados alcançados para a determinação do teor de enxofre em amostra de petróleo pesado utilizando a metodologia apresentada neste trabalho, é interessante que se façam testes utilizando tal metodologia para a determinação de enxofre em amostras de petróleo de diferentes graus API, para que se possa avaliar a faixa de grau API em que o método proposto torna-se eficiente.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual Book of ASTM Standards:** section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Pennsylvania: ASTM, 2011.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás.** LTC, 2012.
- DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos,** p. 1-19, 2011.
- GAUTO, M. A. **Petróleo S. A.:** Exploração, Produção, Refino e Derivados. Ciência Moderna, 2011.
- HILÁRIO, L. S. **Validação de Metodologia para Determinação de Teores de Enxofre em Petróleo pela Técnica de Fluorescência no Ultravioleta.** 2015, 90 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal-RN.
- MELLO, P. D. A. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado.** 2007, 110 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria-RS.
- SANTELLI, R. E. et al. **Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 63, p. 800-804, 2008.
- SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino do Petróleo:** Tecnologia e Economia. Interciência, 2008.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Interciência, 2004.
- US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography,** Method 9056 A, 2000.

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

Keverson Gomes de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

José Alberto Batista da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Valdic Luiz da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Ramoni Renan Silva de Lima

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Luciene da Silva Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: Na indústria do petróleo, uma das principais metodologias para a caracterização do óleo é o método SARA, que se baseia na separação das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos

presentes em petróleos médios e pesados com o uso de solventes de diferentes polaridades; porém, trata-se de um método oneroso e bastante demorado. Este trabalho tem como objetivo a otimização do método SARA utilizando centrifugação e banho ultrassom para a separação das frações de diferentes óleos, além da correlação entre os percentuais mássicos das frações extraídas e os dados físico-químicos dos óleos crus, obtidos por testes de ponto de fluidez, densidade API e destilação PEV. Algumas correlações matemáticas foram usadas para calcular parâmetros importantes como ponto de anilina, fator K_{UOP} e teor de aromáticos. A nova metodologia empregada para o método SARA mostrou-se eficaz na separação das frações dos óleos, reduzindo em cerca de 10 h o tempo de separação dos asfaltenos. O resultado de composição SARA mostrou grande sinergia com as propriedades físico-químicas obtidas de forma experimental e teórica, permitindo uma classificação eficiente dos óleos.

PALAVRAS-CHAVE: Separação SARA, correlações matemáticas, propriedades físico-químicas, caracterização de petróleo.

ABSTRACT: One of the main methodologies for oil characterization in the petroleum industry is the SARA method, which is based on the separation of the saturated, aromatic, resin

and asphaltene hydrocarbon fractions present in medium and heavy oils by using solvents of different polarities; however, it is a costly and time-consuming method. This work aims to optimize the SARA method using centrifugation and ultrasonic bath to fractionate different oils, in addition to correlate the mass percentages of the extracted fractions and the physicochemical data of the crude oils, obtained by pour point, API density and TBP distillation tests. Some mathematical correlations were used to calculate important parameters such as aniline point, K_{UOP} factor and aromatic content. The new methodology used for SARA method proved to be effective in separating the fractions, reducing the separation time of asphaltenes by about 10 h. The result for SARA composition showed great synergy with the physicochemical properties obtained experimentally and theoretically, allowing for an efficient classification of the oils.

KEYWORDS: SARA separation, mathematical correlations, physicochemical properties, petroleum characterization.

1 | INTRODUÇÃO

A principal matéria-prima para a produção de combustíveis é o petróleo bruto que é extraído nos campos de produção. Entretanto, o mesmo não apresenta aplicabilidade prática, sendo necessário um pré-processamento, seguido de refino, onde o óleo é desmembrado em cortes ou frações comercialmente úteis (THOMAS, 2004). O petróleo é uma fonte energética importante para os tempos de hoje e as necessidades atuais da vida; no entanto, essa fonte de energia não tem seus componentes sendo aproveitados ao máximo pela indústria. Por isso, tem-se desenvolvido trabalhos de pesquisa visando metodologias de separação e caracterização de seus componentes para sua melhor utilização (DUARTE *et al.*, 2006). A caracterização composicional do petróleo e de suas frações é uma informação muito importante, pois permite determinar as condições operacionais de refino, fazer a seleção de catalisadores apropriados e de operações de mistura (*“blending”*), realizar a avaliação econômica das misturas e análises de impacto ambiental devido a emissões geradas na queima dos derivados combustíveis (IOB *et al.*, 1996).

As propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de petróleos variam sensivelmente com a quantidade relativa de cada grupo de substâncias constituintes, tais como parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, resinas e asfaltenos. Desta forma, devido às dificuldades de determinação dos diversos tipos de compostos que formam o petróleo, é usual a medição destas propriedades para assim estimar-se a composição do óleo (SKLO, 2005).

Há uma grande dificuldade na análise e quantificação dos componentes do petróleo devido aos vários tipos de hidrocarbonetos que o constituem, principalmente nas frações médias e pesadas. Os óleos pesados apresentam uma maior dificuldade de análise e caracterização em função da presença de componentes com grandes cadeias carbônicas, com um número vasto de isômeros com propriedades cromatográficas bem parecidas, além de alta viscosidade, demandando, por exemplo, o uso de elevadas

temperaturas para análise (FARAH, 2006). Deste modo, torna-se interessante a caracterização dessas frações por meio da medição de suas propriedades físico-químicas e, a partir destas, estimar qual o tipo de composto predominante naquela mistura ou óleo.

A insuficiência de dados experimentais a respeito da composição das frações de óleos pesados é agravada pela insuficiência de métodos de separação que possam gerar dados com a mesma eficiência do que se é possível obter para frações leves, além dos poucos testes físico-químicos que podem aplicados a este tipo de óleo (FARAH, 2006). A caracterização é complementada por cálculos que estimam as grandezas chamadas fatores de caracterização, distribuição dos átomos de carbono por família de hidrocarboneto e ainda composição química das frações. Esses cálculos também podem ser chamados de correlações matemáticas, e, em geral, utilizam propriedades básicas do óleo bruto (REYES-GONZALEZ *et al.*, 2016).

As propriedades físico-químicas, obtidas de forma experimental e teórica, são interessantes para aprimorar a caracterização dos óleos brutos em conjunto a métodos tradicionais de separação de frações de hidrocarbonetos por diferença de polaridade, utilizando solventes (RUDYK, 2018). Dentre estes, o mais conhecido na literatura especializada é o método de separação SARA, que separa as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, sendo os últimos componentes policíclicos de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (SPEIGHT, 2006). Entretanto, este método é bastante demorado e requer melhorias para que haja uma separação mais rápida e efetiva.

Este trabalho tem por objetivo obter a caracterização de duas amostras diferentes de petróleo de forma mais rápida e econômica com a otimização do método vigente para separação das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) como uso de banho ultrassom, bem como caracterizar os óleos através da avaliação de propriedades físico-químicas experimentais e teóricas, a fim de promover uma classificação eficiente dos materiais e observar a sinergia entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Metodologia de separação SARA

Foram tomadas duas amostras de óleo originárias da região de Mossoró (RN - Brasil). Dois gramas de cada amostra foram adicionados a frascos vazios previamente pesados, juntamente a 25 mL de n-heptano para solubilização do óleo com o auxílio de banho ultrassom, durante 3 min. O óleo solubilizado permaneceu em repouso durante 1 h e seguiu para centrifugação por 10 min numa centrífuga da marca FANEM, a fim de se separar os asfaltenos precipitados com n-heptano. A seguir, 10 mL de acetona foram adicionados ao líquido restante e esta mistura foi centrifugada nas mesmas condições anteriores, para retirar a resina sobrenadante. A fração líquida restante foi

levada a um funil de separação, onde foi utilizada dimetilformamida (DMF) para extrair a fração de aromáticos. Após a separação das frações foi efetuada a evaporação dos solventes em rotaevaporador (Fisatom) e, posteriormente, a pesagem dos frascos com amostra para obtenção do teor mássico das frações do óleo. Os testes foram feitos em triplicata para cada amostra. Um fluxograma representativo do método de separação SARA otimizado está apresentado na Figura 1.

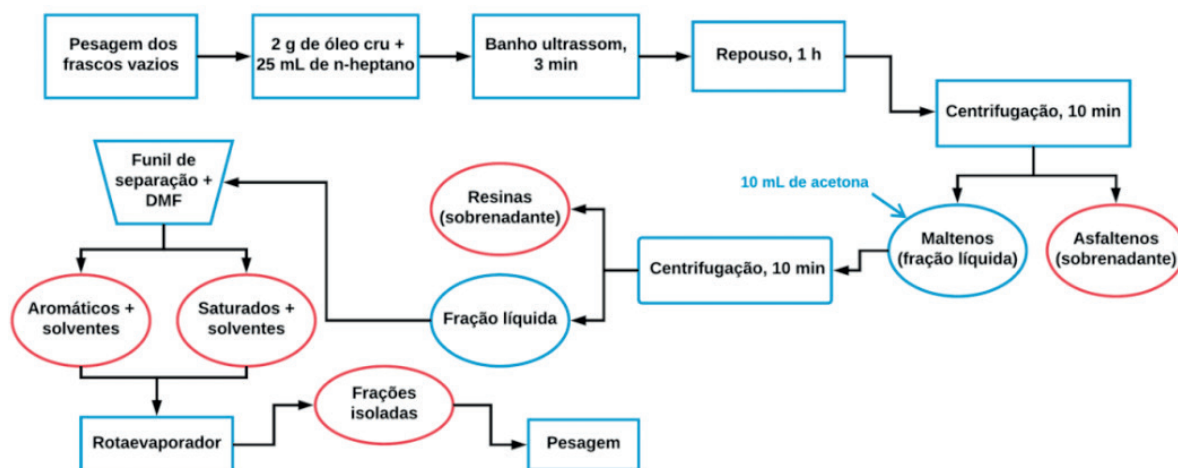


Figura 1. Diagrama da metodologia SARA utilizada neste trabalho.

2.2 Curva de destilação PEV

As curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) das amostras foram cedidas pela empresa UTC Engenharia. Sua obtenção se deu por meio de destilação das amostras em um equipamento (Figura 2) que combina as metodologias descritas nas normas ASTM D2892 (*Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)*) e ASTM D5236 (*Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)*).



Figura 2. Equipamento para destilação de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) i-Fischer® DIST D-2892/5236 MC / FISCHER® AUTODEST® 800/860 MC. Fonte: <https://www.htds.fr/en/labo-research/analytical-instruments/physico-chemical-analysis/petrochemical-analyser/laboratory-distillations/distillation-combined-semi-automatic-astm-d2892-d5236/>.

2.3 Ponto de fluidez

Os testes de ponto de fluidez foram realizados de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM D97, em um equipamento CPP 5Gs (ISL). Quarenta mililitros de amostra foram transferidos para o frasco de vidro padrão do equipamento, que foi colocado na jaqueta de teste (*jacket*) do equipamento. A cabeça de teste, contendo sensores de infravermelho para detecção do ponto de fluidez e um sensor de temperatura PT100, foi inserida na amostra e rosqueada. Após nomear a amostra e informar o ponto de fluidez esperado, deu-se início ao teste ao clicar em *start*.

Cada amostra foi aquecida até 45 °C e depois gradativamente resfriada. Durante o teste, a jaqueta de teste é automaticamente inclinada a cada 3 °C de resfriamento para avaliar o escoamento da amostra. Se após 5 s de inclinação não houver movimentação do óleo a determinada temperatura, este é determinado como o ponto de fluidez da amostra, reportado 3 °C acima da temperatura de momento por medida de segurança.

2.4 Viscosidade cinemática e dinâmica

A norma ASTM D7042 foi utilizada como parâmetro para realização das medidas de viscosidade dos óleos. As amostras foram aquecidas a cerca de 40 °C para aumentar sua fluidez e injetadas no viscodensímetro Stabinger™ SVM 3000 (Anton Paar) com o auxílio de seringas. O equipamento foi configurado para o método M9 (*temperature range scan*), que permite determinar uma rampa de temperaturas para leitura dos valores de viscosidade. Assim, escolheu-se uma rampa com 5 pontos que partiam de 40 °C até 80 °C, com incrementos de 10 °C a cada ponto.

2.5 Densidade API (°API)

Os testes de gravidade ou densidade API (°API) seguiram a metodologia descrita na norma ASTM D7777. Nos primeiros anos da indústria do petróleo, o Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute – API*) definiu o °API como parâmetro de quantificação da qualidade de produtos petrolíferos e óleos brutos. Inicialmente, 3 mL de amostra foram injetados no densímetro portátil DA-130N (KEM) através de uma seringa, até que o tubo de vidro em formato U do equipamento fosse completamente preenchido com o óleo. A leitura era realizada à temperatura ambiente ao pressionar a tecla *OK*.

Para inferir a densidade relativa ou gravidade específica (SG) dos óleos de forma teórica foi utilizada uma correlação matemática com os dados de °API obtidos experimentalmente, através da Equação 1 descrita por Riazi (2005):

$$API = \frac{141,5}{SG} - 131,5 \quad \text{Equação 1}$$

onde SG representa a razão entre a densidade do óleo e a densidade da água em g/cm³ a 15 °C.

2.6 Ponto de anilina teórico (AP) e teor de aromáticos (%A)

A equação para determinação do ponto de anilina teórico descrita por Riazi (2005) utiliza o valor de °API e de temperatura de corrigida (Tcorr) obtida a partir da curva de destilação PEV como parâmetros de cálculo (Equação 2):

$$AP = 183,5 + 0,27(^{\circ}API)(Tcorr)^{1/3} + 0,317(Tcorr) \quad \text{Equação 2}$$

O teor de aromáticos foi calculado a partir dos valores de AP e de SG calculado pela relação com o °API (Equação 1), como mostrado na Equação 3 (Riazi, 2005):

$$\%A = 692,4 + 12,15(SG)(AP) - 794(SG) - 10,4(AP) \quad \text{Equação 3}$$

2.7 Fator K_{UOP}

O fator de classificação de petróleos K_{UOP} foi calculado através da Equação 4, utilizando os parâmetros de temperatura corrigida (Tcorr) em graus Rankine (°R) obtida a partir da curva de destilação PEV por cálculos descritos na literatura (Riazi, 2005) e de gravidade específica SG:

$$K_{UOP} = \frac{(Tcorr (^{\circ}R))^{1/3}}{SG} \quad \text{Equação 4}$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Separação SARA

Os resultados de porcentagem mássica das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos dos óleos analisados neste trabalho, obtidos pela extração por solventes no método SARA, estão apresentados na Tabela 1. É possível observar que, de acordo com esta metodologia, o Óleo 1 apresenta composição mais pesada, com maior teor de asfaltenos (alto peso molecular, alta concentração de contaminantes), enquanto o Óleo 2 apresenta maior teor de hidrocarbonetos saturados (menor peso molecular, menor concentração de contaminantes), o que o tornaria mais interessante para aproveitamento industrial. O desvio padrão experimental foi relativamente alto para a fração de aromáticos, mas o valor ainda é aceitável para esta técnica de acordo com o observado na literatura (ASHOORI *et al.*, 2017). Além disso, o método de separação assistido por banho ultrassom permitiu reduzir o tempo de extração de asfaltenos em cerca de 10 h em relação ao método tradicional executado para comparação.

Composição	Óleo 1 (%)	Óleo 2 (%)
Saturados	86,74±7,20	90,48±4,09
Aromáticos	3,85±2,69	3,24±0,90
Resinas	1,89±1,29	1,78±1,68
Asfaltenos	7,25±5,11	4,34±2,97

Tabela 1. Resultados da separação SARA.

3.2 Caracterizações físico-químicas e correlações

As curvas PEV dos óleos analisados estão apresentadas na Figura 3. As curvas indicam que os óleos possuem comportamentos semelhantes, onde se pode observar que o Óleo 1 inicia a destilação a uma temperatura superior em relação ao Óleo 2 e possui uma curva mais linear, de 10 – 50% (v/v) de destilado. Além disso, o Óleo 2 atingiu uma porcentagem de recuperação de destilado superior ao Óleo 1, indicando que há uma menor quantidade de resíduo pesado (asfaltenos) que não entrou em ebulição durante a destilação à vácuo. Este perfil de destilação mostra que o Óleo 2 possui uma composição média de hidrocarbonetos mais leves, assim como visto nos resultados alcançados pelo método SARA otimizado (Tabela 1).

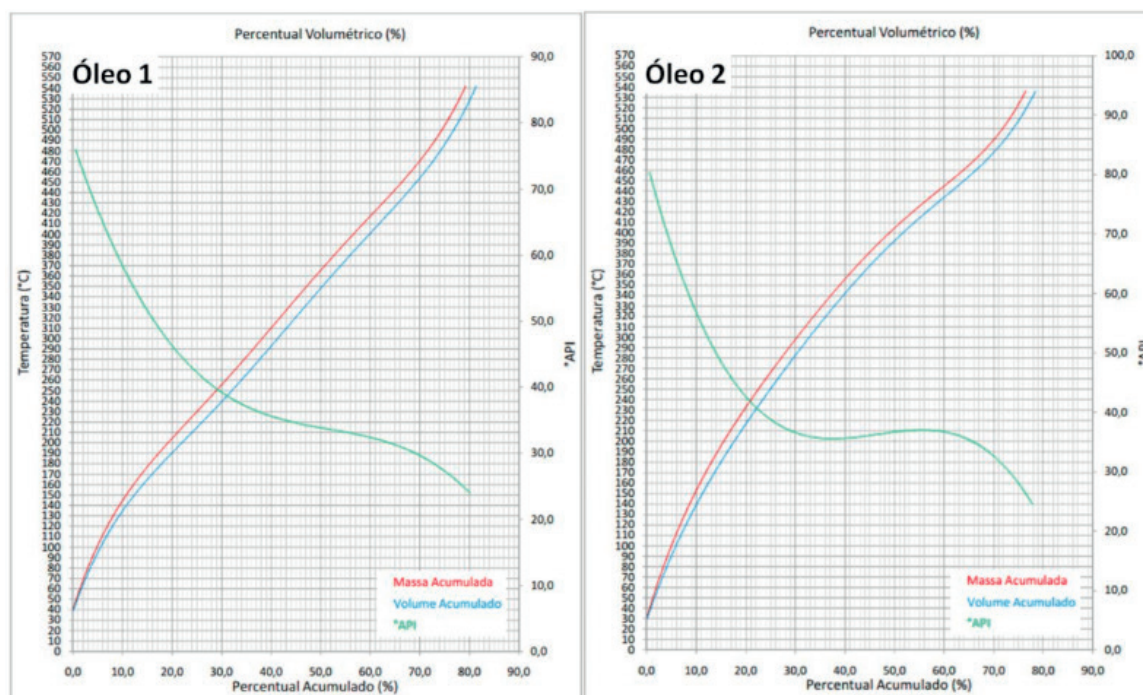


Figura 3. Curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) dos Óleos 1 e 2.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos através de testes experimentais de viscosidade, densidade API e ponto de fluidez. A partir desses dados, de acordo com a escala API, o Óleo 1 pode ser classificado como médio ($27 < \text{API} < 33$) e o Óleo 2 como leve ($33 < \text{API} < 40$), sendo esta segunda classe conhecida na literatura por

possuir alto teor de hidrocarbonetos saturados e aromáticos de cadeia pequena, geralmente mononucleados (SZKLO, 2008). Esta classificação se torna mais evidente quando comparada aos dados de ponto de fluidez das amostras, onde o maior teor de parafinas (hidrocarbonetos saturados lineares) está relacionado com o a formação de cristais a temperaturas mais altas e, conseqüentemente, ao ponto de fluidez mais alto do Óleo 2 (ASTM D97). A predominância desta fração parafínica relativamente mais leve também é responsável pelos menores valores de viscosidade do Óleo 2, que tendem a aumentar com a maior quantidade de frações pesadas constituídas de policíclicos aromáticos (asfaltenos) no caso do Óleo 1.

Propriedade	Óleo 1					Óleo 2				
°API (experimental)	32,5					33,5				
Ponto de fluidez (°C)	0					15				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	27,8	17,2	11,6	8,6	6,7	12,4	8,1	6,1	4,9	4,1
Viscosidade dinâmica (mPa.s)	24,3	14,9	9,9	7,3	5,6	10,3	6,7	5,0	4,0	3,3

Tabela 2. Dados experimentais de propriedades dos óleos estudados.

Os dados teóricos obtidos através de correlações matemáticas estão descritos na Tabela 3. Através dos resultados, a amostra Óleo 1 pode ser classificada pelo seu fator K_{UOP} como um petróleo naftênico, alquinaftênico de cadeia média e alquilaromático de cadeia longa ($11 \leq K_{UOP} < 12$), enquanto o Óleo 2 é classificado como um óleo parafínico com médio peso molecular ($12 \leq K_{UOP} < 13$) (THOMAS, 2004).

Propriedade	Óleo 1	Óleo 2
Fator K_{UOP}	11,85	12,15
Gravidade específica (SG) (g/cm ³)	0,8628	0,8576
Ponto de anilina teórico (AP)	78,67 °C	93,33 °C
Teor de aromáticos (%A)	13,24%	13,28%

Tabela 3. Dados teóricos para a caracterização dos óleos.

O ponto de anilina (AP) experimental está relacionado à temperatura em que a amostra solubilizada em anilina irá se separar e criar duas fases no sistema. A anilina, devido a sua natureza química, tende a reter moléculas de caráter aromático presentes

no óleo, e a temperatura (ou AP) em que a separação ocorre está relacionada à quantidade desses compostos (%A), como visto na Equação 3. Assim, a equação para o cálculo do AP teórico (Equação 2) descrita por Riazi (2005) é capaz de correlacionar o °API e o perfil de temperaturas de destilação (T_{corr}) do óleo para a obtenção desse valor em °C, visto que estes parâmetros estão intimamente ligados com as frações que compõem a amostra.

Quanto menor a temperatura calculada para o AP, maior será o teor de aromáticos na amostra, visto que, experimentalmente, a anilina solubilizará amostras com maior teor de aromáticos a uma menor temperatura (SKLO, 2005). Este fato pode ser observado na Tabela 3, onde o Óleo 1 apresentou menor AP que o Óleo 2 por possuir um maior teor de compostos aromáticos e aromáticos polinucleados, os asfaltenos, como mostrado nos resultados do método de separação SARA otimizado (Tabela 1). O valor calculado para o teor de aromáticos foi similar para as duas amostras, sendo o %A do Óleo 1 (13,24%) bem próximo a soma entre as médias das porcentagens de aromáticos e asfaltenos apresentadas na Tabela 1; entretanto, há uma discrepância entre os valores de %A e de porcentagem das espécies de natureza aromática obtidos pelo SARA, mostrando um possível desvio para este resultado.

4 | CONCLUSÃO

É possível observar que há uma correlação significativa entre os resultados obtidos pelo método SARA assistido por banho ultrassom, destilação PEV e propriedades físico-químicas experimentais e teóricas, todos estes apontando que a amostra Óleo 1 é constituída por frações mais pesadas e por um maior teor de aromáticos e asfaltenos, enquanto o Óleo 2 apresenta características de um petróleo de médio peso molecular, com predominância de cadeias parafínicas e um certo teor de aromáticos mononucleados, presentes nas frações mais leves de hidrocarbonetos do óleo mineral.

O estudo realizado com o conjunto destas técnicas foi capaz de mostrar as principais características e a composição média dos óleos brutos, informações importantes para designar as frações de interesse de cada um e ajustar todos os processos para refiná-los. A metodologia utilizada para o SARA, além de diminuir o tempo de separação para a fração de asfaltenos em cerca de 10 h, reduzindo o custo e a morosidade da análise, apresentou sinergismo com os resultados das demais técnicas de caracterização cruciais para a indústria de petróleo e permitiu uma avaliação precisa da qualidade dos óleos estudados.

REFERÊNCIAS

ASHOORI, S; SHARIFI, M.; MASOUMI, M.; SALEHI, M.M. **The relationship between SARA fractions and crude oil stability**. Egyptian Journal of Petroleum, v. 26, n. 1, p. 209-213, 2017.

DUARTE, E.T.F.M.; MIZUTANI, F.T.; XAVIER, G.M.; MELLO, L.F. **Avaliação dos métodos de caracterização PNA para frações de petróleo**. 2006. 120 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

FARAH, M. A. **Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade**. 2006, 271f . Tese (Doutorado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

IOB, A.; ALI, M.A.; TAWABINI, B.S. ABBAS, N.M. **Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FT-i.r. spectroscopy**. Fuel, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, 1996.

REYES-GONZALEZ, D.; RAMIREZ-JARAMILLO, E.; MANERO, O.; LIRA-GALEANA, C.; DEL RIO, J.M. **Estimation of the SARA Composition of Crude Oils from Bubblepoint Pressure Data**. Energy Fuels, v. 30, p. 6913-6922, 2016.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. 1st ed. Philadelphia: ASTM Manual Series - MNL50, 429 p. 32-139, 2005.

RUDYK, S. **Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues**. Fuel, v. 216, p. 330-340, 2018.

SKLO, A.S. **Fundamentos do refino de petróleo**. Interciência., 2005.

SPEIGHT, J.G.S. **The chemistry and technology of petroleum**. 4th ed. London: E. Taylor & Francis Group, 2006.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Interciência, 2004.

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

David Domingos Soares da Silva

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa - PB

Genilton da França Barros Filho

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa – PB

RESUMO: A presença de discontinuidades em tubulações pode acarretar no vazamento de petróleo e/ou seus derivados, prejudicando o transporte dessas substâncias, trazendo prejuízos econômicos e causando poluição ao meio ambiente, tornando necessário realizar avaliações que permitam estabelecer as condições de manutenção e reposição das partes danificadas. Esta é uma questão importante para empresas detentoras dos segmentos petroquímico, siderúrgico, aeronáutico, naval, nuclear, entre outras, as quais necessitam de um elevado grau de confiabilidade. Com essa preocupação, no tocante às técnicas avançadas de manutenção, os Ensaios Não Destrutivos (END) estão conseguindo uma posição de destaque nas indústrias petroquímicas para detecção da redução de espessura dos dutos devido o fenômeno de corrosão. Portanto, esse trabalho tem o objetivo de aplicar a técnica de ultrassom quanto para determinação da integridade de dutos de transporte de petróleo. Para isso um duto de aço médio carbono, foi

confeccionado para apresentar furos internos de diferentes profundidades, simulando diferentes graus de severidade (níveis de corrosão). A determinação da integridade de dutos foi analisada por medidas ultrassônicas, sendo sensíveis aos diferentes graus de severidade. Isto comprova que a utilização dessa técnica mostrou-se promissora.

PALAVRAS-CHAVE: Técnicas avançadas de manutenção, inspeção ultrassônica, corrosão.

ABSTRACT: Presence of discontinuities in pipelines can result in oil leakage and/or its derivatives, damaging the transport of these substances, bringing economic losses and causing pollution to the environment, making it necessary to perform reviews that allow to establish the conditions of maintenance and replacement of the damaged parts. This is an important issue for companies holding of petrochemical segments, steel, aeronautical, naval, nuclear, among others, which require a high degree of reliability. With this concern, as regards advanced maintenance, non-destructive testing (NDT) are achieving a leading position in the petrochemical industries for detection of pipeline thickness reduction due to corrosion phenomena. Therefore, this work has the objective of applying ultrasound technique as for determining the integrity of pipeline transportation of oil. A medium carbon

steel duct, was made to introduce internal holes of varying depths, simulating different degrees of severity (levels of corrosion). The determination of pipeline integrity was evaluated by ultrasonic measurements, being sensitive to varying degrees of severity. This proves that the use of this technique proved to be promising.

KEYWORDS: Advanced maintenance techniques, ultrasonic inspection, corrosion.

1 | INTRODUÇÃO

A estrutura de abastecimento de petróleo interliga, através de várias modalidades de transporte, três pontos distintos: fontes de produção, refinarias e os centros de consumo. No fator segurança, os dutos comparados a outros meios de transporte, como navios-tanques e caminhões-tanque, têm apresentado resultados mais satisfatórios, tanto no abastecimento das refinarias como no suprimento dos grandes centros de derivados (MISHINA *et al.*, 2008).

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A velocidade da corrosão depende tanto do material submetido a ação corrosiva, quanto ao meio circunvizinho (CHIAVERINI, 2012).

O custo global da corrosão em 2013 foi estimado em US\$ 2,5 trilhões de dólares, o que equivale a 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, entretanto usando práticas de controle de corrosão disponíveis, estima-se que poderia ser economizado entre 15 à 35% do custo da corrosão, o que corresponde entre US\$ 375 à US\$ 875 bilhões de dólares anualmente em uma base global (NACE, 2016).

A corrosão é um tipo de mecanismo de dano em equipamentos da indústria química e petroquímica são de forma bastante diversificada, em função das próprias condições operacionais e ambientais de trabalho em que os mesmos estão expostos. A corrosão é uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulações de plataformas de produção de petróleo e gás. Para se ter um eficiente controle dos mesmos, é indispensável o conhecimento do princípio, da forma de propagação do dano e os métodos de prevenção.

De acordo com Nascif (2009), a manutenção preditiva é a atuação realizada com base em modificação de parâmetro de condição ou desempenho, cujo acompanhamento obedece a uma sistemática.

Todo o processo de manutenção preditiva de equipamentos está diretamente relacionado com a realização de Ensaio Não Destrutivos (END) nas etapas de detecção, dimensionamento e na determinação da taxa de evolução deste dano.

Dentre as diversas técnicas de END presentes na indústria, pode-se citar o ensaio de ultrassom para identificação do dano. O ensaio por ultrassom consiste em emitir ondas ultrassônicas nas superfícies dos materiais, com a finalidade de detectar discontinuidades internas.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um método

capaz de monitorar mecanismos de dano em dutos, simulando diferentes graus de severidade (níveis de corrosão), por meio da aplicação dos ensaios não destrutivos por parâmetros ultrassônicos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A amostra utilizada foi um duto de aço médio carbono. Ele foi cortado longitudinalmente para a confecção de furos internos de mesmo diâmetro, com mesmo espaçamento entre eles e diferentes profundidades, porém, nenhum deles “passantes”, como indica a Figura 1.

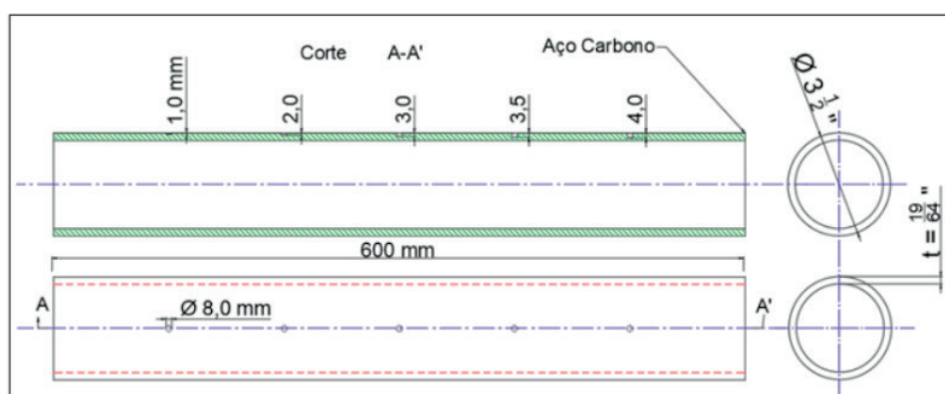


Figura 1. Duto de aço médio carbono.

Esses furos foram confeccionados com o intuito de simular perdas de espessura em tubulações transportadoras de petróleo e gás natural, e verificar a capacidade do END de ultrassom em detectar perdas cada vez maiores de espessura, tendo em vista que quanto mais essa redução de espessura, maior a probabilidade de vazamentos e perdas menores de espessura não teriam grande influência na integridade estrutural do equipamento. Entretanto, também é interessante avaliar a sensibilidade da técnica de investigar as mínimas perdas possíveis, para que haja a partir de então um acompanhamento dessa redução de espessura.

Para o duto da Figura 1, que possui espessura de 7,54 mm, um furo de 1 mm de profundidade representa espessura final da amostra de 6,54 mm nessa região, evidenciando perda de material. Esse mesmo raciocínio segue de maneira análoga para os demais furos.

2.2 Caracterização ultrassônica

A inspeção por ultrassom foi realizada com o Grupo de Pesquisa em Integridade e Inspeção (GPii) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), que dispõe de uma excelente estrutura para desenvolvimento de pesquisas nas áreas de integridade

e inspeção Os equipamentos utilizados foram: um transdutor de contato (com 2.25 MHz/.5”), um osciloscópio THS3024, um pulser receiver modelo 5800 da *Olympus*, material acoplante, um computador com o software *MatLab* e o duto para inspeção.

A Figura 2 mostra a configuração experimental do ensaio de ultrassom que foi adotada na etapa de detecção dos furos no duto.



Figura 2. Configuração experimental do ensaio não destrutivo de ultrassom

Com o sinal adquirido, é possível determinar a distância percorrida pela ultrassom no material, uma vez que é conhecida a velocidade de propagação no aço e o tempo que levou para a ultrassom ser transmitida e recebida pelo transdutor. Esse tempo de ida e volta é representado pelo intervalo entre dois picos consecutivos. Com isso, a espessura da seção em análise pode ser determinada.

Visando determinar os erros advindos da medição, principalmente pela dificuldade em localizar os picos corretos e pelo manuseio dos equipamentos por parte do operador, utilizou-se o bloco padrão V1 (DIN 54120-blocoV1 ou BS-2704-bloco A2).

As regiões do bloco padrão que ficaram em contato com o transdutor para aferição das medições são ilustradas na Figura 3. São elas: 1 – Altura de 100 mm; 2 – Altura de 91 mm; 3 – Furo localizado a 15 mm da superfície e circunferência a 45 mm da superfície; 4 – Rebaixos de 85 mm, 91mm e por fim os 100 mm; 5 – Circunferência localizada a 5 mm da superfície; 6 - Espessura de 25 mm.

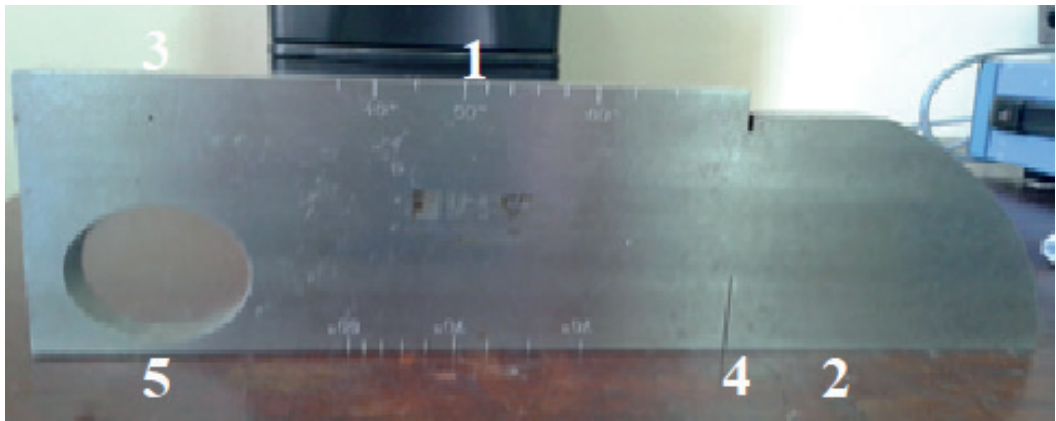


Figura 3. Bloco padrão V1 e numeração das regiões utilizadas para medição

Vale salientar que a configuração experimental para análise do bloco padrão é análoga ao apresentado na Figura 2.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Exemplos de sinais ultrassônicos obtidos pela inspeção do bloco padrão V1 podem ser verificados na Figura 4. Percebe-se, pela análise, que os picos iniciais, representados por 1, são devido à emissão da onda ultrassônica. Depois de percorrido certo tempo, outro conjunto de picos aparece, indicado por 2, que representa a localização da superfície oposta à medição, ou seja, indica a espessura do bloco padrão V1.

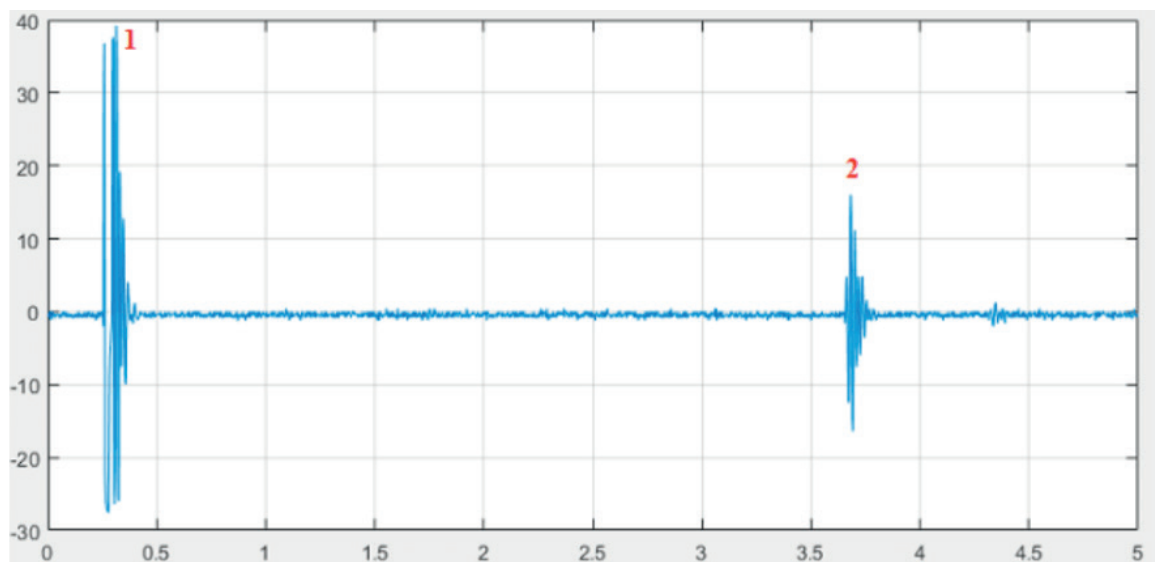


Figura 4. Sinal de ultrassom Amplitude x Tempo (μs) do bloco padrão V1. Sinal da espessura de 100 mm

Nesse contexto, os resultados medidos ao longo do duto são mostrados na Figura 5, onde é correlacionada a amplitude versus o tempo (s) para cada região do

duto analisada.

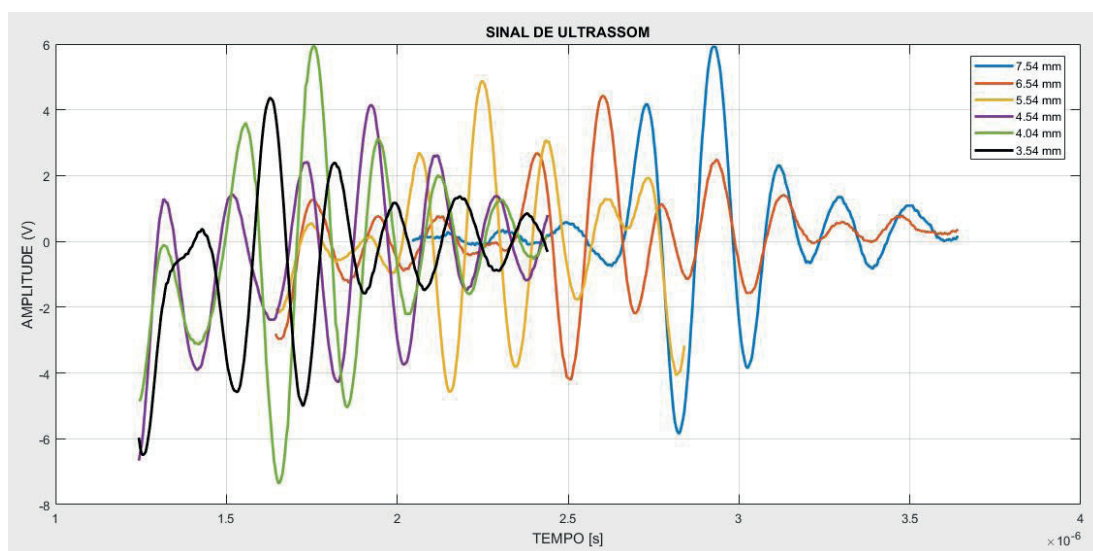


Figura 5. Sinal de ultrassom amplitude x tempo (s) do duto. Sinais das espessuras provenientes dos furos.

Por meio da Figura 5, é possível perceber que cada linha do espectro, corresponde ao sinal de ultrassom obtido para cada uma das regiões do duto, quer seja para a região sem furo, ou até mesmo para as regiões de furos com diferentes profundidades. Vale salientar que esses picos da Figura 5 representam o pico secundário, que como já supracitado a cima, depois de percorrido certo tempo, um segundo pico é caracterizado e representa a localização da superfície oposta à medição, ou seja, indica a espessura do duto no local inspecionado.

Tendo em vista que o pico caracterizado como sendo o de emissão é o mesmo para todos os sinais analisados, pois a superfície em que o transdutor está acoplado é a mesma para todos, ao analisar cada sinal do espectro separadamente é possível perceber que à medida que há uma maior redução da espessura (proveniente do furo), o furo se localiza mais próximo da superfície. E quanto mais próximo da superfície, menor o tempo percorrido pelo sinal.

Nesse contexto, é perceptível que o transdutor ultrassônico foi capaz de identificar a espessura inicial do duto, bem como os diferentes graus de severidade (níveis de corrosão), propiciado pelos furos de diferentes profundidades. Pois cada região analisada é representada por um sinal característico do espectro.

4 | CONCLUSÃO

O estudo proposto permite inferir que o Ensaio Não Destrutivo de ultrassom foi capaz de determinar a presença ou não dos furos no duto de aço médio carbono e localizá-los, indicando a espessura final do material, já considerando a perda de material devido a profundidade dos furos não 'passantes'.

O ensaio por ultrassom, em comparação com a aplicação de outras técnicas de análise, apresenta como vantagem o fato de poder ser aplicado em praticamente qualquer tipo de material, entretanto, como desvantagem apresenta um custo de aquisição elevado, também apresenta um custo operacional oneroso, tendo em vista que precisam ser realizados por técnico qualificado, e tem dificuldade para medição de materiais com espessuras finas.

REFERÊNCIAS

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7° ed. São Paulo: Associação Brasileira de metalurgia, materiais e mineração, 2012.

MISHINA et al. “Desenvolvimento de um Sistema Especialista para Avaliação de Risco em Oleodutos on shore em função da corrosão”. In: **Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Salvador, Brasil, 2008.

NASCIF, J., **Manutenção Orientada para resultados**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2009.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS – NACE; **Cost of corrosion estimated to exceed \$ 1 trillion in the United States 2013** – USA, 2011, Disponível em: <<http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/>> Acesso em: 05 dez. 2018.

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS *OFFSHORE*

David Domingos Soares da Silva

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa - PB

Genilton da França Barros Filho

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa – PB

RESUMO: Atualmente, nos diversos setores da engenharia, vem se tornando necessário realizar avaliações que permitam estabelecer as condições de manutenção e reposição das partes danificadas. Com essa preocupação, no tocante às técnicas avançadas de manutenção, os Ensaio Não Destrutivo (END) estão conseguindo uma posição de destaque, tendo em vista que os Ensaio Não destrutivo são umas das principais ferramentas do controle da qualidade de materiais e produtos, contribuindo para reduzir os custos e aumentar a confiabilidade da inspeção. São utilizados na fabricação, construção, montagem, inspeção em serviço e manutenção. Portanto, esse trabalho tem o objetivo de aplicar a técnica de inspeção magnética para determinação da integridade estrutural em dutos de transporte de petróleo. Para isso um duto de aço médio carbono, foi confeccionado para apresentar furos internos de diferentes profundidades, simulando diferentes graus de severidade (níveis de corrosão). A determinação da integridade de dutos foi

analisada por medidas magnéticas, sendo essas medidas sensíveis aos diferentes graus de severidade. Isto comprova que a utilização dessa técnica mostrou-se promissora.

PALAVRAS-CHAVE: Técnicas avançadas de manutenção, inspeção magnética, corrosão.

ABSTRACT: Currently, in the various sectors of engineering, has become necessary to conduct evaluations that allow to establish the conditions of maintenance and replacement of the damaged parts. With this concern, as regards advanced maintenance, non-destructive testing (NDT) are achieving a leading position, considering that the non-destructive testing are some of the main quality control tools materials and products, helping to reduce costs and increase reliability of inspection. Are used in the manufacture, construction, Assembly, inspection and maintenance. Therefore, this work has the objective of applying the magnetic inspection technique for determining the structural integrity of pipeline transportation of oil. A medium carbon steel duct, was made to introduce internal holes of varying depths, simulating different degrees of severity (levels of corrosion). The determination of pipeline integrity was evaluated by magnetic measurements, being these measures sensitive to varying degrees of severity. This proves that the use of this technique proved to be promising.

KEYWORDS: Advanced maintenance

techniques, magnetic inspection, corrosion.

1 | INTRODUÇÃO

O setor industrial vem se preocupando cada vez mais com manutenção preditiva de máquinas e equipamentos, que consiste basicamente em monitorar parâmetros que caracterizam a condição estrutural de máquinas e equipamentos de forma a poder detectar, prever a época provável de ocorrência, e se possível, diagnosticar o tipo de falha para que se possa planejar a operação de manutenção na ocasião e de forma convincente.

A estrutura de abastecimento de petróleo interliga, através de várias modalidades de transporte, três pontos distintos: fontes de produção, refinarias e os centros de consumo. No fator segurança, os dutos comparados a outros meios de transporte, como navios-tanques e caminhões-tanque, têm apresentado resultados mais satisfatórios, tanto no abastecimento das refinarias como no suprimento dos grandes centros de derivados (MISHINA *et al.*, 2008).

Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A velocidade da corrosão depende tanto do material submetido a ação corrosiva, quanto ao meio circunvizinho (CHIAVERINI, 2012).

A corrosão é um tipo de mecanismo de dano em equipamentos da indústria química e petroquímica são de forma bastante diversificada, em função das próprias condições operacionais e ambientais de trabalho em que os mesmos estão expostos. A corrosão é uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulações de plataformas de produção de petróleo e gás. Para se ter um eficiente controle dos mesmos, é indispensável o conhecimento do princípio, da forma de propagação do dano e os métodos de prevenção.

De acordo com Nascif (2009), a manutenção preditiva é a atuação realizada com base em modificação de parâmetro de condição ou desempenho do equipamento.

Todo o processo de manutenção preditiva de equipamentos está diretamente relacionado com a realização de Ensaio Não Destrutivos (END) nas etapas de detecção, dimensionamento e na determinação da taxa de evolução deste dano.

Dentre as diversas técnicas de END presentes na indústria, pode-se citar o ensaio magnético com sensor de efeito Hall para identificação da integridade estrutural. Além da notável utilização de materiais ferromagnéticos nas aplicações de engenharia, é possível garantir o acompanhamento das propriedades magnéticas desses materiais como uma técnica END para verificar a ocorrência e progressão de falhas. Os ensaios magnéticos são técnicas utilizadas para determinar a presença de descontinuidades tanto externamente como também internamente nos materiais. Uma alternativa de aplicação desses tipos de ensaios END é a utilização de sensores capazes de monitorar

a intensidade de fluxo magnético que interage com materiais ferromagnéticos.

Sensores de efeito Hall, utilizados juntamente com uma unidade adequada de processamento de sinal, podem ser aplicados em situações que requeiram inspeção rápida e de boa qualidade (KOSMAS *et al.*, 2005). Esses sensores incorporam circuitos eletrônicos integrados que os tornam sensíveis às variações desejáveis e de fácil conexão nas aplicações.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um método capaz de monitorar integridade estrutural em dutos, simulando diferentes graus de severidade (níveis de corrosão), por meio da aplicação dos ensaios não destrutivos por parâmetros magnéticos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A amostra utilizada foi um duto de aço médio carbono. Ele foi cortado longitudinalmente para a confecção de furos internos de mesmo diâmetro, com mesmo espaçamento entre eles e diferentes profundidades, porém, nenhum deles “passantes”, como indica a Figura 1.

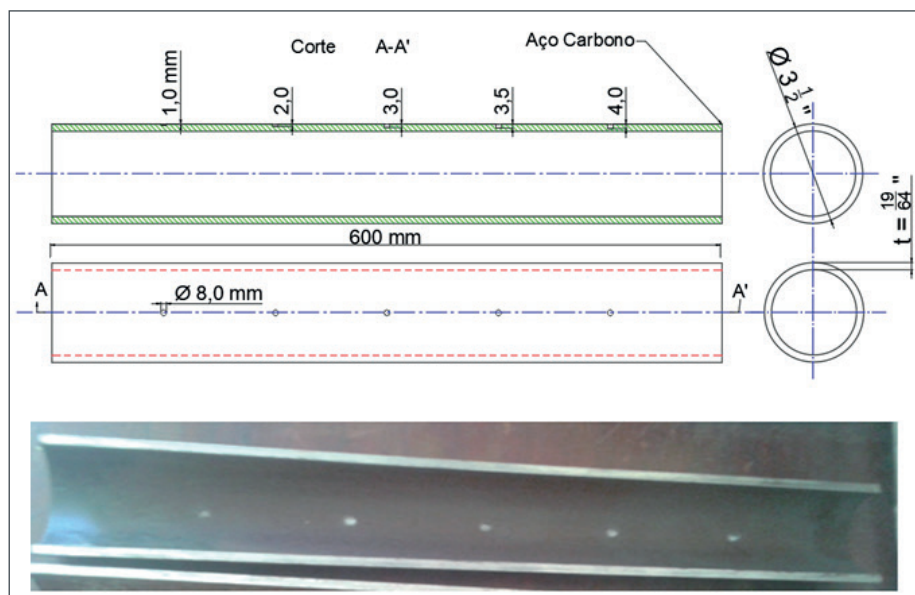


Figura 1. Duto de aço médio carbono.

Esses furos foram confeccionados com o intuito de simular perdas de espessura em tubulações transportadoras de petróleo e gás natural, como indica a Tabela 1, e verificar a capacidade do END de inspeção magnética em detectar perdas cada vez maiores de espessura, tendo em vista que quanto mais essa redução de espessura, maior a probabilidade de vazamentos e perdas menores de espessura não teriam grande influência na integridade estrutural do equipamento. Entretanto, também é interessante avaliar a sensibilidade das técnicas de investigar as mínimas perdas

possíveis, para que haja a partir de então um acompanhamento dessa redução de espessura.

DUTO DE AÇO MÉDIO CARBONO	
REGIÃO DO DUTO	ESPESSURA DO DUTO (mm)
Sem furo	7,54
Furo 1 (1 mm)	6,54
Furo 2 (2 mm)	5,54
Furo 3 (3 mm)	4,54
Furo 4 (3,5 mm)	4,04
Furo 5 (4 mm)	3,54

Tabela 1 – Espessura do duto nas diferentes regiões de medição.

Para o duto da Figura 1, que possui espessura de 7,54 mm, um furo de 1 mm de profundidade representa espessura final da amostra de 6,54 mm nessa região, evidenciando perda de material. Esse mesmo raciocínio segue de maneira análoga para os demais furos.

2.2 Caracterização magnética

Diante de diversas opções diferentes de sensores de efeito Hall existentes no mercado, foi selecionado um modelo com as seguintes especificações: Sensor SS495A fabricado pela *Honeywell*. O fato principal para a escolha deste sensor foi o baixo custo, em torno de 5 reais e a boa compatibilidade de suas características elétricas com os equipamentos existentes em laboratórios acadêmicos.

A presença de discontinuidades, mudança microestrutural ou trincas numa determinada região da amostra acarretará numa distorção nas linhas de fluxo magnético que atravessam essa localidade, desse modo o sensor Hall envia sinais de tensão elétrica para uma placa de aquisição de dados proporcionais ao fluxo ou às variações de fluxo de campo magnético que o atravessa. Portanto, para o furo de maior profundidade, espera-se que o campo magnético tenha menor intensidade do que nas regiões sem furo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise da Figura 2, percebe-se que à medida que a espessura diminui, acarreta numa diminuição dos valores de tensão Hall. Essa variação possibilita a identificação da perda de espessura do material. Para cada medição, o sinal foi salvo a cada 20 s.

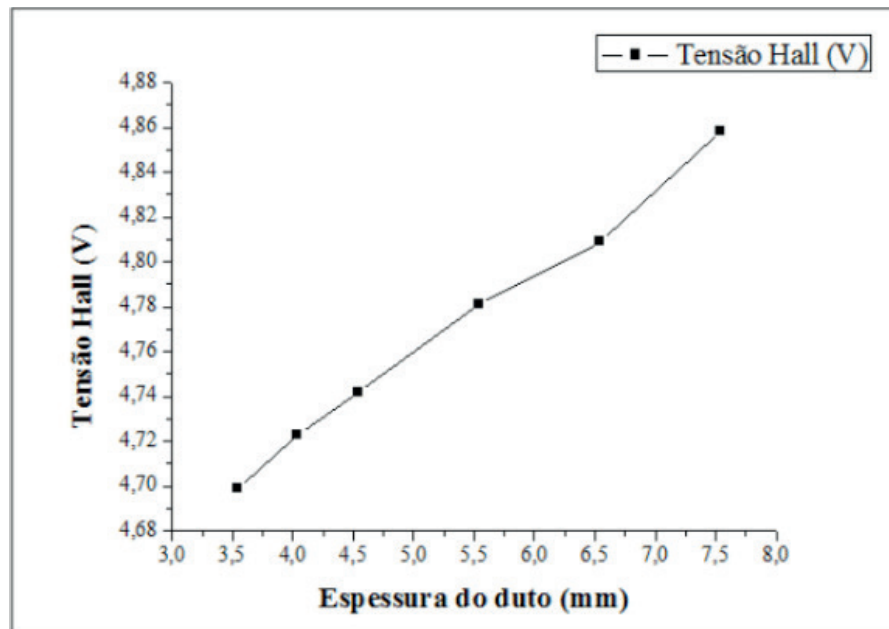


Figura 2. Valores de tensão Hall versus a espessura do duto.

Estes resultados podem ser visualizados com maior facilidade na Figura 3, que indica os valores de tensão Hall para os casos extremos, ou seja, para a região sem furo (7,54 mm) e para a região com maior perda (3,54 mm).

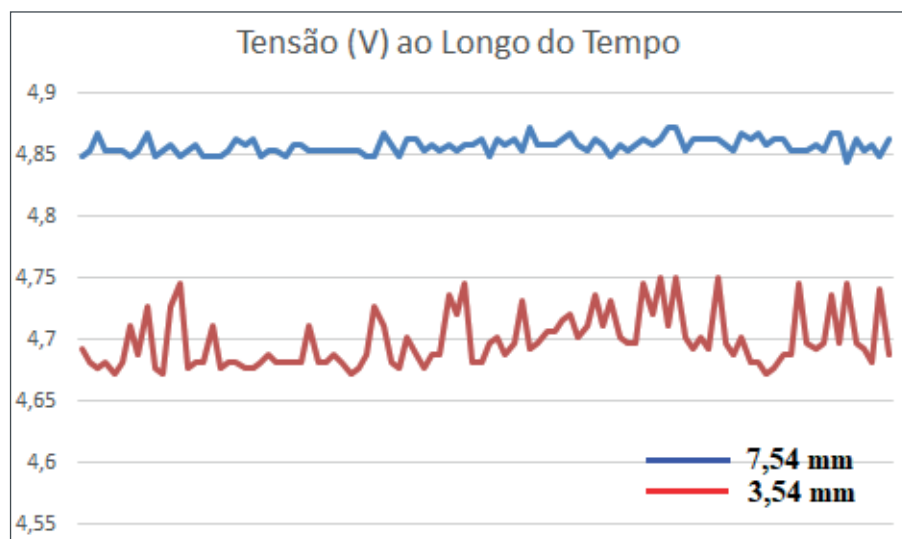


Figura 3. Sinal obtido pelo sensor Hall no duto de aço médio carbono em 20 s.

O objetivo em se inspecionar materiais sujeitos a processos corrosivos, para avaliação de possíveis comprometimentos estruturais, coloca a utilização dos sensores de efeito Hall como ferramenta cada vez mais eficaz para estas observações. A correlação de valores de tensão hall, com possíveis alterações no fluxo magnético das amostras analisadas, constitui uma aplicação útil do efeito Hall para acompanhamento de processos continuamente danosos.

Nesse contexto, é perceptível que o ensaio magnético foi capaz de identificar a espessura inicial do duto, bem como os diferentes graus de severidade (níveis de

corrosão), propiciado pelos furos.

4 | CONCLUSÃO

O estudo proposto permite inferir que o Ensaio Não Destrutivo de inspeção magnética, por meio de uso de sensores de efeito *Hall* foi capaz de determinar a espessura final do material, já considerando a perda de material devido a profundidade dos furos não ‘passantes’. Fica evidente, portanto, que esses sensores de efeito Hall são capazes de identificar redução de espessura em dutos de transporte de petróleo.

REFERÊNCIAS

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7° ed. São Paulo: Associação Brasileira de metalurgia, materiais e mineração, 2012.

KOSMAS, K et al. “Non-destructive evaluation of magnetic metallic materials using Hall sensors”, **Journal of Materials Processing Technology** 161, p. 359–362, 2005.

MISHINA et al. “Desenvolvimento de um Sistema Especialista para Avaliação de Risco em Oleodutos on shore em função da corrosão”. In: **Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Salvador, Brasil, 2008.

NASCIF, J., **Manutenção Orientada para resultados**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2009.

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Davith da Silva Campos

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza

Universidade Estadual do Maranhão, Programa de Pós-graduação em Engenharia da Computação e Sistemas, São Luís - MA

Paulo Emanuel Medeiros Paula

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

Luís Jorge Mesquita de Jesus

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

RESUMO: A ampliação nas operações de produção offshore se faz presente em decorrência da crescente demanda de energia. Em atividades de exploração em estruturas offshore há riscos de vazamentos de gases inflamáveis, que em contato com o ar podem sofrer ignição, causando acidentes com explosões que podem ocasionar danos às instalações, aos trabalhadores e ambientais gravíssimos. Mesmo com todo o aparato de segurança envolvido nesse setor, vazamentos de gases ocorrem em pequenas, médias e grandes proporções. Assim, uma correta estimativa do

volume, direção do gás disperso e do local onde ocorre o vazamento é de fundamental importância para se definir ações de remediação. Com esta motivação, este trabalho propõe um estudo através do software ANSYS Fluent de vazamentos de gases inflamáveis em sistemas e equipamentos de uma estrutura offshore de exploração e produção de petróleo. Através da constatação dos principais pontos de ocorrência de vazamentos fez-se uma simulação com o intuito de avaliar o comportamento do volume de gases inflamáveis dispersos no ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: operações offshore, vazamento de gases, ANSYS FLUENT.

ABSTRACT: The increase in offshore production operations is present due to the growing demand for energy. In exploration activities in offshore structures there are risks of flammable gas leaks, which in contact with the air may be ignited, causing accidents with explosions that can cause serious damage to the installations, workers and the environment. Even with all the security apparatus involved in this sector, gas leaks occur in small, medium and large proportions. Thus, a correct estimation of the volume, direction of the dispersed gas and the place where the leak occurs is of fundamental importance to define remediation actions. With this motivation, this work proposes a study through the ANSYS Fluent software

of flammable gas leaks in systems and equipment of an offshore oil exploration and production structure. By means of the verification of the main points of occurrence of leaks, a simulation was done in order to evaluate the behavior of the volume of flammable gases dispersed in the environment.

KEYWORDS: offshore operations, gas leakage, ANSYS FLUENT.

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo é um recurso energético fóssil extremamente importante para o desenvolvimento econômico mundial, através dele podem ser extraídos diversos derivados na forma de combustíveis ou de matéria prima para a indústria petroquímica.

Plataformas para extração de petróleo e gás são largamente utilizadas no Brasil e no mundo. A maioria da produção de óleo e gás brasileiras provém de reservas marítimas, situadas em águas profundas (entre 400 e 1000 metros) e ultra profundas (a partir de 1000 metros) [FLECK, 2008]. Segundo Thomas et al. [2004], essas unidades se dividem basicamente nos seguintes tipos de sistemas: plataformas fixas, auto eleváveis, submersíveis, *tension legs*, semissubmersíveis e os navios adaptados, como navios-sonda e plataformas do tipo FPSO (*Floating, Production, Storage and Offloading*).

Em decorrência do descobrimento da camada pré-sal, operações de produção offshore de petróleo vem crescendo exponencialmente nas últimas décadas, sendo responsável por mais de 90% da produção total brasileira [OLIVEIRA et al, 2009].

Nas atividades petrolíferas de exploração e produção, em estruturas *on* e *offshore* há sempre o risco de vazamento de óleo ou gás, que sofrendo ignição pode causar incêndio e explosões acarretando problemas às instalações operacionais, ambientais e à vida dos trabalhadores. Por isso, deve-se considerar, durante o projeto destas plataformas, sistemas de detecção de vazamentos a fim de evitar tais situações [FLECK, 2008].

As plataformas petrolíferas oferecem riscos aos trabalhadores tendo em vista que estes trabalham em espaços confinados em locais de difícil acesso a resgate. Diante disso, faz-se necessário a implantação de um sistema de detecção, objetivando diminuir o risco associado aos vazamentos de óleo ou gás [Pupe *et al.*, 2006].

Os vazamentos em plataformas offshore resultam em problemas de grandes proporções, com isso, uma estimativa precisa do cenário que estas se encontram é extremamente importante para a previsão do potencial impacto do vazamento. Além disso, as informações dos sistemas de detecção contribuem na definição de ações preventivas a fim de minimizar os prejuízos.

O Brasil foi palco de acidentes relacionados a vazamento de gases e explosão. Como a “catástrofe” ocorrida em 2001, com a considerada maior plataforma do mundo, P-36, localizada na Bacia de Campos, a qual perdeu sua estabilidade estrutural, após o

vazamento de gás e explosão, este acidente culminou no naufrágio da plataforma e causou a morte de 11 trabalhadores.

As simulações em CFD (*Computational Fluid Dynamics*) tem se mostrado cada vez mais eficientes em decorrência da evolução tecnológica e, além disso, permitem análises sem desperdício de capital, tempo e de materiais. O presente estudo introduz uma abordagem CFD, mostrando seus benefícios para a indústria petrolífera no combate a problemas de vazamentos de gás.

2 | DETECÇÃO DE GASES

No sentido de evitar as ocorrências de vazamento de gases, medidas de minimização dos riscos devem ser tomadas como, por exemplo, a instalação de detectores levando-se em conta diversos cenários de dispersão, diferentes taxas e direções de vazamento em combinação com as condições de ventilação que a plataforma está sujeita.

O sistema de detecção de gases em plataformas offshore é composto por dois subsistemas: um para a detecção de gases inflamáveis e outro para a detecção de gases tóxicos, especialmente gás sulfídrico (H_2S). Estes subsistemas são responsáveis por monitorar as concentrações de gases com o intuito de preservar a vida dos trabalhadores, assim como, minimizar danos à estrutura e aos equipamentos da plataforma [FLECK,2008].

Com o auxílio de softwares de modelagem CFD é possível prever o comportamento do volume de gases vazado e detectar as medidas necessárias para evitar problemas de grandes proporções em casos de vazamento, pois os pontos de vazamento serão identificados e corrigidos rapidamente.

3 | FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

A fluidodinâmica computacional é uma ferramenta bastante utilizada na predição e simulação de fluxos de fluidos, transferência de calor e massa, reações químicas e fenômenos correlatos. É formada pela união de três disciplinas da ciência, a física (dinâmica dos fluidos, transferência de calor, reações químicas, etc.), a matemática (resolução das equações de governo e métodos numéricos) e a ciência da computação (programas e os códigos de CFD) cuja função é entender os eventos físicos do fluxo de fluidos internos ou externos à objetos [MARTINS, 2016].

3.1 Utilização na indústria do petróleo

A crescente utilização da técnica CFD tem se tornado muito importante na

indústria petrolífera, pois através desta técnica é possível simular o comportamento de fluxo multifásico em dutos, modelagem de trocadores de calor, estudar a coalescência de gotículas de água e, principalmente, simular a dispersão de gases em decorrência de vazamentos em sistemas e equipamentos.

O fenômeno de dispersão pode ser classificado de duas formas, a primeira em relação as características do fluido que pode ser classificado como neutro, positivo ou negativo em relação ao seu empuxo e a segunda com relação a fonte geradora do vazamento.

O fluido que é classificado como neutro possui densidade bem próxima a do ar, enquanto que os negativos são os que possuem alta densidade, ou seja, possuem densidade superior à do ar como, por exemplo, gás de amônia, o GLP e o . Por último, os positivos como é o caso do gás metano que possui baixo peso molecular e tende a subir, pois são mais leves que o ar. Por último, os positivos que incluem gases com baixo peso molecular e gases quentes, que tendem a subir pois são mais leves que o ar [FIATES, 2015].

O tipo de emissão pode ocorrer de três formas, são elas: contínua, instantânea ou intermediária. Na contínua geralmente ocorre a formação de uma pluma (conforme Figura 1), na instantânea levará a formação de um *Puff* (conforme Figura 2) ou intermediária que pode se comportar entre ambos a depender das condições [FIATES, 2015].

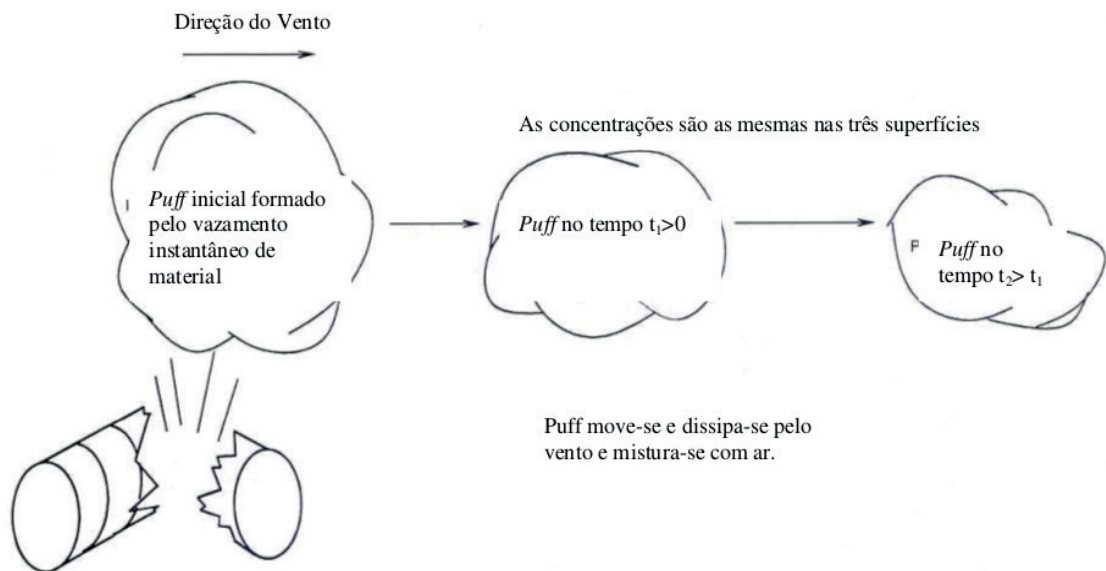


Figura 1: Puff formado por um vazamento instantâneo [CCPS (2000) apud Fleck (2008)].

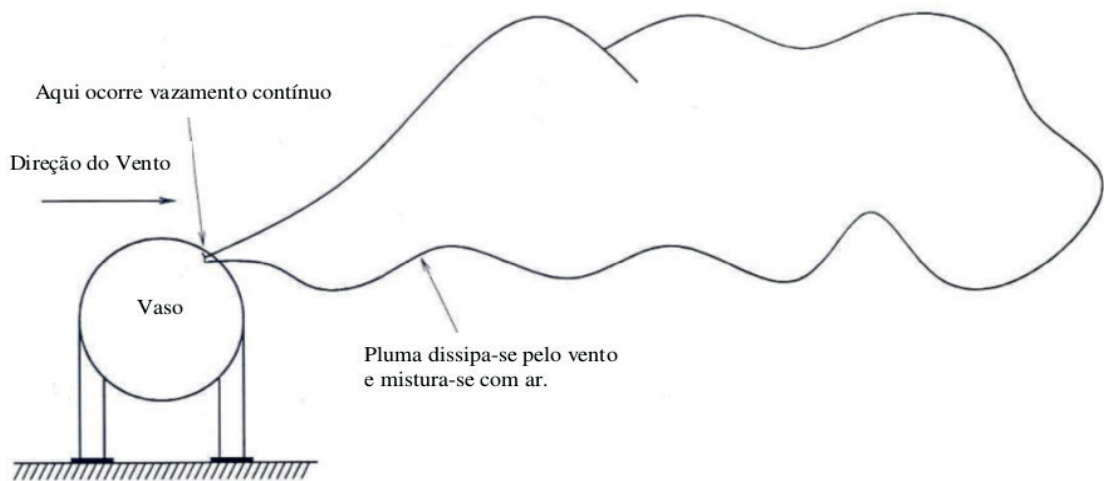


Figura 2: Pluma formada por um vazamento contínuo [CCPS (2000) apud Fleck (2008)].

3.2 Modelagem matemática

A forma de modelar matematicamente depende do tipo de regime de escoamento, este pode ser: laminar, transiente ou turbulento. O pacote computacional ANSYS é um software de simulação que resolve numericamente problemas de mecânica dos fluidos e transferência de calor, empregando a metodologia de volumes finitos, usando estruturas espaciais e gerando malhas.

As etapas para a montagem da simulação ocorrem conforme a seguir:

- Descrição da geometria;
- Discretização e geração da malha;
- Especificação das condições de escoamento;
- Seleção dos modelos;
- Especificação dos parâmetros numéricos;
- Solução do escoamento;
- Pós-processamento: análise e visualização dos resultados.

3.3 Tipos de escoamento

Na mecânica dos fluidos existem três tipos de escoamento: o laminar, transiente e o turbulento. Devido à falta de uma descrição precisa do fenômeno físico o escoamento transiente é caracterizado por altas imprecisões e erros. A solução das equações de Navier-Stokes normalmente não apresenta dificuldades fundamentais para fluxos laminares. Entretanto, a simulação de fluxos turbulentos resulta em problemas que

precisam ser resolvidos com o auxílio de equações mais sofisticadas, como as equações do tipo *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*, ou RANS [MARTINS, 2016].

3.3.1 Fluxos laminares e turbulentos

O fluxo laminar caracteriza-se por ocorrer de forma ordenada, formando camadas ou lâminas numa mesma direção e com velocidade constante que se movem suavemente sem grande mistura de partículas dentro do fluido, enquanto que o fluxo turbulento apresenta movimento aleatório macroscópico, ou seja, componentes transversais da velocidade se cruzam em relação ao movimento do fluido. O tipo de regime de um fluido está relacionado à razão entre forças inerciais e viscosas, que são expressadas pelo número de Reynolds [MARTINS, 2016].

4 | EXEMPLO NUMÉRICO

O exemplo numérico trata da simulação do vazamento de um tanque em um ambiente de trabalho. Parte-se primeiramente de uma geometria que pode ser modelada de acordo com a necessidade do usuário, a geometria utilizada neste exemplo pode ser visualizada na figura 3.

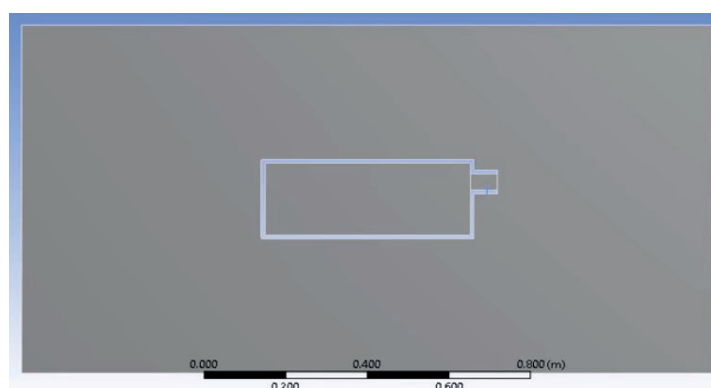


Figura 3 – Geometria do Tanque

A partir da geometria, é necessário a geração de uma malha de volumes finitos de forma que o domínio possa ter seus valores calculados em cada ponto, quanto maior o refino da malha, melhor são os resultados, entretanto o tempo de processamento se torna impraticável e, portanto, deve-se buscar o equilíbrio entre esses dois fatores. A figura 4 demonstra a malha utilizada no exemplo.

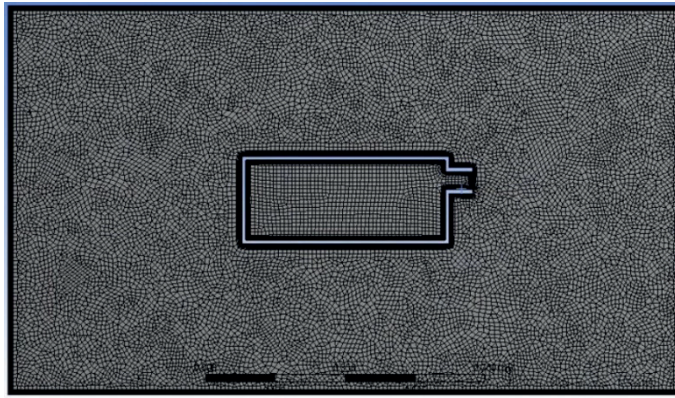


Figura 4 – Malha de volumes finitos

A partir da simulação, o usuário pode visualizar os resultados no formato de contorno onde os pontos em tonalidade de vermelho mostram maior grau em relação a variável utilizada. Nas figuras 5, 6 e 7 estão demonstrados os contornos de velocidade, pressão e temperatura do exemplo simulado.

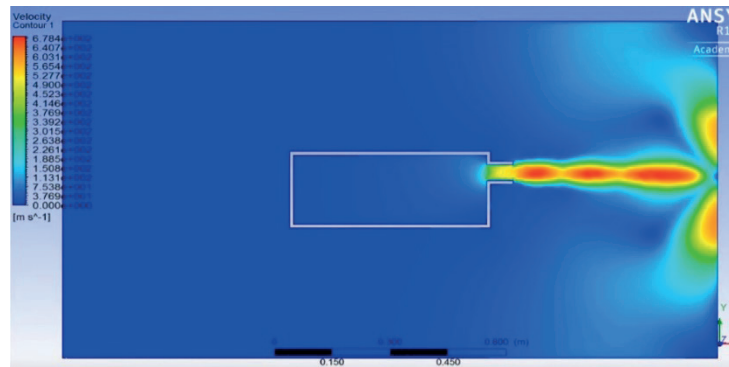


Figura 5 – Contorno de Velocidade

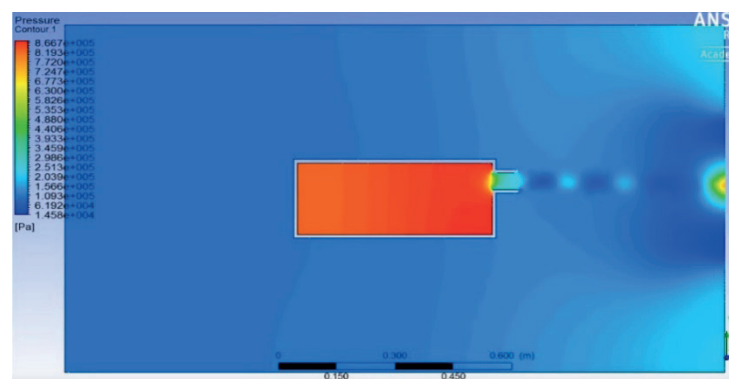


Figura 6 – Contorno de Pressão

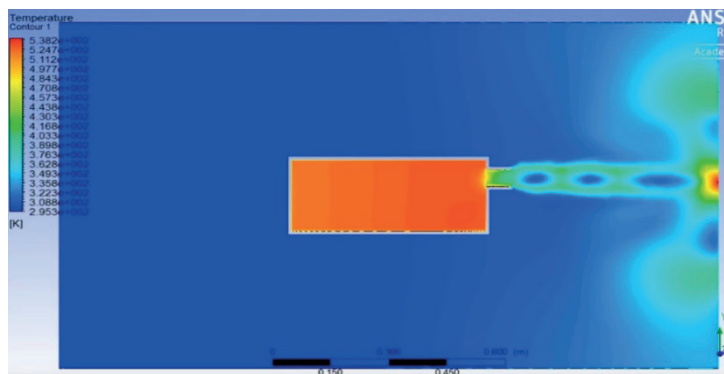


Figura 7 – Contorno de Temperatura

5 | CONCLUSÃO

O modelo computacional empregado usando o software ANSYS Fluent permitiu fazer a simulação da dispersão de gás sob diferentes condições de contorno. Este estudo possibilitou a visualização da direção e intensidade do vazamento de maneira simples e precisa. Reforçando, assim, a importância e a necessidade da utilização de técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) na indústria de modo geral, principalmente, aquelas que trabalham com gases inflamáveis, pois nessas existe a possibilidade da ocorrência de acidentes de magnitude elevada em decorrência dos vazamentos de gases inflamáveis que podem sofrer ignição e em contato com o ar geram incêndios e explosões. A abordagem CFD apresentada se mostrou apta a descrever e prevenir acidentes de grandes proporções utilizando recursos ínfimos em relação aos danos causados em cenários onde ocorrem vazamentos de gases inflamáveis.

REFERÊNCIAS

CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY OF THE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. **Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, 2nd Edition, Library of Congress Cataloging-in-Publication**, New York, 2000.

FIATES, Juliane. **Desenvolvimento de uma Metodologia Para Simulação de Dispersão de Gás Inflamável por meio de CFD Utilizando OPENFOAM**. 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2015.

FLECK, André Brenner. **Dispersão de Gases Inflamáveis em Plataforma Offshore: localização de detectores**. 2008. 219 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MARTINS, Vinícius Antônio Messias. **Fluidodinâmica Computacional Aplicada à Geração e Propagação de Ondas em um Reservatório**. 2016. 64 f. TCC (Graduação)

OLIVEIRA, Barbara Yuri de; MARIANO, Gabriel Cassemiro; QUADRI, Marinho Bastos (Ed.). **Um estudo cfd de vazamento de óleo a partir de dutos submersos. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Minas Gerais, p.1-6, 27 jun. 2009.

Pupe, C.G., da Silva, A.S. ***O uso de CFD na previsão da dispersão de gases em plataformas offshore.*** Dissertação de Projeto Final - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

Thomas, J.E. ***Fundamentos de Engenharia de Petróleo,*** 2a edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2004.

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

Lidiani Cristina Pierri

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Rafael Pacheco dos Santos

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Jair José dos Passos Junior

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Anderson Moacir Pains

BraBo Indústria e Comércio LTDA
Palhoça – SC

Marcos Aurélio Marques Noronha

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC

ABSTRACT: Population growth has generated increasing demands for infrastructure and the need to explore underground space allowing the development of modern society. However, in developing countries, underground infrastructure is still relatively precarious and the method commonly used to perform microtunnels in soils relies on manual excavations. Nevertheless, if not properly executed, these works can present several problems and even cause collapses during its execution. On the other hand the mechanized equipment is extremely costly. This scenario presents a favorable environment for

innovation in which can take place through the introduction of a degree of mechanization into the manual excavation technique, providing safety and reduction in execution time in a simplified way and with low costs, presenting to society an appropriate technique to the developing countries reality. The present work adopted a product development method known as PRODIP to achieve a new technique for microtunnelling in soil. This new technique employs traction cables attached to a shield and a slab, enabling a rational solution for its advancement and eliminating the need of high-strength lining. Therefore, as a result, the paper presents an innovative approach to the executive process of microtunnels through a semi-mechanized excavation equipment, with advantageous characteristics regarding to the tunnel shape, the advance system, the safety and the overall quality of the work.

KEYWORDS: Underground Infrastructure, Soil Excavation, Tunnel Engineering

1 | INTRODUCTION

For hundreds of thousands of years the population has been restricted to the use and exploration of the two-dimensional space of the earth's surface. However, with the population growth there was a need to explore the

third dimension not only with the verticalization of the buildings but also with tunnel construction for transportation and utilitarian services. The use of underground space has become fundamental in the execution of infrastructures that allow the development of modern society. Currently, a wide variety of underground structures are used to improve people's quality of life, both in and out of large cities (STERLING, 2002; GODARD, 2002; TENDER, 2017). However, according to Broere (2016), in developing countries, infrastructure is relatively precarious, causing problems such as large vehicle congestion, high noise and pollution, floods, among others (BROERE, 2016).

Despite substantial progress in knowledge and technologies for construction of underground infrastructure the costs are still considered to be higher compared to surface buildings. The difference in costs is even more significant when involves mechanized construction method that requires highly trained professionals (GODARD, 2004). This fact makes several small and medium-sized enterprises, in developing countries, opt for the manual excavation method. As this method is heavily dependent on empirical knowledge and possible soil treatments to ensure safety, a number of construction problems can occur.

The mechanized equipment more used in soil excavation for microtunnels are pipe jacking (PJ) and horizontal direction drilling (HDD). Both technologies require lining with high strength due to the constructive process. On the one hand, in PJ construction the lining is pushed while on the other hand in HDD process the lining is pulled (SENDA, 2013; ZAYED, 2013).

Based on problems that may occur using manual techniques in addition to high acquisition cost of mechanized equipment, it is necessary to develop a low cost solution that guarantees the minimum of safety and introduces techniques that increase productivity. This could have a positive impact on the safety and technical quality of the works.

The innovation comes with the introduction of a degree of mechanization into the manual excavation technique. In this sense, the article presents the concept of microtunnel excavation equipment specially focused on small and medium-sized enterprises, aiming to meet the demand of the national market, promoting an original technology, with high security and competitive cost.

2 | DEVELOPMENT PROCESS: NEW SPECIFICATIONS AND OPERATIONAL CYCLE

The development process used was based on a systematic method called PRODIP which was elaborated by the Product Development Laboratory of the Santa Catarina Federal University (NEDIP). The model is divided into three macrophases: planning, design and execution. However the focus will be given in the phases of informational

and conceptual design, as shown in Figure 1 (BACK et. al, 2008).

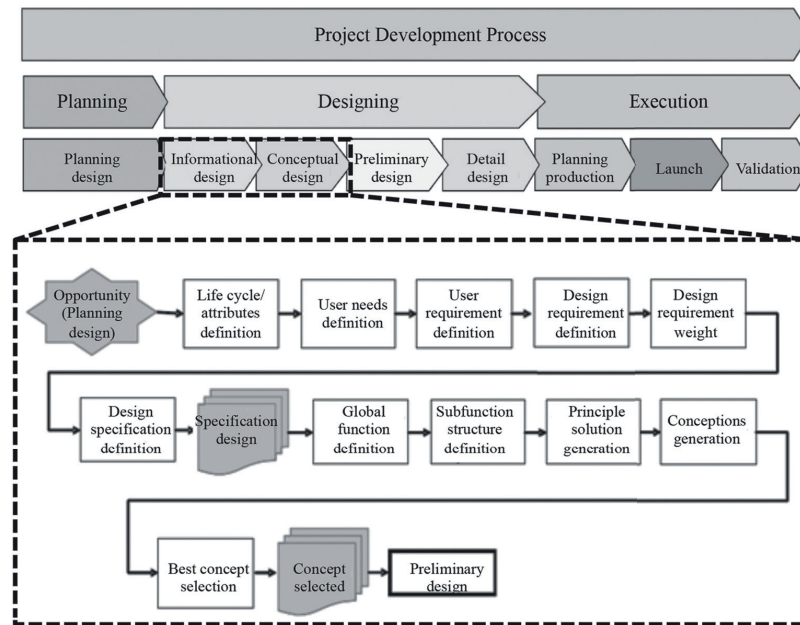


Figure 1 - Project development process based on PRODIP method.

Source: Santos, 2018

The informational design begins with the definition of the life cycle and follows all steps until the definition of the specification design. Therefore, the first step is to define the life cycle that describes all the steps by which the product must go from ordering the equipment to operation and storage. From the definition of the life cycle it is possible to define the stakeholders involved. With this is possible to establish the user needs that are transformed into user requirements and are translated into design requirements that are nothing more than assigning measurable characteristics. Finally, after ordering the degree of importance that must be met in the design requirements, the specifications design have been established, as shown in Table 1 (BACK et al, 2008; FONSECA, 2000).

Description	Inquiry mode	Acceptance criteria	Classification
Environment and safety standard	Inspection	NR04-06, 09, 11, 12, 15-17, 22, 23	Required
Cost per meter executed	Cost analysis	Less than US\$ 17 thousand/m	Required
Acquisition cost	Cost analysis	Less than US\$ 10 thousand/m ²	Required
Advanced rate	Operational record	More than 5 m/day	Required
Operation rate	Operational record	More than 80%	Required
Deviation of path	Topography	Less than 0,5%	Required
Deviation of section	Topography	Less than 5 cm	Required
Recycling rate	Inspection	More than 50%	Desirable
Automatic control	Manual user	More than 50%	Desirable
Components dimensions	Dimensional measurement	Less than 3 m	Required

Components weight	Weight measurement	Less than 2000 kg	Desirable
-------------------	--------------------	-------------------	-----------

Table 1 - Specification design classified by the importance in the group. The acceptance criteria and inquiry mode can be found as well.

After obtaining the specifications design, the conceptual design starts from the global function definition following all the steps until the selection of the most appropriate concept. Thus, the first step was to define the main inputs and outputs of the excavation process. With this is possible to obtain a global function that is a base for the sub function structure definition, as showed on Figure 2.

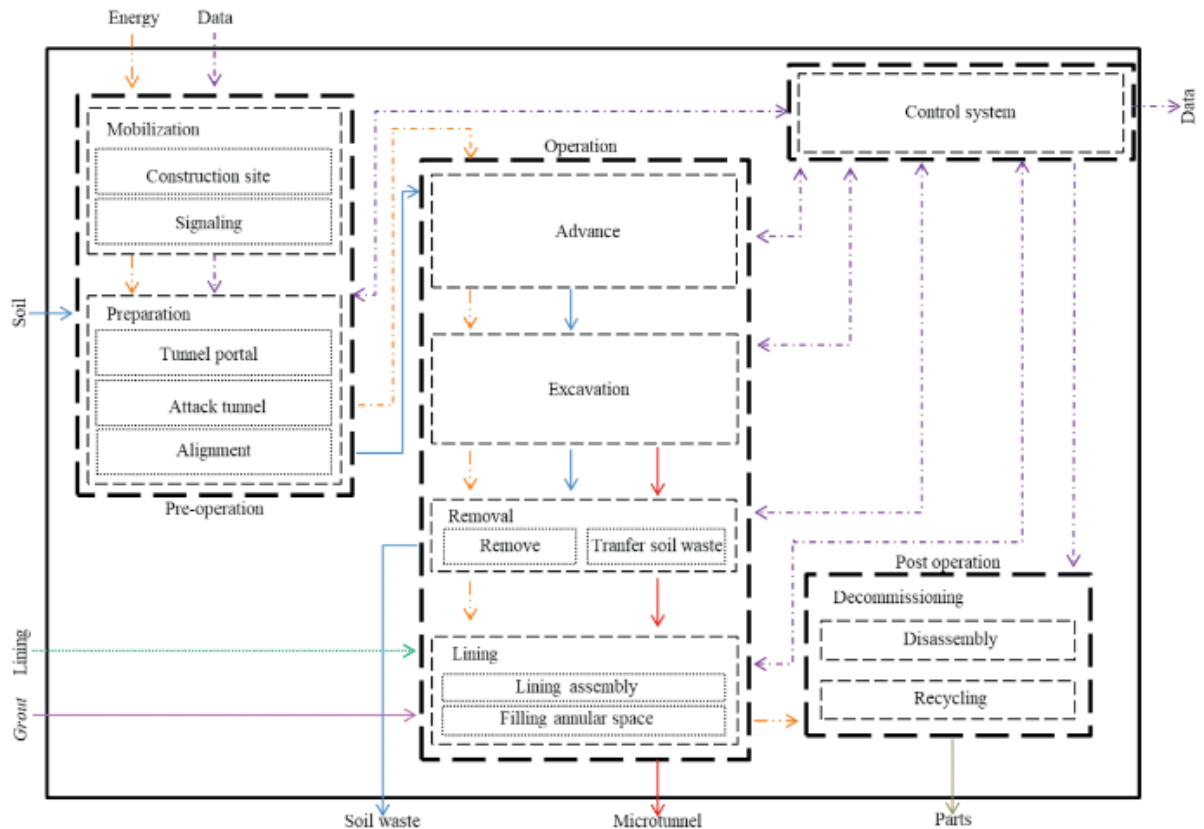


Figure 2 - Subfunction structure and relationship between the main inputs and outputs.

The subfunction structure is divided into 4 steps: Pre-operation, Operation, Post-operation and Control system that updates the input and output data during all the process. The pre-operation stages consist of the activities of mobilization and signaling of the construction site and a preparation where the activities are carried out for the proper alignment of the equipment. The operation phase is a cyclic activity that begins with advancing, soil excavation, removing and transporting waste, lining assembly and filling the annular space until the microtunnel is finished. Finally, the equipment is decommissioned with the disassembly and recycling of its components. Essentially, each subfunctions have to bring solutions which must be organized into a matrix denominated morphologic matrix. The combination of these solutions generate the conceptions that are considered in the selection process. In total were obtained

Seventy two conceptions that were evaluated and the ones considered to be more adequate will be presented.

3 | EQUIPMENT CONCEPT AND OPERATIONAL CYCLE PROPOSED

3.1 Equipment concept proposed

The conceptual development proposed by Back et al. (2008) allowed to define a preliminary layout of the excavation equipment composed of a shield and a metal plate connected through steel cables as showed in Figure 3.

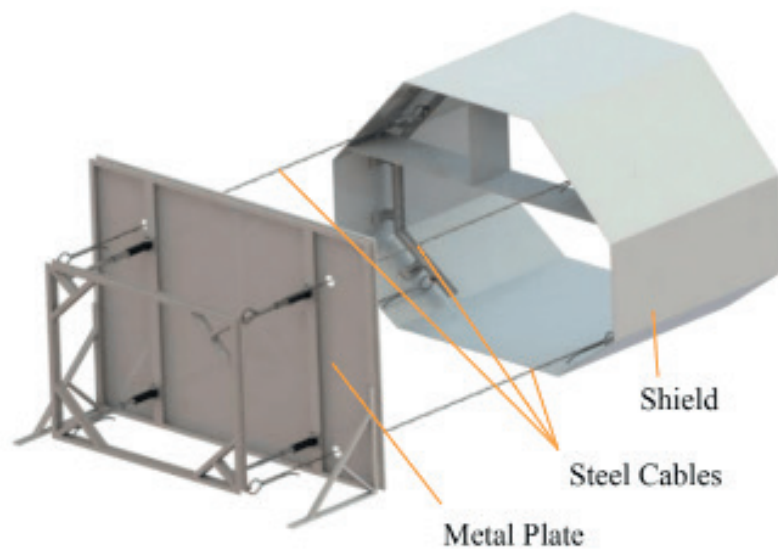


Figure 3 – Equipment concept propos

The shield has the function of providing the temporary support during the process of soil embed and excavation. The shield shape must approach the contour of the lining causing reduction of the amount of filling material, as can be seen in Figure 4. In this case was used the lenticular shape but it can vary to attend the need in others situations.

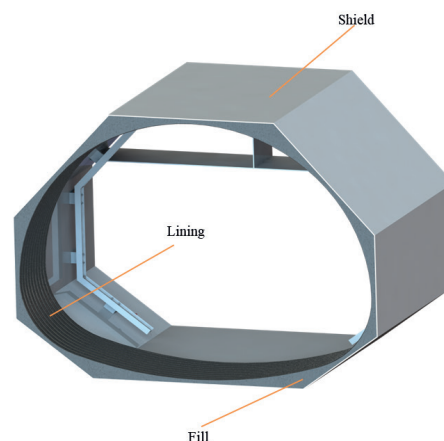


Figure 4 – Shape contour of the shield.

Another point that draws attention is the presence of grid in the frontal region that has the function of protecting the front of a possible destabilization of the ground and avoiding that a great amount of material overruns its interior, as presented in Figure 5.

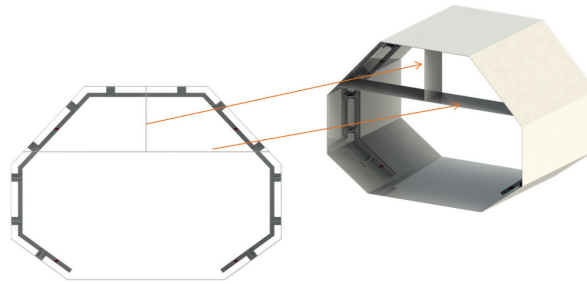


Figure 5 – Grid in the frontal region of the shield.

Inside the shield there are metal beams that play the role of providing greater strength and stiffness to the shield. In addition, there are, on the beams, lifting lugs which the steel cables will be allocated and will make the union between the shield and the metal plate. The connection between two beams can be made by screws and bolts similarly the connection between beam and the support. On the other hand, the support is welded on the shield to ensure the safety of the system, as illustrates in detail in Figure 6.

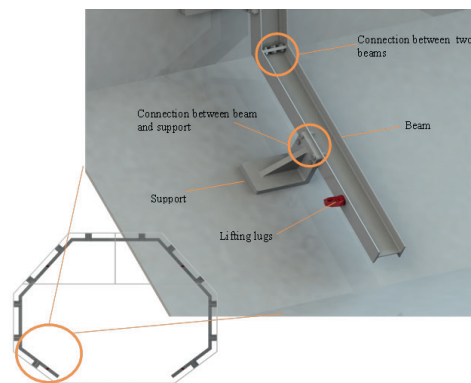


Figure 6 – Details of the connections inside of the shield.

The metal plate is formed by a steel plate reinforced by metal beams and a movable plate formed by other beams besides two supports to avoid the tipping of the plate. The metal plate contains holes for the passage of the steel cables that will be allocated in the lifting lug arranged in the movable plate, as presented in Figure 7.

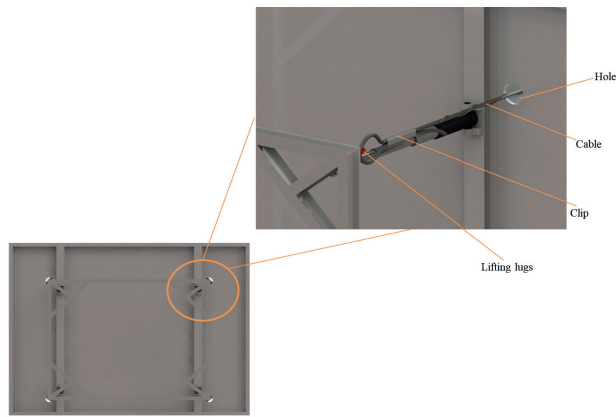


Figure 7 – Metal plate details.

Finally, there are cylinders that are placed on fixed metal plate that will be responsible for the displacement of the movable plate, as showed in Figure 8. While movable metal place initiate its movement the cables starts to stretch and consequently will cause shield movement.

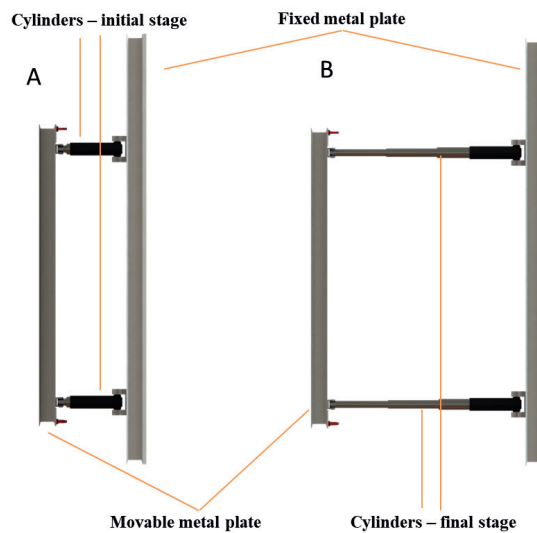


Figure 8 - Initial stage (A) and final stage (B) of the cylinders.

3.2. Operational cycle proposed

After preliminary layout defined, it is possible to establish the executive procedure of the entire process. There are several steps that initiate with the implantation and signaling of the construction site that is based on regulatory standard NR18. According to the NR18 standard, the work area must be previously cleaned removing rocks, materials and objects of any nature or when there is a risk of compromising its stability during the services. The second step concern to make the tunnel portal which has the function of defining the excavation area and planning the soil so that it is possible to start the alignment activity, as illustrated in Figure 9.

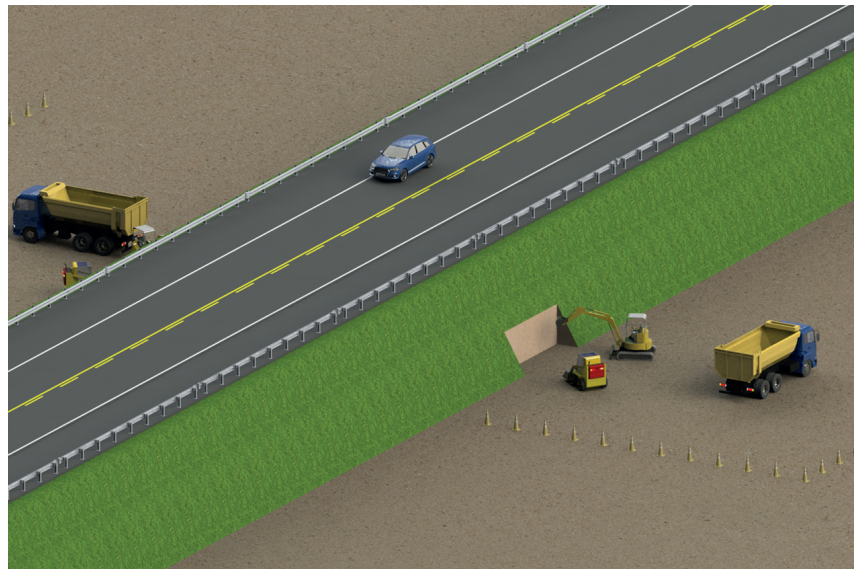


Figure 9 – Tunnel portal construction.

The next step is drilling the soil that will cross the ground to pass the cables (Figure 10). However, to avoid the closure of the ground a guide pipe, which may be of steel or other material, is installed and its inside will be placed the steel cables. Also to avoid serious accidents in the event of the rupture of the steel cable a safety cable is required which envelops it over its entire length.

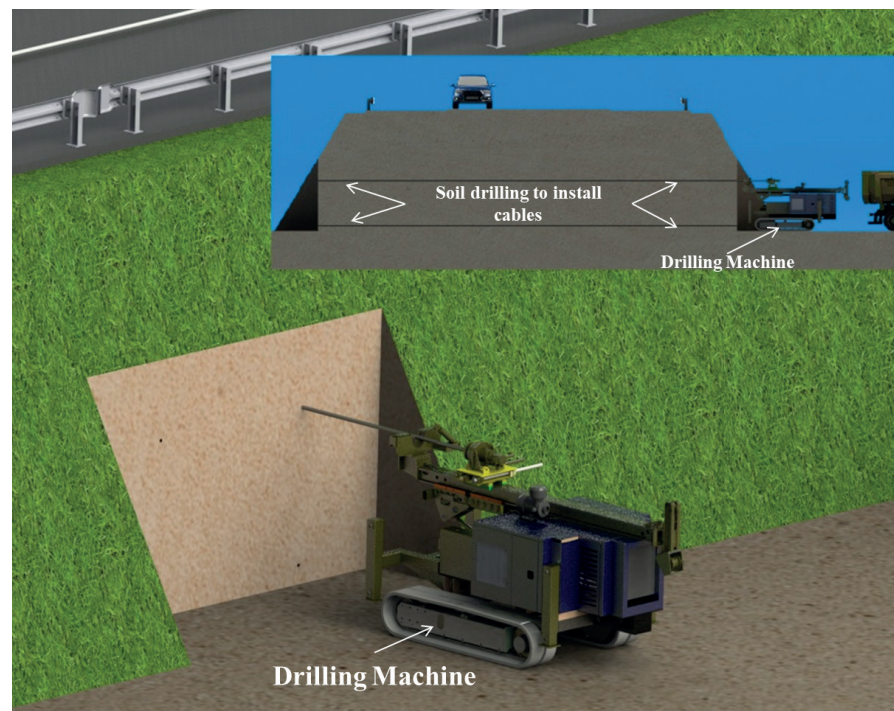


Figure 10 – Soil drilling to install the steel cables.

The further action will be to position and connect the shield with the metal plate and then a cyclical operation has initiated. All begins with the expansion of the cylinders, giving rise to the movement of the shield until it is embedded to the ground, as can be observed in the Figure 11.

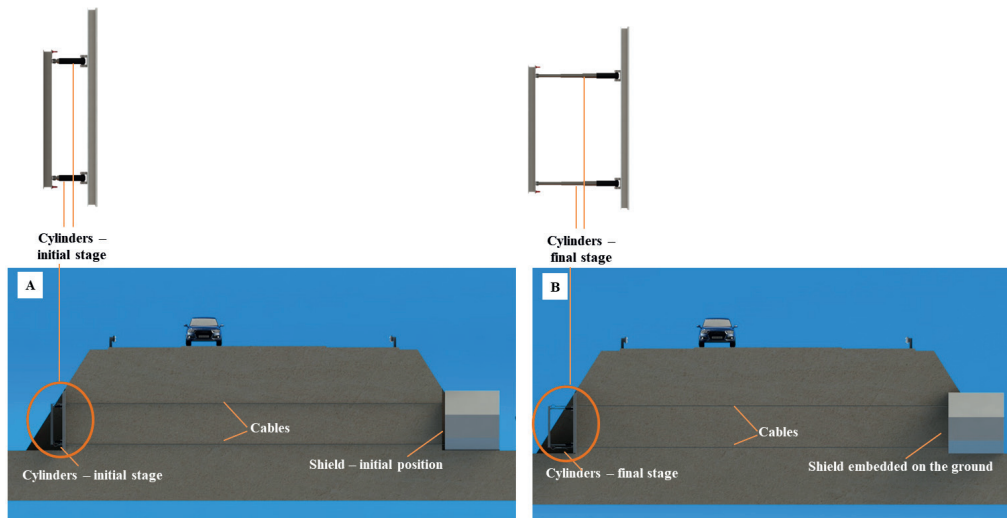


Figure 11 – Shield embedded to the ground with the cylinders motion.

The next step concerns soil excavation, which can be performed mechanically or manually or both (Figure 12 A). As the shield advances, the permanent lining is assembled and voids are filled (Figure 12 B). Besides, the excavated soil must be removed and this can occur by wagons that slide on rails that will be mounted at the base of the tunnel to facilitate their locomotion (Figure 12 C).

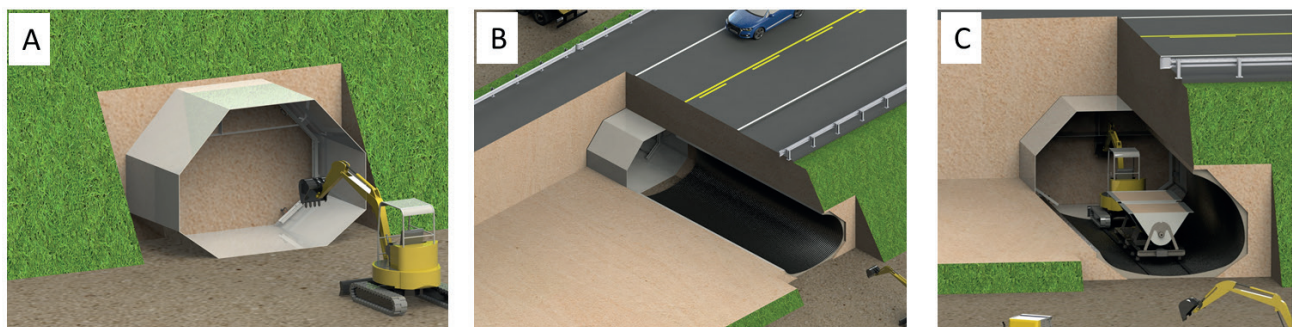


Figure 12 – A: Soil excavation; B: Lining installation; C: Residual soil remotion.

This cycle will be repeated until the microtunnel is totally finished. The last step is the equipment decommissioning that consists of the shield removal from the ground and the disassembly of all devices. Some of these must be recycled or used in another work and some can be discarded. Finally with the complementary services the new infrastructure is ready to be used, as Figure 13.

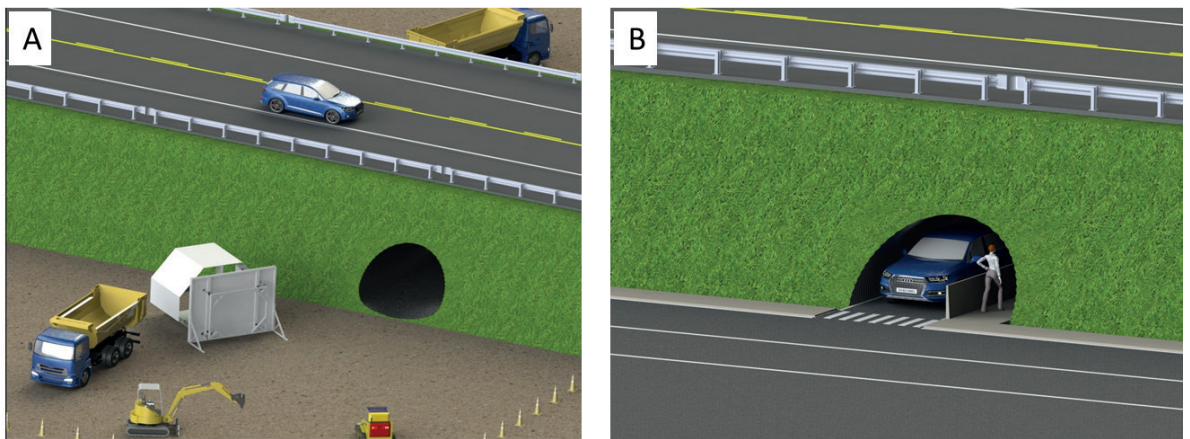


Figure 13 – Final services (A) and microtunnel delivery to society (B).

4 | FINAL CONSIDERATIONS

The development design based on PRODIP method led to the concept of equipment for soil excavation in straight and short part. The study provided a degree of mechanization in manual excavation with the addition of an innovative cable trapping system that moves the equipment without requiring lining efforts with great importance to the infrastructure demands of the Brazilian society.

In future works will be presented the ground repression due to the construction process, the costs and the execution schedule that will provide the validation of the design.

ACKNOWLEDGMENTS

This work received financial support of Brazilian Government through CNPq (National Council for Scientific and Technological Development), FINEP (National Study and Research Founding Agency) and Civil Engineering Department of Santa Catarina Federal University.

REFERENCES

- BACK, Nelson et al. Projeto integrado de produtos: planejamento, concepção e modelagem. **Barueri: Malone**, p. 435-482, 2008.
- BROERE, W. Urban underground space: Solving the problems of today's cities. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 55, p. 245-248, 2016.
- FONSECA, A. J. H. **Sistematização do Processo de Obtenção das Especificações de Projeto de Produtos Industriais e sua Implementação Computacional**. PhD Thesis submitted at Deferal University of Santa Catarina, 2000.
- GODARD, J. P. Why go underground. In: Urban underground space: a resource for cities. **Actes de la**

conférence internationale de l'ACUUS, Torino. 2002.

GODARD, J. P. Urban underground space and benefits of going underground. In: **World tunnel congress**. 2004.

SANTOS, R. P. dos. **Um Conceito de Tuneladora com Jato de Água e Fio Diamantado como Princípio de Corte de Rochas Brandas**. Thesis submitted at Civil Engineering of Federal University of Santa Catarina, 2017.

SENDA, T. et al. Studies on surrounding soil during construction using the deep pipe jacking method in the deep strata. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 6, p. 396-402, 2013.

STERLING, R. L. et al. Geoengineering considerations in the optimum use of underground space. In: **ISRM International Symposium**. International Society for Rock Mechanics, 2000.

TENDER, M. L.; COUTO, J. P.; BRAGANÇA, L. The role of underground construction for the mobility, quality of life and economic and social sustainability of urban regions. **REM-International Engineering Journal**, v. 70, n. 3, p. 265-271, 2017.

ZAYED, T.; MAHMOUD, M. Data acquisition and factors impacting productivity of horizontal directional drilling (HDD). **Tunnelling and underground space technology**, v. 33, p. 63-72, 2013.

ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR

Marcio Murinelly Josino Filho

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro de Engenharias
Mossoró – RN

João Luiz Porfirio da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro de Engenharias
Mossoró – RN

Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro de Engenharias
Mossoró – RN

Jardel Dantas da Cunha

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro de Engenharias
Mossoró – RN

Antônio Robson Gurgel

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro de Engenharias
Mossoró – RN

RESUMO: Na avaliação de formações geológicas, os testes de pressão são realizados com a finalidade de analisar uma significativa porção do reservatório em fluxo, objetivando principalmente determinar sua capacidade de produção. O teste de formação a poço revestido pode ser caracterizado como uma completação provisória, que se faz no poço e consiste em estabelecer um diferencial de pressão entre

a formação geológica e o interior do poço, forçando os fluidos das rochas-reservatório a serem produzidos. Neste tipo de teste, são descidos equipamentos que tem como objetivo a verificação de dados que resultem em valores qualitativos e quantitativos referentes ao reservatório como por exemplo: pressão estática, permeabilidade, danos, barreiras e coleta de fluidos, culminando na tomada de decisão sobre a viabilidade econômica da exploração da jazida, ou então em medidas secundárias (abandono, estimulação, injeção de fluidos, entre outras). Desta forma, este trabalho consistiu em analisar os resultados referentes a um teste de formação de um poço revestido localizado na Bacia Potiguar. De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar que o teste foi conclusivo, pois as aberturas e fechamentos das válvulas deram-se de forma satisfatória, onde foram estimados os seguintes parâmetros da formação: pressão estática, transmissibilidade, permeabilidade absoluta, dano à formação geológica próxima ao poço e detecção de uma barreira de baixa permeabilidade no reservatório. Também foi constatado que o poço não é surgente, ou seja, necessitaria de um método de elevação artificial para a produção de fluidos.

PALAVRAS-CHAVE: Petróleo, Formação Geológica, Teste de Formação, Poço.

ABSTRACT: In the evaluation of geological formations, the pressure tests are carried out with the purpose of analyzing a significant portion of the reservoir in flow, aiming mainly to determine its production capacity. The coated well formation test can be characterized as a provisional completion, which is done in the well and consists of establishing a pressure differential between the geological formation and the interior of the well, forcing the reservoir rock fluids to be produced. In this type of test, equipment is descended that has as objective the verification of data that results in qualitative and quantitative values referring to the reservoir as for example: static pressure, permeability, damages, barriers and fluid collection, culminating in the decision making on the economic feasibility of the exploitation of the deposit, or in secondary measures (abandonment, stimulation, injection of fluids, among others). In this way, this work consisted of analyzing the results of a test of formation of a coated well located in the Potiguar Basin. According to the results, it was possible to verify that the test was conclusive, since the valve openings and closures were satisfactory, where the following formation parameters were estimated: static pressure, transmissibility, absolute permeability, damage to the formation near the well and detection of a barrier of low permeability in the reservoir. It has also been found that the well is not sprouting, that is, it would require an artificial lifting method for the production of fluids.

KEYWORDS: Oil, Geological Formation, Formation Test, Well.

1 | INTRODUÇÃO

Define-se avaliação de formações como sendo um conjunto de atividades que tem como objetivo avaliar qualitativa e quantitativamente o potencial de uma jazida de petróleo. Existem quatro técnicas principais para se avaliar uma formação: perfilagem a poço aberto; perfilagem de produção; teste de formação a poço aberto e teste de formação a poço revestido, que será o tema desse trabalho (THOMAS, 2004).

O teste de formação a poço revestido (TRF) equivale a uma completação provisória de um poço, que tem a finalidade de isolar o intervalo de interesse e promover, através de válvulas de fundo, períodos intercalados de fluxos e pressões estáticas. Os dados registrados através de registradores de pressão e temperatura descidos juntos com as ferramentas serão utilizados para avaliar o potencial produtivo da formação testada, no caso de uma zona produtora recém descoberta, ou avaliar danos e/ou possíveis depleções em reservatórios maduros. Os testes de formações são procedimentos caros, porém necessários, que devem ser realizados periodicamente durante toda a vida produtiva de um poço, com o objetivo de manter atualizados todos os dados referentes as pressões e vazões do mesmo. Com posse desses dados, algumas decisões importantes sobre procedimentos, intervenções ou até mesmo abandono podem ser tomadas com mais precisão, facilitando a aplicação do processo equivalente e evitando custos desnecessários (SOUZA, 2004).

Segundo Rosa, Carvalho e Xavier (2006), diversos tipos de testes podem ser

empregados e executados, dependendo dos objetivos que se esperam alcançar, como por exemplo: identificação de fluidos contidos na formação, verificação da pressão estática, existência de depleção, determinação da produtividade da formação, determinação de parâmetros da formação e do dano causado à formação e amostragem de fluidos para pressão, volume e temperatura.

Todos esses parâmetros podem ser obtidos através de um teste de formação a poço revestido padrão, somado a retirada de uma amostra para análise PVT.

A metodologia aplicada no teste de formação consiste na montagem e descida da coluna de teste no poço, coluna esta constituída de ferramentas para realização do teste e ferramentas para pescaria, caso a coluna venha a prender durante a realização do mesmo, tendo em vista que os diâmetros do revestimento e das ferramentas de teste são próximos, qualquer detrito ou deformação no revestimento pode ocasionar em uma prisão. Tendo em vista o custo envolvido durante todo o processo, e sendo a pescaria algo que venha a aumentar o tempo de sonda, e conseqüentemente, o valor agregado, as ferramentas de pescaria são descidas em conjunto como uma medida de segurança caso seja necessário.

Nessa fase de montagem da coluna é realizado um procedimento afim de verificar a vedação dos tubos, pois a passagem de fluido nos mesmos pode ocorrer devido a problemas relacionados a vedação das luvas da coluna, uma vez que a coluna de teste deve ser descida sem fluidos para maior representatividade do teste, porém o poço foi completado com fluido para ser operado com segurança, devido a isso ocorre uma grande pressão hidrostática nas luvas dos tubos da coluna de teste, logo qualquer desatenção durante a conexão das luvas na sonda, ou uma falta de inspeção nos tubos e nas luvas pode provocar falta de estanqueidade. Não sendo verificado qualquer problema na vedação, o teste de formação é realizado com períodos intercalados de fluxo e estática, objetivando medir a evolução da pressão no poço provocadas pelas variações de vazão e pressão em função do tempo. As medidas de vazão de um poço em fluxo, servem como indicativo da produtividade da formação e as medidas de pressão são utilizadas para calcular propriedades do reservatório (Thomas, 2004; Halliburton, 2004).

Este trabalho tem o objetivo de analisar os dados de um teste de formação a poço revestido da Bacia Potiguar, bem como, realizar interpretação quantitativa e qualitativa dos resultados gerados, baseando-se na literatura disponível sobre o assunto.

2 | METODOLOGIA

Os dados utilizados neste trabalho foram adquiridos de um teste de formação realizado em um poço revestido de um campo de petróleo terrestre localizado na Bacia Potiguar do nordeste brasileiro. A concessionária responsável pela exploração e produção do campo disponibilizou documentos sobre a realização do teste, além

de informações sobre tipo de rocha, intervalo do canhoneado, profundidade do poço e diâmetro do revestimento. Foi utilizado um software interno para interpretação dos dados. E por fim, por questões de confidencialidade as informações reais sobre o nome do poço e a empresa a qual ele pertence serão preservados, sendo utilizados então nomes fictícios. No quadro 1 estão descritas as informações sobre o poço.

NOME DO POÇO	7-UFERSA-01-RN
CAMPO	MOSSORÓ
EMPRESA	UFERSA
PROFUNDIDADE DO POÇO	1811,45 m
INTERVALO DO CANHONEADO	1690,0 – 1691,5 m
DIAMETRO DO REVESTIMENTO	7"
TESTE	TFR-01
TIPO DE TESTE	CONVENCIONAL
LITOLOGIA	ARENITO

Quadro 1 - Dados referente ao poço

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O poço 7-UFERSA-01-RN foi testado no intervalo canhoneado de 1690,0- 1691,5 m, onde predomina a rocha do tipo arenito. O gráfico de temperatura e pressão em função do tempo apresentado na Figura 1 mostra os dados colhidos durante o teste. No instante próximo a $t=10h$ ocorre o assentamento do *packer*, evidenciado pela queda brusca na curva azul, seguido do início do primeiro fluxo, após esse evento ocorre o crescimento da curva até o instante próximo a $t=18h$ representando a primeira estática, seguido de uma queda brusca na curva de pressão, significando que o poço foi aberto para o segundo fluxo, desse instante até próximo momento em $t=34h$ o poço permanece em fluxo, a oscilação na curva de pressão nesse intervalo de tempo mostra que o poço não é surgente e foi necessário bombeá-lo para a retirada de fluido. O poço entra novamente em estática evidenciado pelo crescimento da curva de pressão, e próximo ao instante $t=68h$ ocorre um pico de pressão que representa o desassentamento do *packer* e a conclusão do teste.

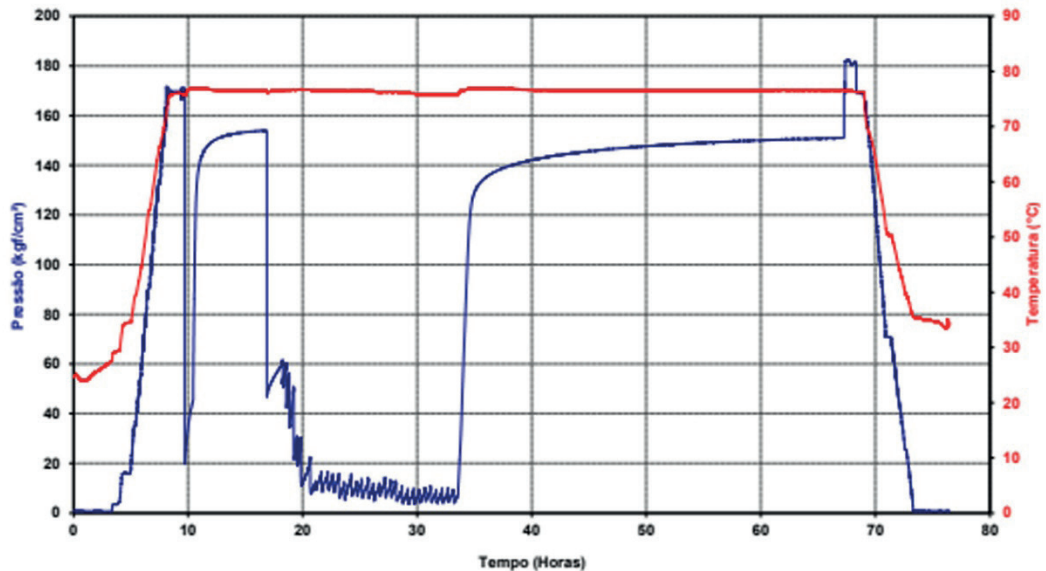


Figura 1- Descrição das etapas do teste registradas no gráfico pressão versus tempo

A Figura 2 apresenta um gráfico do log da pressão em kgf/cm² em função do log do tempo, dado em horas.

A pressão estática inicial do reservatório foi estimada em 157,12 kgf/cm² na profundidade de 1679,2 m, profundidade dos registradores.

Inicialmente se observa o efeito da estocagem da curva verde correspondente à variação da pressão em função do log do tempo, foi observado que para os intervalos aproximados compreendidos entre 0,01 e 0,2 ciclos logarítmicos de tempo corresponde ao período de estocagem, seguido de um período de transição entre a estocagem e o regime transiente. Posteriormente atinge o regime transiente caracterizando um fluxo radial infinito, dado pela derivada constante visualizada na curva vermelha entre os intervalos de 0,9 e 6 ciclos logaritmos de tempo, referente à derivada da pressão em relação ao log do tempo. Ao final da curva vermelha existe um indicativo de crescimento da mesma, o que sugere uma barreira de permeabilidade, mais tarde evidenciada a 43m de distância em relação ao poço por interpretação do *software* utilizado, e uma correlação dos dados de geofísica.

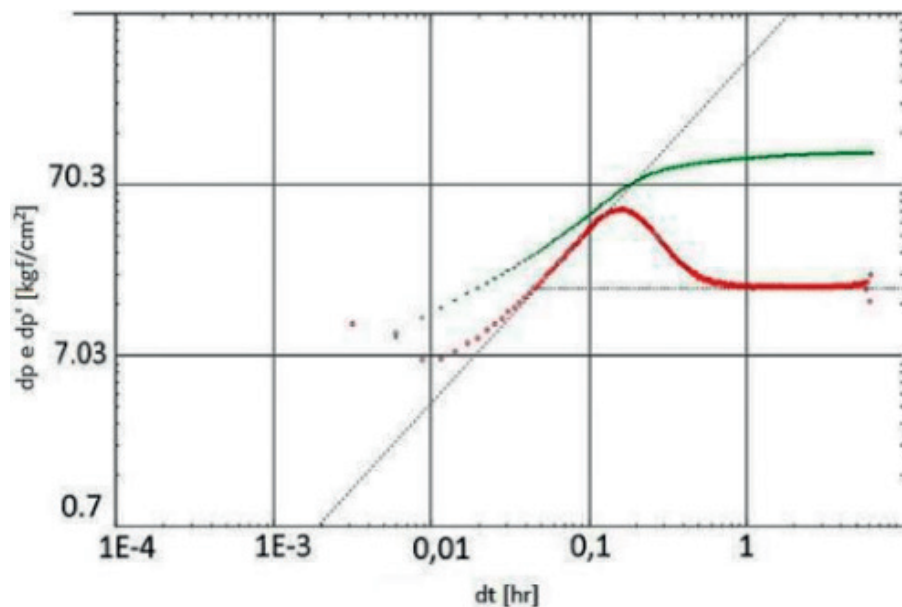


Figura 2 - Gráfico log-log da primeira estática

A Figura 3 apresenta o gráfico semi-log da segunda estática, onde observa-se que a pressão estimada é de 155,2 kgf/cm².

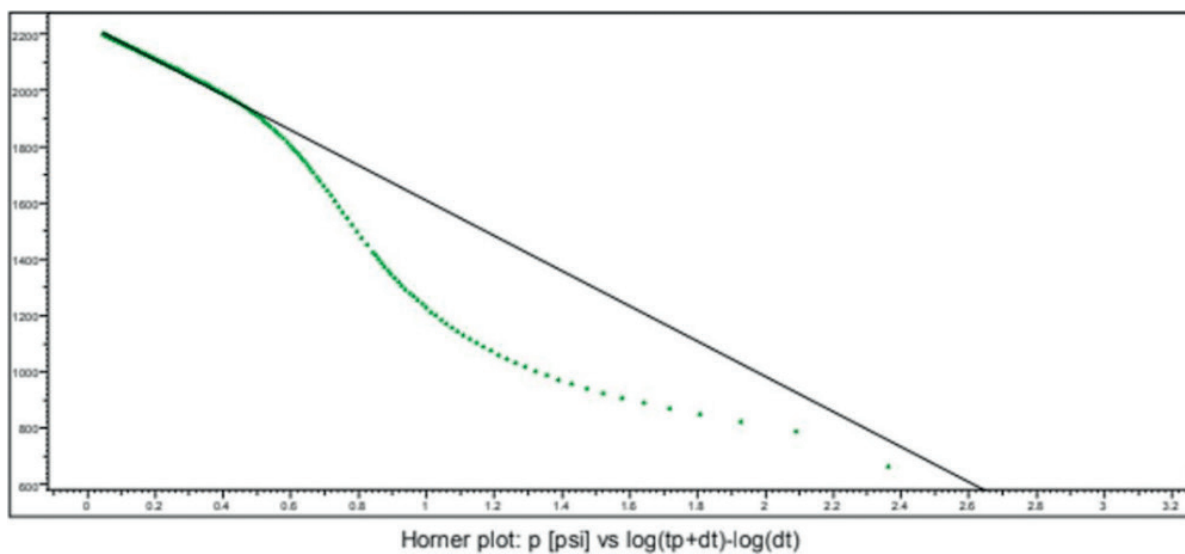


Figura 3 - Gráfico semi-log da segunda estática

Este valor de pressão foi obtido com a extrapolação do último intervalo onde a pressão é linear com a função $\text{Log} [(tp+\Delta t/\Delta t)]$. O reservatório não atingiu a pressão estimada mesmo tendo atingido o regime transiente, o que pode caracterizar dano na formação próxima ao poço ou depleção do reservatório, porém o software utilizado para analisar os dados identificou um dano leve ($S = 2,38$) e excluiu a possibilidade de depleção.

A Figura 4 mostra um gráfico da produção acumulada de líquido (óleo e água) em m³ em função do tempo em dias.

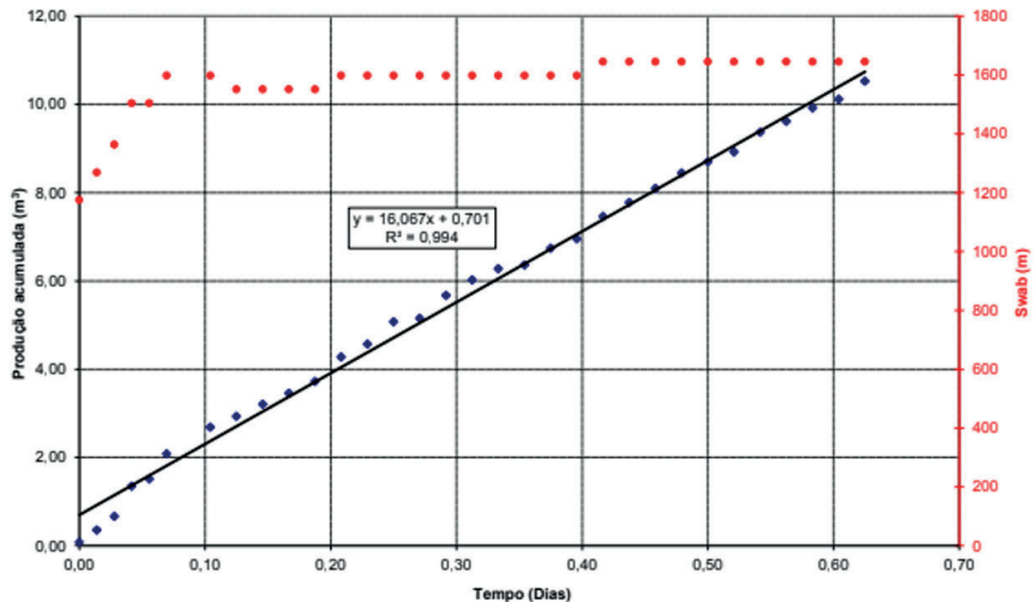


Figura 4 - Gráfico de produção acumulada.

Através do cálculo da inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais do volume bruto produzido em função do tempo, foi obtida uma vazão de cerca de 16 m³/dia de acordo com o teste realizado. Este valor é representado pela inclinação da reta que foi ajustada aos pontos experimentais obtidos do teste de formação. O intervalo produziu óleo de °API 24,3 com BSW total de 4 %.

Os seguintes dados sobre o reservatório foram obtidos através de software interno: Índice de produtividade razoável (IP = 0,11532 m/dia/kgf/cm); Transmissibilidade (To = 23,5 mD.m/cp,); Permeabilidade regular (K = 28,4 mD).

4 | CONCLUSÕES

O teste foi mecanicamente perfeito e, portanto conclusivo. Produziu óleo de °API 24,3 com vazão bruta de 16 m³/d e BSW total de 4%. Devido ao dano detectado (S = 2,38), foi calculada uma queda de pressão de 19,3 Kgf/cm². Não foi observado decaimento da pressão estática extrapolada entre a primeira e a segunda estática, não caracterizando depleção do reservatório após o 2º fluxo. À interpretação dos dados sugere a presença de barreiras de permeabilidade próximas do poço, a aproximadamente 43 m. A determinação, permite que sejam tomadas atitude para melhoria da produção.

Devido à existência de dano a formação, há a possibilidade de que sejam tomadas atitudes para a melhoria da produtividade do poço. Isto pode ser conseguido por meio de operações de estimulação tais como acidificação ou faturamento da formação.

5 | AGRADECIMENTOS

A universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

REFERÊNCIAS

HALLIBURTON. **Well Testing Catalog**. Estados Unidos: Halliburton Communications, 2004.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. **Engenharia de reservatórios de petróleo** – Rio de Janeiro : Interciência : PETROBRAS, 2006.

SOUZA, C. F. **Desenvolvimento de um Sistema de Monitoramento de Poços de Petróleo em Tempo Real para o Teste de Formação**. Natal. 2004.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2^a. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETRÓLITOS COMERCIAIS

Valécia Dantas de Souza

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró/RN

João Luiz Porfirio da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró/RN

Márcio Murinelly Josino Filho

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró/RN

Andrea Francisca Fernandes Barbosa

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –
Centro de Engenharias
Mossoró/RN

Rafael Oliveira Batista

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
– Departamento de Engenharia e ciências
ambientais
Mossoró/RN

RESUMO: A produção de petróleo gera diversos impactos ambientais, um destes é a associação de água na extração de hidrocarbonetos, conhecida como água produzida ou água conata, representando o contaminante mais comum e mais problemático para essa indústria, devido ao seu volume. Na água produzida, mesmo após diversas etapas de remoção deste da fase oleosa, encontram-se ainda frações de óleo e graxas dispersos, dentre outros. Portanto, empresas

trabalham para melhorar a recuperação dessas frações e promover determinada qualidade a esse efluente para sua reutilização posterior. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de polieletrólitos comerciais na remoção de óleos e graxas e turbidez em água produzida do petróleo. Nos ensaios experimentais utilizou-se o equipamento comercial JAR TEST e cinco polieletrólitos comerciais nas concentrações de 0 e 40ppm. Os resultados indicaram que o polieletrólito comercial 4 foi o mais eficaz na remoção de óleos e graxas e turbidez para a amostra de água produzida do petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: Água produzida, Petróleo, Teor de óleos e graxas, polieletrólito.

ABSTRACT: The production of petroleum generates several environmental impacts, one of them being the association of water in the extraction of hydrocarbons, known as produced water or conata water, representing the most common and problematic contaminant for this industry due to its volume. In the water produced, even after several steps of removal from the oil phase, there are still oil fractions and dispersed greases, among others. Therefore, companies work to improve the recovery of these fractions and promote a certain quality to this effluent for later reuse. In this work the efficiency of commercial polyelectrolytes in the removal of oil and grease and turbidity in water produced

from petroleum was evaluated. In the experimental tests commercial equipment JAR TEST and five commercial polyelectrolytes were used in the concentrations of 0 and 40ppm. The results indicated that commercial polyelectrolyte 4 was the most effective in the removal of oils and greases and turbidity for the sample of water produced from petroleum.

KEYWORDS: Produced water, Oil, Oil and grease content, polyelectrolyte.

1 | INTRODUÇÃO

Na exploração e produção do petróleo, a água está presente na rocha reservatória juntamente com o as frações do petróleo (óleo e gás), sendo estes separados por camadas, de acordo com sua densidade (GROTZINGER, 2013).

Segundo a resolução do CONAMANº 393 de 2007, entende-se por água produzida, toda água que é normalmente produzida junto a extração de petróleo. Também conhecida como água conata, é comum sua produção quando da extração de petróleo. Durante essa extração, o principal intuito comercial das empresas exploradoras de petróleo é sempre recuperar o máximo de hidrocarbonetos economicamente viáveis com o menor custo possível, logo, busca-se alternativas/produtos/equipamentos que garantam maior remoção de óleos, estes que possam estar dispersos/emulsionados na água.

De acordo com informações de boletins e publicações da ANP e Petrobras, dentre outros publicados por diversas agências reguladoras, nacionais e internacionais, estes volumes de água tendem a aumentar de acordo com a demanda de exploração e desenvolvimento de novos campos no Brasil e no mundo. O plano de negócio da Petrobras 2018-2022 parte da meta já cumprida em 2017 de 2,75 milhões de bpd em 2017, recentemente aprovado com novas metas com previsão de 3,5 milhões de boe/d (Figura 1). Logicamente com este planejamento de produção crescente, cresce também o volume de água produzida. Ao longo da vida produtiva de um reservatório pode coexistir a produção de hidrocarbonetos e água, podendo chegar até 100% em volume de água, em virtude do decaimento da produção de óleo e gás (DEYAB e EL-REHIM, 2014).

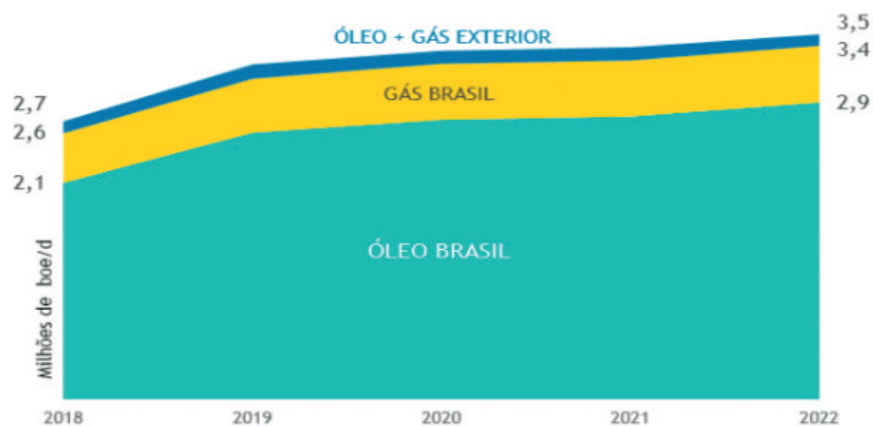


Figura 1 - Aumento da produção de óleo e gás (previsão Petrobras)

Fonte: Plano de negócio Petrobras 2018-2022

A qualidade da água produzida está intimamente ligada à composição do petróleo, tendo como principais compostos constituintes o óleo, minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos (AL-HALEEM et al., 2010).

O tratamento da água produzida se dá através da remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido. O óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção (MOTTA et al., 2013).

O tratamento da água produzida pode ser feito da seguinte forma: 1) remoção de compostos orgânicos solúveis; 2) desinfecção, para remoção de bactérias e algas; 3) remoção de sólidos suspensos, turbidez e areia; 4) remoção de gases dissolvidos, como gases de hidrocarbonetos leves, CO_2 e H_2S ; 5) dessalinização, para remoção de sais dissolvidos, sulfatos, nitratos e agentes de incrustação; 6) abrandamento, para remoção de dureza em excesso; 7) remoção de compostos diversos, como os materiais radioativos de ocorrência natural (MRON), e ajuste da razão de adsorção de sódio (RAS). Nesse último caso, é adicionado cálcio ou magnésio para o reuso da água na irrigação (ARTHUR et al., 2005).

Para remoção dos compostos citados, são usados vários processos físicos, químicos e biológicos. As tecnologias para tratamento de água produzida podem ser agrupadas em quatro diferentes estágios, dependendo da capacidade de tratar águas oleosas, bem como o nível de exigência, considerando a qualidade da água afluenta (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

A concentração de óleo total na água produzida pode variar desde valores relativamente baixos, como de 50 a 600 mg L^{-1} (QIAO et al., 2008; TIBBETTS et al., 1992), até mais elevados, superiores a 1000 mg L^{-1} (CHAKRABARTY et al., 2008). Entre os fatores que influenciam nesses teores estão a eficiência de desemulsificação (no processo de tratamento primário), o tipo de óleo (CHAKRABARTY et al., 2008) e o

processo utilizado na extração do petróleo (QIAO et al., 2008).

Neste trabalho foi avaliada a influência de 5 polieletrólitos catiônicos, comerciais, cujas densidades variam entre 1,05 e 1,2 g. cm⁻³, na eficiência de remoção dos óleos e graxas.

2 | METODOLOGIA

A pesquisa realizada consiste em analisar uma amostra de água produzida oriunda de um campo produtor de petróleo comercial no estado do Rio Grande do Norte. O teste foi realizado seguindo as normas ASTM D2035, que trata dos procedimentos para o teste de floculação-coagulação utilizando a técnica do JAR TEST (teste de jarra), a norma internacional ASTM D7678, que padroniza os procedimentos adotados para a análise total de óleos e graxas e de hidrocarbonetos totais presentes em amostras de água produzida e nos efluentes com extração por solventes usando a espectrometria, e a norma Internacional ASTM N° D7726, que trata dos parâmetros necessários para análises de turbidez em amostras de água. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do curso de Engenharia de Petróleo e de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA). A fim de garantir sigilo sobre as informações pertinentes as empresas que cederam as amostras de água produzida e de polieletrólitos, seus dados não serão divulgados.

2.1 Parte Experimental

2.1.1 Materiais

- Polieletrólitos comerciais cedidos por uma empresa especializada em produtos químicos para indústria do petróleo (produto de base polimérica, de origem orgânica, fortemente catiônicos, ácidos e com densidade variando de 1,050 até 1,20 g cm⁻³).
- Água produzida cedida por uma empresa produtora.

2.1.2 Teste de eficiência com polieletrólito – JAR TESTE

A análise foi feita utilizando o equipamento comercial JAR TEST MICROPROCESSADO, disponível em nosso laboratório de Engenharia de Petróleo, onde as jarras foram previamente limpas com água destilada, a fim de garantir a menor presença possível de partículas que viessem a comprometer a análise, posteriormente foi adicionado 1000mL de amostras de água produzida em cada uma das jarras, em seguida, o processo se deu na adição do floculante comercial nas proporções de 0 e 40μL, considerada a dosagem ótima (Figura 2).

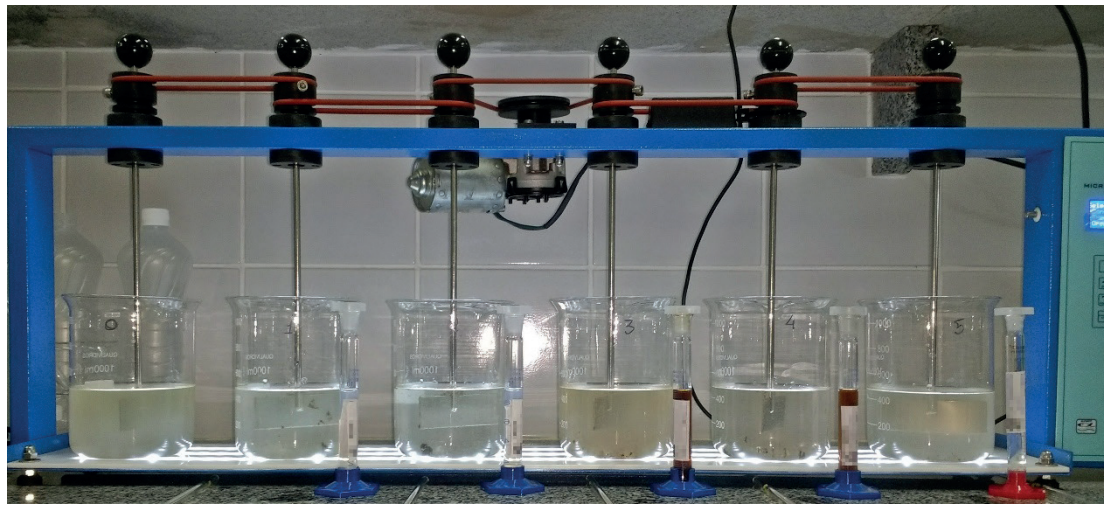


Figura 2 - Disposição das jarras no JAR TEST nas diversas concentrações de polieletrólito

Por seguinte, o equipamento foi ligado e utilizou-se a programação pré-definida no aparelho, onde consiste em inicialmente deixar a amostra por três (3) minutos a uma rotação de 120rpm, depois por quinze (15) minutos à 20rpm e por fim, as amostras foram colocadas em repouso por quinze (15) minutos.

Ao término, foi realizada purga e posteriormente foram coletadas amostras com volume de 50mL em garrafa de vidro âmbar com tampa de vidro, para que viesse a ser feito os ensaios para o teste do teor de óleos e graxas (TOG) e turbidez (UNT - Unidades Nefelométricas de Turbidez).

2.1.3 Construção da Curva de Calibração

A curva de calibração foi construída a fim de determinar as concentrações de contaminantes no meio, a partir de óleo do mesmo campo. Um espectrofotômetro na região do UV-visível, modelo UV-340G da marca GEHAKA foi utilizado na identificação quantitativa do percentual de contaminante adsorvido na matriz (comprimento de onda de 400 nm) gerando o fator de correlação $R^2=0,9989$.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, durante o teste com o JAR TEST foi possível observar a imediata mudança no aspecto das amostras com polieletrólito em comparação com a referência (amostra sem a adição de produto), onde, pelo menos no aspecto visual, a medida em que era adicionado maiores concentrações de polieletrólitos a amostra apresentava uma maior translucidez, quando comparada as de menores concentrações. Já neste momento foi possível realizar comparação entre os produtos e selecionar a melhor dosagem.

A curva padrão foi utilizada para identificar a concentração das amostras oleosas testadas na dosagem de 0 e 40 ppm de polieletrólito das amostras comerciais. Fazendo

a comparação da amostra com concentração de 0 ppm de eletrólito e as amostras de 40 ppm, foi observada que nas dosagens de 40 mgL⁻¹ houve uma melhor remoção de teores de óleos e graxas (Figura 3).

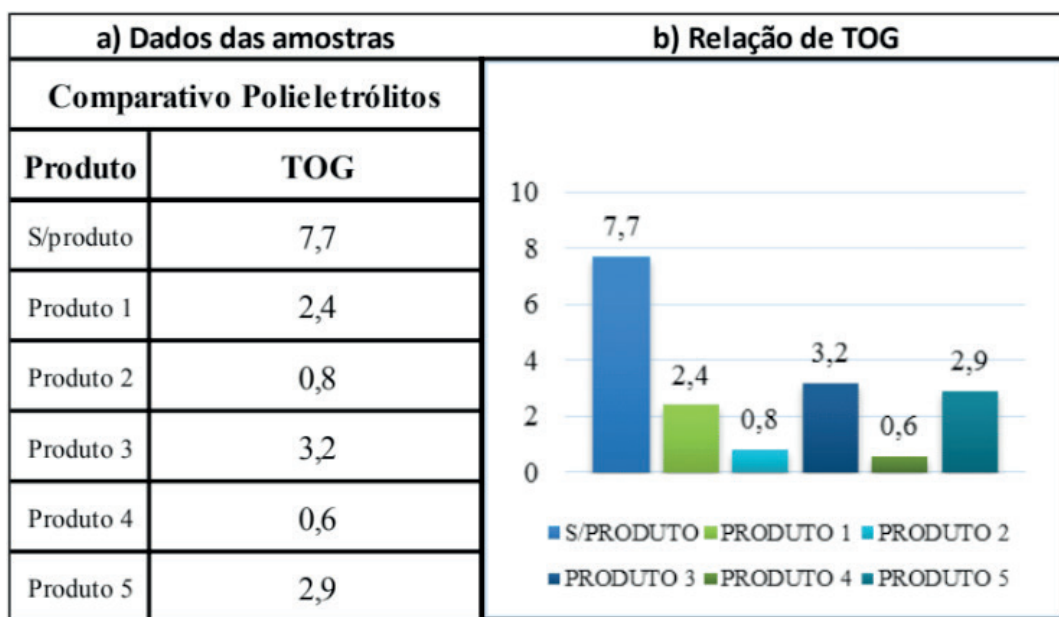


Figura 3 - Em a) comparativo de polieletrólitos para mesma dosagem e em b) relação de TOG

Durante os testes foram executadas leituras de turbidez, também no intuito de verificar o efeito do polieletrólito sob este parâmetro. É notório o efeito associado a qualidade de água com a turbidez e o TOG de acordo com aumento da dosagem do aditivo químico para floculação a turbidez reduz de forma inversamente proporcional (Figura 4-a).

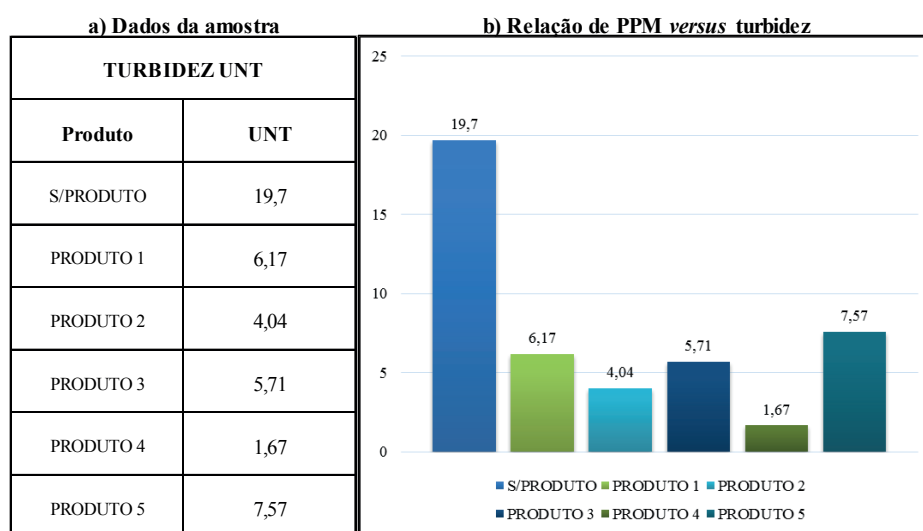


Figura 4 – Em (a) Dados da turbidez em Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT) e em (b) Relação de PPM versus turbidez

4 | CONCLUSÕES

Foi possível observar que o Teor de Óleos e Graxas apresentou resultados compatíveis com a verificação visual do teste e também com os valores finais de turbidez, o que confirma a relação muito próxima de redução de óleo e graxas e valores de turbidez devido a dosagem de polímeros para tratamento de água produzida. O único fator variável neste teste foram os produtos químicos, portanto a confirmação de que há produtos com melhor eficiência para essa água, o produto sugerido foi o de número 4 seguido pelo de número 2 como as melhores opções para este tratamento, o resultado sugere que cada água tem suas particularidades e o produto mais adequado para cada condição e características.

5 | AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, a Professora Dsc Kalyanne Keyly Pereira Gomes, ao colega Talles M. de Albuquerque, e as técnicas de laboratório da UFERSA: Daianni Ariane da Costa Ferreira e Cristiane Ribeiro Lucas.

REFERÊNCIAS

AL-HALEEM, A. A.; ABDULAH, H. H.; SAEED, E. A. J. **Components and treatments of oilfield produced water**. Al-Khwarizmi Engineering Journal, v. 6, p.24-30, 2010

ANUÁRIO ESTATÍSTICO 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/2441-anuario-estatistico-2016>. Acesso em: Maio de 2016;

ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B.G.; PATEL, C. **Technical summary of oil and gas produced water treatment technologies**. Tulsa: ALL CONSULTING-LLC, 2005. 53p. Disponível em: <[http://www.rrc.state.tx.us/commissioners/williams/environment/produced water trtmnt Tech.pdf](http://www.rrc.state.tx.us/commissioners/williams/environment/produced%20water%20trtmnt%20Tech.pdf)>, Acesso em: 4 julho 2018.

ASTM D2035-13, **Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org

ASTM D7678-17, **Standard Test Method for Total Oil and Grease (TOG) and Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org;

ASTM D7726-11(2016)e1, **Standard Guide for The Use of Various Turbidimeter Technologies for Measurement of Turbidity in Water**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org;

CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A.K.; PURKAIT, M.K. **Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane**. Journal of Membrane Science, v. 325, n. 1, p. 427-437, 2008.

CONAMA 393/2017. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>. Acesso em 09 Julho de 2018;

DEYAB, M.A.; EL-REHIM S.S. **Effect of Succinic Acid on Carbon Steel Corrosion in Produced**

Water of Crude Oil. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.v 45, p. 1065–1072, 2014.

FAKHRU'L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C. A.; DAYANG, R. A. B; SAYED, S. M.; ZURINA, Z. **A. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment.** Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530-551, 2009.

GROTZINGER, J. J. (2013). **Para entender a terra** (6ª ed.). Porto Alegre: Bookman.

MOTTA, A. R. D. P. D. et al. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão,** 2013. 15-26. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n1/a03v18n1> . Acesso em: 2 de julho de 2018.

PLANO DE NEGÓCIOS E GESTÃO DA PETROBRAS 2018 – 2022. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/plano-de-negocios-e-gestao/>> Acesso 10/07/2018;

PLANO ESTRATÉGICO PETROBRAS 2020. **Plano de Negócio e Gestão 2013-2017.** 23 de Maio de 2013;

QIAO, X.; ZHANG, Z.; YU, J.; YE, X. **Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater.** Desalination, v. 225, p. 113-122, 2008.

OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Erivane Oliveira da Silva

Universidade Federal da Paraíba
Bananeiras-PB

Guilherme Leocárdio Lucena

Universidade Federal da Paraíba
Bananeiras-PB

Max Rocha Quirino

Universidade Federal da Paraíba
Bananeiras-PB

RESUMO: O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) ocorre naturalmente na natureza na forma de mineral ganhita, sua estrutura do tipo espinélio tem atraído muita atenção por apresentarem algumas propriedades interessantes, como forte resistência mecânica, assim como estabilidade térmica, sendo com estas propriedades muito aplicado na cerâmica e na produção de biodiesel como catalisador heterogêneo. A finalidade deste trabalho foi sintetizar o $ZnAl_2O_4$, através do método síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizando como agentes mineralizadores hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH_4OH) e ureia (CH_4N_2O), estudar e avaliar as suas propriedades estruturais, morfológicas e texturais, **na conversão de biodiesel**. As amostras foram sintetizadas em um reator hidrotérmico de micro-ondas marca INOVTEC modelo RMW 1. Para este procedimento, partiu-se de três soluções de

nitrate de alumínio $Al(NO_3)_3$ e nitrate de zinco $Zn(NO_3)_2$, e ureia diferenciando-se os agentes mineralizadores. As amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, MEV e BET. Foi possível observar a fase do $ZnAl_2O_4$ para a amostra ZAUrP0,15 (ureia como mineralizador) que através da observação da micrografia ficou evidenciada a característica nanométrica do pó de aluminato. O material apresentou agregado e poroso Quanto a análise texturais, o mesmo apresentou uma alta área de superfície específica, o que podem estar correlacionadas com os tamanhos de cristalitos muito pequenos. Já na conversão em biodiesel verificou-se que o resultado da amostra utilizando agente mineralizador ureia foi de 54,45%. Foi possível obter o $ZnAl_2O_4$ em condições brandas, ou seja, baixa temperatura de processamento, com morfologia diferenciadas, em função do agente mineralizador.

PALAVRAS-CHAVE: óxido misto, área superficial, catálise heterogênea.

ABSTRACT: Zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$), naturally occurring in nature in the form of the mineral ganhita, its spinel structure has attracted a lot of attention because it presents some interesting properties, such as strong mechanical resistance, as well as thermal stability, being with these properties much applied ceramics and biodiesel production as

heterogeneous catalysts. The objective of this work was to synthesize the $ZnAl_2O_4$, using the hydrothermal synthesis method assisted by microwave, using as mineralizing agents sodium hydroxide (NaOH), ammonia (NH_4OH) and urea (CH_4N_2O), to study and evaluate its structural, morphological properties and textures, **in the conversion of biodiesel**. The samples were synthesized in an INOVTEC microwave RMW 1 hydrothermal reactor. For this procedure, three solutions of aluminum nitrate $Al_2(NO_3)_3$ and zinc nitrate $Zn(NO_3)_2$, and urea were used as differentiating mineralizing agents. XRD, SEM and BET. Characterized the samples obtained. It was possible to observe the $ZnAl_2O_4$ phase for the sample ZAUrP0,15 (applied urea as mineralizer) that through the observation of the micrograph the nanometric characteristic of the aluminate powder was evidenced. The material presented aggregate and porous. As for the textural analysis, it presented a high specific surface area, which may be correlated with the very small crystallite sizes. Already in the conversion to biodiesel it was verified that the result of the sample using mineralizing agent urea was of 54, 45%. It was possible to obtain the $ZnAl_2O_4$ in soft conditions, ie, low processing temperature, with differentiated morphology, as a function of the mineralizing agent.

KEYWORDS: Mixed oxide, Surface area, Heterogeneous catalysis.

1 | INTRODUÇÃO

O $ZnAl_2O_4$ pertencente à classe dos compostos espinélios ou seja, é um óxido ternário de estrutura cúbica. Além de ser um material atóxico, barato, muito estável e resistente a ataque ácido e bases tem elevado ponto de fusão e área superficial relativamente elevada, o que o torna adequado para o uso como catalisador e suporte catalítico em diversas reações químicas (STRINGHINI. 2013). Por essas razões, nos últimos anos vem crescendo o número de estudos que fazem uso deste óxido com base para dispositivos magnéticos e pigmentos além da produção de biodiesel pela reação de transesterificação de óleos e gorduras (WEI et al. 2006).

Atualmente, vários métodos são utilizados na preparação de óxidos do tipo espinélio, como coprecipitação, síntese hidrotermal, reações no estado sólido e precursores poliméricos. Este último possui algumas vantagens como: bom controle estequiométrico, baixas temperaturas de cristalização, possibilidade de obtenção de óxidos multicomponentes e custo relativamente baixo (NETO et al. 2008).

De acordo com QUIRINO et al. (2012), com a utilização do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, é possível sintetizar o aluminato de zinco com alta área superficial, aplicando baixa temperatura em um curto período de tempo. Este possui algumas vantagens como: bom controle estequiométrico, baixas temperaturas de cristalização, possibilidade de obtenção de óxidos multicomponentes e custo relativamente baixo.

Tendo em vista a relevância do método apresentado, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e estudar as nanoestruturas do aluminato de

zinco (ZnAl_2O_4), utilizando o método hidrotérmico aplicando a energia de micro-ondas (HMO), assim como realizar testes catalíticos de bancada dos materiais obtidos frente à reação de transesterificação do óleo de soja comercial (obtenção do biodiesel). Caracterizar as amostras de ZnAl_2O_4 obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas por diferentes técnicas: difração de raios-X para identificação das fases formadas e utilização dos programas *Cristalito*[®] para determinação de tamanho de cristalito e Rede-93 para determinação de parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (tamanho e forma) dos aglomerados das partículas unitárias dos pós obtidos; determinação de características texturais como área superficial das partículas, volume e diâmetro médio dos poros por adsorção/dessorção de nitrogênio por meio do método BET.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese do Aluminato de Zinco (ZnAl_2O_4)

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) nanoestruturado foi sintetizado utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Quantidades apropriadas dos reagentes de partida foram misturadas e transferidas para a autoclave de teflon no interior do micro-ondas da marca INOVTEC modelo RMW 1, utilizando uma frequência de $f=2,45\text{Hz}$ e potência de $P=900\text{W}$. A Figura 1 ilustra o equipamento utilizado para a obtenção de todas as amostras.

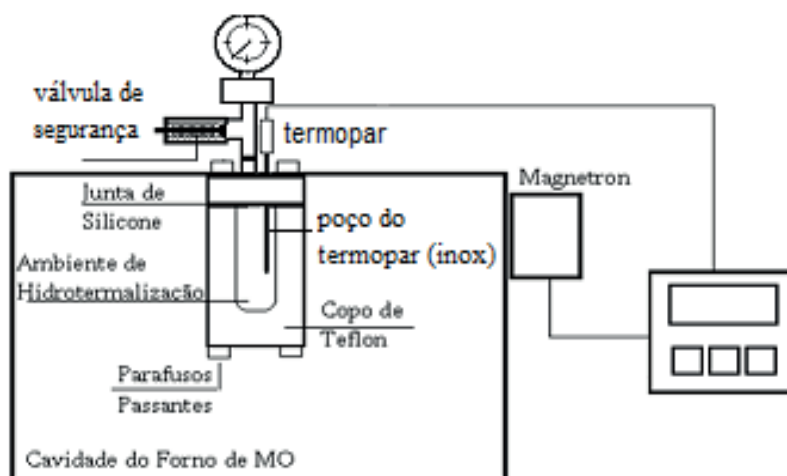


Figura 1. Esquema do reator hidrotérmico de micro-ondas utilizado na síntese, (Autor).

Para a obtenção do ZnAl_2O_4 foram utilizados como fontes de partida os precursores metálicos nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] e nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e como agentes mineralizadores hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH_4OH) e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Inicialmente foram preparadas duas soluções uma de nitrato de alumínio de 7,5026g e a outra de nitrato de zinco 2,978g, ambas dissolvidas em 100mL de água destilada. Ambas foram submetidas à agitação por 15min, em seguida adicionados

os agentes mineralizadores. Os mesmos em quantidades apropriadas foram homogeneizados e transferidos para a autoclave de teflon no interior do reator do equipamento, a uma temperatura de 150 °C, por tempo de 15 min. Após o processo, foi observado a formação de um precipitado branco que posteriormente foi submetido a sucessivas lavagens até pH neutro. Em sequência o material foi coletado e transferido para uma estufa convencional, onde ficou por 12 horas a uma temperatura de 110°C até a secagem por completo. As amostras foram nomeadas de acordo com os agentes mineralizadores, onde se utilizou o hidróxido de sódio foi denominada de AlZnNa15, amônia AlZnNH15 e ureia ZAUrP0,15.

2.2 Caracterizações

2.2.1 Difração de Raios –X

As análises de difratogramas de raios-X . foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB, Campus I, utilizando um Difratorômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, nas seguintes condições: 40 kV e 40 mA com radiação de $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,5406$), a temperatura ambiente. Os dados foram obtidos na faixa de $2\theta = 5 - 85^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 segundos.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados a partir do alargamento dos picos mais intenso fazendo o uso da equação de Scherrer KLUNG, (1962) para todas as amostras. Esta equação relaciona o alargamento existente nas linhas de difração com a espessura do cristal, a mesma é representada pela equação 1. Onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios – X e θ representa o ângulo de Bragg. Os tamanhos de cristalito foram determinados usando o programa computacional Cristalito, utilizando o óxido de silício como padrão externo.

A cristalinidade relativa dos materiais obtidos foi medida através da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, utilizando o software Crystallinity, fornecido pelo fabricante do difratômetro “Shimadzu”.

O parâmetro de rede foi comparado utilizando os valores de 2θ teóricos e intensidades das fichas catalográficas dos materiais sintetizados, foi possível comparar com os valores experimentais na identificação dos picos dos difratogramas, os quais apresentaram os mesmos conjunto de planos (h k l) do pico correspondente ao da respectiva ficha JCPDS. Com os resultados experimentais de 2θ e respectivos índices (h k l) dos planos e intensidades dos picos, foi dada entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados, para se obter os valores experimentais dos parâmetros de rede.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos do ZnAl_2O_4 foram analisados por meio de MEV. A análise foi obtida em um equipamento Philips, XL30 FEG SEM, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE da Universidade Federal do Pernambuco – UFPE. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultrassom. Uma gota de suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta amostra, o qual foi recoberto com uma fina camada de ouro para realização da análise.

2.2.3 Análise Textural

A determinação da área superficial dos materiais obtidos com diferentes agentes mineralizadores foi realizada através do método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Telle (1938), (BET) visando determinar a área superficial específica do pó obtido. O método BET, se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa de (P/Po) de 0.05 a 0.30 (BRUNAUER et al. 1938). E o diâmetro dos poros foram determinados usando o método de BJH BARRET et al. (1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/Po igual a 0.096 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

2.3 Avaliação Catalítica

Para o teste catalítico foi realizada a reação de transesterificação utilizando como fonte lipídica o óleo de soja refinado e metanol. O mesmo foi realizado em um reator de aço inox, encamisado em outro reator de vidro de 50mL com agitação de 1000 RPM e pressão outógena. O procedimento foi conduzido a 180°C, com razão molar de óleo: álcool de 01h20min, 2% de catalisador (pó) em relação a massa do óleo e tempo de reação de 3 horas. O produto obtido ao final da reação separado elavado com água destilada e, em seguida, secagem em estufa a 105°C por 2 horas.

O produto obtido na reação de transesterificação foi avaliado quanto ao percentual de ésteres metílicos e sua quantificação foi determinada por cromatografia gasosa em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” de dimensões (15mx0, 32mmx045 μm). Os padrões utilizados foram internos e fornecidos pela empresa Varian.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 (A), (B) e (C), encontram-se os difratogramas de raios – X (DRX's). Observa-se que utilizando o agente mineralizador NaOH (Figura 2 A), não foi possível encontrar a fase desejada com pureza. No entanto, acordo os picos formados, nota-se nas fases espúrias, a maior parte já evidenciando o aparecimento da fase de aluminato de zinco (ZnAl_2O_4). Com hidróxido de observou-se a formação de duplas

camadas de hidróxido de alumínio e zinco (LDH), como mostra a (Figura 2 B). CHEN et al. (2002), também observaram estas mesmas camadas na síntese deste material via hidrotermal convencional. Neste mesmo difratograma, observa-se a formação dos planos referentes ao aluminato de zinco, podendo inferir que se deve concentrar esforços em pesquisas futuras para obter este óxido misto por esta rota variando aumentando o tempo. O $ZnAl_2O_4$ puro só foi conseguido com a utilização de ureia como mineralizador (Figura 3 C). Este material não apresentou fases espúrias. Então, pode-se que foi possível obter este óxido misto de alumínio e zinco ($ZnAl_2O_4$) puro em bônimo tempo/temperatura relativamente baixos.

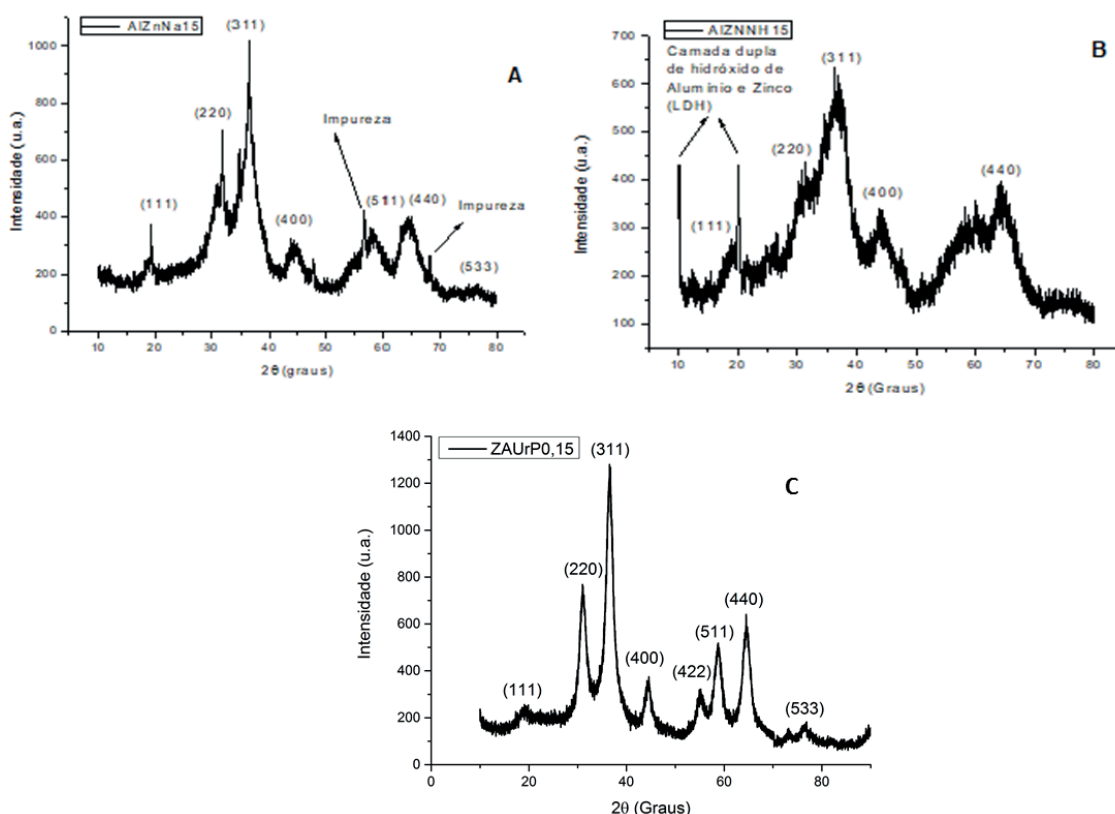


Figura 2 A. Difratograma de raios – X da amostra com agente mineralizador hidróxido de sódio. 2 B. Hidróxido de amônia. 2 C. Com uréia.

Referente os resultados de Tamanho de Cristalito (TC), Cristalinidade Relativa (CR), e parâmetro de rede da amostra ZAUrP0,5, que corresponde ao $ZnAl_2O_4$ puro, esta apresentou o tamanho de 5,04 nm, demonstrando ser um material de escala nanométrica e com uma cristalinidade relativa de 83.17%. De acordo com tamanho de cristalito em escala nanométrica, este valor (5,04 nm) mostra que este material é nanoestruturado. Quanto ao parâmetro da célula cúbica, este apresentou um valor de $a = 8,11456 \text{ \AA}$. Este valor foi ligeiramente superior ao da ficha padrão para o aluminato de zinco JCPDS 05-0669, cujo valor numérico é respectivamente $a = 8,0848 \text{ \AA}$. Devido às partículas serem muito pequenas, nanométricas, pode estar tensionando a rede dos metais e alterando ligeiramente este parâmetro de rede.

O resultado da morfologia do pó obtido através deste método para a amostra

ZAUrP0,15 foi realizado por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como expressa a Figura 3, que apresenta suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X de diferentes ângulos. Através da observação da micrografia ficou evidenciada a característica nanométrica do pó de aluminato de zinco obtido através do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas. O material apresenta-se agregado e poroso. O material apresenta aglomerações menores adsorvidas em aglomerados maiores. Estas aglomerações de numerosas nanopartículas são de fácil desagregação, possivelmente, interligadas através das forças de Van der Waals.

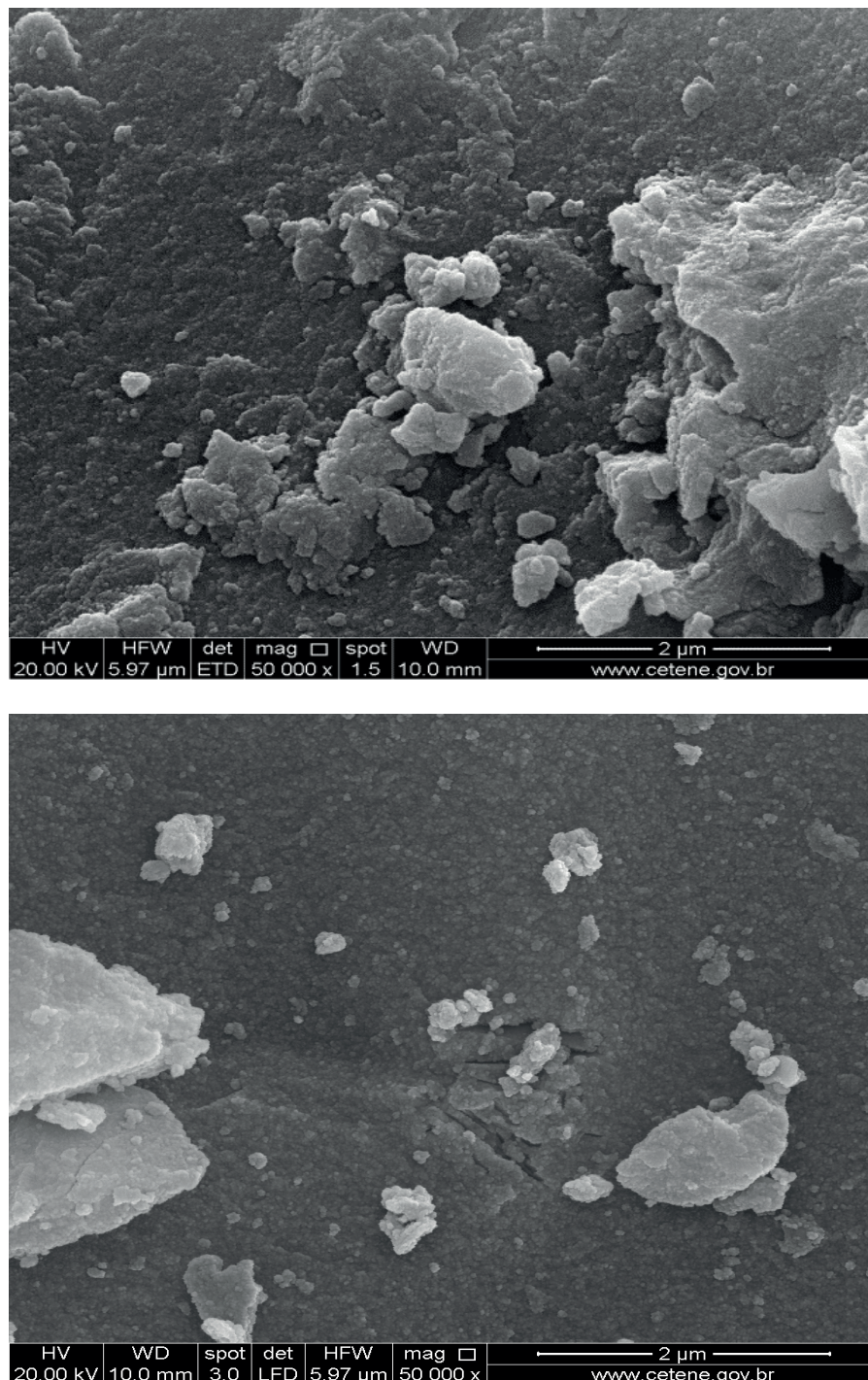


Figura 3. Morfologia do ZAUrP0,15 por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias apresentam suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X em diferentes ângulos.

A Figura 4, ilustrada a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 referente a amostra ZAUrPO,15, cujas características estruturais do pó de aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) a partir dos dados de BET. De acordo com IUPAC SING, (1985) é classificada como uma mistura entre tipo I e IV. Este tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominante de poros do tamanho meso. Este resultado está de acordo como (Zawadzki et al. 2006).

O material apresenta uma alta área de superfície específica, o que podem estar correlacionadas com os tamanhos de cristalitos muito pequenos. Esta área obtida apresenta-se como uma das mais altas já reportadas na literatura para este material GIANNAKAS, (2007); WALERCZK, (2011); TIAN, (2009); ZHU, (2011), devido ao fato de o composto ter sido obtido a uma temperatura baixa quando comparado com outras metodologias de obtenção deste mesmo material COSTA, (2006); NIKUMBH, (2010); CHARINPANITKUL, (2009). ZAWADZKI et. al (2006), também obtiveram aluminato de zinco através do método HMO com área superficial alta ($220m^2.g^{-1}$), no entanto utilizou uma metodologia mais laboriosa, onde foi utilizado precursor o $Al_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x$, o qual demandou 72 horas para ser preparado, além de aplicar uma temperatura mais elevada (mínima de $200^\circ C$).

O volume médio do poro foi entre $0.096 cm^3.g^{-1}$. Em outro trabalho com aluminato de zinco obtido também pelo método HMO, entretanto com a utilização de precursores diferentes, ZAWADZKI et. al (2006) obteve este material com volume de poro de $0.135cm^3.g^{-1}$. Apesar de este material apresentar alta área superficial, o volume médio dos poros apresentou-se levemente inferior quando comparado com o volume do poro de outros aluminatos de zinco WALERCZYK, (2011); GIANNAKAS, (2007). Isto pode estar relacionado ao tipo de precursor utilizado junto aos reagentes de partida.

O tamanho de poro foi de 3,27 nm. De acordo com FLORY (1953), a adsorção de nitrogênio (N_2) pode ser aplicada com o objetivo de avaliar os materiais porosos cujo tamanho dos poros seguem a seguinte classificação: i) diâmetros inferiores a 2nm são denominados de microporos, ii) diâmetros de poros entre 2-50nm são classificados como mesoporos e por último iii) acima de 50nm são denominados de macroporos. Com bases nesta referência e foi observado que o aluminato de zinco apresenta característica de um material mesoporoso, porém com poros bem próximos do limite superior da microporosidade. Este resultado de tamanho de poro está de acordo com os tamanhos de poros do $ZnAl_2O_4$ obtidos através do método solvotermal de micro-ondas (TASZAK, (2010) e hidrotérmico convencional (GRABOWSKA, 2006).

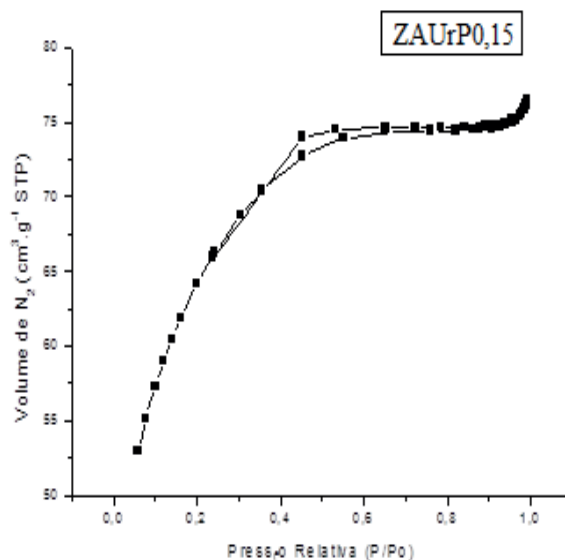


Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para a amostra sintetizada.

O resultado do teste catalítico de bancada referente à amostra ZAUrP0,15, a única que formou o material desejado e puro está exposto na Tabela 1, sendo possível observar que a prova em branco teve um índice de conversão de 28,90% e a amostra testada apresentou um percentual de 54,45%, ou seja, o resultado aponta que este catalisador apresentou teor de éster superior ao experimento executado na ausência de catalisador, uma vez que o branco apresentou atividade inferior, o que possibilita inferir que o material em estudo possui atividade catalítica para obtenção de biodiesel (teor de éster metílico).

Amostras	Conversão (%)	S (m ² .g ⁻¹)	Tamanho do poro (nm)
Branco	28,90	-	-
ZAUrP0,15	54,45	226,4	3,27

Tabela 1. Resultados dos testes catalíticos da amostra ZAUrP0,15

4 | CONCLUSÃO

Através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, pode-se afirmar que o aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) obtido em condições de baixa temperatura e curto tempo de processamento, apresentou propriedades estruturais, morfológicas e texturais, satisfatória, quando utilizou o agente mineralizador ureia (CH₄N₂O).

Para o teste catalítico de bancada, o material obtido apresentou resultado promissor, podendo ser utilizado como catalisador na conversão de biodiesel.

É notória que a inovação no processo de sínteses, pode trazer material com novas características morfológicas e estruturais, algo muito importante a ser estudando, quando

parte-se para um leque de aplicações destes materiais, ressaltando a importância da continuidade deste trabalho para o desenvolvimento de novas características nestes materiais nonotecnológicos.

REFERÊNCIAS

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms**, Journal of American Chemistry society, vol. 73, p. 373, 1953.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**, Journal of the American Chemical Society, vol 60, p. 309, 1938.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; ANDRADE, H. M. C.; SOUSA, E. C.; GAMA, L. SANTOS, P. T. A. **Preparação do Suporte $ZnAl_2O_4$ via Reação de Combustão e sua Caracterização**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 01, p. 37 – 45, 2006.

CHARINPANITKUL, T.; POOMMARIN, P.; WONGKAEW, A. KIM, K. S. **Dependence of zinc aluminate microscopic structure on its synthesis**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 15, p. 163-166, 2009.

CHEN, Z.; SHI, E.; LI, W.; ZHENG, Y.; WU, N. ZHONG, W. **Particle size Comparison of hydrothermally Synthesized Cobalt and Zinc aluminate Spinel**s. Journal of American Ceramic Society, vol. 85, nº123, p. 2949 – 2955, 2002.

FLORY, P. J., **“Principles of Polymer Chemistry”** - Cornell University Press: Ithaca, NY, Chapter IX; 1953.

GIANNAKAS, A. E.; LADAVOS, A. K.; ARNATAS, G. S.; POMONIS, P. J. **Surface properties, textural features and catalytic performance for NO + CO abatement of spinels Ma_2O_4 (M = Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method**. Applied Surface Science, vol. 253, p.6969 – 6979, 2007.

GRABOWSKA, H.; ZAWADZKI, M; SYPER, L. **Gas phase alkylation of 2-hydroxypyridine with methanol over hydrothermally synthesised zinc aluminate**. Applied Catalysis A: General, vol. 314, p.226-232, 2006.

KLUNG, H. ALEXANDER, L. **X-Ray Powder Procedures**, Ed. Wiley, New York, 491p, 1962.

NETO, A. N. R et al - **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ESPINÉLIO $ZnAl_2O_4$** , (UFPA)-2008.

NIKUMBH, A. K.; ADHYAPAK, P. V. **Synthesis, properties and optimization of the rheological behaviors on alumina and zinc aluminate powders obtained from dicarboxilate precursors**. Powder Technology, vol. 202, p. 14 – 23, 2010.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M.; KEYSON, D.; NEIVA, L.; GAMA, L.; OLIVEIRA, L.; - **SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO ALUMINATO DE ZINCO**- Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.3,159–164- Campina Grande PB, 2012.

SING, K. S. W. ; EVVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, R. A.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T, Puer and Applied Chemistry, IUPAC **Recommendations**, vol. 57, Nº4, 603 p,1985.

STASZAK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, M. **Solvothermal synthesis and characterization of**

nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. Journal of Alloys and Compounds, vol. 492, p.500-507, 2010.

STRINGHINI, F. M. **SÍNTESE DE ALUMINATO DE ZINCO (ZnAl₂O₄) PELO O MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA E O USO COMO CATALISADOR-** Dissertação de mestrado- Santa Maria-RS, 2013.

TIAN, X.; WAN, L.; PAN, K.; TIAN, C.; SHI, K. **Facile synthesis of mesoporous ZnAl₂O₄ films through the evaporation-induced self-assembly method.** Journal of Alloys and Componds. Vol. 488, p. 320-324, 2009.

WALERCZYK, W.; ZAWADZKI, M. **Glycothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanosized Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ (x=0, 0.5, 1.0) Spinels in Phenol Methylation.** Catalysis Letters, vol. 141, p. 592-601, 2011.

WEI, X.; CHEN, D., **“SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED ZINC ALUMINATE SPINEL by sol-gel technique”**, materials letters, Vol. 60, pp. 823-827, 2006.

ZAWADZKI, M. **Synthesis on nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄).** Solid State Sciences, vol.8, p. 14-18, 2006.

ZHU, Z.; LI, X.; ZHAO, Q.; LIU, S.; HU, X.; CHEN, G. **Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl₂O₄.** Materials Letters, vol.65, p.194-197, 2011.

ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA

Larissa Sobral Hilário

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Química, Natal- RN

Letícia Gracyelle Alexandre Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Química, Natal - RN

Ana Gabriela Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Química, Natal - RN.

Henrique Borges de Moraes Juviano

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Ciências e tecnologias, Natal – RN

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Química-, Natal RN.

RESUMO: A potenciometria é um dos métodos utilizados para determinação do teor de sulfeto em águas naturais e águas provenientes de efluentes industriais, como a água produzida por exemplo. Nessa técnica geralmente solução de nitrato de prata é utilizada como titulante, entretanto este composto trata-se de padrão secundário e fotossensível sendo preciso à determinação do Fator de Correção (Fc) para a sua concentração. O presente trabalho visa verificar a influência da luz sobre soluções de nitrato de prata através da determinação do fator de correção durante a padronização no equipamento de titulação potenciométrica

para posterior análise do teor de sulfeto em água, visto a importância desse parâmetro que deve manter-se em conformidade com o que o exigido na legislação vigente. Os resultados mostraram que a condição de armazenamento sem presença de luz para a solução de nitrato de prata, ou seja, a solução de nitrato de prata estocada em frasco âmbar envolvido em papel alumínio fazendo uma barreira para a entrada de luz apresentou valores do Fc médio mais próximo de 1,0 e desvio padrão relativo- DPR de 2,262% estando em conformidade com o critério de aceitação estabelecido pelo Documento de Orientação sobre Validação da Coordenação Geral de Acreditação que determina DPR até 3%, ao passo que a solução de nitrato de prata que ficou armazenada em frasco âmbar no qual era possível a passagem de luz para o seu interior, apresentou maiores variações do Fc e conseqüentemente maior valor de DPR 10,918% extrapolando o critério de aceitação.

PALAVRAS-CHAVE: Potenciometria; Sulfeto; Nitrato de Prata; Fator de Correção.

ABSTRACT: Potentiometry is one of the methods used to determine the sulfide content in natural waters and industrial effluent waters, such as water produced for example. In this combination of solutions of silver nitrate is used as titrant, thus being considered the treatment of secondary and photosensitive standard being

precise to the determination of Correction Factor (Fc) for its concentration. The present work aims to verify the influence of light on the silver nitrate solutions with the analysis of the correction factor during the standardization of an analysis model for later analysis of the sulfide content in water, from the perspective of this parameter in accordance with what is required by current legislation. The results were a storage condition with no light present for a silver nitrate solution, ie a solution of silver nitrate stored in a common event on paper as a barrier to the entry of light in high school closer to 1.0 and trace similar relative - DPR of 2,262% in collection based on the DPR index up to 3%, whereas a nitrate solution of Compared with the previous period, the light emission was higher than the exchange rate variation of the DPR 10.918% extrapolating the acceptance criterion.

KEYWORDS: Potentiometry; Sulfide; Silver nitrate; Correction factor.

1 | INTRODUÇÃO

Sulfeto é uma espécie que pode ser encontrada em baixas concentrações em águas naturais estagnadas. Em condições anaeróbicas, sua concentração pode chegar a faixa de 100 mg/L. Já em efluente da indústria petrolífera denominado de água produzida, o crescimento microbiano pode gerar sulfeto de hidrogênio pela redução dos sulfatos. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvido torna-se um gás altamente corrosivo, o mesmo se dissolve em água e óleo, e pode ser liberado quando esses líquidos são aquecidos, despressurizados ou agitados. Em águas de despejos domésticos pode ser encontrado devido à decomposição da matéria orgânica [CASSELLA; SANTELLI, 1995].

A poluição atmosférica causada pelo sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza o H_2S é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e da erupção de vulcões [MAINIER et. al, 2005].

A principal fonte de sulfeto em águas naturais é o lançamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais que contenham sulfato, em condições anaeróbicas [GLÓRIA, 2009].

A determinação do teor de sulfeto em águas é exigida para cumprimento da legislação ambiental vigente, problemas com toxicidade, ataque direto a metais e corrosão de tubulações de concreto, pois é oxidado biologicamente a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações [NBR 2458]. De acordo com APHA vários métodos de determinação da concentração de sulfeto têm sido utilizados como: o método iodométrico (titulométrico) e o método espectrofotométrico que utiliza azul de metileno. Mas, deve-se ressaltar que, para o monitoramento industrial e ambiental torna-se vantajoso um método que proporcione simplicidade e alta velocidade analítica. Embora os métodos

titulométricos e espectrofotométricos sejam bastante difundidos para determinação de sulfeto, o desenvolvimento de eletrodos seletivos com diferentes configurações tem ampliado as possibilidades das técnicas potenciométricas, devido ao baixo custo, alta seletividade, possibilidade de determinações sequenciais ou simultâneas além da facilidade de automação [SOOKOG, 1992].

No método de potencimetria para determinação da concentração de sulfeto em água é utilizado comumente uma solução de nitrato de prata como titulante, por se tratar de uma solução padrão secundário, e, pelo método de Mohr a padronização baseia-se em titular o nitrato de prata com solução-padrão primário de cloreto de sódio, usando solução de cromato de potássio como indicador, conforme a Equação 1.



Na titulação potenciométrica são apresentadas algumas vantagens frente às titulações comuns (que utilizam indicadores), como: o ponto final da titulação pode ser determinado com exatidão mesmo em condições que impeçam o emprego de indicadores coloridos; elimina o erro do indicador com relação ao ponto de viragem; pode-se utilizar numerosas reações que não poderiam ser utilizadas na titulação convencional, por falta de um indicador adequado; pode-se determinar três ou mais espécies em mistura em uma única titulação.

Para o método potenciométrico é necessário a utilização de um titulante, a solução de nitrato de prata, por exemplo, é muito utilizada, para a determinação da concentração de sulfeto, porém após o seu uso essa deve ser acondicionada em lugar apropriado, pois o nitrato de prata é um sal inorgânico sólido que à temperatura ambiente apresenta coloração esbranquiçada e bastante sensível à luz.

Uma vez que torna-se necessária a determinação do teor de sulfeto em água devido aos motivos já citados, esse trabalho tem como finalidade verificar a influência da luz sob solução de nitrato de prata utilizada como titulante para análise do teor de sulfeto de amostras de água (naturais e produzidas), através da obtenção do fator de correção alcançado durante a padronização da solução AgNO_3 em equipamento de titulação potenciométrica.

2 | METODOLOGIA

A metodologia empregada consiste em três etapas: inicialmente, foi realizada a preparação das soluções padrões que serão utilizadas na etapa de padronização do equipamento. Em seguida, será realizada a padronização da solução titulante e o fator de correção será determinado, com a presença de luz e sem luz, a fim de verificar o efeito da luz como agente de degradação da prata.

Preparação das Soluções Padrões: nesse trabalho serão utilizadas as soluções de cloreto de sódio (NaCl) e de nitrato de prata (AgNO_3). Para a preparação da solução

de cloreto de sódio 0,01 N deve-se dissolver, em um pouco de água, 0,5845 g de cloreto de sódio previamente seco a 140°C durante 2 horas, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L e avolumar com água. Para a preparação da solução de Nitrato de Prata 0,01 N deve-se dissolver 1,699 g de AgNO_3 , previamente seca a 105°C durante 2 horas e esfriada em dessecador, e dissolver em um pouco de água. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L e avolumar com água.

Determinação do Fator de Correção (Fc): Para determinar o Fator de Correção, transfere-se 5 mL da solução-padrão de cloreto de sódio 0,01 N para um béquer de 150 mL, contendo 90 mL de água. Adiciona-se a este 1,0 mL de ácido nítrico (HNO_3). Titula-se com a solução de nitrato de prata 0,01 N, utilizando o equipamento citado anteriormente. Essa medida é realizada em triplicata. Foram determinados fatores de correção em condições de luminosidade diferentes (com e sem luz).

Para a realização desse trabalho será utilizado o titulador potenciométrico do tipo Titrando 905 da Metrohm® conectado ao software TiamoTM, também da Metrohm®. A este equipamento é conectado um eletrodo indicador $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ (do tipo iTrode da Metrohm®) com o auxílio de um amplificador de medição para eletrodos inteligentes (iTrode), que converte os sinais de medidas analógicas em um fluxo de dados digitais. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl já vem embutido no conjunto do eletrodo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cálculo para a determinação de sulfeto leva em consideração diversos fatores como o volume da amostra, o volume da solução de nitrato de prata gasto, a normalidade da solução titulante, o fator de diluição, se necessário, e o fator de correção da solução titulante. Portanto, a padronização é uma etapa importante para a obtenção de resultados confiáveis na análise. O fator de correção (Fc) é determinado calculando a razão entre a concentração real e a concentração teórica. Ou seja, esse fator nos mostra o quão difere a solução preparada da concentrada solução desejada, logo o Fc deve ser em torno de 1,0, pois se deseja que a concentração real seja igual à concentração teórica.

$$Fc = \text{Concentração real} / \text{Concentração teórica} [2]$$

A Prata é um composto fotossensível, isto é, quando exposta a ação da luz sofre uma reação de fotólise. A fim de se evitar a ocorrência dessa reação, as soluções desse tipo de compostos são armazenadas em vidro âmbar (vidro escurecido) a fim de na maioria das vezes diminuir o efeito da luz durante o armazenamento. Entretanto, o vidro âmbar ainda permite a passagem de uma pequena porção da luz, fazendo com que ocorra a reação representada pela Equação 3.



Na tentativa de avaliar a influência da luz sob a solução de nitrato de prata foram realizados experimentos em diferentes condições de luminosidade. Primeiramente foi realizado um estudo em que a solução era armazenada exclusivamente no vidro âmbar, onde há a presença de luz. Foram realizadas 30 medições (em um intervalo de 1 mês e meio) e cada leitura foi feita em triplicata. Ressaltando que tanto a solução do titulante quanto a do padrão primário foram as mesmas utilizadas durante todos os experimentos de padronização com luz.

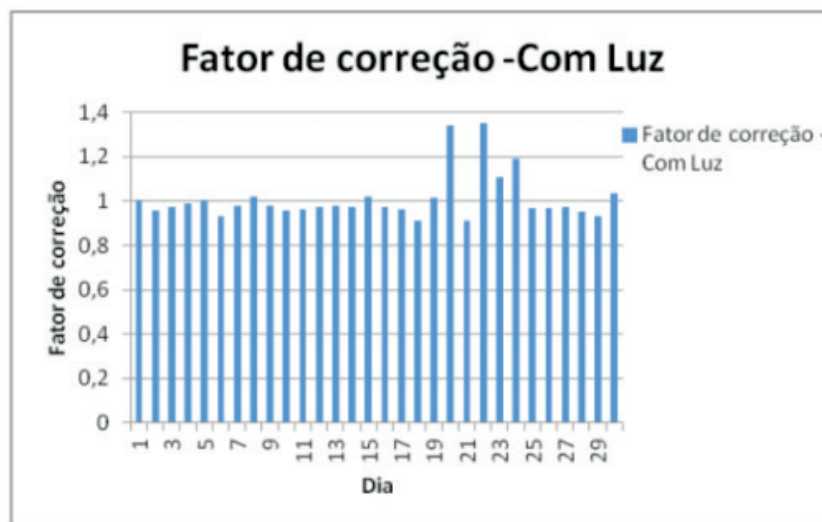


Figura 1- Gráfico da Padronização da solução de nitrato de prata com luz.

Observa-se no Figura 1 que os fatores de correção apresentam valores muito próximos a 1 e havendo maiores variação de valores após o 18º dia. Em seguida, foi realizado um estudo em que a solução de nitrato de prata foi armazenada no vidro âmbar e este frasco recoberto com papel alumínio impedindo o alcance da luz na solução. Portanto, nesta etapa não houve a presença de luz. Também foram realizadas trinta medições em dias diferentes, em que cada leitura foi realizada em triplicata.

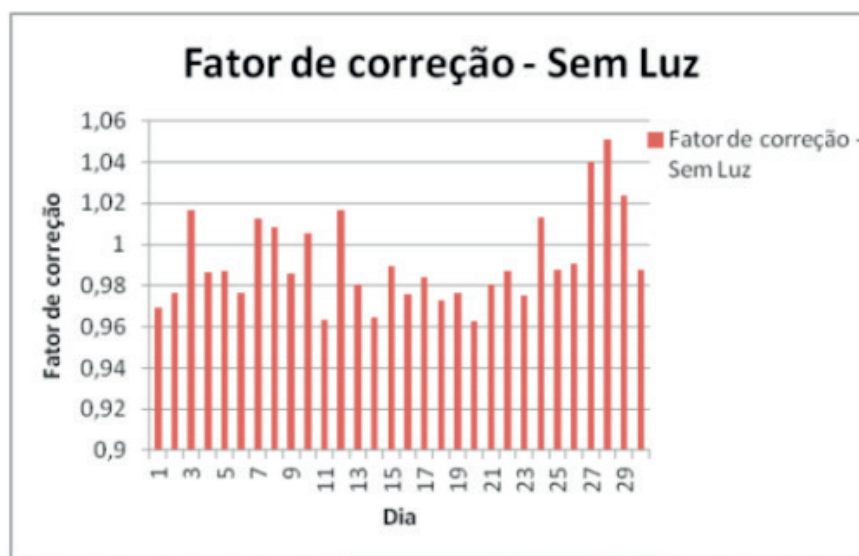


Figura 2-Gráfico da Padronização da solução de nitrato de prata sem luz.

Observa-se na Figura 2 que os fatores de correção apresentam em sua maioria valores muito próximos a 1 e uma variação pouco significativa nas medições, mostrando que não ocorre um desvio relevante entre a concentração desejada e a real.

Para uma melhor comparação entre as condições de estudo, foram determinados os desvios padrões das leituras. O desvio padrão é uma medida de dispersão que serve para indicar o quanto os dados se apresentam dispersos em torno da região central (média).

The screenshot shows a PDF document from CONEPETRO. It contains a table with the following data:

Medida	Condição de Luminosidade	
	Com luz	Sem luz
Média da	0,975	0,986
Replicatas		
DP	0,106	0,022
DPR (%)	10,918	2,262

Text to the right of the table: "Ao comparar as duas condições apresentadas na Figura 3, verifica-se que os valores obtidos na primeira condição (com luz) apresentam valores mais instáveis, ou seja, uma maior variação, do que aqueles valores encontrados na condição sem luz que apresentam uma maior estabilidade entre os valores encontrados, logo, um menor desvio entre as leituras, possuindo uma concentração mais próxima da concentração que se dese..."

Text below the table: "Conforme os dados contidos na Tabela 1, vimos que para a condição com luz foi obtido um desvio padrão relativo de 10,918% e para a ausência de luz foi obtido um desvio..."

Medida	Condição de Luminosidade	
	Com luz	Sem luz
Média da	0,975	0,986
Replicatas		
DP	0,106	0,022
DPR (%)	10,918	2,262

Tabela 1-Valores das medidas em diferentes condições de luminosidade

Conforme os dados contidos na Tabela 1, vimos que para a condição com luz foi obtido um desvio padrão relativo de 10,918% e para a ausência de luz foi obtido um desvio padrão relativo de 2,262%. De acordo com o Documento de Orientação sobre Validação da Coordenação Geral de Acreditação o DOQCGCRE-8_2011 do Inmetro o critério de aceitação é de até 3,0%, entretanto a primeira condição (com luz) estudada possui um desvio padrão relativo (DPR) muito acima do limite aceitável enquanto a segunda condição (sem luz) de estudo encontra-se em conformidade com o critério de aceitação, apresentando DPR menor do que o estabelecido pelo Inmetro.

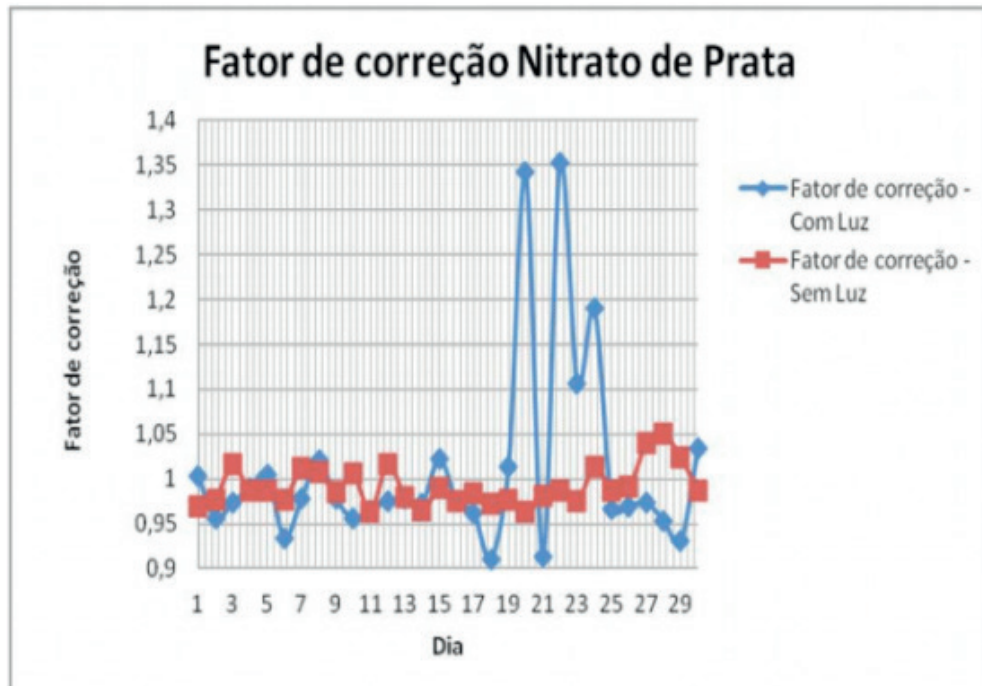


Figura 3-Avaliação da influência da luz

Ao comparar as duas condições apresentadas na Figura 3, verifica-se que os valores obtidos na primeira condição (com luz) apresentam valores mais instáveis, ou seja, uma maior variação, do que aqueles valores encontrados na condição sem luz que apresentam uma maior estabilidade entre os valores encontrados, logo, um menor desvio entre as leituras, possuindo uma concentração mais próxima da concentração que se deseja utilizar nos ensaios.

Diante dos dados encontrados nesse estudo verifica-se que a solução de Nitrato de Prata deve ser conservada na condição sem luz, sendo mantida em frasco âmbar envolvido com papel alumínio.

4 | CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu determinar que a melhor condição de trabalho e de armazenamento da solução de Nitrato de Prata que é quando a solução é armazenada em frasco âmbar envolvido com papel alumínio, condição sem a presença de luz, por apresentar valores para o Fator de Correção (Fc) com menores desvio padrão relativo (2,262%) permanecendo em conformidade com o especificado no DOQCGCRE-8_2011.

5 | AGRADECIMENTOS

À UFRN; À FUNPEC; À Central Analítica; Ao NUPPRAR.

REFERÊNCIAS

APHA; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^a Ed., American Public Health Association, Washington, 1998.

CASSELLA, R. J.; SANTELLI, R. E. Determinação de Sulfeto em águas doces e salinas usando sistema de injeção de fluxo contínuo (FIA) e espectrofotometria com nitroprussiato. Química Nova, São Paulo, v. 6, n. 18, p.536-540, nov. 1995. Disponível em:http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/df/Vol18No6_536_v18_n6_05.pdf>. Acesso em: 02 out. 2015.

DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, p. 1-19, 2011. Disponível em: < file:///D:/Downloads/DOQ-Cgcre-04.pdf>. Acesso em: 08 Set. 2014.

GLÓRIA, R. M.; Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos. 2009. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Disponível em: . Acesso em: 02 out. 2015.

INMETRO. Acreditação de Laboratórios (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005). Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/ac_re_lab.asp). Acesso em: 31 Out. 2014.

MAINIER, F.B.; VIOLA, E.D.M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. Anais do II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Resende-RJ, Brasil, 2005, p. 612- 618.

MATOS, M. A. C.; Introdução a volumetria. Juiz de Fora: Maria Auxiliadora Costa Matos, 2011. 14 slides, color. Disponível em: . Acesso em: 25 set. 2015.

NORONHA, B. V.; Desenvolvimento de metodologias simples para a determinação de espécies de interesse farmacêutico utilizando técnicas eletroanalíticas. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pósgraduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: . Acesso em: 07 out. 2015.

PIVELI, R. P.; Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. 2006. Disponível em: . Acesso em: 02 out. 2015.

SOOKOG D.A.; LEARY, J.J.; Principles of Instrumental Analysis, 4 ed, Philadelphia, Saunder, 1992.

SOBRE OS ORGANIZADORES

Franciele Bonatto - Professora assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)- Campus Guarapuava. Graduação e Mestrado em Engenharia de Produção pela UTFPR. Doutorado em andamento em Engenharia de Produção pela UTFPR. Trabalha com os temas: Supply Chain, gestão da qualidade e gestão da produção.

João Dallamuta - Professor assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Engenharia de Telecomunicações pela UFPR. MBA em Gestão pela FAE Business School, Mestre pela UEL. Trabalha com os temas: Inteligência de Mercado, gestão Engenharia da Qualidade, Planejamento Estratégico, Estratégia de Marketing.

Rennan Otavio Kanashiro - Professor na Universidade Norte do Paraná (Unopar). Graduação e Mestrado em Engenharia Mecânica pela UTFPR. Trabalha com temas: Identificação de Sistemas, Problema Inverso e Otimização.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-195-4

