



Impactos das Tecnologias na Engenharia Química

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Atena
Editora

Ano 2019

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Impactos das Tecnologias na Engenharia Química

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Natália Sandrini e Lorena Prestes

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)

134	Impactos das tecnologias na engenharia química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias na Engenharia Química; v. 1) Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-237-1 DOI 10.22533/at.ed.371190304 1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série. CDD 660.76
-----	--

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

Inovações tecnológicas surgem a todo o momento, em todo o mundo, sendo utilizadas como uma ferramenta estratégica para manutenção e crescimento dos negócios nas indústrias. A Engenharia Química foi uma das carreiras que mais contribuiu para a evolução da Era Industrial para a Era Moderna.

A preocupação em desenvolver produtos e processos de produção torna a Engenharia Química responsável por pesquisas e projetos em relação aos materiais que passam por mudanças físicas e químicas, adquirindo outras características.

A Engenharia Química trabalha com a manipulação de compostos e substâncias para se criar novos produtos. Estes produtos proporcionam uma melhoria na qualidade de vida humana, pois além de pesquisas relacionadas, existe a preocupação em viabilizar as invenções, criar métodos baratos e eficientes de fabricação em massa, implementando processos químico-industriais cada vez melhores, mais econômicos e mais ecológicos.

Neste primeiro volume, organizado para você, apresentamos o papel do Engenheiro Químico no mercado de trabalho, pois este aplica conhecimentos adquiridos no estudo de Química e de Engenharia para criar soluções voltadas à produção ou ao uso de substâncias químicas. É o profissional que constrói um elo entre a ciência e a manufatura. Cabe ao engenheiro químico lidar com a formulação e a solução de problemas associados à indústria química, bem como trabalhar na operação e manutenção de sistemas. Também são expostos, neste volume, trabalhos relacionados ao ensino teórico e prático de Engenharia Química.

Além disso, encontram-se trabalhos relacionados com aplicações estatísticas, simulações e otimização de processos para melhoria de utilização de produtos e subprodutos. Assim como são expostos trabalhos de caracterização de materiais e alterações em processos químicos utilizando novas técnicas de análise de produto, avaliando comportamento, característica de sistemas, propriedades físico-químicas e alteração de composição de produtos já utilizados no mercado.

Baseado nestes trabalhos, convidamos você a aperfeiçoar seus conhecimentos na área da Engenharia Química. Os trabalhos selecionados oportunizam uma nova visão de materiais, processos e técnicas na área, mostrando o impacto tecnológico no desenvolvimento da indústria e sua relação direta com a sociedade e meio ambiente.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
O PAPEL DO ENGENHEIRO QUÍMICO NO MERCADO DE TRABALHO: PRODUÇÃO DE UM GUIA PRÁTICO DIGITAL DESTINADO AOS GRADUANDOS E DEMAIS INTERESSADOS NA PROFISSÃO	
Raphael Carlos Rosa Pereira Eder Dias da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.3711903041	
CAPÍTULO 2	8
GAMEQ: JOGO PARA O ENSINO NA ENGENHARIA QUIMICA	
Riccardo Cafagna Miguel do Valle Fróes Negreiros Falcão Felipe Emmanouil Martires Stamoglou Ana Lucia Barbosa de Souza Ewerton Emmanuel da Silva Calixto Fernando Luiz Pellegrini Pessoa	
DOI 10.22533/at.ed.3711903042	
CAPÍTULO 3	17
ELABORAÇÃO E AUTOMAÇÃO DE PROTÓTIPO DE REATOR CSTR CONSTRUÍDO COM MATERIAIS DE BAIXO CUSTO VOLTADO À EDUCAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA	
Cristiane Daliassi Ramos de Souza Sauro Franceschi de Carvalho Emeson de Souza Lemos Kevelyn Carolina Motta Sbravati	
DOI 10.22533/at.ed.3711903043	
CAPÍTULO 4	27
PROJETO DE DIMENSIONAMENTO DE MÓDULO CONTÍNUO A PARTIR DE MATERIAIS DE BAIXO CUSTO COMO IMPLEMENTAÇÃO DO ENSINO EXPERIMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA	
Cristiane Daliassi Ramos de Souza Igor Moraes Bezerra Calixto Sauro Franceschi de Carvalho Matheus Macedo Teixeira Rafaela Misseia Cinque de Lima Marco Antônio de Alcântara Rocha	
DOI 10.22533/at.ed.3711903044	
CAPÍTULO 5	36
O SIMULADOR DO FUTURO APLICADO À INDÚSTRIA	
Fernanda Martins	
DOI 10.22533/at.ed.3711903045	
CAPÍTULO 6	43
TERMODINÂMICA QUÍMICA – COMPREENDENDO DE FORÇAS INTERMOLECULARES A COEFICIENTE DE ATIVIDADE	
Lisandra Ferreira de Lima Admilson Lopes Vieira	
DOI 10.22533/at.ed.3711903046	

CAPÍTULO 7	53
DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) EMPREGANDO A CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	
Helena Pletsch Mariana Carolina Gipiela Corrêa Dias Marcos Rogério Mafra	
DOI 10.22533/at.ed.3711903047	
CAPÍTULO 8	59
ANÁLISE E DIAGNÓSTICO DE FALHAS POR TÉCNICAS ESTATÍSTICAS APLICADAS A SISTEMAS DE BOMBEAMENTO HIDRÁULICO	
Rebeca Albino de Jesus Ezequiel José da Silva Honorato Fábio George Nogueira Cruz José Nilton Silva	
DOI 10.22533/at.ed.3711903048	
CAPÍTULO 9	73
COMPARAÇÃO DE PERFIS DE VELOCIDADE OBTIDOS POR TUBO DE PITOT E POR SOFTWARE DE SIMULAÇÃO ANSYS CFX	
Victor Felipe Arthur Coutinho Ladeia Rosilanny Soares Carvalho Anna Clara Marques de Queiroz João Carlos Gonçalves	
DOI 10.22533/at.ed.3711903049	
CAPÍTULO 10	80
ENGENHARIA DE PROCESSOS: DIMENSIONAMENTO, SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE SISTEMAS DE EVAPORAÇÃO MÚLTIPLO EFEITO DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE <i>KRAFT</i>	
Jamilly Marques Gasparoni Cássia Regina Santos Nunes Almeida Gustavo Matheus de Almeida	
DOI 10.22533/at.ed.37119030410	
CAPÍTULO 11	96
PROJETO DE HIDROCICLONES USANDO OTIMIZAÇÃO ROBUSTA E ESTUDO DO EFEITO DA ROBUSTEZ	
Vitor Alves Garcia Fran Sérgio Lobato Luiz Gustavo Martins Vieira	
DOI 10.22533/at.ed.37119030411	
CAPÍTULO 12	111
SELEÇÃO DE VARIÁVEIS E CONTROLE DE COMPOSIÇÃO POR INFERÊNCIA DE TEMPERATURA EM PROCESSO PRODUTIVO DO ETILBENZENO	
Arioston Araújo de Moraes Júnior Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas Paulo Romero de Araujo Mariz Emanuella Francisca de Lacerda Vieira Marcelo da Silva Pedro Jonas Laedson Marinho da Silva Santos	
DOI 10.22533/at.ed.37119030412	

CAPÍTULO 13	119
INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE PH, TEMPERATURA E TEMPO DE VAPORIZAÇÃO NO PROCESSO DE TINGIMENTO DE TECIDOS	
Wanyr Romero Ferreira Wilson Costa Resende Aline Pereira Leite Nunes	
DOI 10.22533/at.ed.37119030413	
CAPÍTULO 14	128
ANÁLISE CORROSIVA DO AÇO 304 QUANDO SUBMETIDO AO PROCEDIMENTO DE GALVANOPLASTIA	
Renata de Oliveira Marinho Marcelo Batista Queiroz Eudesio Oliveira Vilar Márcia Cristina de Sousa	
DOI 10.22533/at.ed.37119030414	
CAPÍTULO 15	140
EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Co-W OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO	
Arthur Filgueira de Almeida Bianca Oliveira Evaristo Josiane Dantas Costa Mikarla Baía de Sousa Nathália Cristina Morais Lia Fook Renato Alexandre Costa de Santana Ana Regina Nascimento Campos	
DOI 10.22533/at.ed.37119030415	
CAPÍTULO 16	148
FILTRO DE KALMAN ESTENDIDO E REDE NEURAL ARTIFICIAL NA ESTIMATIVA DE CONCENTRAÇÃO EM UM REATOR QUÍMICO NÃO ISOTÉRMICO	
Arioston Araújo de Moraes Júnior Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas Marcelo da Silva Pedro Paulo Romero de Araujo Mariz Emanuella Francisca de Lacerda Vieira Jonas Laedson Marinho da Silva Santos Rodrigo Marinho Guimarães	
DOI 10.22533/at.ed.37119030416	
CAPÍTULO 17	153
COMPÓSITO DE NANOCELULOSE BACTERIANA E NANOTUBOS DE CARBONO	
Guilherme Colla Vinícius Heidemann de Souza Fernanda Vieira Berti Luismar Marques Porto	
DOI 10.22533/at.ed.37119030417	

CAPÍTULO 18	160
IMOBILIZAÇÃO DE COLÁGENO HUMANO TIPO I EM MEMBRANAS DE NANOCELULOSE BACTERIANA	
Ana Carolina Jorge Meyer Emily Marques dos Reis Luismar Marques Porto	
DOI 10.22533/at.ed.37119030418	
CAPÍTULO 19	167
CENTRIFUGATION STEP CONTROL OF CELLULOSE NANOCRYSTALS SUSPENSION BY pH AND TURBIDITY MEASUREMENTS	
Mayara Felix Santana Bárbara Castro Moreira Flávia Mitsue Yamashita Nilda de Fátima Ferreira Soares José Mauro de Almeida Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira Deusanilde de Jesus Silva	
DOI 10.22533/at.ed.37119030419	
CAPÍTULO 20	173
ESTUDO TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DO CORANTE CRISTAL VIOLETA EM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS	
Leonardo Martins Vargas Gabriel Facciochi Dörtzbacher Guilherme Luiz Dotto	
DOI 10.22533/at.ed.37119030420	
CAPÍTULO 21	181
ESTUDO DA REOLOGIA E DA SALINIDADE DE MICROEMULSÕES À BASE DE GLICERINA PARA SEREM UTILIZADAS NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	
Amanda Brito de Carvalho Fabiola Dias da Silva Curbelo Elayne Andrade Araújo Alfredo Ismael Curbelo Garnica	
DOI 10.22533/at.ed.37119030421	
CAPÍTULO 22	196
ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE MICROEMULSIONADA	
Renata Rodrigues Magalhães Roxana Pereira Fernandes de Sousa Alfredo Ismael Curbelo Garnica Fabiola Dias da Silva Curbelo Thaine Taumaturgo Caminha	
DOI 10.22533/at.ed.37119030422	

CAPÍTULO 23	201
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E VOLUMÉTRICAS DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO E DO BIOQUEROSENE	
<p>Idila Rafaela Carvalho Gonçalves Ana Clara Cazarin Queiroz Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de Andrade Sílvia Maria Zanini Sebrão Krishnaswamy Rajagopal</p>	
DOI 10.22533/at.ed.37119030423	
CAPÍTULO 24	210
AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE TINTAS ACRÍLICAS COMERCIAIS E ADITIVADAS COM CARGA CONDUTORA	
<p>Alex da Silva Sirqueira Monica Cristina dos Santos Vieira Monica Feijó Naccache Stanley Pires de Alcântara</p>	
DOI 10.22533/at.ed.37119030424	
CAPÍTULO 25	222
EFEITO DA ADIÇÃO DA CINZA GASEIFICADA DE CARVÃO PULVERIZADO NA FORMULAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA	
<p>Gabryella Cerri Mendonça Cristiano Corrêa Ferreira</p>	
DOI 10.22533/at.ed.37119030425	
CAPÍTULO 26	232
TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SISTEMAS PARTICULADOS: DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DE FERTILIZANTES GRANULADOS NA ESTAGNAÇÃO DE AR	
<p>Hugo Perazzini Maisa Tonon Bitti Perazzini Rayssa Caroline Ribeiro Bernardes João Marcos Cardoso Silva</p>	
DOI 10.22533/at.ed.37119030426	
CAPÍTULO 27	248
DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETANOL	
<p>Raquel de Oliveira Silva Ana Paula Silva Capuci Raíssa Araújo de Oliveira Campos Ricardo Amâncio Malagoni</p>	
DOI 10.22533/at.ed.37119030427	
CAPÍTULO 28	255
CALIBRAÇÃO DE MEDIDORES DE VAZÃO COM ALTAS VAZÕES E VISCOSIDADES ELEVADAS: UMA ALTERNATIVA TÉCNICA À LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE ROYALTIES E PARTICIPAÇÕES ESPECIAIS	
<p>Carlos Eduardo Ribeiro de Barros Barateiro Romulo Carlos da Silva Emerik</p>	
DOI 10.22533/at.ed.37119030428	
SOBRE A ORGANIZADORA	271

O PAPEL DO ENGENHEIRO QUÍMICO NO MERCADO DE TRABALHO: PRODUÇÃO DE UM GUIA PRÁTICO DIGITAL DESTINADO AOS GRADUANDOS E DEMAIS INTERESSADOS NA PROFISSÃO

Raphael Carlos Rosa Pereira

Graduando em Engenharia Química - UNIPAM -
contatoraphaelpereira@gmail.com

Patos de Minas – MG

Eder Dias da Silva

Mestre em Ensino de Física (PUC Minas) -
UNIPAM - atomicoeletrico@yahoo.com.br

Patos de Minas - MG

RESUMO: Ao ingressar no curso de engenharia química, o aluno por vezes apenas tem afinidade pelas matérias relacionadas ao curso, mas não conhece o mercado de trabalho da profissão. Nesse sentido, foi realizado um questionário aos alunos do curso de engenharia química do Centro Universitário de Patos de Minas, para saber se conheciam toda área de atuação do engenheiro e como os alunos se sentem em relação a como a instituição lhes apresenta informações sobre o mercado. Constatou-se que os alunos não estão completamente satisfeitos com a forma com que lhes é apresentado o mercado. Propôs-se então a criação de um guia para os graduandos no qual encontrariam conteúdos como áreas de atuação e as novas exigências das empresas, sendo aprovado por 92% dos alunos e 87% dos professores. Portanto, foi produzido um livro digital, disponibilizado gratuitamente, para que os alunos tenham maior conhecimento das

oportunidades que terão quando formados.

PALAVRAS-CHAVE: Papel do engenheiro químico, guia prático, graduação, mercado de trabalho.

ABSTRACT: To join the chemical engineering course, the student often only has affinity for the materials related to the course, but it does not know the job market of the profession. In this sense, was carried out a questionnaire to the students in the chemical engineering course of the Centro Universitário de Patos de Minas, to know if you knew the entire area of operation of the engineer and how the students feel in relation to how the institution offers them information on the market. It was noted that the students are not completely satisfied with the way that is presented to them in the market. It was proposed then the creation of a guide for the undergraduates in which they would find content areas of expertise and the changing requirements of enterprises, and approved by 92% of students and 87% of the teachers. Therefore, we have also produced a digital book, available free, for students to have greater knowledge of the opportunities they will have when formed.

KEYWORDS: Role of chemical engineer, practical guide, graduation, labor market.

1 | INTRODUÇÃO

Todo profissional tem como objetivo aplicar seus conhecimentos aprendidos na vida acadêmica em processos práticos, a fim de que seu trabalho possa melhorar a qualidade de vida de toda a população. De acordo com o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a atuação do engenheiro químico é fundamental em todas as etapas, de pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e na concepção de indústrias, bem como na operação e otimização do processo produtivo.

No geral, todas as engenharias contam com uma grade curricular semelhante nos primeiros períodos de curso, abrangendo áreas da matemática, física e química. Além das disciplinas básicas, o engenheiro químico precisa dominar áreas específicas para aplicar seus conhecimentos na indústria química.

No entanto, esse profissional não pode mais se limitar aos conhecimentos adquiridos no ensino superior, visto que o cenário atual da sociedade é de constantes mudanças provocadas pelo surgimento de novas tecnologias.

De acordo com Werthein (2000), as transformações em direção à tecnologia da informação e à flexibilidade de informações e modos de trabalho estão ganhando força não só nos países industrializados, como também em nações menos desenvolvidas. Dessa forma, vivemos na chamada “sociedade da informação” ou “sociedade do conhecimento”, definições que passaram a substituir o termo de “sociedade pós-industrial”.

Portanto, o engenheiro químico deve sempre se atentar às mudanças e na forma de trabalho exigida, nas novas tecnologias, na maior flexibilização de processos industriais e, sobretudo com o mundo globalizado em que há o encurtamento de distâncias e aumento da velocidade do fluxo de informações compartilhado entre as indústrias.

Este projeto tem como objetivo geral identificar qual o papel do engenheiro químico no mercado de trabalho em uma sociedade de constantes mudanças, apresentando o perfil que se espera para o futuro profissional.

Além disso, será confeccionado um guia prático que terá como conteúdo: áreas de atuação do profissional da engenharia química, as exigências do mercado de trabalho globalizado para o futuro engenheiro e a importância do empreendedorismo na profissão, para que os graduandos se orientem no ambiente de trabalho e cheguem mais preparados ao mercado.

O desenvolvimento da pesquisa será de grande relevância para a formação acadêmica dos graduandos do curso de engenharia química do Centro Universitário de Patos de Minas, visto que será possível ampliar o conhecimento sobre a atuação do profissional na prática.

A produção do guia prático é uma forma de auxiliar os futuros engenheiros a chegarem mais preparados e confiantes ao mercado de trabalho. Além disso, será

possível promover a vontade de se manterem atualizados após a formação, aprendendo a lidar com os novos desenvolvimentos tecnológicos de processos e com as novas ferramentas que surgirem durante a carreira profissional.

2 | REVISÃO DE LITERATURA

Graças aos novos meios de comunicação e às novas tecnologias que surgiram na modernidade, o mundo está ficando totalmente conectado e globalizado. O cotidiano está sendo marcado por inúmeras mudanças e inovações nas formas de produção e nos modos de trabalho, de maneira que os engenheiros do futuro trabalharão de forma totalmente diferente dos atuais.

De acordo com Zangirolami (2009), a internacionalização da educação em engenharia é fundamental para que os alunos cheguem ao mercado de trabalho com diversas habilidades e com uma visão globalizada.

A formação do engenheiro atualmente passa pela formação acadêmica, programas de estágio e educação continuada. No entanto, apenas a formação acadêmica já não é mais suficiente para atender todas as exigências do mercado de trabalho atual, pois as empresas e mercados estão cada vez mais globalizados, exigindo conhecimento de novos procedimentos de engenharia.

O profissional da engenharia química pode atuar em vários setores em que ocorrem processos de transformação, como mostra o quadro 1. Em todas estas áreas é fundamental que o engenheiro possua uma visão globalizada, empreendedora e atualizada do processo produtivo.

Açúcar e álcool	Papel e Celulose
Borracha sintética e seus produtos e películas	Plásticos e resinas
Cosméticos e perfumes	Química
Catalisadores	Química fina
Fármacos e bioprodutos	Petróleo
Fibras sintéticas e têxteis	Petroquímica
Gases industriais	Refratários e Cerâmicos
Gorduras, óleos	Sabões, detergentes
Insumos Químicos	Tintas e vernizes

Quadro 1 - Áreas de atuação do engenheiro químico (CREMASSO, 2005 citado por MELLO, 2013).

Tendo em vista o papel global e multifuncional do engenheiro na sociedade da informação, Brasil (2013) cita algumas características fundamentais que o engenheiro químico deve possuir:

- habilidade para realizar o trabalho definindo problemas e esquematizando soluções.
- capacidade de trabalhar em equipe e ter boa relação interpessoal para con-

vencer que suas decisões são corretas.

- ter iniciativa e sugerir novas tarefas que vão contribuir para o sucesso da organização
- vontade de se manter atualizado com os novos desenvolvimentos tecnológicos de processos e com as novas ferramentas.
- pesquisar novas técnicas úteis na literatura, em encontros profissionais e entre os colegas mais jovens.

Portanto, estar sempre atualizado e pronto para resolver qualquer problema na empresa em meio ao surgimento das novas tecnologias é o novo desafio para o profissional da engenharia. Entretanto, um dos grandes obstáculos para essa nova era da engenharia, tem sido justamente a falta de profissionais capacitados para enfrentar esse novo desafio, onde se valoriza o engenheiro multiespecialista, ao contrário do especialista. (PÓVOA; BENTO, 2005).

Dessa forma, o mercado de trabalho da “sociedade da informação e do conhecimento” exige profissionais multifuncionais, que tenham uma visão global e rápida adaptação para enfrentar os desafios do comércio e da produção do século XXI.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de analisar o nível de satisfação dos graduandos do curso de engenharia química do Centro Universitário de Patos de Minas em relação às perspectivas que são apresentadas durante sua formação acadêmica, tanto sobre o mercado de trabalho na prática quanto às habilidades exigidas para o profissional globalizado na sociedade da informação e do conhecimento, foi aplicado um questionário seguindo a metodologia de Hill (2012).

Os alunos foram questionados sobre o conhecimento deles em relação às áreas de atuação do engenheiro químico, a respeito do grau de satisfação em relação a como o curso lhes apresenta o mercado de trabalho, a importância de ser um profissional multifuncional, sobre o empreendedorismo e a atualização constante, nível de domínio da língua estrangeira e a satisfação quanto à criação do guia prático apresentando as áreas de atuação e as exigências do mercado globalizado, baseado na rotina e no mercado de trabalho de engenheiros mais experientes. Além disso, foi elaborado um segundo questionário a ser aplicado aos professores do curso de Engenharia Química a fim de comparar as respostas de acordo com os interesses e perspectivas sobre o mercado de trabalho.

O guia prático proposto neste projeto foi elaborado entre os meses de dezembro de 2016 a março de 2017. Denominado “Guia da Engenharia Química”, é um ebook destinado aos graduandos em engenharia química e demais interessados na profissão, composto por exigências do mercado de trabalho em relação ao engenheiro químico,

apresentando links de acesso a outras páginas e artigos para aumentar o leque de informações e ser um guia interativo com o leitor.

A fim de facilitar o acesso ao guia prático, foi criada uma página na internet no endereço “www.guiadaengenhariaquimica.com” na qual ele é disponibilizado gratuitamente a quem se interessar.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a aplicação dos questionários em sala de aula, foi realizado um levantamento de dados e em virtude dos dados coletados, foi possível analisar que os graduandos ainda se sentem insatisfeitos com a forma com que o curso os apresenta informações sobre o mercado de trabalho. O guia prático e didático que lhes acrescente informações a respeito das perspectivas do mercado e as exigências das empresas do mundo globalizado será de grande ajuda para aumento significativo do interesse pela profissão.

O papel do engenheiro químico no mercado de trabalho no mundo atual pode ser resumido em alguns pontos principais: ser capaz de trabalhar em equipe e atuar na gestão de pessoas, ter iniciativa e liderança para organizar seu trabalho, atuar de maneira ética e responsável aplicando a capacidade de resolver problemas da maneira mais lucrativa e sustentável, dirigir, supervisionar e executar processos industriais ligados à química, ser comunicativo e se manter atualizado sempre às novas tecnologias que surgirem dentro do ramo.

A figura 1 mostra a capa do guia prático produzido e a forma de acesso ao conteúdo desse material, de forma totalmente gratuita a todos os graduandos e demais interessados na área.



Figura 1 – Guia Prático Elaborado no Projeto: E-book “Guia da Engenharia Química”.

5 | CONCLUSÃO

Em virtude dos dados coletados na primeira parte do projeto, ou seja, o questionário realizado com os alunos do curso de Engenharia Química do UNIPAM foi possível analisar o quanto os participantes ainda se sentem insatisfeitos com a forma com que o curso os apresenta informações sobre o mercado de trabalho.

Tendo em vista que o engenheiro químico deve ser empreendedor, hábil para resolução de problemas, trabalhar em equipe e tomar iniciativas, atualizar-se às novas tecnologias e ser cada vez mais multifuncional, a confecção de um guia prático e didático que lhes acrescente informações valiosas a respeito das perspectivas do mercado e as exigências das empresas do mundo globalizado da sociedade da informação seria de grande ajuda para aumento significativo do interesse pela profissão, além de aumentar os níveis da busca pela melhora e atualização constante em meio às novas tecnologias. Além disso, com um material desse porte será possível com que a amplitude de informações se converta em novas ideias a serem aplicadas na prática empreendedora, e ao aumento da busca pelo aprendizado da língua estrangeira.

No decorrer do processo de desenvolvimento do trabalho, não foi possível aplicar entrevistas com profissionais da química e engenharia química, por incompatibilidade de horários e pela dificuldade principal que foi o tempo. Dessa forma, foi realizado um questionário fechado aos profissionais mais experientes, a fim de tabular os dados e fazer um comparativo com a opinião dos alunos do curso de engenharia química. Os professores apoiaram o projeto, com justificativa de que o guia auxiliaria na formação acadêmica dos alunos e atuaria em conjunto com o corpo docente. A confecção do guia foi apoiada por 92% dos alunos e 87% dos professores.

Portanto, o material está disponível na plataforma online e foi apresentado aos alunos do curso, para que eles acessem ao conteúdo do guia e indiquem para os amigos e demais interessados em conhecer a profissão ou até ingressar no curso de Engenharia Química futuramente. Dessa forma o guia será de grande ajuda a quem se forma no ensino médio e deseja conhecer mais profundamente o leque de oportunidades da carreira profissional do engenheiro químico, tornando a escolha pelo curso mais consciente. **Acesso ao Guia: “www.guiadaengenhariaquimica.com”.**

REFERÊNCIAS

BRASIL, Nilo Índio do. **Introdução à Engenharia Química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 448 p.

HILL, Manuela Magalhães; HILL, Andrew. **Investigação Por Questionário**. 2. ed. Lisboa: Edições Sílabo, 2012. 377 p.

MELLO, Mario Fernando et al. O Engenheiro Químico e o Mercado de Trabalho - Expectativas e Realidade. **Revista da Escola de Engenharia da Uff**, [niterói], v. 15, n. 2, p.187-201, 2013.

PÓVOA, J. M.; BENTO P.E.G. O Engenheiro, sua formação e o mundo do trabalho. In: CONGRESSO

BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA, 33., 2005, Campina Grande. **Revista de Ensino de Engenharia**. Campina Grande: Abenge, 2005.

WERTHEIN, Jorge. A sociedade da informação e seus desafios. **Ciência da Informação**, Brasília, v. 29, n. 2, p.71-77, maio/ago. 2000.

ZANGIROLAMI, Teresa C. et al. Formação do Engenheiro Químico Globalizado: Aplicação do Projeto Mirror na Comparação de Cursos de Engenharia Química de Diferentes Países. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA, 37., 2009, Recife. **Revista de Ensino de Engenharia**. Recife: Abenge, 2009.

GAMEQ: JOGO PARA O ENSINO NA ENGENHARIA QUÍMICA

Riccardo Cafagna

Centro Universitário – SENAI CIMATEC

Salvador – Bahia

Miguel do Valle Fróes Negreiros Falcão

Centro Universitário – SENAI CIMATEC

Salvador – Bahia

Felipe Emmanouil Martires Stamoglou

Centro Universitário – SENAI CIMATEC

Salvador – Bahia

Ana Lucia Barbosa de Souza

Centro Universitário – SENAI CIMATEC

Salvador – Bahia

Ewerton Emmanuel da Silva Calixto

Centro Universitário – SENAI CIMATEC

Salvador – Bahia

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Centro Universitário – SENAI CIMATEC

Salvador – Bahia

RESUMO: O presente capítulo apresenta um programa computacional, em forma de jogo, denominado GAMEQ, para o treinamento e/ou ensino no campo da Engenharia Química. A primeira etapa desta ferramenta educacional está voltada para o ensino/aprendizagem de sistemas de separação, com ênfase na destilação de misturas. A gamificação mostra-se uma ferramenta bastante útil para o desenvolvimento do aluno, coadunando com

as novas tendências mundiais no âmbito da educação.

PALAVRAS-CHAVE: Gamificação, Tecnologia Educacional, Educação na Engenharia, Simulação, Tecnologia Ativa

ABSTRACT: This chapter presents a computational program, in the form of a game, called GAMEQ, for training and/or teaching in the field of chemical engineering. The first step of this educational tool is focused on the teaching/learning of separation systems, with emphasis on the distillation of mixtures. The gamification is a very useful tool for the student's development, in line with the new global trends in the field of education.

KEYWORDS: Gamefication, Educational technology, Education in Engineering, Simulation, Active Technology.

1 | INTRODUÇÃO

As novas tecnologias educacionais desempenham um papel importante no crescimento da educação no século XXI. Frente a isso, devido à natureza do trabalho, os engenheiros são frequentemente solicitados a serem inovadores. Isto implica que devem possuir e/ou demonstrar habilidades criativas. No entanto, desenvolver um curso efetivo

e válido para aprimorar a criatividade dos participantes não é isento de desafios. Visto que a proposta não será de educar especialistas com diploma em criatividade, acredita-se que futuros engenheiros poderiam se beneficiar do desenvolvimento de suas habilidades criativas (Morin, Robert & Gabora, 2018).

Sabe-se que certas temáticas das disciplinas de Engenharia Química apresentam certo grau de dificuldade e que a abordagem realizada pelo docente pode não ser assertiva para o entendimento do aluno. Entretanto, tem-se buscado muitas alternativas para se agregar o método do ensino tradicional a novas técnicas facilitadoras da aprendizagem. Uma dessas técnicas, é o jogo didático.

De acordo com Fialho (2007), despertar o aspecto lúdico pode se tornar uma técnica facilitadora na elaboração de conceitos, no reforço de conteúdo, na sociabilidade entre os alunos, na criatividade e no espírito de competição e cooperação, tornando esse processo transparente, ao ponto que o domínio sobre os objetivos propostos no trabalho seja assegurado.

Diante disso, diversos autores vêm buscando metodologias alternativas na forma de um aplicativo e/ou software eficazes no processo de ensino-aprendizagem através de recursos gráficos, simulações de conceitos teóricos básicos e jogos, a fim de despertar maior interesse no discente (Perissé & Valdman, 2015; Kassim & Cadbury, 1996).

Este capítulo apresenta um programa computacional, em forma de jogo, denominado GAMEQ, para o treinamento e/ou ensino no campo da Engenharia Química. A primeira etapa desta ferramenta educacional está voltada para o ensino/aprendizagem de sistemas de separação, com ênfase na destilação de misturas.

O restante deste capítulo está organizado da seguinte maneira. A seção 2 apresenta uma breve revisão de trabalhos relacionados sobre gamificação, particularmente sua aplicação à educação. A seção 3 descreve os métodos utilizados no estudo, onde na subseção apresentamos a produção e elaboração do jogo até o presente momento. A Seção 4 apresenta os resultados relativos ao design do jogo e a análise realizada com uma turma de Engenharia Química do Centro Universitário SENAI CIMATEC. Já a Seção 5 discute a aplicação desses resultados, as conclusões e os trabalhos futuros.

2 | GAMIFICAÇÃO PARA O ENSINO NA ENGENHARIA

Em 2004 surgia o termo *gamification* (gamificação), por Nick Pelling, que propôs dispositivos eletrônicos para transformação em jogos lucrativos (Rughiniş, 2013). A gamificação é utilizada com a finalidade de mudar comportamentos, educar ou motivar.

A gamificação toma como base sistemas de recompensas, que são apropriados para engajar pessoas em atividades de curto prazo ou para ensinar habilidades às pessoas. Quando usado para mudanças de longo prazo, no entanto, existem algumas preocupações significativas sobre a gamificação baseada em recompensas; por

exemplo, a mesma recompensa pode manter os usuários conectados ao sistema por um longo período sem ficarem entediados? Outra questão é se o fator de engajamento existirá se o sistema de recompensas for descontinuado. A gamificação difere de outros avanços semelhantes em alguns meios importantes (Hamari & Koivisto, 2013):

1) A gamificação tenta criar experiências relacionadas ao jogo de videogame, em oposição a oferecer “experiências hedônicas imediatas por método, por exemplo, por meio de conteúdo audiovisual ou incentivos econômicos, como visto no marketing de lealdade” (Huotari & Hamari, 2012);

2) A gamificação tenta “influenciar as motivações em oposição ao comportamento e/ou comportamento especificamente, como é a situação em inovações convincentes” (Oinas-kukkonen & Harjumaa, 2009; Hamari, 2013);

3) A gamificação refere-se à inclusão da “gamefulness” nos sistemas existentes, em oposição à criação de um jogo inteiramente novo, como realizado com “serious games” (Deterding et al., 2011; Huotari & Hamari, 2012).

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos da literatura aberta relacionados ao tema de gamificação e ensino na área de engenharia.

PESQUISA	PROPOSTA	ANÁLISE
Nicholson, S. (2012).	Criando um significativo para gamificação estrutura.	Uma boa gamificação somente será bem-sucedida se colocar as necessidades do usuário acima da organização. Quando isso ocorre, o usuário terá uma experiência positiva que resulta em uma data de longa duração e envolvimento mais profundo entre os participantes, tarefas não relacionadas a jogos e organizações. Focando somente no mecanismo do jogo irá criar um falso cenário em alcançar um objetivo. As características positivas da experiência baseada em um jogo é a diversão em se jogar e não os pontos em si.
Spence, M., Foster, J. A., Irish, R., Sheridan, P. K., & Frost, G. S. (2012).	O propósito da gamificação de tutoriais foi para ajudar os alunos a se encontrarem a informação Padrões de Alfabetização para a ciência e Engenharia / Tecnologia, bem como apresentando-os métodos de descobrir o recurso certo para estudos deles.	A ideia do sistema de aprendizado baseado na gamificação era centralizada em “criar incentivos para aprender, permitindo ao aluno aprender no ritmo adequado, e para introduzir aos alunos a estrutura de um profissional que irão precisar como engenheiros”. Ao “gamificar” atividades para estudantes é oferecida uma nova abordagem de ensino que evolui em termos de resultados, e em comparação com versões de jogos de atividades anteriores. A maior parte dos alunos foram motivados e atingir a busca por estratégias; e o aprendizado foi melhor transferido para atividades subsequentes do curso. Por essas razões, gamificação oferece motivação no âmbito educacional que ativa a competitividade, natureza dos estudantes de engenharia, enquanto possibilita um desenvolvimento mais rápido de habilidades do que outros métodos.
Dominguez, A., Saenz-De-Navarrete, J., De-Marcos, L., Fernandez-Sanz, L., Pages, C., & Martinez-Herraiz, J. (2013).	Estudo empírico em o nível terciário da educação no sujeito de “Qualificação para usuários de TIC. Onde “gamification” foi usado em dar o estudantes opcionais exercícios que é destinado a ajudar os alunos graduandos em os exames finais	Embora os impactos da gamificação sobre os aspectos cognitivos da educação, o conteúdo é limitado, mas muda o design e a estrutura do conteúdo para mais divertido pode ter um grande impacto motivacional. Conforme sugerido por Deterding, Dixon, Khaled & Nacke (2011), que projetar exercícios educativos abraçando desde o início do conceito de design gameful para torná-los mais interessantes para estudantes. A análise quantitativa sugere que o impacto cognitivo da gamificação sobre os alunos não é muito significativa. Isso é porque os alunos que seguiram exercícios tradicionais e exercícios gamificados realizaram uma pontuação geral semelhante. O pesquisador também apontou que a adaptação do conhecimento cognitivo e características dos videogames não podem ser infundidas no tradicional conteúdo educativo sem entrar no campo do entretenimento educativo ou jogos sérios.
Morrison, B. B., & DiSalvo, B. (2014).	Analizando como bem sucedido é a Khan academy em gamificar seu site.	Khan Academy aborda as questões de engajamento de curto prazo e usa gamification para manter os usuários envolvidos e progredindo para mais tarefas difíceis. Embora a Khan Academy tenha as qualidades que a tornam perfeita para o aprendizes casuais que são auto-inspirados ainda não conseguiu criar efeito motivacional desejado. Utilizando recompensas externas, como pontos combiná-los com os exercícios subjacentes faz um vazio experiência gamification e instila um sentimento negativo nos usuários. Uma gamificação significativa envolve “adicionar elementos de puro jogo para o sistema”; não apenas sistemas de pontuação. Os pesquisadores afirmam que combinar jogos com um ambiente de aprendizagem informal é muito difícil, embora seja ainda mais difícil criar uma abordagem centrada no usuário. Ambiente de aprendizagem gamificado. Conclui-se que o sucesso da gamificação do site pode ser alcançado alterando a implementação do sistema de crachás e pontos por permitire metas mais bem definidas e ampliar os aspectos sociais dos elementos de jogo.

Tabela 1: Trabalhos sobre gamificação e ensino

3 I METODOLOGIA

O GAMEQ unifica três tipos de gamificação:

(a) O quiz, no qual o jogador interage respondendo a perguntas visando completar missões, com base nos conhecimentos da Engenharia Química;

(b) Solução de problemas relacionados aos equipamentos industriais, que possui uma interface amigável ao usuário para realização de cálculos específicos de áreas diversas do conhecimento da Engenharia Química, com o intuito de completar outras missões que o jogo trará como objetivos;

(c) Solução de problemas relacionados ao processo industrial como um todo.

A Figura 1 apresenta a estrutura do GAMEQ com os três tipos de gamificação utilizados.

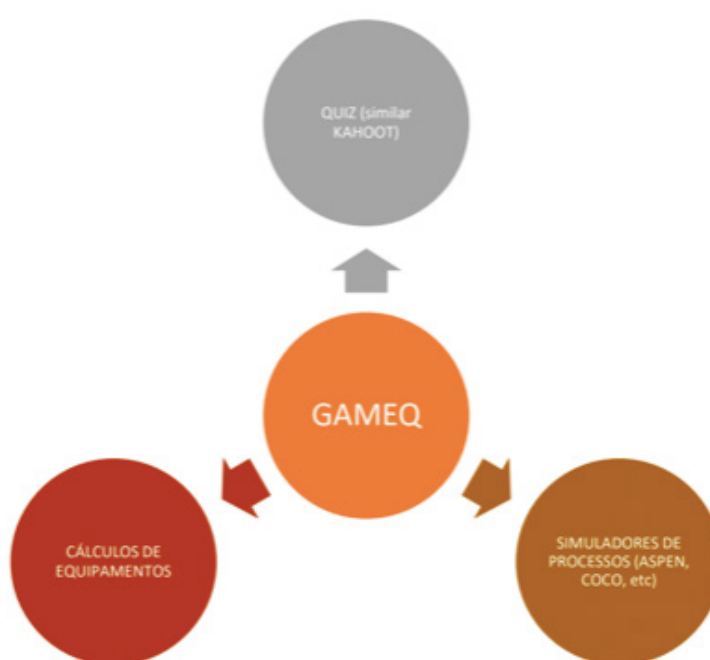


Figura 1: Estrutura do GAMEQ

3.1 Produção e Elaboração do Jogo

Este jogo foi pensado para que os alunos que estão iniciando nas disciplinas específicas do curso de Engenharia Química possam, de maneira interativa e até mesmo lúdica, complementar e ampliar os seus conhecimentos teórico e prático a respeito da disciplina em estudo. Além disso, com o objetivo de aproximá-los o máximo possível da realidade industrial, mais especificamente, aos processos de separação presentes na indústria de processos químicos, a modelagem gráfica deste jogo foi realizada em 3D utilizando os recursos fornecidos pelos softwares Unity e Blender instalados em ambiente Windows (versão 10).

A escolha adequada dos equipamentos de proteção individual (EPIs) faz parte da primeira fase do jogo que tem por objetivo ampliar o entendimento do aluno de engenharia química quanto à importância do uso de EPIs na área industrial. Diversas

opções de acessórios são expostas ao aluno que será direcionado durante o trajeto inicial da planta a decidir quais são os EPIs apropriados antes de adentrar na unidade industrial, seguindo critérios da norma regulamentadora NR6 (Camisassa, 2015). Um algoritmo foi desenvolvido para que o grau de dificuldade aumente à medida que o aluno escolha as alternativas corretas. Neste caso, a sua pontuação também aumentará, de modo que esteja apto a participar da próxima fase. Por outro lado, escolhas inadequadas por parte do aluno, podem levar à diminuição de sua pontuação e às consequências desastrosas para a setor industrial.

Uma vez apto ao acesso no ambiente industrial, o aluno passará à segunda fase que consiste na escolha das condições operacionais adequadas para que uma determinada separação ocorra. Diversos tipos de misturas possíveis estão presentes em um banco de dados de propriedades termo-físico-químicas (Praunitz *et al.* 2001). O aluno ao escolher a mistura, será direcionado a diversas perguntas relacionadas às condições para que tal separação ocorra.

Após passar pela segunda fase, o aluno estará apto a realizar cálculos em que a escolha de condições operacionais será determinante para o projeto de torres de destilação. Diversos conhecimentos serão necessários nesta etapa, tais como, balanços de massa e energia, termodinâmica, fenômenos de transporte e operações unitárias.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento do jogo didático consistiu em construção da infraestrutura inicial. A Figura 2 exhibe o ambiente da sala de recepção da indústria, onde a secretária permitirá o acesso à sala de EPIs. Após a escolha adequada dos EPIs, o aluno estará apto a entrar no ambiente industrial e escolher a missão.

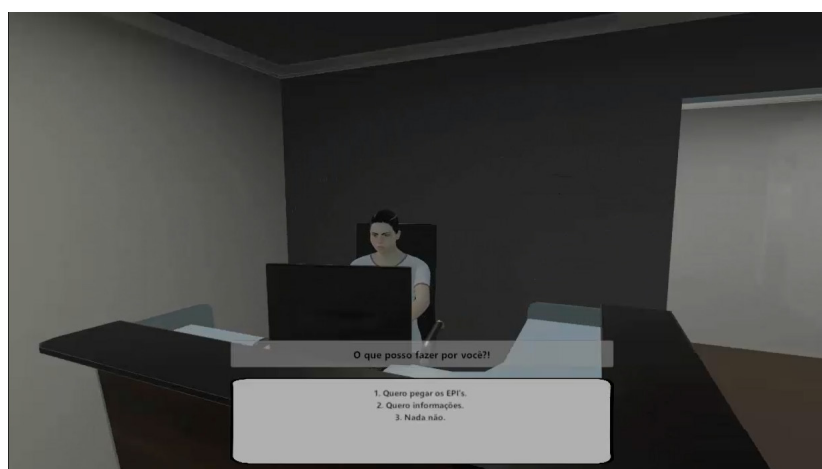


Figura 2: Ambiente da sala de recepção

O jogador tem liberdade de se locomover na planta, podendo observar como pode ser a infraestrutura de uma indústria química. A Figura 3 mostra dois equipamentos,

sendo eles: uma torre de destilação, à esquerda, e um forno, à direita.

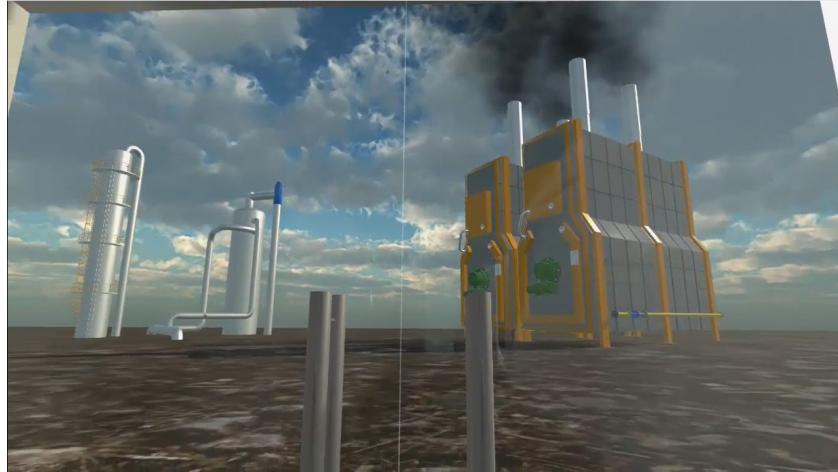


Figura 3: Torres de destilação e Forno

Após o jogador escolher os EPIs adequados, poderá acessar a sala de controle e realizar os cálculos referentes à missão. A Figura 4 mostra a interface para análise da torre de destilação, onde podem ser realizados cálculos de ponto de bolha e orvalho, visando a separação de misturas.



Figura 4: Interface gráfica para o cálculo de pressão de bolha e orvalho

Uma vez realizados os cálculos para tentar separar as substâncias, o aluno poderá observar se, de fato, a separação ocorreu ou houve apenas a formação de líquido ou gás, como mostrado na Figura 5.



Figura 5: Torre de Destilação (estado “Apenas Líquido”)

A fim de avaliar o programa computacional desenvolvido, em forma de jogo didático, desenvolveu-se um questionário no Google Forms, no qual os alunos da turma de 7º trimestre da Engenharia Química do Centro Universitário SENAI CIMATEC avaliaram o GAMEQ. A partir das respostas foi possível chegar às seguintes observações:

- I. O aprendizado é mais dinâmico, apresenta uma inovação no meio acadêmico já que o modelo educacional está saturado;
- II. Aproximação da prática de forma aprofundada, de modo extremamente viável e acessível;
- III. Maior segurança atrelada ao operacional, pois já vão estar mais familiarizados com a planta. Além de aumentar as possibilidades de preparação para quaisquer processos e ou situações de modo rápido e prático;
- IV. As disciplinas que seriam interessantes da utilização desse tipo de jogo são: Termodinâmica, Operações Unitárias, Estequiometria Industrial e Transferência de massa e calor;
- V. Em geral, utilizariam o jogo. Devido à falta de ter essa prática de operar/ simular os equipamentos dentro de uma indústria, e o jogo simularia perfeitamente desde o mais simples que é a escolha dos EPIs até o mais complexo que seria a resolução de problemas dentro de uma indústria.

5 | CONCLUSÕES

Percebe-se que a gamificação é uma ferramenta que desperta o interesse do alunado, visto que a tendência mundial é a utilização de metodologias ativas, com o uso de smartphones, tablets, dentre outras tecnologias móveis. Após a utilização do GAMEQ, os alunos demonstraram um maior interesse em estudar o conteúdo relacionado à disciplina ministrada, além de haver uma maior interação entre os

mesmos. É bom salientar que este projeto está em desenvolvimento e pretende-se incluir todas as operações unitárias e casos industriais para tomada de decisão. Espera-se alcançar um software capaz de treinar/ensinar casos práticos para alunos e operadores da indústria de processos.

6 | AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ e FAPERJ pela bolsa concedida a um dos co-autores e ao Gustavo de Lima Sanches pelo auxílio no desenvolvimento do GAMEQ.

REFERÊNCIAS

CAMISASSA, M. Q. **Segurança e saúde no trabalho: NRs 1 a 36 comentadas e descomplicadas. rev. e atual.** Rio de Janeiro: Editora Método, 2015.

DETERDING, S., DIXON, D., KHALED, R., & NACKE, L. **From Game Design Elements to Gamefulness: Defining “ Gamification .”** In MindTrek '11 Proceedings of the 15th International Academic MindTrek Conference: Envisioning Future Media Environments, 9–15, 2011.

DOMINGUEZ, A., SAENZ-DE-NAVARRETE, J., DE-MARCOS, L., FERNANDEZ-SANZ, L., PAGES, C., & MARTINEZ-HERRAIZ, J. J. **Gamifying learning experiences: Practical implications and outcomes.** Computers and Education, 63, 380–392, 2013. doi:10.1016/j.compedu.2012.12.020

FIALHO, Neusa Nogueira. **Jogos no Ensino de Química e Biologia.** Curitiba: IBPEX, 2007.

HAMARI, J. **Transforming homo economicus into homo ludens: A field experiment on gamification in a utilitarian peer-to-peer trading service.** Electronic Commerce Research and Applications, 12(4), 236–245, 2013. doi:10.1016/j.elerap.2013.01.004

HUOTARI, K., & HAMARI, J. **Defining Gamification - A Service Marketing Perspective.** In Proceeding of the 16th International Academic MindTrek Conference, 17–22, 2012.

JOHNSON, L., SMITH, R., WILLIS, H., LEVINE, A., & HAYWOOD, K. The 2011 Horizon Report. Austin, Texas: New Media Consortium, 2011.

KASSIM, H. O.; CADBURY, R. G. **The Place of the Computer in Chemical Engineering Education.** Elsevier, Computers and Chemical Engineering Supplement, v.20, p. S1341S1346, 1996.

PERISSÉ, J. C.; VALDMAN, A.; **APLICATIVO PARA ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA BÁSICA,** p. 2611-2616 . In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3. 1.

São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-386-33999261203
POLING, B. E.; PRAUZNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids.** Fifth Ed ed. [s.l.] McGraw-Hill Professional, 2001.

MORRISON, B. B., & DISALVO, B. Khan academy gamifies computer science. In Proceedings of the 45th ACM technical symposium on Computer science education - SIGCSE '14 ,39–44, 2014. doi:10.1145/2538862.2538946

NICHOLSON, S. A. **User-Centered Theoretical Framework for Meaningful Gamification.** In Games+ Learning+ Society , 1–7, 2012.

OINAS-KUKKONEN, H., & HARJUMAA, M. **Communications of the Association for Information Systems Persuasive Systems Design** : Key Issues , Process Model , and System Features
Persuasive Systems Design : Key Issues , Process Model , and System Features. Communications of the Association for Information Systems, 24(28), 485–500, 2009.

RUGHINIŞ, R. **Gamification for Productive Interaction Reading and Working with the Gamification Debate in Education**. In The 8th Iberian Conference on Information Systems and Technologies CISTI 2013, 1–5, 2013.

SPENCE, M., FOSTER, J. A., IRISH, R., SHERIDAN, P. K., & FROST, G. S. **“Gamifying” a library orientation tutorial for improved motivation and learning**. In 2012 ASEE - American Society for Engineering Education Annual Conference, 2012.

ELABORAÇÃO E AUTOMAÇÃO DE PROTÓTIPO DE REATOR CSTR CONSTRUÍDO COM MATERIAIS DE BAIXO CUSTO VOLTADO À EDUCAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Cristiane Daliassi Ramos de Souza

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus - AM

Sauro Franceschi de Carvalho

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus - AM

Emeson de Souza Lemos

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus - AM

Kevelyn Carolina Motta Sbravati

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus - AM

RESUMO: Este projeto teve como objetivo melhorar a qualidade do ensino dos alunos que futuramente cursarão a disciplina de Cinética e Reatores, bem como de fortalecer os conhecimentos adquiridos na disciplina aliadas a capacidade adquirida em Controle e Automação de Processos. Desta forma, desenvolveu-se um protótipo com materiais de baixo custo com acionamento e controle de temperatura automatizados utilizando Arduino. A construção deste tipo de equipamento, além de proporcionar grande experiência aos alunos, permitiu também facilitar a didática para as

futuras turmas, permitindo assim a visualização de fenômenos pertinentes ao reator CSTR.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade de Ensino; Cinética e Reatores; Controle e Automação.

ABSTRACT: The aim of this project was to improve the teaching quality of students who will attend Kinetics and Reactors in the future, as well as to strengthen the knowledge acquired in the discipline, together with the acquired ability in Process Control and Automation. In this way, a prototype was developed with low-cost materials with automated drive and temperature control using Arduino. The construction of this type of equipment, besides providing great experience to the students, also facilitated the didactics for the future classes, thus allowing the visualization of phenomena pertinent to the CSTR reactor.

KEYWORDS: Teaching Quality; Kinetics and Reactors; Control and Automation.

1 | INTRODUÇÃO

O reator “CSTR” (Continuous Stirred Tank Reactor) é um tanque de mistura perfeita, usado principalmente para reações em fase líquida, normalmente operado em estado estacionário, a temperatura, concentração e a velocidade de reação não dependem do tempo e nem da

posição dentro do reator (FOGLER, 2009).

O controle de processos químicos é um fator determinante para o bom desempenho de toda uma planta e o seu sucesso vai depender do desenvolvimento de uma estrutura de controle adequada. No meio industrial, o CSTR é amplamente utilizado em processos que normalmente ocorrem em estado estacionário e de forma não isotérmica, sendo processadas grandes quantidades de carga. Entretanto, pouca atenção é dada à etapa de partida do reator. As equações de projeto do CSTR recaem em sistemas complexos de equações algébricas e diferenciais, o que torna uma resolução trabalhosa por meios analíticos, quando existem.

Sendo assim, o uso de recursos computacionais é uma poderosa ferramenta para se avaliar o comportamento dinâmico do sistema durante a partida do reator e as melhores condições de operação em estado estacionário. O processo avaliado é de uma mistura perfeita e uma questão importante é que o reator pode atingir momentaneamente temperaturas muito elevadas antes de atingir o estado estacionário, o que resulta em perdas consideráveis de reagente por evaporação, daí a necessidade de se avaliar a dinâmica da partida do reator.

Há muitos fatores que podem exercer influência em um processo com reação química, como por exemplo, a temperatura, pressão, energia de ativação, concentração dos reagentes, a energia cedida ou retirada pela reação ($\Delta H_{\text{reação}}$), entre outros. Neste trabalho, serão avaliados como as condições iniciais de temperatura que interferem na dinâmica da reação, verificando assim se existe algum intervalo do processo onde a reação se torne inviável (como por exemplo, aumento excessivo da temperatura causando vaporização de reagente).

O livro “Elementos de Engenharia das Reações Químicas” (Fogler, 2002) tem se destacado como livro-texto predominante no ensino de Cinética e Cálculo de Reatores. Uma das suas características mais interessantes é a apresentação do autor ao tratar de exemplos e problemas, com o emprego de ferramentas computacionais no auxílio da operação de reatores, ressaltando que o estudo deste tipo de processos tem relevância para muitos processos nas indústrias.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O modelo do CSTR opera continuamente e adota a hipótese de que ocorre mistura uniforme em todo o seu conteúdo, então, seu fluido de saída apresenta as mesmas propriedades de seu conteúdo.

A equação de balanço de massa dos reatores, pode ser considerada pela hipótese da mistura perfeita, desta forma, todos os elementos da variação de volume do reator possuem as mesmas condições de reação, ou seja, a mesma taxa. Além disso, considera-se que não ocorre acúmulo de substância no interior do equipamento, pois trata-se de um reator em regime permanente (FOGLER, 2002).

Os sistemas de controle automático na indústria operam em paralelo à linha de

produção e são utilizados para coordenar, monitorar, alterar e registrar as condições de máquinas, produtos e processos. Têm como principais requisitos, e que devem ser atendidos simultaneamente, a minimização da intervenção humana, a manutenção de condições de segurança operacional e a garantia de respostas em tempo real.

Na automação de um processo produtivo é necessário empregar dispositivos mecânicos, elétricos e eletrônicos que desempenhem funções equivalentes às humanas nas atividades de supervisão e controle, tais como coleta e análise de dados e correção de rumos.

Foram desenvolvidos os sensores ou instrumentos de medição, que medem e informam os dados sobre o andamento do processo. Também foram criados dispositivos denominados controladores, que recebem e processam as informações fornecidas pelos sensores, calculando as medidas a adotar e emitindo instruções para os atuadores.

Esses são dispositivos que corrigem variações detectadas por outros dispositivos ou alteram as respostas do processo. O controlador é um dispositivo que monitora e pode alterar as variáveis de saída de um sistema dinâmico por meio do ajuste das variáveis de entrada do sistema. Por essa razão, as variáveis de saída recebem o nome de controladas e as variáveis de entrada são chamadas de manipuladas. Podem ser variáveis, seja de entrada ou de saída, temperatura, pressão, nível, vazão, densidade, tempo, velocidade, potência, tensão (elétrica), corrente, frequência, estado (ligado ou desligado), peso, dimensão e posição.

Um conceito básico na teoria de controle é o de malha fechada, com realimentação (feedback), na qual a variável de saída é realimentada ao controlador. Este compara o nível da saída com o valor de referência definido (set point) e, em função da diferença (erro), aumenta ou diminui o valor da entrada, até que o valor da saída alcance o valor ideal. Casos imprevistos são detectados e tratados pelo controlador, porém, caso haja um desvio muito grande do valor de referência, pode ser necessário um certo tempo para que seja recobrado o equilíbrio do sistema.

2.1 Variáveis de estado e Funções de transferência no CSTR

Através da linearização das equações do CSTR por expansão em Série de Taylor, temos que das variáveis de entrada no modelo, a vazão de refrigerante pode ser manipulada, e é representada da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} C_A \\ T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{13} \\ c_{24} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ T \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ c_{25} \end{bmatrix} F_c + \begin{bmatrix} c_{12} & 0 & c_{14} \\ 0 & c_{23} & c_{21} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{Aent} \\ T_{ent} \\ F \end{bmatrix} \quad (1)$$

A Equação abaixo representa o Modelo em Variáveis de Estado do reator:

$$\dot{x} = Ax + Bx + Ep \quad (2)$$

Onde:

x – vetor de variáveis de estado

u – vetor de variáveis de controle

p – vetor de perturbações

A – matriz dinâmica (2x2)

B – matriz de controle (2x1)

E – matriz de perturbações (2x3)

Para fins de projeto de controle, as funções de transferência de interesse são as que relacionam entradas (controle ou perturbações) e saídas dos instrumentos (lidas pelos sensores).

Uma Função de Transferência corresponde à relação de transformação entre a saída, medida em y, e a entrada (u ou p), expressa em números complexos, s. A transformação da relação do domínio do tempo para o domínio complexo é extremamente útil para operações matemáticas.

No caso em análise, admitamos que as perturbações sejam nulas, o que reduz o sistema de equações a:

$$\dot{x} = Ax + Bu \quad (3)$$

$$y = Cx \quad (4)$$

Aplicando a Transformada de Laplace nas equações 3 e 4, em ambos os lados temos:

$$sIX(s) = AX(s) + BU(s) \quad (5)$$

$$Y(s) = CX(s) \quad (6)$$

Observando a equação 5 teremos:

$$(sI - A)X(s) = BU(s)$$

$$X(s) = (sI - A)^{-1} BU(s) \quad (7)$$

Substituindo o resultado da equação 7 na equação 6 teremos:

$$Y(s) = C(sI - A)^{-1} BU(s) \longrightarrow \frac{Y(s)}{U(s)} = C(sI - A)^{-1} B \quad (8)$$

A expressão anterior (eq. 8) contém uma ou mais funções de transferência entre as entradas de controle e as variáveis medidas.

No caso do CSTR, supondo que as duas variáveis de interesse, concentração C_A e temperatura T , sejam medidas, duas FT's serão geradas:

$$G_1(s) = \frac{C_A(s)}{F_c(s)}, G_2(s) = \frac{T(s)}{F_c(s)} \quad (9)$$

Kerrekidis (1986) estudou a resposta de um CSTR com uma reação temperatura do tipo $A \sim B$, para do fluido refrigerante. As perturbações periódicas na amplitude e a frequência das oscilações foram usadas como parâmetros de controle.

As condições de operação foram escolhidas de forma que o sistema, operando sem nenhuma perturbação, mantivesse uma oscilação estável. Para isto, utilizou-se de vários algoritmos baseados em métodos de tentativa e erro na obtenção dos valores das condições iniciais, e algoritmos apropriados para obter estes valores através de simulação. Estes algoritmos parecem ser ferramentas indispensáveis na sistemática de estudos de reatores operados periodicamente.

3 | METODOLOGIA

3.1 Equipamentos utilizados para a construção do protótipo

- Painel de madeira
- 3 Tanques de plástico
- 3 Torneiras
- Mangueira para ligação entre os tanques
- 2 Bombas (peristáltica e solenóide)
- Motor elétrico (de ventilador)
- Hélice
- Resistência elétrica 4500 Western (Aquecedor de água)

3.2 Equipamentos utilizados para o controle do protótipo

- Arduino PRO MICRO
- 2 Retificadores Diodo 1N4007
- 2 Resistores
- 2 Transistores TIP 125
- 2 módulos relé
- Protoboard 400 furos
- Sensor de temperatura DS18B20

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapas de construção do protótipo

Primeiramente, foi elaborado um esquema para a construção do protótipo, conforme é apresentado na Figura 1.

Em seguida, iniciou-se a montagem acoplando as torneiras nos três tanques de plástico. Depois as válvulas foram verificadas para que não houvesse vazamentos nos tanques. Após isso, acoplaram-se as bombas entre os tanques através das mangueiras.

A etapa seguinte foi para a fixação do motor com hélice ao painel de madeira e adição do aquecedor e sensor ao tanque principal (reator CSTR). A Figura 2 mostra o módulo após a construção com os respectivos acessórios identificados.

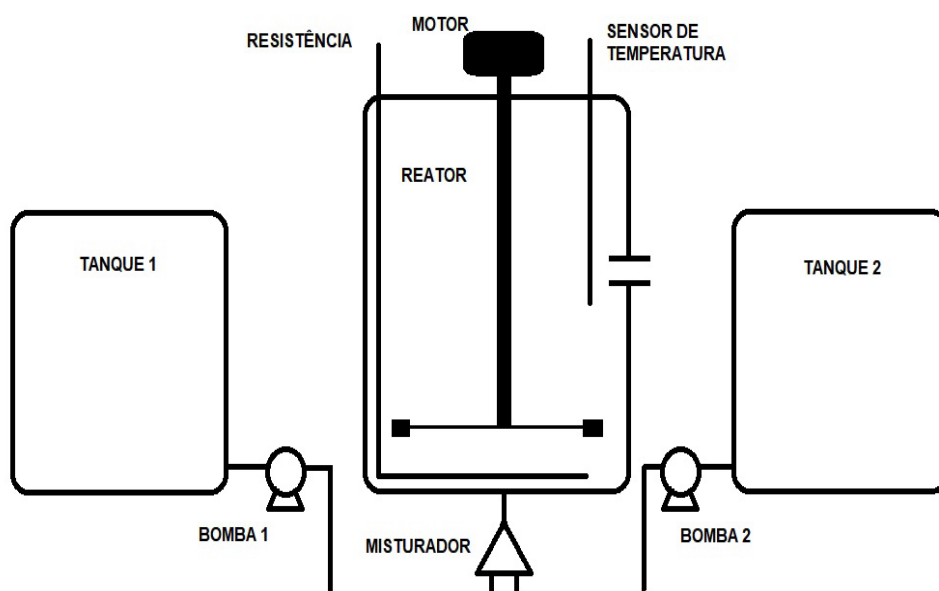


Figura 1. Esquema do protótipo do Reator CSTR.

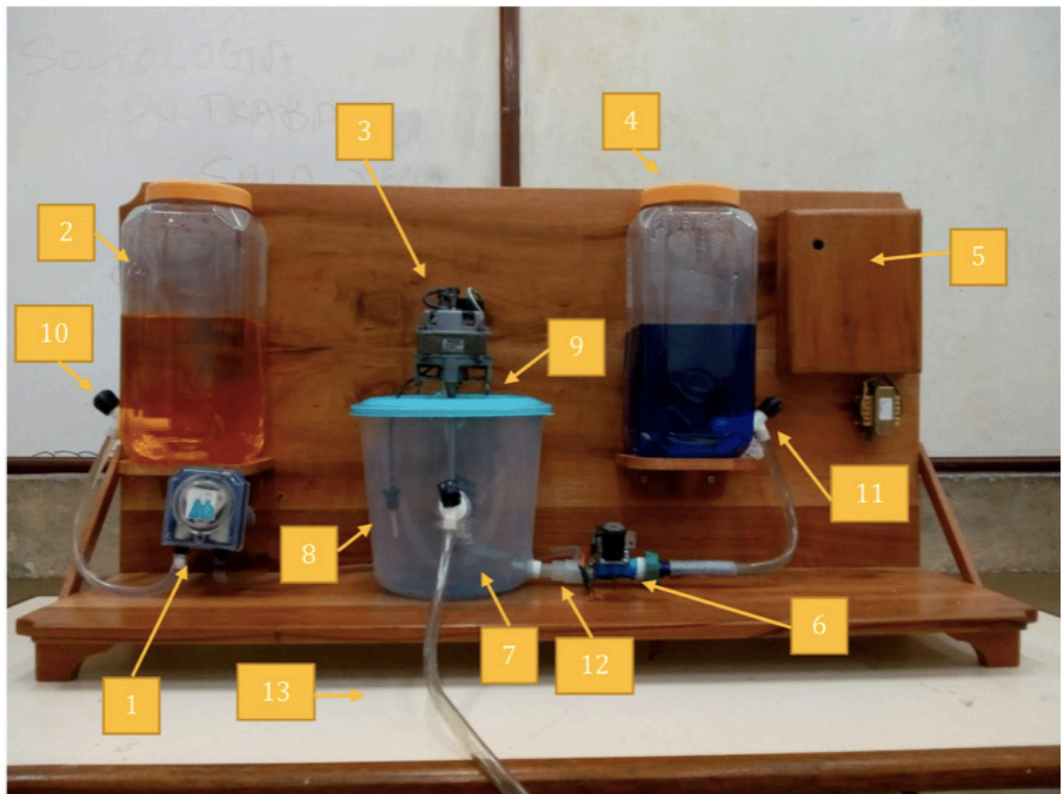


Figura 2. Módulo de Reator CSTR com indicativo de equipamentos.

Onde:

- 1 - Bomba 1
- 2 - Tanque 1
- 3 - Motor
- 4 - Tanque 2
- 5 - Painel de Controle
- 6 - Bomba 2
- 7 - Reator CSTR
- 8 - Termostato
- 9 - Resistência
- 10 - Válvula tanque 1
- 11 - Válvula Tanque 2
- 12 - Misturador e Entrada no Reator
- 13 - Saída

4.2 Script

A seguir apresentamos o script desenvolvido e aplicado ao protótipo:

```
int temp = 0;
int setTemp = 0;
int tol = 2;
int comando = 0;
```



```

int releTemp = 4;
int releSolenoid = 5;
int releB = 6;
void setup() {
  Serial.begin(9600);
  Serial.println("Digite a temperatura: ");
  pinMode(releTemp,OUTPUT);
  pinMode(releB,OUTPUT);
  pinMode(releSolenoid,OUTPUT);
}
void loop() {
  if(Serial.available()){
    comando = Serial.parseInt();
  }
  if(comando > 4){
    setTemp = comando;
  }
  if(temp <= setTemp - tol){
    digitalWrite(releTemp, HIGH);
  }
  if(temp >= setTemp){
    digitalWrite(releTemp,LOW);
  }
  if(comando == 1){
    digitalWrite(releSolenoid,HIGH);
  }
  if(comando == 2){
    digitalWrite(releSolenoid,LOW);
  }
  if(comando == 3){
    digitalWrite(releB,HIGH);
  }
  if(comando == 4){
    digitalWrite(releB,LOW);
  }
}
}

```

4.3 Funcionamento

Inicialmente a temperatura desejada de trabalho é inserida na interface do notebook conectado a placa arduino, observando o limite suportável pelo material constituinte do reator. Desta forma, a temperatura é controlada por módulo relé, sendo monitorada através da leitura efetuada pelo termostato, desejável ao reator, com uma faixa de erro de 5%.

Ao atingir a temperatura desejada o relé desligará a resistência. Quando o sensor indicar que a temperatura está fora da faixa desejável o relé será novamente acionado.

No que tange o acionamento das bombas, ao inserir, pelo teclado do notebook ligado a placa arduino, o numeral 1 (um) a bomba 1, é acionada, e estacionada pelo numeral 2 (dois). De forma semelhante, a bomba 2, é acionada pelo numeral 3 (três) e estacionada pelo numeral 4 (quatro).

5 | CONCLUSÃO

A construção e automação do protótipo do reator CSTR, desenvolvido neste projeto, se mostrou uma ferramenta didática bastante útil para o ensino de Engenharia Química no que diz respeito à cinética de funcionamento para este equipamento. Através do protótipo também foi possível observar e avaliar os principais constituintes de um CSTR, tais como o tanque “reator”, os tanques de reagentes, as bombas, o sensor de temperatura, entre outros.

Em relação à disciplina *Controle e Automação de Processos*, esse protótipo é um bom exemplo de como automatizar de forma simples um processo em Engenharia Química, apresentando uma visão mas prática de alguns sistemas de controle utilizados para facilitar o monitoramento de alguns parâmetros do reator.

Portanto, o projeto desenvolvido provou ser, sem dúvidas, uma boa ferramenta didática para a educação e inclusão dos alunos nas disciplinas de *Cinética e Reatores e Controle e Automação de Processos*.

Contudo, algumas melhorias podem ser implantadas no projeto para prospecções futuras, como por exemplo, alterar os modelos das bombas para que assim, possam ser implantados sistemas de controle de vazão e com isso obter melhores resultados.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-Reitoria de Extensão (PROEXT) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

DORF, R. C.; BISHOP, R. H. **Sistemas de Controle Modernos**. 8ª ed., LTC, 2001.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., LTC, 2002.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed., Edgard Blücher Ltda., 2000.

NISE, N. S. **Engenharia de Sistemas de Controle**. 3ª ed., LTC, 2002.

OGATA, K. **Engenharia de Controle Moderno**. 5ª ed., Pearson, 2010.

PROJETO DE DIMENSIONAMENTO DE MÓDULO CONTÍNUO A PARTIR DE MATERIAIS DE BAIXO CUSTO COMO IMPLEMENTAÇÃO DO ENSINO EXPERIMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Cristiane Daliassi Ramos de Souza

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus – AM

Igor Moraes Bezerra Calixto

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus – AM

Sauro Franceschi de Carvalho

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus – AM

Matheus Macedo Teixeira

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus – AM

Rafaela Misseia Cinque de Lima

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus – AM

Marco Antônio de Alcântara Rocha

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química
Manaus – AM

RESUMO: O projeto de construção de equipamentos funcionais em pequena escala e de baixo custo teve como objetivo proporcionar uma ferramenta didática alternativa para uma melhor aprendizagem dos discentes

no ensino de Engenharia Química na Universidade Federal do Amazonas. Diante disto foi construído um módulo didático com uma unidade do reator, bombas, aquecedor com controle de temperatura por arduino, entre outros, para proporcionar uma boa utilização deste equipamento futuramente. Em paralelo a construção do módulo foi realizada uma pesquisa de opinião, com alunos que cursaram ou vão cursar a disciplina Cinética e Reatores II, para fazer um levantamento sobre a compreensão destes alunos com respeito ao funcionamento dos reatores e a aplicação em atividades experimentais para o curso de Engenharia Química. Foi observada uma grande necessidade de projetos como esse, que possibilitem visualizar e aplicar a teoria aprendida nas disciplinas formativas, tanto para os alunos que já cursaram quanto para os que ainda vão cursar a disciplina de Cinética e Reatores II, como previsto na teoria.

PALAVRAS-CHAVE: Projeto; Módulo Didático; Cinética e Reatores.

ABSTRACT: The project to build low-cost functional equipment in small scale aimed to provide an alternative didactic tool for a better learning of students in the teaching of Chemical Engineering at the Federal University of Amazonas. In view of this a didactic module was built with a reactor unit, pumps, heater with

temperature control by arduino, among others, to provide a good use of this equipment in the future. In parallel with the construction of the module, an opinion survey was carried out, with students who studied or will attend the discipline Kinetics and Reactors II, to make a survey about the understanding of these students regarding the operation of the reactors and the application in experimental activities for the course in Chemical Engineering. It was observed a great need for projects like this one, which make it possible to visualize and apply the theory learned in the training disciplines, both for students who have already studied and for those who are still going to study Kinetics and Reactors II, as foreseen in theory.

KEYWORDS: Project; Didactic Module; Kinetics and Reactors.

1 | INTRODUÇÃO

O curso de graduação em Engenharia Química na UFAM foi criado no ano de 2010 buscando atender uma alta demanda de profissionais dessa área para o Polo Industrial de Manaus. Segundo o projeto pedagógico do curso, os discentes formados devem possuir inúmeros atributos, destacando-se a capacidade de gerenciar projetos de organizações, seja de execução, direção, planejamento, entre outros.

Diante disso, com o objetivo de aprimorar a formação do alunado do curso são feitas diversas atividades extracurriculares que possibilitam o crescimento pessoal e acadêmico para os discentes. Partindo-se dos atuais desafios para a qualificação do ensino na instituição, foi desenvolvido um projeto de extensão semestral cujo objetivo foi o planejamento, a elaboração e a construção do módulo de reator contínuo de custo acessível e potencialmente funcional para uso posterior no Laboratório de Engenharia Química.

Para um melhor aprendizado dos alunos, somente as aulas teóricas apresentadas em sala de aula não são suficientes para auxiliar o discente na compreensão de fenômenos e conceitos dos assuntos programáticos das disciplinas, principalmente quando são apresentados apenas a fundamentação teórica com utilização de fórmulas, teoremas e axiomas (VILELA *et al.*, 2007).

Logo, o desenvolvimento de atividades experimentais no ensino superior é parte integrante do progresso acadêmico do discente do curso, uma vez que é necessário para o profissional formado ter compreensão prática do funcionamento de equipamentos como os reatores contínuos. No entanto, por diversos fatores, existem barreiras que dificultam o acesso dos alunos às práticas experimentais na instituição. Assim, a realização deste projeto apresentou a contribuição por integrar a comunidade acadêmica do curso fazendo com que os alunos pudessem ter uma aprendizagem mais bem embasada e fundamentada.

É apresentado no curso de Engenharia Química a disciplina de Cinética e Reatores II que mostra a influência dos fundamentos termodinâmicos e dos fenômenos de transporte na cinética química com conceitos como o fenômeno de taxa que

permite projetar reatores baseados em balanços de massa, energia e quantidade de movimento.

Sabe-se que para o projeto de construção de reatores ideais como o reator CSTR é necessário que as moléculas reagentes tenham o mesmo tempo de residência médio no tanque e a concentração seja igual e a mesma na saída do reator, sendo assim a mistura considerada uniforme (SCHMAL, 2010).

De acordo com FOGLER (2002), no caso de reatores contínuos, a concentração varia com uma variável que é equivalente ao tempo, denominada tempo espacial, que é medida em função do volume do reator e do fluxo de entrada do fluido ou da velocidade de entrada do fluido. O fluxo é medido experimentalmente utilizando o rotâmetro ou o bolhômetro.

Desta forma, avaliou-se a necessidade da observação de práticas experimentais em reatores para o aprendizado e envolvimento dos alunos na disciplina de Cinética e Reatores II. Portanto, a partir da construção do módulo de reator contínuo foi apresentado seu funcionamento aos alunos de engenharia química para uma pesquisa de opinião sobre a relevância dessa ferramenta didática no ensino, com alunos que cursaram ou vão cursar a disciplina de Cinética e Reatores II.

2 | METODOLOGIA

A construção do módulo de reator contínuo funcional e de baixo custo foi possível devido ao projeto de extensão desenvolvido pela docente da disciplina de Cinética e Reatores junto a alunos de graduação.

2.1 Levantamento Bibliográfico

Como conhecimento prévio do assunto abordado foram feitas pesquisas relacionadas a ementas e planos de ensino de diversas universidades, com isto observou-se que em unanimidade são realizadas práticas com equipamentos de bancada referentes ao estudo e cálculo de reatores.

As práticas realizadas em geral têm o objetivo de determinar como duas substâncias comportam-se quando suas reações e transferências de massa e calor, controlando as vazões e temperaturas do sistema. Assim, o módulo construído com materiais de baixo custo, opera de forma a agregar todos os resultados de uma prática realizada de forma convencional.

2.2 Montagem do Aparato Experimental

2.2.1 Material Utilizado

Os principais materiais utilizados para a construção do módulo de reator contínuo

foram o painel de madeira, três tanques de plástico, três torneiras, uma mangueira, uma hélice, duas bombas, um motor elétrico utilizado no ventilador e uma resistência elétrica de 4500 Western (comum para aquecedor de água).

2.2.2 Procedimento para montagem

As torneiras foram acopladas nos três tanques de plástico, certificando-se de que não havia vazamento. Posteriormente, instalaram-se as bombas entre os tanques e para ligar os sistemas foram utilizadas as mangueiras. O motor com hélice foi instalado junto ao painel de madeira e por fim o aquecedor e sensor foram acoplados ao tanque principal (reator CSTR), conforme mostra a Figura 1.

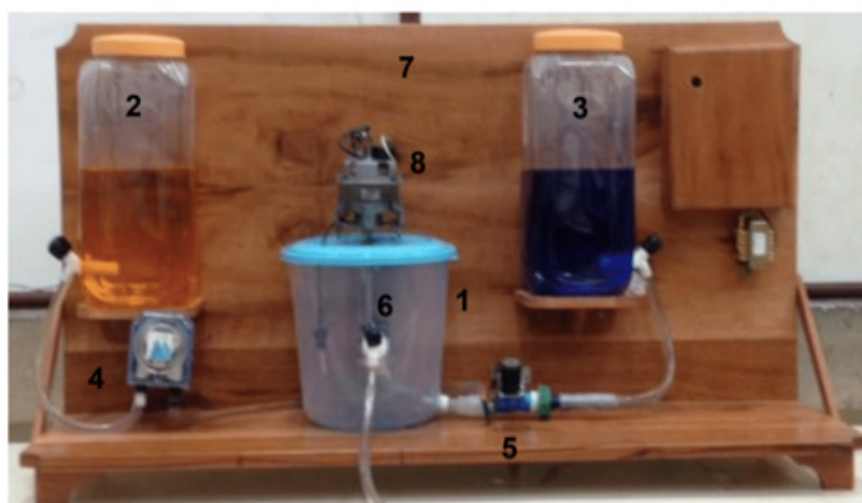


Figura 1. Módulo de reator CSTR construído com baixo custo em operação.

A partir da Figura 1, observa-se que o aparato experimental utilizado foi: 1 - Reator CSTR, 2 e 3 - tanque, 4 - bomba peristáltica, 5 - bomba solenoide, 6 - hélice, 7 - painel e 8 - motor.

2.3 Pesquisa de Opinião

A pesquisa foi realizada entre alunos do curso de Engenharia Química da UFAM como uma forma de avaliar a opinião dos discentes sobre a importância das atividades experimentais no decorrer do curso e a relevância de projetos como este para o crescimento e melhoria dos laboratórios. Cerca de trinta e cinco alunos, que cursaram ou não a disciplina de Cinética e Reatores, responderam à pesquisa.

O questionário desenvolvido continha perguntas de múltipla escolha, conforme a condição de o aluno ter cursado ou não a disciplina. A seguir é apresentado a sequência de perguntas contidas no questionário.

1) Você está cursando qual período do curso de Engenharia Química?

2) Você já cursou o módulo Cinética e Reatores?

Sim; Não

Para resposta positiva:

3) Se sim, você ainda tem alguma dificuldade no entendimento prático de como funcionam os reatores?

Muito; Razoável; Pouco; Nenhum

4) Você acredita que o desenvolvimento de projetos de construção de equipamentos caseiros e de baixo custo no curso auxiliam no processo didático de aprendizagem e fixação dos conteúdos abordados em Cinética e Reatores?

Sim; Não

5) Qual seria o grau de contribuição que este projeto de construção de equipamentos caseiros em escala laboratorial possibilitaria para o grupo discente da universidade?

Muito relevante; Relevante;

Pouco relevante; sem relevância

6) Como você avalia que o desenvolvimento de projetos de construção de equipamentos caseiros e de baixo custo de Engenharia Química podem contribuir para a ampliação dos laboratórios do curso na UFAM?

Grande contribuição; Baixa Contribuição; Não contribui

Para resposta negativa:

3) Caso não, você participaria de projetos futuros de construção de equipamentos caseiros e de baixo custo na área de Cinética e Reatores?

Sim; Não; Não sei

4) Você já teve acesso as aulas práticas nos laboratórios de Engenharia Química da UFAM?

Sim, somente no Laboratório de Processos

Sim, somente no Laboratório de Qualidade

Sim, nos dois laboratórios

Não

5) Se sim, você acredita que o desenvolvimento de projetos de construção de equipamentos de baixo custo pode contribuir para a melhoria dos laboratórios do curso?

Sim; Não; Não se aplica

6) Você tem dificuldades nas atividades experimentais do curso de Engenharia Química?

Bastante; Razoável; Pouca; Nenhuma

7) Como você avalia este projeto no crescimento da aprendizagem prática dos alunos do curso?

Excelente; Bom; Regular; Ruim

3 | RESULTADOS

A realização do projeto de construção do reator contínuo e de baixo custo pelos discentes do curso de Engenharia Química mostrou ser de grande relevância para

a compreensão das diversas funcionalidades que a atividade prática fornece como ferramenta didática de ensino. O reator contínuo foi projetado com materiais simples, de fácil acesso e de custo relativamente acessível no mercado. O orçamento total para a realização do projeto foi reduzido, obtendo uma economia importante se comparado ao mesmo equipamento pelo preço de mercado das principais fornecedoras do ramo.

Diante da importante integração entre o conhecimento teórico e a parte experimental na formação do engenheiro químico, entende-se que a realização de projetos de extensão é de essencial valia para a melhoria das ferramentas atuais de ensino da área para destacar possíveis potenciais profissionais futuros. Desta forma, realizou-se uma pesquisa de opinião com universo amostral de 35 discentes de Engenharia Química para avaliar a efetividade de projetos desse tipo no aperfeiçoamento nas instituições superiores do país.

Para a realização da pesquisa foram realizadas diferentes perguntas que abordavam a eficácia de projetos de construção de equipamentos de baixo custo nas subáreas de Engenharia Química avaliando também a qualidade do projeto desenvolvido atualmente. Assim, a partir disso, é possível avaliar estatisticamente como o alunado atual do curso pensa a respeito da realização desses tipos de atividades extracurriculares.

Através da pesquisa verificou-se que 70% dos alunos entrevistados já cursaram as disciplinas referentes ao módulo de Cinética e Reatores e 88% dos discentes consideram a contribuição importante para o aumento do maquinário existente nos laboratórios de Engenharia Química enquanto apenas 12% consideram que este projeto não contribuiria para o portfólio dos laboratórios do curso.

A Figura 2 mostra um gráfico de barras com a tendência verificada no curso quanto ao nível de dificuldade de aprendizagem das disciplinas do módulo Cinética e Reatores. Percebe-se que a maioria dos discentes entrevistados consideram que possuem o nível razoável de dificuldade quanto às teorias abordadas em Cinética e Reatores.

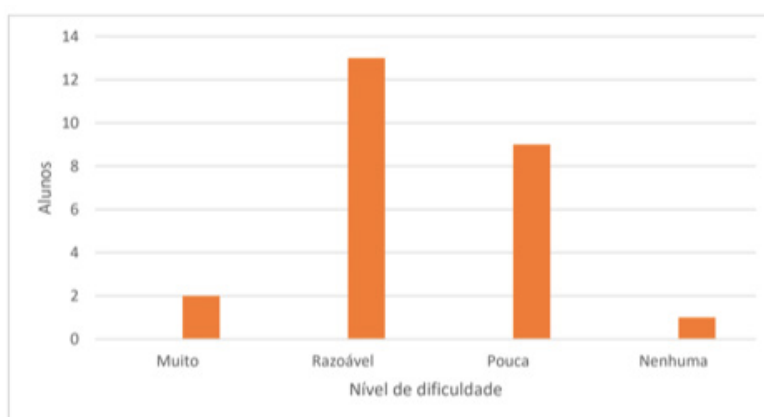


Figura 2. Avaliação do grau de dificuldade dos alunos na disciplina de Cinética e Reatores.



Figura 3. Avaliação do grau de dificuldade dos alunos na disciplina de Cinética e Reatores.

A Figura 3 apresenta um gráfico que aborda a relevância deste projeto para o corpo discente do curso. Observa-se que 72% dos alunos avaliados consideram de grande relevância a aplicação de projetos de construção de equipamentos simples, funcionais e de pequena escala em Cinética e Reatores. Por sua vez, 28% dos entrevistados avaliam o projeto com relevância, enquanto nenhum dos discentes avaliou este projeto como sem relevância como ferramenta didática importante de ensino.

Outro questionamento abordado foi sobre a familiaridade que os discentes tinham nas atividades experimentais de Engenharia Química sendo possível observar os resultados a partir da Figura 4.

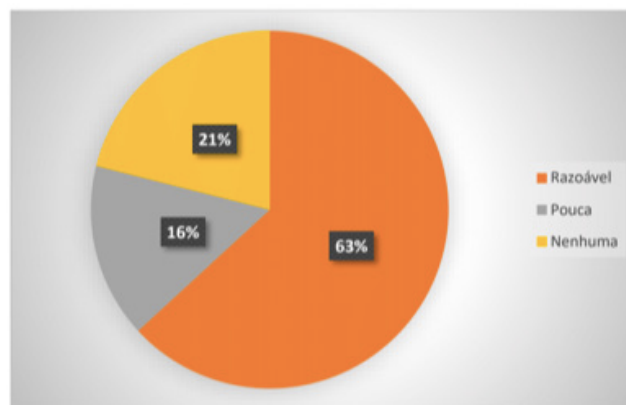


Figura 4. Avaliação do nível de dificuldade dos alunos em atividades experimentais.

Entende-se que a maioria dos discentes ainda apresentam dificuldade na compreensão do funcionamento dos equipamentos das aulas práticas, enquanto que, 37% dos alunos possuem pouca ou nenhuma dificuldade na execução de práticas de reatores e áreas afins de Engenharia Química.

Como pôde-se observar, verifica-se que a realização de atividades extracurriculares como a elaboração e construção de equipamentos úteis e de baixo custo são considerados relevantes pelo grupo analisado visto que a grande maioria

acredita que seja uma ferramenta didática vital para embasar o conhecimento prático dos alunos. Além disso, avalia-se que a experiência adquirida nestes projetos contribui para a compreensão da importância da vida profissional em vias mais práticas.

O projeto também possibilitou visualizar e aplicar a teoria aprendida nas disciplinas formativas e assim poder considerar que é uma ferramenta válida e enriquecedora para o meio acadêmico e profissional. Além disso, sabe-se que ainda existe uma parcela significativa de discentes que apresentam dificuldade na compreensão teórica das ciências específicas do curso, sendo este projeto assim uma alternativa para melhoria da aprendizagem e ensino.

4 | CONCLUSÃO

Como descrito na metodologia e nos resultados, avaliar a importância desse projeto é de grande valia no que diz respeito à contribuição acadêmica aos alunos de Engenharia Química da UFAM uma vez que o mesmo possibilita o entendimento prático bem como o funcionamento de um módulo de reator CSTR. Além disso, demonstrou-se que com materiais de fácil acesso pode-se construir ferramentas didáticas de elevada relevância à comunidade acadêmica e até mesmo científica.

Com a pesquisa de opinião realizada com discentes do curso, que já cursaram ou estão cursando a disciplina de Cinética e Reatores II, foi verificada que a contribuição do trabalho é importante para ampliar os equipamentos dos Laboratórios de Engenharia Química e de suma importância para basear o conhecimento adquirido na teoria.

Portanto, o objetivo do projeto foi obtido com êxito, uma vez que possibilitou um maior entendimento sobre a disciplina, envolvendo os alunos com projetos extracurriculares, promovendo além de conhecimento didático e prático, um desenvolvimento de liderança e crescimento pessoal.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-Reitoria de Extensão (PROEXT) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications**. Editora McGraw-Hill, 6ª ed., 2006.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. Edgard Blücher Ltda., 1ª ed., 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., LTC, 2002.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. Synergia:

COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2010.

VILELA M. L.; VASCONCELLOS, D. V.; GOMES, M. M. **Reflexões sobre abordagens didáticas na interpretação de experimentos no ensino de ciências.** Revista da SEnBIO (1), 2007.

O SIMULADOR DO FUTURO APLICADO À INDÚSTRIA

Fernanda Martins

AVEVA Group plc

São Paulo - SP

RESUMO: Este trabalho apresenta um breve histórico do uso de simuladores de processos na indústria e também conceitos e funcionalidades da nova geração de softwares de simulação. A nova geração de simuladores permite maior eficiência na engenharia através da construção de simulações e análise de resultados mais rápidos e também maior colaboração entre equipes. É possível observar reduções de custos de projetos uma vez que a engenharia é mais ágil e menos licenças de software são requeridas. Além dos benefícios em fase de projeto, são previstos benefícios durante todo o ciclo de vida da planta, uma vez que a mesma simulação suporta várias etapas e aplicações (gêmeo digital), que até então exigiam modelos diversos. Finalmente, espera-se que, futuramente, seja possível o desenvolvimento de aplicações que hoje ainda estão restritas à academia utilizando-se simuladores comerciais.

PALAVRAS-CHAVE: simulador do futuro, processo, gêmeo digital, transformação digital

ABSTRACT: This article presents a brief history about the use of process simulators in the industry and concepts and features of the simulation

software new generation. The simulator new generation allows more engineering efficiency through faster simulation building and result analysis and also more collaboration among teams. It is possible to obtain project costs reduction once engineering becomes more agile and less software licenses are required. Besides the benefits during the project phase, it is expected to have benefits during the entire plant life cycle, since the same simulation supports several phases and applications (digital twin), that demanded multiple models in the past. Finally, it is expected, in the future, to address applications still in the academic environment with commercial simulators.

KEYWORDS: next generation simulator, process, digital twin, digital transformation

1 | INTRODUÇÃO

Desde os primeiros desenvolvimentos na década de 1960, simuladores de processo possuem papel importantíssimo no projeto de novas plantas industriais. A primeira geração de simuladores baseados nos primeiros princípios da termodinâmica era constituída de simuladores estáticos, inicialmente simulando apenas uma operação unitária e depois fluxogramas de processo completos. Logo surgiram os simuladores de redes

de escoamento para simulação das utilidades das plantas, tais como sistemas de água de resfriamento, redes de alívio para *flare*, sistemas de vapor, dentre outros. O desenvolvimento destes, em sua maior parte, foi motivado por regulamentações às quais as plantas passaram a atender. Um exemplo atual deste tipo de regulamentação é a OSHA 1910 (*Occupational Safety and Health Administration*), que requer verificação e documentação do sistema de segurança da planta. Na década de 1980 surgiram os primeiros simuladores dinâmicos e primeiros otimizadores, que somente passaram a ter aplicação mais efetiva na indústria a partir da década de 1990.

Com a crescente necessidade de ferramentas para projetar, monitorar e otimizar as plantas, a tecnologia disponível na época fez com que diferentes fornecedores adotassem diferentes estratégias para oferecer novas soluções ao mercado. Alguns adaptaram suas soluções para novas aplicações, outros criaram novas plataformas totalmente independentes. Desta forma nasceram os primeiros simuladores dinâmicos e simuladores para otimização em tempo real (RTO, *Real Time Optimization*). Independente da estratégia adotada, todos os simuladores comerciais lançados entre 1970 e até meados de 2005 refletem as limitações que a tecnologia da época impunha. São todas ferramentas destinadas para uma única aplicação, com uma interface gráfica melhorada sobre um código de programação antigo, que possui inúmeras restrições.

Além disso, alguns problemas da indústria nunca puderam ser endereçados na prática, havendo apenas estudos no meio acadêmico. Exemplos que podem ser citados são otimização em tempo real dinâmica e projeto simultâneo de processo e controlador.

2 | DESAFIOS DA INDÚSTRIA

Moro (2009) descreveu os problemas em função do uso de múltiplas ferramentas para suportar o projeto e operação de uma refinaria, bem como a idealização de uma plataforma integrada como visão de futuro. Dentre os problemas descritos, é possível citar: tecnologias desenvolvidas por times diferentes que geram representações distintas do mesmo processo; diferentes formas de modelar o processo sem garantia de resultados compatíveis e necessidade de manter mais de uma aplicação atualizada.

Se analisarmos o fluxo de trabalho da engenharia com base nas ferramentas convencionais de simulação, diversas simulações são construídas para atender às necessidades de cada etapa do ciclo de vida de uma planta industrial. Uma primeira simulação é construída para atender à engenharia conceitual e básica. Normalmente uma segunda simulação é feita durante a engenharia de detalhamento, validando o projeto frente a dimensionamentos da tubulação e equipamentos antes da compra. Nesta fase, outras ferramentas de dimensionamento e cálculo de redes de utilidades de processo são utilizadas em paralelo. Após definição de dimensionamentos, se houver tempo, uma simulação dinâmica é ser construída para validação de processo, controladores e possivelmente para treinamento de operadores antes da partida. Após

a partida, tipicamente se constrói uma nova simulação estática para apoio à operação e outra para otimização em tempo real. De forma resumida, foram mencionadas seis simulações da mesma planta. Isso sem contar que em uma eventual modernização, uma nova simulação será construída, pois a simulação original de projeto estará totalmente desatualizada. Normalmente as ferramentas de apoio à operação usam um modelo matemático totalmente diferente dos usados para projeto, impedindo a utilização da mesma simulação. Este fluxo exige grande quantidade de horas de engenharia para geração de simulações, conversão de informações entre uma simulação e outra, manutenção com informações atualizadas, além de alto custo com licenças de software e infraestrutura de instalação.

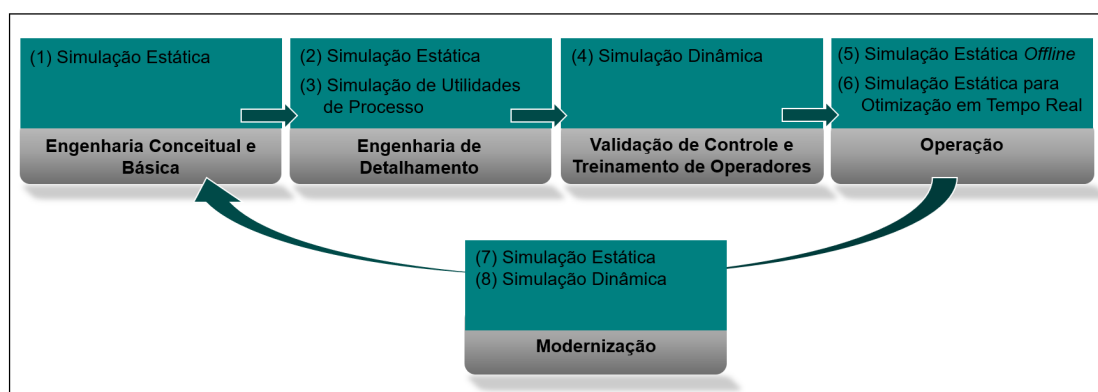


Figura 1 – Uso de simulação no ciclo de vida de uma planta industrial

3 | NOVO CENÁRIO GLOBAL

Com o passar do tempo, o mercado em diversos segmentos se torna cada vez mais dinâmico, o que faz com que as empresas busquem novas soluções para se tornarem mais eficientes e competitivas. As novas condições comerciais no mercado de Óleo e Gás, a constante necessidade de inovação em Química e Petroquímica, bem como a necessidade de fontes de energias alternativas trazem à tona um novo cenário global. Este novo cenário demandou o surgimento da nova geração de simuladores de processo. Após décadas de contínuas atualizações de ferramentas que foram desenvolvidas nas décadas de 70 e 80, hoje estão disponíveis no mercado novas plataformas de simulação com base em tecnologia moderna, que endereçam muitos dos desafios atuais enfrentados pela indústria.

3.1 A Nova Geração de Simuladores

A nova geração de simuladores, que chamaremos de ‘o simulador do futuro’, propõe uma plataforma de simulação unificada para ser usada desde engenharia conceitual até a operação da planta, passando por todas as fases de projeto. Isso significa que um único modelo matemático do processo será desenvolvido e atualizado durante todo o ciclo de vida da planta, o que pode ser caracterizado como gêmeo

digital. Para tanto são necessários três modos de cálculo:

- Modo Processo (*Process*): Cálculo do balanço de massa e energia e dimensionamento inicial em estado estacionário (*flow driven*);
- Modo Performance (*Fluid Flow*): Cálculo do balanço de massa e energia em estado estacionário, levando em conta características físicas dos equipamentos (diâmetro de tubulação, dimensões de vasos, etc.) (*pressure driven*);
- Modo Dinâmico (*Dynamics*): Uma vez que a simulação está validada com o dimensionamento dos equipamentos, malhas de controle são adicionadas para rodar a mesma simulação em modo dinâmico para verificação de transientes.

O simulador do futuro utiliza um método orientado a equações (OE) com melhorias que permitem que este tipo de método possa ser usado também durante as fases de projeto/dimensionamento. Anteriormente, para essas fases iniciais, era preferível o uso de simuladores com método sequencial modular (SM). O método SM era considerado o melhor pela facilidade de inicialização. O método utilizado no simulador do futuro, contudo, faz uma decomposição triangular da matriz de cálculo e avalia a melhor ordem de resolução, favorecendo a inicialização de variáveis e tornando o problema mais rápido e fácil de resolver.

O método OE com melhorias é a razão pela qual a ferramenta permanece eficiente quando a simulação muda do Modo Processo, para o Modo de Performance ou o Dinâmico. Vale ressaltar que não há conversão do modelo de simulação, apenas o modo de cálculo que é alterado. Isso permite que uma simulação dinâmica possa voltar ao Modo de Processo a qualquer momento, manter quaisquer alterações que tenham sido feitas e ainda assim convergir, obtendo uma solução válida.

É importante não confundir este algoritmo com simuladores convencionais que são baseados em método SM com algoritmo de propagação de valores, o que os faz parecer OE, mas verdadeiramente não o são. Um bom exemplo para ilustrar é um simples misturador com duas correntes de entrada (A e B) e uma de saída (C).

Vazão Mássica A + Vazão Mássica B → Vazão Mássica C

Um simulador SM com algoritmo de propagação de valores, permite que o engenheiro use a vazão mássica de A e C como dados de entrada e obtenha a vazão mássica de B. Ele não permite, contudo, que o engenheiro use como dado de entrada a densidade da corrente C ao invés da vazão, por exemplo. O simulador do futuro, por ser de fato um simulador OE, é capaz de resolver o problema usando a densidade e não a vazão como dado de entrada. A Figura 2 demonstra a capacidade de especificar uma propriedade de fluido no simulador do futuro, ilustrando a flexibilidade de especificação de variáveis e facilidade de convergência. Variáveis selecionadas através do quadrado à sua esquerda são as variáveis especificadas. Variáveis cujo quadrado à sua esquerda está vazio (em branco ou azul escuro) são variáveis calculadas.

- No quadro 1, as especificações são as vazões mássicas das correntes A e B e a vazão mássica e densidade da corrente C são variáveis calculadas.
- No quadro 2, através da seleção do quadrado à esquerda da variável, a densidade na corrente C passa a ser especificada e a vazão mássica da corrente B passa a ser calculada.
- No quadro 3, o valor da densidade da corrente C é alterado para o valor desejado.

Nos três quadros observa-se, através do painel de *Solution Status*, que houve convergência e a solução foi obtida.

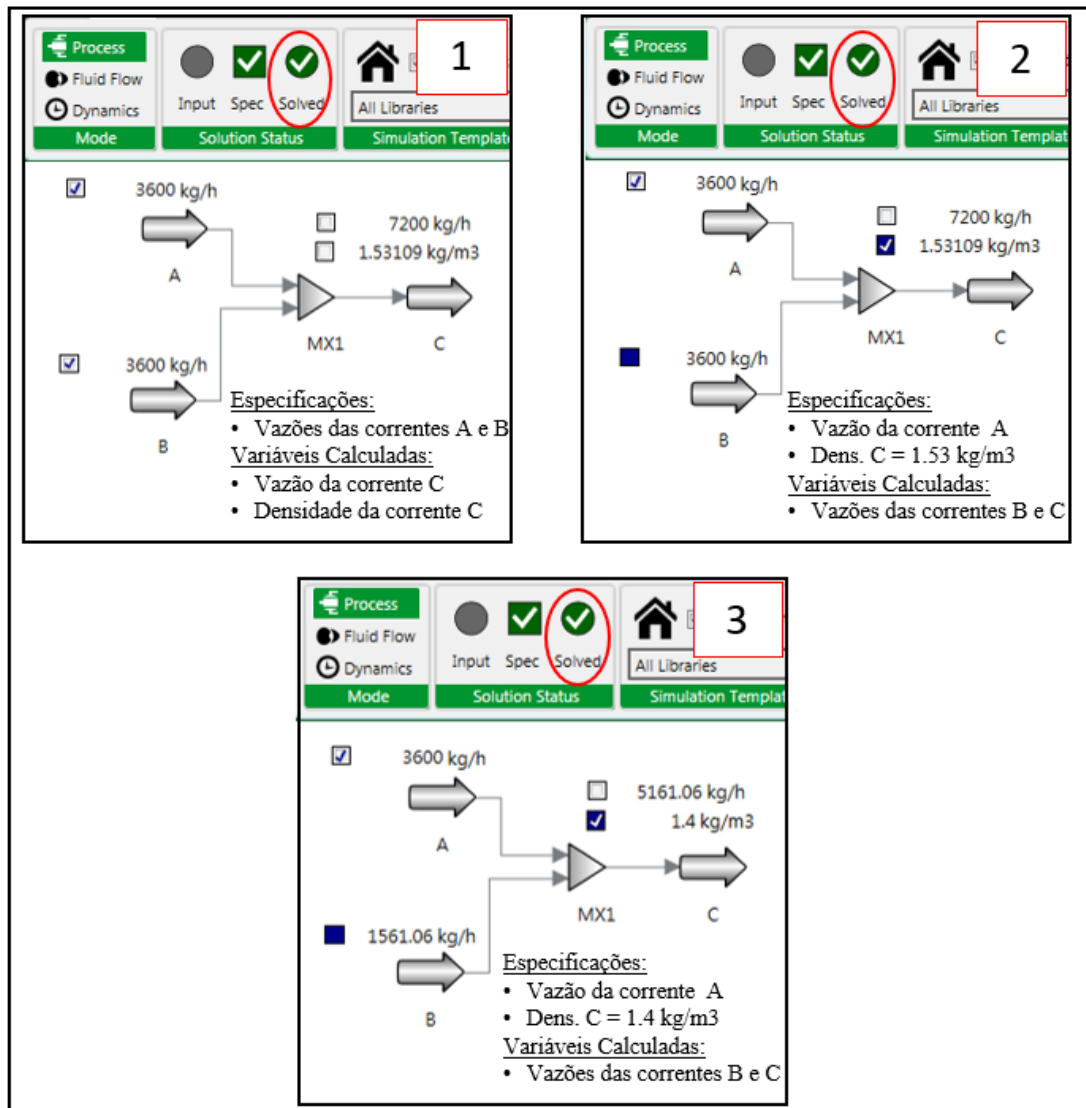


Figura 2 – Demonstração das especificações de variáveis no simulador do futuro

Além da facilidade de transição entre modos de cálculo, o simulador do futuro deve endereçar outros aspectos que o mercado atual requer. Dentre estes aspectos, é possível citar:

- Ser equações abertas, permitindo que os engenheiros visualizem as equações do simulador;
- Permitir customização de modelos da biblioteca padrão bem como criação

de modelos e bibliotecas do usuário, sem a necessidade de programação e compilação de dlls, apenas ingressando as variáveis e equações desejadas na própria interface do simulador;

- Interface gráfica rápida e interativa, motivando a nova geração de engenheiros que estão sempre em busca de plataformas mais modernas;
- Permitir antecipar o uso da simulação dinâmica em etapas iniciais do projeto da planta, uma vez que sua configuração e manutenção se torna muito mais fácil com a nova ferramenta;
- Plataforma habilitada para rodar na nuvem, aumentando acessibilidade, colaboratividade, flexibilidade de uso e reduzindo custos com TI (Tecnologia da Informação).
- Interface com historiadores de plantas industriais, o que permite validar a simulação com dados de operação reais.

4 | CONCLUSÃO

Rejowski Jr. (2018) menciona que as facilidades computacionais atuais não livram os usuários de um estudo minucioso prévio da unidade e do problema em questão. A nova geração de simuladores propõe um ambiente de interação amigável em termos de usabilidade, ou seja, o usuário não precisa ser especialista na ferramenta para utilizá-la. Desta forma, o usuário pode dedicar mais do seu tempo à análise cuidadosa da unidade de processo e do problema que deve ser solucionado.

A evolução da plataforma no futuro deve incluir:

- Algoritmo de reconciliação de dados e otimização para que sejam possíveis aplicações de RTO. Desta forma o mesmo modelo estático que é utilizado para suporte à operação, será usado para otimização e para projetos de futuras modernizações;
- Drivers de comunicação com emuladores de controle permitindo a configuração de simuladores para treinamento de operadores (*OTS, Operator Training Simulator*);
- Algoritmo de otimização para possibilitar o projeto simultâneo de processo e controlador (*Process & Control Simultaneous Design*);
- Algoritmo de otimização para RTO dinâmico aplicado à indústria através de simuladores comerciais.

Por ser equações abertas e permitir customizações, engenheiros e estudantes desenvolvem mais rapidamente seus próprios modelos. Isso levará à expansão do uso de simulação de processos para segmentos não convencionais.

Por ser amigável e atender a questões mais abrangentes com caráter multidisciplinar, favorece a colaboração entre equipes que sempre trabalharam de forma isolada. Deve-se, contudo, levar em conta que o aumento de colaboração entre equipes exige também uma mudança crítica na forma de trabalho. Muitas barreiras culturais, e não técnicas, podem ser encontradas para que a mudança seja efetiva, o

que pode levar mais tempo do que a evolução técnica das ferramentas.

A nova geração de simuladores permite que engenheiros se tornem mais eficientes em seu trabalho, levando a redução de custos em esforços de engenharia e licenciamento de software, além dos benefícios mencionados quanto ao uso da plataforma na nuvem.

A adoção de ferramentas mais modernas contribui para estratégias de transformação digital que estão sendo desenhadas hoje por muitas empresas. O simulador do futuro pode revolucionar a forma como a simulação de processos é utilizada na engenharia se adotado através de um planejamento cuidadoso de implementação. Desta forma, impactos significativos em termos de agilidade e competitividade poderão ser, em breve, observados em empresas de engenharia e plantas industriais de diversos segmentos.

REFERÊNCIAS

REJOWSKI JR., R. As Novas Fronteiras e os Desafios da Simulação de Processos Químicos. Rev. Bras. de Eng. Quím., v. 34, p. 7-11, 2018.

MORO L.F., Optimization in the petroleum refining industry – The virtual refinery. *PSE 2009*. Elsevier B.V., 2009.

TERMODINÂMICA QUÍMICA – COMPREENDENDO DE FORÇAS INTERMOLECULARES A COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Lisandra Ferreira de Lima

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Coordenação de Engenharia Química
Londrina - Paraná

Admilson Lopes Vieira

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Coordenação de Engenharia Química
Londrina - Paraná

RESUMO: A Termodinâmica aborda temas de extrema significância para o curso de Engenharia Química, no entanto, devido à alta complexidade física que os discentes relatam a respeito dos conceitos envolvidos, aliada a dificuldade de compreensão de aplicação prática, as discussões ficam restritas apenas a uma análise matemática das variáveis. A fugacidade é um dos melhores exemplos destas dificuldades. Como forma de aproximação da compreensão física aos cálculos matemáticos envolvidos, este trabalho propõe a utilização de mapa conceitual, com intuito de se apresentar o conhecimento de forma hierarquizada, propiciando a operacionalização cognitiva como a diferenciação progressiva e a reconciliação cognitiva, para que ocorra inter-relações entre os novos e os conceitos pré-existentes de forma otimizada e rápida, facilitando o processo ensino-aprendizagem.

PALAVRAS-CHAVE: mapa conceitual, fugacidade, aprendizagem significativa

ABSTRACT: Thermodynamics deals with topics of extreme significance for the course of Chemical Engineering, however, for the reason of the high physical complexity that the students report about the concepts involved, along with the difficulty of understanding the practical application, the discussions are restricted only to a mathematical analysis of the variables. Fugacity is one of the best examples of these difficulties. As a way to bring closer the physical understanding to the mathematical calculations involved, this work proposes the use of a conceptual map, with the aim of presenting knowledge hierarchically, in order to provide cognitive operationalization such as progressive differentiation and cognitive reconciliation, so that inter-relations between the new and the pre-existing concepts occur in an optimized and fast way, facilitating the teaching-learning process

KEYWORDS: conceptual map, fugacity, meaningful learning

1 | INTRODUÇÃO

São muitos os desafios impostos à educação nos dias de hoje. Estratégias e possibilidades variadas que favoreçam a compreensão do conhecimento são essenciais.

Não se contesta a manutenção da visão disciplinar, mas percebe-se a necessidade de se estabelecer nexos e diálogos entre as áreas do saber.

A disciplina de Termodinâmica se faz presente na formação profissionalizante do curso de Engenharia Química e, de maneira geral, os cursos de engenharia, praticam, preferencialmente, a aprendizagem mecânica com uma visão tecnicista, onde o professor é o detentor do conhecimento e expõe oralmente sobre seu objeto de estudo.

Este método contém vantagens, do ponto de vista, de que o docente possui conhecimento específico sobre o assunto, facilitando a composição do programa do curso e, por existir limites de aprendizagem bem definidos (RODRIGUES & FIGUEIREDO, 1996), o que facilita para os docentes o controle das competências e das habilidades que são necessárias ser aprendidas. No entanto, percebe-se que disciplinas que exigem uma maior abstração, tem seu rendimento prejudicado quando submetido a esta metodologia.

Aprendizagem significativa é a representação do mecanismo cognitivo de aprendizagem humana (CURSEU *et al.*, 2010), onde há um relacionamento da nova informação com a estrutura cognitiva do aprendiz de forma substantiva e não arbitrária, transformando o significado lógico em significado psicológico para o sujeito (AUSUBEL, 1968). As vantagens estão relacionadas com a estrutura cognitiva do aluno e com a possibilidade de experimentar novas aprendizagens.

Ausubel (1982) declara existir três fatores determinantes para que a aprendizagem seja significativa: a vontade de aprender, a existência de conteúdos potencialmente significativos e a utilização do pré-conhecimento do aluno sobre o assunto.

A vontade em aprender parece estar relacionada a quanto sentido o conteúdo tratado possui em relação ao universo do aprendiz e como o aprendiz enxerga este novo conceito. Toda vez que experimentamos a curiosidade por algo, nos sentimos empolgados em conhecer mais a respeito, ou seja, nos motivamos a aprender.

O último fator valoriza o que o aluno já conhece, o que demonstra que não haverá aprendizagem igual, mas que o processo é homogêneo, ou seja, baseado no que cada um já conhece (seus subsunçores) haverá uma nova compreensão sobre o assunto com a incorporação de novos conhecimentos e uma visão própria sobre o conteúdo abordado. E, como deve haver formação de novos canais sinápticos, a repetição do processo é importante para a aprendizagem.

De maneira mais sucinta, para a aprendizagem significativa acredita-se que para aprender um novo conceito, há necessidade de se organizar e conectar esta nova ideia a uma base anterior de ideias que ele já possui (subsunçores), transformando sua estrutura cognitiva. Sendo assim, sempre que for possível, é muito útil conectar uma nova ideia junto a exemplos que já são conhecidos.

Mesmo que as formas de operacionalização cognitiva possam ser distintas entre indivíduos, o conhecimento por parte do docente de alguns princípios programáticos que sejam facilitadores comuns para a aprendizagem, como o uso da diferenciação progressiva e da reconciliação cognitiva (MOREIRA, 2011), auxiliam muito na proposta

de aula a ser implementada.

Estes dois princípios foram propostos por Ausubel, 1982, onde na diferenciação progressiva o conteúdo âncora (subsunçor) vai se tornando cada vez mais elaborado e estável, ou seja, os conceitos mais amplos e inclusivos devem ser primeiramente apresentados e, progressivamente, diferenciados em termos de detalhe e especificidade de conceitos mais específicos, sendo que neste método, a retomada periódica das ideias mais gerais favorecerem a progressiva diferenciação e a transformação do conhecimento do indivíduo. Na reconciliação cognitiva, conceitos já ancorados com certo grau de diferenciação podem ser relacionados, ou seja, passa a ocorrer uma interrelação entre as ideias, a fim de reconciliar inconsistências reais e aparentes, o que proporciona uma reorganização da estrutura cognitiva. Esta é, de maneira geral, uma etapa posterior, visto que o aprendiz vai ao mesmo tempo, diferenciando progressivamente e reconciliando integrativamente, os conhecimentos adquiridos.

De qualquer forma, o caminho mais assertivo é proporcionar um ambiente de aprendizagem que estimule conflitos cognitivos significativos nos alunos, a partir da utilização de um caminho lógico de raciocínio, para que a aprendizagem aconteça de maneira facilitada e, é isto que se propõem com a utilização de mapas conceituais, por ter sido fundamentado na própria teoria de Ausubel e pelo fato de que eles auxiliam na organização e na representação hierárquica dos conhecimentos (NOVAK, 1991).

No entanto, antes de tudo, é preciso ter compreensão da relação existente entre a formação deste aluno e os conhecimentos abordados com o tema em análise. Para isto, é preciso avaliar que competências e habilidades serão viabilizadas ao egresso ao final do processo. E isto não é tarefa tão fácil como imagina-se, pois, nossa mente está muito mais acostumada a uma visão cartesiana dos conteúdos, das disciplinas e das matrizes curriculares, e isto, muitas vezes, bloqueia-nos a pensar para além do senso comum.

Traçadas as fronteiras do conhecimento que se deseja romper com o conteúdo proposto, novas preocupações se apresentam ao educador: como qualificar a compreensão sobre assunto de cada aprendiz e como garantir que o conhecimento mínimo exigido pelo conteúdo tenha sido atingido? Como avaliar qual o nível de cognição foi adquirido pelo aprendiz? Este nível é compatível ao nível esperado àquele profissional? Muitas são as perguntas que podem ser respondidas pela utilização da taxonomia de Bloom atualizada por Anderson (ANDERSON et al., 2001), visto que auxilia no planejamento didático-pedagógico, principalmente, na formulação de questionamentos e sistemas avaliativos, para que o aprendiz possa atingir altos níveis de abstração a partir de pontos mais concretos.

A proposta da aplicação da metodologia para o conceito fugacidade, deve-se, principalmente, ao fato de que esta variável tem sua significação muito mais relacionada a uma análise matemática do que propriamente ao seu conceito físico. Ao se perguntar a um aluno o que é fugacidade, as respostas mais comuns são as de que fugacidade é uma relação entre pressões ou que é uma variável criada para substituir o potencial

químico e mesmo aqueles alunos de maior percepção física, costumam afirmar simplesmente que é a fuga da idealidade, mas pouquíssimos tem a compreensão de que esta variável pode avaliar de que forma as forças intermoleculares estão afetando o comportamento da substância analisada e, talvez demorem anos para perceber que coeficiente de fugacidade demonstra qual o tipo de força é resultante quando este, é relacionado a condições ideais. Esta falta de compreensão no que se refere ao conceito em estudo, facilita o descomprometimento e ao fácil esquecimento sobre o tema.

Este trabalho tem, portanto, por objetivo central, propor um modelo de aula ativa, exemplificado na aula de Termodinâmica, mais especificamente, ao conceito de fugacidade para que se possa fomentar uma aprendizagem menos mecanicista, via utilização de mapas conceituais como facilitador da apreensão de novos conceitos.

2 | METODOLOGIA

A proposta deste trabalho é o preparo do plano de aula em três partes didaticamente divididas:

1. Apresentação do mapa conceitual sobre o assunto abordado para que assuntos anteriores possam ser utilizados como subsunçores dos novos conceitos apresentados e, que diferenciação progressiva e a reconciliação cognitiva possam ser facilitadas;
2. Apresentação matemática do assunto conforme é vastamente discutida nos livros didáticos
3. Oferta de exercícios pertinentes ao assunto desenvolvido em sala de aula, em níveis de dificuldade crescente e, em pequena quantidade mas, cotidianamente, até que se atinja o nível de abstração esperado deste conteúdo para alcançar a competência pretendida.

2.1 Execução e apresentação do mapa conceitual

O mapa conceitual não é estático nem autoexplicativo (MOREIRA, 2011) e, reflete a sua compreensão do assunto naquele momento. Uma mesma pessoa, certamente fará mapas conceituais cada vez mais complexos ao se aprofundar no assunto. Ele pode ser utilizado como forma de relação dos assuntos abordados em todo, como é proposto neste trabalho, ou pode até ser apresentado em partes, apenas com o conteúdo de hora/aula. Esta última metodologia descrita é apenas o particionamento do mapa conceitual apresentado, visto ao final da apresentação do tema proposto, um mapa complementar o mapa anterior, formando um grande mapa ao final. A escolha pela metodologia adequada dependerá muito do plano de aula proposto.

A construção de mapas conceituais precisa obedecer a alguns parâmetros importantes, como por exemplo: os conceitos devem ser apresentados de forma hierárquica, com conceitos mais primitivos, ou seja, os subçuncores na base do

fluxograma. A sua estruturação é diferente de um mapa mental pela hierarquia necessária na apresentação dos conceitos, fato relevante pois assim mostra o caminho sináptico que se deve fazer para compreender o novo conceito.

A ferramenta computacional para execução do mapa foi o CmapTools, software livre e de fácil manipulação que auxilia a construção, possibilitando até inclusão de figuras, equações e observações, que podem ser utilizados como recurso didático adicional.

O mapa conceitual proposto na Figura 1 apresenta uma contextualização do micro ao macro, onde as estruturas subatômicas (prótons, nêutrons, elétrons, neutrinos, pósitrons, quarks, entre outras) compõem os átomos, que, por consequência, formam as moléculas que constituem os gases, líquidos ou sólidos.

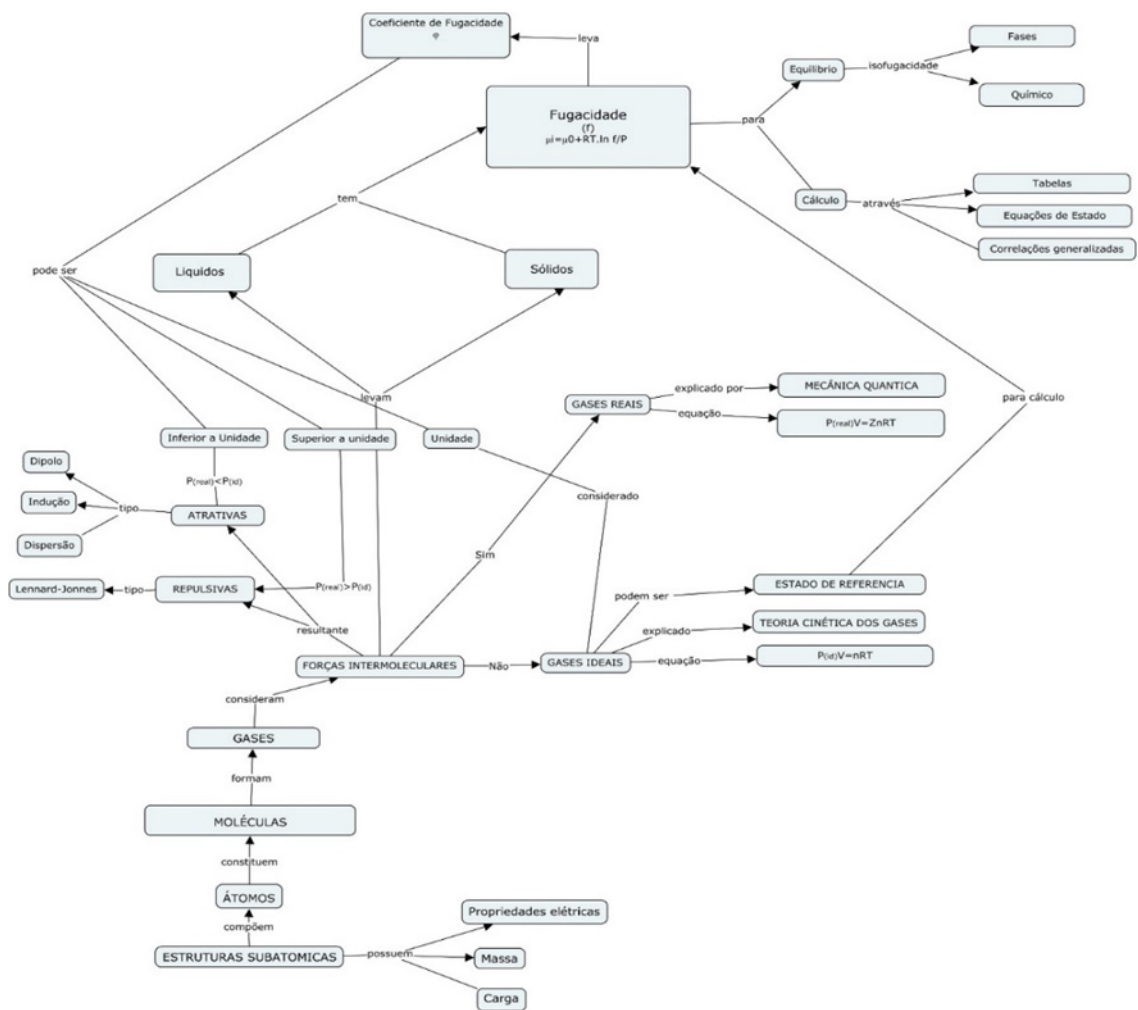


Figura 01. Mapa conceitual de Fugacidade para substância pura.

Esta análise, apesar de simplista, é um exemplo prático da diferenciação progressiva, visto que facilita uma série de interpretações não tão óbvias para os alunos. Como é conhecido que as cargas opostas se atraem e que semelhantes se repelem, efeitos eletromagnéticos estão ocorrendo, mesmo nas moléculas mais apolares, e que os gases, em condições normais de temperatura e pressão, caracterizam-se estruturalmente por moléculas mais afastadas e com maior mobilidade do que em

outros estados físicos, como o líquido ou sólido. Inicia-se a discussão sobre as forças intermoleculares, resultado dos íons interagindo entre as moléculas. O aumento de pressão, por outro lado, afeta muito o comportamento do gás, distanciando-o da idealidade, conforme explica a Física Quântica. Quanto mais afastado estiver uma molécula da outra, menores são estas forças resultantes, a tal ponto, que a condição especial de altas temperaturas e baixas pressões leva o gás a possuir energia cinética suficiente para superar as forças resultantes da interação, caso particular, que pode ser explicado pela teoria cinética dos gases (consideração de que as colisões são totalmente elásticas e as leis de Newton são respeitadas) conhecido como estado ideal, que é representada pela equação de estado conhecida por todos desde o ensino médio.

O fato do aluno ter que relacionar a pressão e a temperatura de um material em dado estado físico, apesar de ser um tema já apresentado no ensino médio, é um mecanismo de reconciliação significativa, ou seja, por mais que ele já tenha sido apresentado ao conceito de gás ideal, se não houve uma significação para pressão, temperatura e estados físicos da matéria, o conhecimento pode não ter sido apreendido.

A partir deste conhecimento, pode-se compreender que a concepção de gás ideal é como um sistema onde as forças intermoleculares tenham sido desligadas. O estado de gás ideal, serve de estado de referência para condições reais onde as moléculas dos gases que sofrem a ação de forças intermoleculares sejam sua resultante atrativa ou repulsiva. Estas forças intermoleculares são que permitem a mudança de fase para do estado gasoso para o estado líquido ou mesmo sólido.

Nas condições gerais de operação, o comportamento da fase gasosa não pode ser mais representado pela equação de Clapeyron e, uma nova variável, que nem sempre é de fácil resolução (Z = fator de compressibilidade), é apresentada. Para caso de líquidos e sólidos, a formulação de uma equação que represente seu estado termodinâmico é muito mais complexa e, depende de inúmeras variáveis, não conseguindo ser representada em uma única equação em todo estado físico.

Quanto maior a interação entre as moléculas, maior será seu distanciamento da condição de idealidade, ou seja, se a resultante das forças for atrativa, a pressão final será menor que a pressão esperada para um gás ideal e, se for repulsiva, a pressão real será maior que a esperada na idealidade.

Estas forças atrativas podem ocorrer em diversas intensidades, dependendo da organização estrutural e conformacional da molécula (desde forças elétricas, quando há elétrons livres a forças de London, entre moléculas apolares). É o coeficiente de fugacidade, a variável capaz de qualificar as forças resultantes e avaliar o quão distante da idealidade encontra-se o sistema.

A fugacidade é esta propriedade que foi criada para atender a dificuldade matemática do cálculo do potencial químico e, também é utilizada para análises de equilíbrio (isofugacidade), uma vez que nesta condição os efeitos interativos devem ser semelhantes.

A forma de cálculo da fugacidade pode acontecer via tabelas termodinâmicas, equações de estado ou correlações generalizadas. É possível mostrar quais destas metodologias apresentam menor erro para cada situação física.

Um outro mapa sequencial a esta, seria a fugacidade para misturas, onde conceitos como propriedades parciais molares, estado de referência para solução e atividade seriam abordados estabelecendo as devidas relações entre a fugacidade da substância pura e da substância em solução.

2.2 Apresentação matemática do assunto

Esta etapa segue a metodologia clássica de aprendizagem utilizada, sistematizada em aulas teóricas onde ocorrem o desenvolvimento dos conceitos básicos matemáticos sobre o assunto, de forma que os conceitos físicos sempre estejam aparentes. É mostrada a fórmula matemática geral da fugacidade, posteriormente, sendo aplicada para substâncias puras, primeiramente para gases, líquidos e posteriormente, sólidos. Na sequência é possível apresentar a fugacidade para misturas gasosas, onde nasce a necessidade do conceito de propriedades parciais molares, as misturas líquidas, onde aparece a necessidade da apresentação do conceito atividade.

2.3 Avaliação do conhecimento desenvolvido

Como em todo processo de aprendizagem, novos canais sinápticos devem ser formados em nosso cérebro, assim sendo, a repetição do processo é de extrema importância para a aprendizagem.

A taxonomia de Bloom nasceu de um trabalho multidisciplinar, liderado por Benjamin S. Bloom, nos Estados Unidos na década de 1950, para estudar sobre os processos educacionais (BLOOM *et al.*, 1956). Para que aconteça o domínio cognitivo, Bloom e seus colaboradores propuseram uma classificação ordenada e hierarquizada dos níveis de conhecimento, baseado no desenvolvimento de habilidades intelectuais, conforme mostrado na Figura 2(a), a qual foi revisada por um grupo de educadores coordenados por L. W. Anderson, dando origem a taxonomia de Bloom modificada (ANDERSON *et al.*, 2001), conforme Figura 2(b). A principal modificação foi o novo formato bidimensional onde cada um dos níveis de Conhecimento está associado a um Processo Cognitivo (KRATHWOHL, 2002) e, conseqüentemente, a renomeação de cada nível de conhecimento para verbos facilitadores da aplicação dinâmica do método (FERRAZ & BELHOT, 2010).

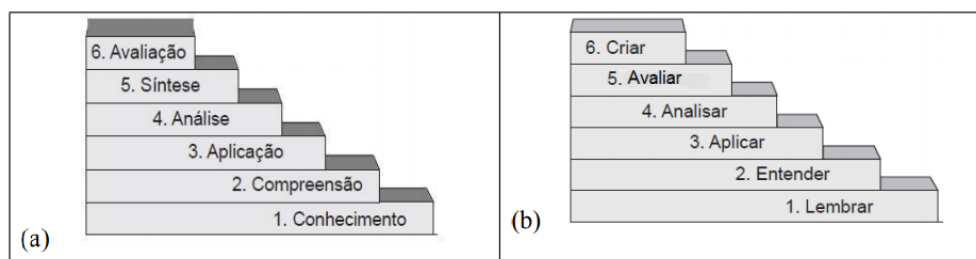


Figura 2. Categorias do domínio cognitivo conhecido por taxonomia da Bloom (a) e taxonomia de Bloom modificada.

Muitas são as possibilidades de atingir o nível de cognição esperado para o conteúdo proposto. A inserção de exercícios em níveis de complexidade crescente significa que o aprendiz precisa dominar um nível de conhecimento para avançar para o próximo. De forma mais clara e simplificada, conforme pode ser visualizado na Tabela 1, são propostos seis níveis para que a maturidade do conhecimento necessário ocorra.

Nível de Cognição	Proposta de questionamentos
Lembrar	Calcule a fugacidade do isobutano a 373K e 10 atm, 25 atm e 80 atm utilizando equação de Van der Waals e gráficos generalizados (Terron, 2009)
Entender	Conhecendo os dados experimentais do volume molar em função da pressão do isobutano, calcule a fugacidade e compare este resultado com o obtido no exercício anterior (Terron, 2009).
Aplicar	Obtenha a expressão de fugacidade e o coeficiente de fugacidade de uma substância pura utilizando a equação de estado de Redlich Kwong (Koretsky, 2007).
Analisar	Qual dos métodos realizados é mais adequado para cálculo de fugacidade do isobutano? (Terron, 2009)
Avaliar	Mostre que não é possível para um fluido puro ter um ponto quaternário, onde vapor, líquido e duas fases sólidas estejam todas em equilíbrio (Sandler, 2006)
Criar	Assumindo que a água obedeça a equação de estado de Peng Robinson, desenvolva tabelas e cartas de propriedades termodinâmicas e compare os resultados com tabela já existente (Sandler, 2006)

Tabela 1- Aplicação dos níveis de cognição, baseado em Bloom et al, 1956 para fugacidade de substâncias puras.

Primeiramente, é necessário lembrar sobre o assunto para entendê-lo, para, posteriormente aplicá-lo, ser capaz de uma análise a respeito e ter condição de avaliar e criar algo novo sob aquele conhecimento adquirido. Cada uma destas etapas está relacionada a estrutura bidimensional que foi nominada como Dimensão Conhecimento e Dimensão dos Processos Cognitivos

A inserção de exercícios em níveis de complexidade crescente significa que o aprendiz precisa dominar um nível de conhecimento para avançar para o próximo.

3 | CONCLUSÃO

É necessário destacar que esta metodologia se utilizou da fugacidade como forma exemplificativa, mas se enquadra em todos os conceitos da disciplina.

Não é possível esquecer que para que aprendizagem significativa ocorra, os alunos devem ter disposição para aprender, e que muitas vezes nossos alunos preferem a metodologia mecanicista, seja pelo hábito ou pelo desconhecimento dos resultados que podem ser obtidos na aprendizagem ativa ou mesmo na falta de comprometimento, visto que, de certa maneira, a aprendizagem mecânica possui um menor grau de exigência, uma vez que na aprendizagem significativa o aluno é ator principal de seu próprio conhecimento, sendo o educador coadjuvante no processo.

Outra hipótese que deve ser considerada, é de não existirem os subsunçores e, a principal estratégia proposta por Ausubel⁶ é a utilização de materiais introdutórios. Isto é possível a partir da utilização de mapas conceituais, visto que, com a apresentação dos conteúdos já conhecidos, que servirão de subsunçores como a teoria dos gases ideais, por exemplo, o aluno consegue reconhecer o conteúdo deficiente e, dependendo de seu interesse, pode aprender a respeito em livros de Química Geral ou mesmo do ensino médio. Servirá como uma ligação entre o que aprendiz já sabe e o que ele deve saber, a fim de que, o novo material possa ser aprendido de maneira significativa.

Com a aplicação desta metodologia, percebeu-se que, além da organização do material a ser aprendido, é preciso que as conexões entre os temas sejam explicitadas aos estudantes, de modo a facilitar a percepção da estrutura conceitual a ser aprendida. Para facilitar o estabelecimento de relações significativas entre os termos aprendidos, é importante acrescentar que a aquisição de um vocabulário específico deve acontecer de forma progressiva. A partir da valorização desses princípios, o professor é capaz de construir a unidade de ensino potencialmente significativa utilizando passos similares aos propostos para sua execução.

4 | AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Fundação Araucária, Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (SETI-PR) e ao Governo do Estado do Paraná, pelo apoio financeiro recebido para viabilizar esta participação

REFERÊNCIAS

ANDERSON, L.W., KRATHWOHL, D.R., AIRASIAN, P.W., CRUIKSHANK, K.A., MAYER, R.E., PINTRICH, P.R., RATHS, J., MERLIN, C. WITTRICK, M.C., *A Taxonomy for Learning, Teaching, and Assessing: A Revision of Bloom's Taxonomy of Educational Objectives*, Addison Wesley Longman, Nova York, **2001**.

AUSUBEL, D. P. A aprendizagem significativa: a teoria de David Ausubel. São Paulo: Moraes, **1982**.

AUSUBEL, D. P. Education psychology of meaningful verbal learning: na introductory to school learning, Grune & Stratton, New York, **1968**.

BLOOM, B.; ENGLEHART, M.; FURST, E.; HILL, W.; KRATHWOHL, D. *Taxonomy of educational objectives: The classification of educational goals*. Handbook I: Cognitive domain. New York, **1956**.

CMAP TOOLS, <https://cmap.ihmc.us/cmaptools/cmaptools-download/>

CURSEU, P.L., SCHALK, R., SCHRUIJER, S., Journal of applied social psychology, v.40, ed. 5, p.1258, **2010**.

FERRAZ, A. P. C. M.; BELHOT, R. V. *Gestão Prod.*, v. 17, p. 421, **2010**.

KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Engenharia Química*, LTC, Rio de Janeiro, **2007**.

KRATHWOHL, D. R. *Theory in Practice*, **2002**, v. 41, p. 212.

MOREIRA, M.A. Aprendizagem significativa: a teoria e texto complementares. São Paulo: Editora Livraria da Física, **2011**.

NOVAK, J. D. A Theory of Education. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press. **1977**.

NOVAK, J. D. The Science teacher, v.58, p.45, **1991**.

RORIGUES, M. L. V., FIGUEIREDO, J. F. C. Aprendizado centrado em problemas. Medicina (Ribeirão Preto). **1996**.

SANDLER, S. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, 4^a. ed., John Willey & Sons, New York, **2006**.

TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*, Manole, Barueri, **2009**.

DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) EMPREGANDO A CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Helena Pletsch

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
Curitiba-PR

Mariana Carolina Gipiela Corrêa Dias

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
Curitiba - PR

Marcos Rogério Mafra

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
Curitiba - PR

RESUMO: Os solventes eutéticos profundos (DES) constituem potenciais alternativas ao uso de compostos orgânicos tóxicos e voláteis nas indústrias farmacêutica, alimentícia, química e petroquímica. Entretanto, devido ao estado inicial em que se encontram as pesquisas relacionadas aos DES, faz-se necessário a investigação aprofundada das propriedades físico-químicas e das possíveis aplicações de tais solventes. Assim, este trabalho objetivou a síntese e a determinação de propriedades térmicas de DES formados por cloreto de colina e etilenoglicol. Os sistemas de DES utilizados no estudo foram facilmente sintetizados e as suas propriedades térmicas foram avaliadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A aplicação desta técnica possibilitou

a construção do diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema de cloreto de colina e etilenoglicol, além da confirmação da existência do ponto eutético desta mistura.

PALAVRAS-CHAVE: solventes eutéticos profundos, equilíbrio sólido-líquido, cloreto de colina, etilenoglicol.

ABSTRACT: *Deep Eutectic Solvents* (DES) are a class of promising compounds that can replace organic volatile and toxic solvents currently employed in pharmaceutical, food, chemical and petrochemical industries. However, since DES are a recent subject of investigations, it is necessary to deepen the research level regarding properties and applications of these solvents. Thus, the current study focused on synthesizing DES from choline chloride and ethylene glycol and determining the thermal properties of the chemicals formed. Our group synthesized the deep solvents employing a simple thermal method and further characterized these compounds through differential scanning calorimetry (DSC). The results allowed the construction of the solid-liquid equilibrium chart of choline chloride and ethylene glycol and the identification of the eutectic point of the mixture.

KEYWORDS: deep eutectic solvents, solid-liquid equilibrium, choline chloride, ethylene glycol.

1 | INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com problemas ambientais provocou grandes impactos na Engenharia Química e motivou o desenvolvimento de substâncias e processos industriais menos nocivos ao meio ambiente e ao ser humano. Desta forma, uma nova área de pesquisa, conhecida como “química verde”, assumiu um papel de grande destaque. Dentre os diversos aspectos explorados por essa nova vertente científica, encontra-se a substituição de solventes orgânicos tóxicos e voláteis, empregados em grande extensão em diversos processos da indústria, por compostos biodegradáveis (Khandelwal *et al.*, 2016).

Um dos avanços tecnológicos de maior destaque da química verde compreende os “líquidos-iônicos” (LIs). Segundo Dai (2013), devido à manifestação de propriedades como baixa pressão de vapor, excelente estabilidade térmica e viscosidade ajustável, os LIs constituem importantes alternativas aos solventes orgânicos voláteis. Ademais, os LIs podem ser sintetizados em função da polaridade e seletividade desejadas em uma determinada aplicação industrial e, desta forma, possuem grande capacidade de solubilizar uma série de materiais orgânicos e inorgânicos (Khashayar, 2014). No entanto, ainda de acordo com Dai (2013), os LIs apresentam alto custo de produção e sua síntese demanda, na maioria dos casos, o uso de precursores tóxicos.

Alternativamente, pesquisadores (Abbot *et al.*, 2003; Dai, 2013) desenvolveram uma nova classe de fluidos, análogos aos líquidos iônicos, e conhecidos como solventes eutéticos profundos (DES, do inglês “*Deep Eutectic Solvents*”). Os DES são substâncias formadas pela mistura eutética de ácidos e bases de Lewis. Geralmente, os DES são obtidos através da complexação de um sal quaternário de amônio com um doador de ligação de hidrogênio (HBD, do inglês “*Hydrogen Bond Donor*”). Uma das principais características dos DES são as suas baixas temperaturas de fusão, com valores consideravelmente inferiores aos pontos de fusão dos seus constituintes puros. Segundo Abbot *et al.* (2014), esta redução na temperatura de transição sólido-líquido característica dos DES é resultado da formação de ligações de hidrogênio entre os compostos presentes no sistema.

Os DES apresentam vantagens em relação aos LIs pois, além de possuírem propriedades físico-químicas semelhantes, a síntese de tais solventes eutéticos engloba rotas relativamente simples e baratas, e as quais não envolvem o uso de precursores tóxicos. Adicionalmente, estudos (Abbot *et al.*, 2014; Dai, 2013) reportam importantes aplicações de DES na indústria alimentícia, farmacêutica, petroquímica e química.

Em vista do potencial uso dos solventes eutéticos profundos como alternativas “verdes” aos solventes tradicionalmente empregados na indústria, o presente trabalho objetivo aprofundar o conhecimento das propriedades termodinâmicas de alguns dos sistemas formadores de DES. Para tanto, serão estudados os comportamentos térmicos e as curvas de equilíbrio sólido-líquido de misturas contendo cloreto de

colina e etilenoglicol (HDB) através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A escolha de um sistema de DES envolvendo cloreto de colina foi realizada considerando a sua possível aplicação na purificação de biodiesel (Abbot *et al.*, 2007).

2 | SEÇÃO EXPERIMENTAL

Cloreto de colina ([Ch]Cl) (pureza em fração mássica >99,0 %), produzido pela Merck, e Etilenoglicol P.A. (EG) (pureza em fração mássica >99,5 %), fabricado pela Biotec, foram previamente secos e misturados seguindo diferentes proporções molares. Os reagentes foram pesados individualmente em uma balança analítica AL 204 Mettler Toledo, respeitando as proporções molares de etilenoglicol de 0%, 30 %, 50 %, 70 %, 90% e 100 %. Em seguida, os reagentes foram adicionados a um béquer e a mistura sólida foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro.

As misturas sólidas contendo as diferentes proporções de precursores foram levadas a um banho maria Dubnoff previamente estabilizado em 60 °C e com rotação orbital de 220 rpm. As amostras permaneceram no banho por aproximadamente 30 min, tempo suficiente para que se pudesse observar a formação de líquidos homogêneos. Os DES sintetizados foram retirados do banho e armazenados em um dessecador, a fim de controlar a umidade e promover resfriamento natural.

A caracterização térmica dos DES envolveu o uso de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A determinação do ponto eutético, transição vítrea, transição sólido-sólido (polimorfismo) e fusão das amostras foi realizada empregando o equipamento DSC 8500 PerkinElmer. Cerca de 5 mg de DES foram pesados em panelinhas padrão de aço inoxidável e inseridas no equipamento. As panelinhas ficaram sujeitas a um fluxo de nitrogênio puro de 20 ml/min. As amostras, inicialmente à 20°C, foram resfriadas até -100 °C. Em seguida, as mesmas foram aquecidas (5 °C/ min) até 30 °C, temperatura na qual as misturas foram mantidas por um breve intervalo de tempo. A próxima etapa da metodologia empregada no DSC envolveu o resfriamento das amostras, de 30 °C a -100°C, e com uma taxa igual à de aquecimento (5 °C/ min). Ao total, foram realizados três ciclos de aquecimento e resfriamento entre as temperaturas de -100 °C e 30 °C.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A metodologia empregada para a análise DSC mostrou-se satisfatória e possibilitou a observação de pontos de polimorfismo, cristalização e fusão das amostras preparadas. Adicionalmente, os eventos térmicos observados no DSC apresentaram reprodutibilidade em, ao menos, dois dentre os três ciclos de aquecimento e resfriamento conduzidos. A Figura 1 apresenta o resultado obtido para os três ciclos de aquecimento e resfriamento do DES contendo 90% de etilenoglicol. As demais amostras, com as composições descritas na seção experimental, apresentaram curvas semelhantes.

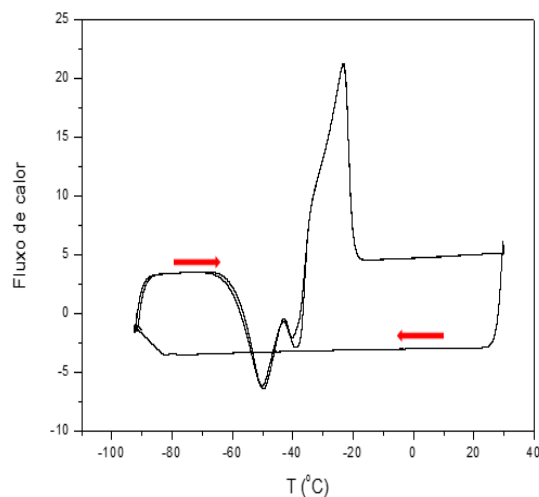


Figura 1 – Resultado completo da análise DSC (3 ciclos) para a amostra contendo 90% de etilenoglicol.

Na Figura 2, é possível visualizar, durante os ciclos de aquecimento, a ocorrência de eventos exotérmicos. Estes eventos, que ocorrem em sequência, provavelmente estão associados a transições sólido-sólido (polimorfismo) e à estabilização do DES. A uma temperatura imediatamente superior àquela em que uma possível transição entre fases sólidas ocorre, observa-se a existência de um pico endotérmico. Evidências indicam que este pico representa a fusão do DES. Picos semelhantes foram obtidos para todas as amostras analisadas, com variações na temperatura de ocorrência e na intensidade de fluxo de calor.

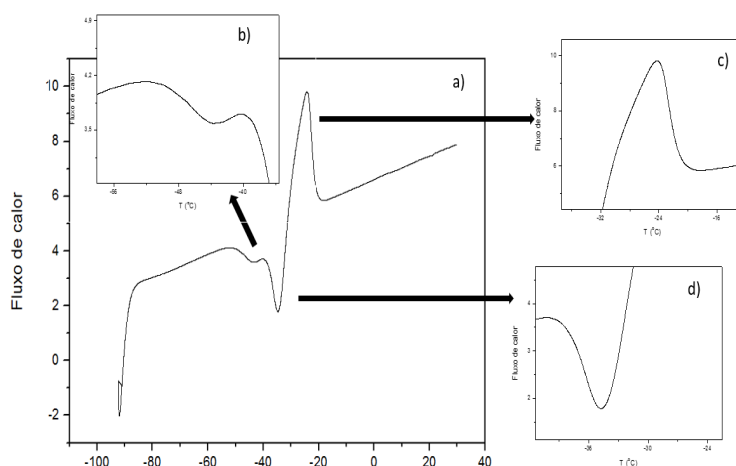


Figura 2 – Resultado de um ciclo de aquecimento (a) do DSC obtido para amostra de 90% de etilenoglicol. Picos indicando polimorfismo (b), cristalização (d) e fusão (c) do DES.

Em posse dos resultados do DSC e das temperaturas de fusão das diferentes amostras testadas, foi possível obter o diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema formado por cloreto de colina e etilenoglicol. O diagrama encontra-se na Figura 3.

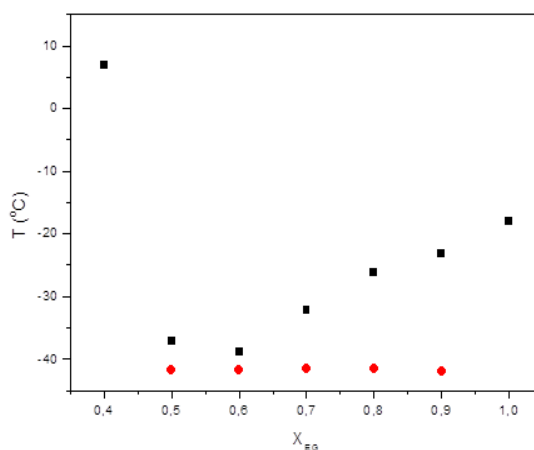


Figura 3 – Equilíbrio sólido-líquido obtido para o DES formado por cloreto de colina e etilenoglicol.

A análise do diagrama indica a existência de um ponto eutético para o sistema formado por cloreto de colina e etilenoglicol. A temperatura encontrada para este ponto foi de aproximadamente -40 °C, correspondendo a uma fração molar de 60% de etilenoglicol. Experimentos futuros devem ser realizados a fim de se construir um diagrama de equilíbrio sólido-líquido completo, envolvendo todas as possíveis frações molares de EG.

4 | CONCLUSÕES

Neste presente trabalho foi possível confirmar que misturas de cloreto de colina e etilenoglicol ([Ch]Cl+EG) podem formar solventes eutéticos profundos. Ainda, mostrou-se que o sistema de DES envolvendo tais precursores pode ser facilmente sintetizado a partir de uma rota economicamente viável e que não envolve substâncias tóxicas. A caracterização do equilíbrio sólido-líquido da mistura de [Ch]Cl e EG pode ser desempenhada através de uma metodologia de DSC relativamente simples e eficaz. A técnica foi capaz de fornecer dados de pontos de fusão e permitiu, desta forma, a construção do diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o DES estudado, além da confirmação do ponto eutético.

Apesar dos resultados positivos deste trabalho, é fundamental realizar investigações mais aprofundadas sobre o comportamento térmico e sobre as propriedades físicas do sistema de [Ch]Cl e EG. Adicionalmente, pretende-se testar, em estudos futuros, a metodologia de DSC para diversos sistemas de DES, em especial aqueles formados a partir de [Ch]Cl e glicerol. Cogita-se também, investigar a aplicação de DES constituídos por cloreto de colina em processos de purificação de biodiesel.

5 | NOMENCLATURA

DES – Solventes eutéticos profundos, do inglês “*Deep Eutectic Solvents*”.

DSC – Calorimetria exploratória diferencial.

HDB – doador de ligações de hidrogênio, do inglês “*Hydrogen Bond Donnor*”.

[Ch]Cl – Cloreto de colina.

EG – Etilenoglicol.

x_E – Fração molar de etilenoglicol na mistura.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. **Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures.** *Chem. Commun.*, p. 70–71, 2003

ABBOTT, A. P.; CULLIS, P. M.; GIBSON, M. J.; HARRIS, R.C.; RAVEN, E.. **Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid.** *Green Chemistry*, v. **9**, p. 868-872, 2007.

ABBOTT, A.P.; SMITH, E.L.; RYDER, K.S. **Deep Eutectic Solvents (DES) and Their Applications.** *Chemical Reviews*, v. 114 (21), p. 11060-11082, 2014.

DAI, Y.. **Natural Deep Eutectic Solvents and their application in natural product.** Tese (Ph.D), 186 f. - *Universidade Leiden* (Holanda), 2013.

KHANDELWAL, S.; KUMAR, MAHENDRA.; TAILOR, Y.K. **Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/ catalyst systems in organic transformations.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 215, p. 345-386, 2016.

KHASHAYAR, G. **A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications.** *Green and Sustainable Chemistry*, v. 44, p. 44-53, 2014

ANÁLISE E DIAGNÓSTICO DE FALHAS POR TÉCNICAS ESTATÍSTICAS APLICADAS A SISTEMAS DE BOMBEAMENTO HIDRÁULICO

Rebeca Albino de Jesus

Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande – Paraíba

Ezequiel José da Silva Honorato

Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande – Paraíba

Fábio George Nogueira Cruz

Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande – Paraíba

José Nilton Silva

Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande – Paraíba

RESUMO: Este trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar um algoritmo baseado em técnicas estatísticas para diagnóstico e identificação de falhas em sensores de processos multivariáveis, mediante a aplicação do modelo *Principal Component Analysis* (PCA) como referência, a estatística T^2 de *Hotelling* como indicador de variabilidade global e a estatística Q (*SPE- square prediction error*) para a determinação da variável em falha. Para validação do algoritmo, reproduziu-se o ambiente de um processo industrial por meio das plataformas *Aspen Plus®* e *Aspen Dynamics®* utilizando como cenário uma unidade de recuperação secundária de poços petrolíferos. Perturbações foram incorporadas aos sensores

do processo, com o intuito de aproximar a simulação da realidade. Esta metodologia possibilitou a identificação de anomalias em sinais de sensores, bem como do sensor em falha, de modo a propiciar um monitoramento do processo industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Detecção de falha, modelo PCA, recuperação secundária.

ABSTRACT: This work aimed to develop and evaluate an algorithm based on statistical techniques for diagnosis and fault identification in multivariable process sensors, by applying the Principal Component Analysis (PCA) model as reference, the Hotelling T^2 statistic as indicator of global variability and the Q (*SPE- square prediction error*) statistic for the determination of the failing variable. To validate the code, the environment of an industrial process was reproduced through the Aspen Plus® and Aspen Dynamics® platforms using a secondary oil well recovery unit as scenario. Disturbances were incorporated into the process sensors, in order to approximate the simulation of reality. This methodology allowed the identification of anomalies in sensor signals as well as the fault sensor in order to provide a monitoring of the industrial process.

KEYWORDS: Failure detection, PCA model, secondary recovery

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo é proveniente da decomposição de elevadas quantidades de matéria vegetal, como também animal, e a ação da pressão e calor sobre estas produziu uma mistura de hidrocarbonetos. A substância é retirada a partir de um reservatório utilizando diferentes métodos, visando as condições de porosidade da rocha em que foi gerado, denominada rocha geradora ou rocha matriz, e a porção de material localizada forma uma jazida comercial (SILVA *et al.*, 2007).

Segundo Thomas *et al.* (2001), o método aplicado nos processos de recuperação é muito mais vasto que uma interferência em poços, em outras palavras a área de atuação é todo o reservatório, sem depender da simplicidade ou complexidade do método que está sendo utilizado.

Métodos foram desenvolvidos para recuperação do petróleo e os mesmos estão sendo aprimorados, tendo como objetivo principal aumentar a produção do mesmo. Assim, pode-se classificar tais métodos de recuperação como: primária, secundária e terciária. Tal classificação está relacionada com a vida produtiva do reservatório (ROSA *et al.*, 2016).

Rosa *et al.* (2016) mostra a diferença existente entre tais métodos citados. No caso do método de recuperação primária é definida como a produção espontânea que ocorre como influência da elevada pressão no interior do reservatório de petróleo, ou com reforço de outros métodos que favorecem a elevação do óleo, como por exemplo: bomba centrífuga submersa ou gás *lift*.

O método convencional de recuperação de petróleo é realizado injetando um fluido em um determinado reservatório tendo como intuito a remoção do óleo dos poros da rocha que o gerou (THOMAS *et al.*, 2001). Esta técnica pode ser denominada como método de recuperação secundária, tal processo utiliza bombas para injeção do fluido.

No entanto, para a classe de recuperação terciária, utilizam-se métodos mais robustos que buscam potencializar a produção do reservatório em estudo. Tais métodos se baseiam nos respectivos conceitos: reduzir a viscosidade do óleo, este é classificado como método térmico; pode inserir um fluido no poço com o intuito de reduzir a tensão interfacial, por meio da miscibilidade deste com o óleo, tal processo é denominado métodos miscíveis; entre outros métodos desenvolvidos (ROSA *et al.*, 2016).

Na indústria petrolífera, geralmente utiliza-se bombas do tipo centrífuga. Ocorre uma diferenciação entre os casos de acordo com a potência necessária, ou seja, a capacidade de bombeamento do equipamento.

Para o bombeamento por injeção de água (recuperação secundária) faz-se necessária a perfuração de dois poços de tipos diferentes, em que o mais profundo tem como função a injeção de água e o outro, mais superficial, será o destino da mistura que será deslocada. O funcionamento desse sistema é basicamente a injeção

da água reprimindo assim o óleo dos lençóis e transportando o mesmo para o poço de produção, finalizando o processo com a separação da substância.

Processos químicos são constituídos por um conjunto de operações em que ocorre a alteração de matérias-primas em produtos por meio de mudanças, tais como químicas, físicas, mecânicas ou térmicas. Como exemplo de processo, pode-se citar o transporte de reagentes e produtos por meio de tubulações, com auxílio de equipamentos como: bombas, compressores entre outros.

O grande desafio atual é a automação do controle de supervisão usando sistemas de controle inteligentes, fornecendo assim às operadoras humanas a assistência nesta área de necessidade mais urgente. As pessoas nas indústrias de processo veem isso como o próximo grande desafio na pesquisa e aplicação de sistemas de controle. Há, no entanto, uma série de desafios práticos na concepção desses sistemas devido a vários fatores, como a complexidade da dinâmica do processo, falta de modelos adequados, dados incompletos e incertos, diversas fontes de conhecimento, quantidade de esforço e conhecimentos necessários para desenvolver e manter os sistemas, entre outros (VENKATASUBRAMANIAN, 2001).

Para garantir a qualidade final do produto, assim como a estabilidade e segurança do processo, podem ser utilizadas técnicas estatísticas multivariadas de monitoramento (*Multivariate Statistical Process Control - MSPC*) de processos industriais, tendo como base os dados que são gerados pelo próprio processo. Com base na literatura, uma das técnicas mais utilizadas para monitoramento é o modelo PCA (*Principal Components Analysis*) aliada à utilização de estatísticas (ASSIS *et al.*, 2017).

A anormalidade é indicada por meio do registro de informações com o tempo, do reconhecimento e da indicação do comportamento das variáveis no sistema. Tal operação pode ser realizada por diversas formas, desde o simples acompanhamento de alguma variável do sistema até a análise da diferença (chamada de resíduo). Este consiste na análise do valor medido de uma variável e o seu respectivo valor estimado por um modelo (chamada de detecção de falhas com redundância analítica) ou medido por um instrumento extra que realiza uma medida equivalente (chamada de detecção de falhas com redundância física ou de *hardware*) (ISERMANN e BALLÉ, 1997).

Segundo Ait-Izema *et al.*, (2018) este eixo de pesquisa está se revelando muito promissor, e várias questões abertas merecem um estudo mais detalhado para variáveis avaliadas por intervalos. Uma é a extensão da estratégia de diagnóstico para o caso dinâmico, que é limitado pelas habilidades de atualização do modelo de intervalo.

Dessa forma, esse trabalho aplicou a Análise de Principais Componentes (PCA) a um sistema multivariável, seguido pela aplicação da estatística T^2 de *Hottelling* e a estatística Q buscando identificar modo de falhas nos sinais de entrada de dados gerados por um sistema de injeção de água simulado em plataforma específica, tendo como objetivo ser mais uma ferramenta de auxílio para controle de processos industriais.

2 | METODOLOGIA

2.1 Material

Este trabalho pode ser dividido em etapas, sendo estas: teórica e simulada. Assim, os materiais utilizados para o desenvolvimento de tal estão diretamente envolvidos e fazem parte de um sistema computacional, juntamente com seus periféricos. Como ferramenta computacional de modelagem e simulação, foram utilizadas as plataformas *Matlab*[®], *Aspen Plus*[®] e *Aspen Dynamics*^á.

2.2 Método

Quanto à metodologia, o trabalho é fundamentado na implementação em ambiente *Matlab*[®] seguindo uma lógica estruturada para diagnóstico de falhas em sistema multivariáveis baseado na Análise de Principal Componente (PCA), na estatística T^2 de *Hotelling* e na estatística Q (SPE - *square prediction error*).

Inicialmente estruturou-se um algoritmo baseado no modelo PCA, tendo este a função de reduzir a dimensionalidade das variáveis existentes no processo para uma análise simplificada e representativa do sistema como um todo.

Segundo Jackson (1991), o método dos componentes principais é embasado em um resultado chave da álgebra matricial: uma matriz simétrica, não singular, como a matriz de covariância \mathbf{S} , pode ser reduzida a uma matriz diagonal \mathbf{L} pré-multiplicando e pós-multiplicando a mesma por uma matriz ortonormal particular \mathbf{U} , tal que:

$$\mathbf{U}'\mathbf{S}\mathbf{U} = \mathbf{L} \quad (1)$$

Por meio da Equação 1 obtém-se dados necessários para gerar o novo conjunto de variáveis descorrelacionadas. Os eixos coordenados dessas novas variáveis são descritos pelos vetores característicos \mathbf{u}_i , que compõem a matriz \mathbf{U} dos cossenos de direção usados na transformação:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{U}' [\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}] \quad (2)$$

Além do modelo citado, foram implementados ao algoritmo os métodos estatísticos T^2 de *Hotelling* e a estatística Q . O primeiro foi incorporado com o objetivo de verificar a ocorrência de falhas, porém este não é capaz de identificar qual variável de processo apresenta anomalia.

A detecção de falhas pode ser realizada com o uso de PCA e da estatística de *Hotelling* (T^2). O valor de T^2 de menor dimensão pode ser calculado para cada nova amostra \mathbf{X} através da equação (CHIANG *et al.*, 2002):

$$T^2 = \mathbf{X}' \mathbf{Z} \mathbf{L}_\alpha^{-1} \mathbf{Z}' \mathbf{X} \quad (3)$$

em que α é o número de componentes principais selecionados, \mathbf{x} é um vetor com uma amostra, \mathbf{Z} é a matriz de componentes principais e \mathbf{L}_α é a matriz de autovalores da decomposição em valores singulares reduzidas a dimensão de α .

Com o objetivo de sanar o problema citado, adicionou-se o método estatístico

Q que verifica qual das variáveis de processo apresenta falha. Enquanto a estatística T^2 trata da porção do espaço amostral explicado pelos componentes principais, a estatística Q (SPE - *Square Prediction Error*) trata da porção do espaço amostral correspondente aos menores autovalores, como mostrado nas Equações 4 e 5, onde r é o vetor de resíduos, uma projeção do vetor amostra X no espaço residual e I é a matriz identidade (MONTGOMERY, 2009).

$$Q = r^T r \quad (4)$$

$$r = (I - ZZ^T) X \quad (5)$$

Para testes iniciais e verificação do algoritmo desenvolvido, utilizaram-se sinais randômicos gerados artificialmente na própria plataforma *Matlab*^â. Posteriormente, uma unidade de recuperação secundária de produção de petróleo foi utilizada, sendo a mesma modelada na plataforma *Aspen Dynamics*[®], considerando os níveis de ruídos e incertezas ocorrentes na mesma. Para avaliar as técnicas de diagnósticos estatísticos de falhas propostas, um conjunto de 4 bombas será considerada, como apresentado na Figura 6.

Inicialmente, executou-se a montagem do processo na plataforma de forma estacionária no *Aspen Plus*^â, inserindo na mesma informações, como: pressão, vazões, quedas de pressão, etc. Após a adequação dos valores aos obtidos em processos reais, realizou-se a simulação obtendo informações do processo no estado estacionário, pois tais valores servem de referência para a simulação dinâmica, os denominados pontos operacionais, ou seja, pontos onde o processo possui melhor rendimento.

As informações necessárias para o controle de um processo são obtidas no estado estacionário, em qualquer processo as variáveis envolvidas neste se alteram em relação ao estado estacionário de projeto, são chamados de distúrbios, ou perturbações, ou entradas. O efeito de tal perturbação pode ser amenizado, e possivelmente eliminado, por meio do uso de controladores, baseados nas informações do projeto no estado estacionário, assim para controle de tais variáveis será necessária uma malha de controle. Malhas de controle convencionais são constituídas por três elementos básicos: sensor, controlador e elemento final de controle, usualmente válvulas. Ao transportar o processo para a plataforma do *Aspen Dynamics*^â implementou-se ao processo controladores de pressão (PIC) e distúrbios na vazão volumétrica.

A maioria dos controles de processos industriais, como também o bombeamento por injeção de água, são monitoradas por meio de um controlador com algoritmo PID, embora este possua algumas limitações. O algoritmo PID tem por função diminuir a zero o desvio entre o “setpoint” (medida almejada para a variável em estudo) e a variável do processo (o valor verificado no processo, sendo esta a variável que se deseja controlar conhecida como PV). Assim, o controle que será realizado no processo é baseado nos termos da equação abaixo, os quais são denominados como proporcional, integral e derivativo, respectivamente:

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int_t^t e(\tau) d\tau + K_d \frac{d}{dt} e(t) \quad (6)$$

Sendo:

$u(t)$ = Trata-se sinal de saída ou de controle;

$e(t)$ = Desvio entre a variável de processo e o “setpoint”;

k_p = Ação proporcional do controlador;

k_i = Ação integradora do controlador;

k_d = Ação derivativa do controlador.

O termo da ação proporcional determina a variação na saída do sinal de controle que é proporcional ao valor atual do erro, já a ação integral realiza uma variação na saída do sinal de controle baseada na soma dos erros recentes, por fim a ação derivativa determina uma variação na saída do sinal de controle fundamentada na taxa de variação do erro no processo (esta é dada pela subtração do valor de setpoint (SP) e o valor da variável de processo mostrada como resultado na planta do processo (PV), ou seja, $SP - PV$), que tem por objetivo evitar mudança de sinal do erro que o termo da ação integral pode causar (SILVA, 2009).

Para finalização foram gerados distúrbios nas variáveis de processo e posteriormente, para diagnóstico e análise das respectivas anomalias ocasionadas, os resultados das simulações foram aplicados em forma de matriz no algoritmo na linguagem de programação do *Matlab*[®].

A Figura 1 apresenta a metodologia em forma de esquema, sendo expressa de forma resumida.

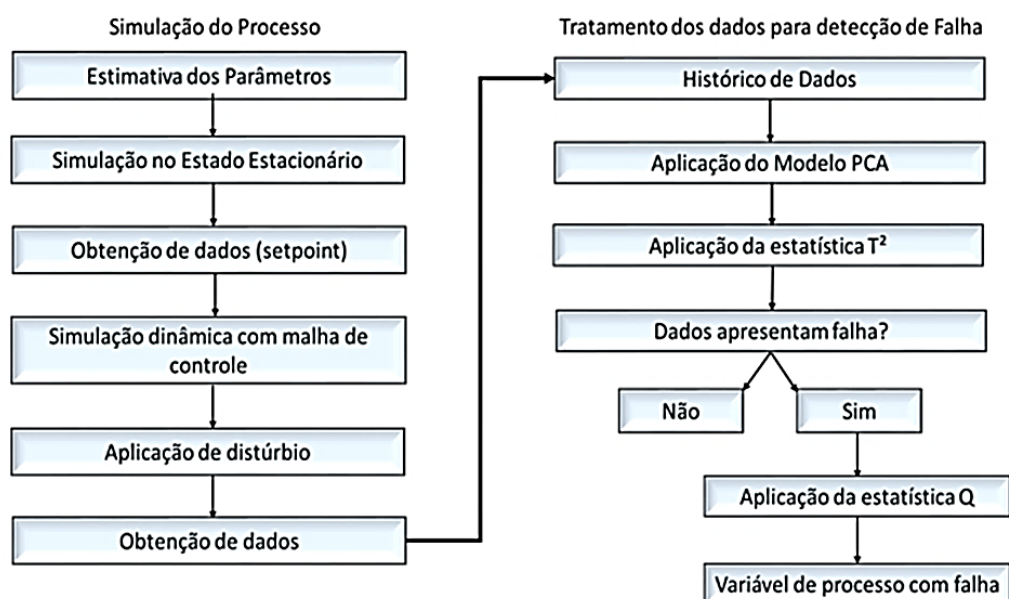


Figura 1. Esquema resumido do funcionamento da comunicação entre as plataformas *Matlab*[®], *Aspen Plus*[®] e *Aspen Dynamics*[®].

Fonte: Autoria Própria (2018).

O algoritmo pode ser apresentado na Figura 2, este tem duas regiões importantes, a região (I) diz respeito a calibração do modelo PCA, enquanto a região (II), corresponde a utilização do modelo PCA como parâmetro comparativo com os respectivos sinais posteriores, assim como também a aplicação da estatística T^2 .

Na região (I) do algoritmo foi proposto a entrada do número de sinais e a janela de tempo considerada. Por sua vez, a janela de tempo foi definida para a quantidade de pontos do histórico de dados para treinamento do modelo PCA. A partir da estimação do modelo PCA, o mesmo é armazenado em um banco de dados, que será utilizado na região (II).

A região (II), representando a etapa de aplicação do PCA e da estatística T^2 , corresponde a implementação do diagnóstico de falhas baseado no modelo PCA, onde poderão ser gerados os gráficos de controle e monitoramento dinâmico do sistema de controle e processo.

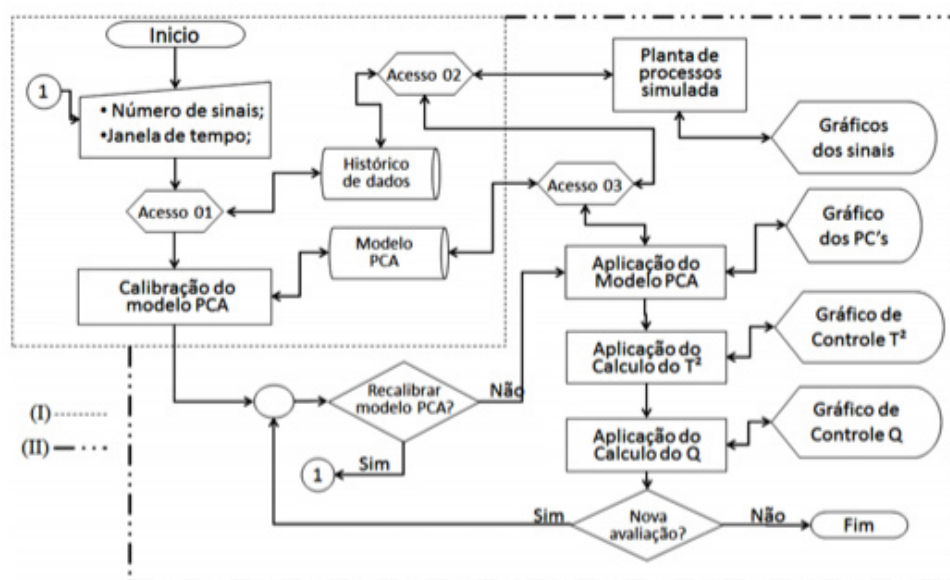


Figura 2. Algoritmo simplificado de implementação do método diagnóstico de falhas em processos químicos.

Fonte: Autoria Própria (2018).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, para validação do algoritmo desenvolvido, utilizou-se quatro sinais randômicos (X_1, X_2, X_3, X_4) gerados artificialmente com características idênticas aos sinais de sensores de um sistema real na plataforma *Matlab*[®]. O resultado gerado pela simulação está expresso na Figura 3 e vale ressaltar que os sinais X_2 e X_4 sofreram perturbações com o objetivo de verificar o desempenho do algoritmo na análise e diagnóstico de falhas durante o processo.

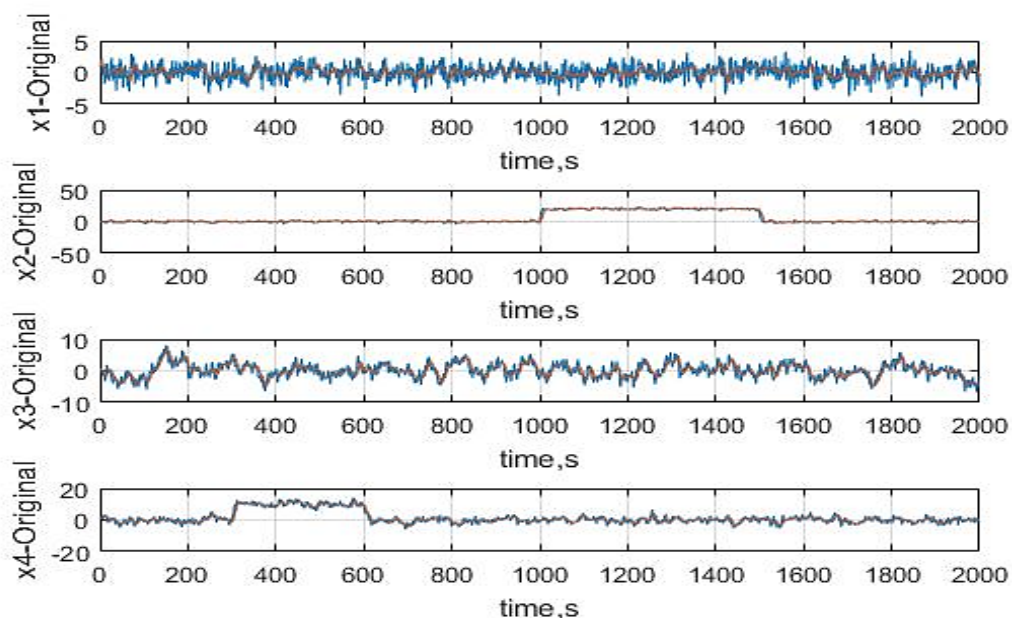


Figura 3. Gráfico que relaciona os sinais originais X_1 , X_2 , X_3 e X_4 em função do tempo.

Fonte: Autoria Própria (2019).

A aplicação da PCA é feita sobre a matriz de covariância dos sinais, requerendo obrigatoriamente que os dados sejam correlacionados para sua construção. Tal técnica tem por objetivo a geração de novas variáveis, descorrelacionadas, denominadas de principais componentes, na forma de combinações lineares das variáveis originais. Característica interessante desta técnica é o fato da variância total do sistema original incidir sobre as novas variáveis de forma gradual, ou seja, $\text{var}(Z_1) > \text{var}(Z_2) > \dots > \text{var}(Z_4)$.

Na Figura 4 é apresentado os sinais com aplicação do método estatístico T^2 de *Hotelling*, no qual se verifica que o mesmo funciona como um limite de controle superior (demostrado nas figuras como a reta vermelha). Este limite trata-se do valor máximo aceitável que os sinais dos sensores podem variar, o sinal que ultrapassar o limite superior é diagnosticado com anomalia. Porém, o T^2 pode gerar alarmes falsos durante a análise dos dados do sistema, informando que em algum intervalo está ocorrendo falha. Esses alarmes falsos são decorrentes dos ruídos dos sinais, sendo os mesmos uma característica natural dos sensores industriais. Para evitar este tipo de problema durante o diagnóstico e análise, inclui-se ao algoritmo a função filtro, no caso foi utilizado o do tipo média-móvel, que irá reduzir o ruído destes sinais, como dito anteriormente. Este utiliza uma janela móvel de n amostras para calcular a média de uma sequência de dados, a cada instante de tempo, com isso tem-se a redução dos ruídos destes sinais, gerando assim uma análise precisa.

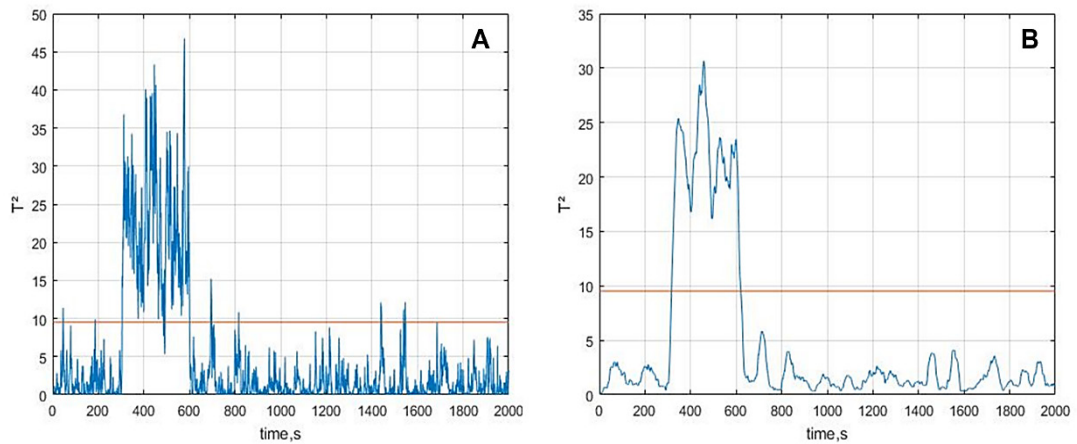


Figura 4. Sinais Randômicos tratados com a estatística T^2 de Hotelling sem filtro (A) e com filtro de média móvel (B).

Fonte: Aatoria Própria (2019).

O método estatístico T^2 de *Hotelling* apenas verifica se existem sensores com falha, não sendo capaz de distinguir dentre as variáveis qual está causando o problema. Para identificar qual dos sensores está em falha utilizou-se a estatística Q que identifica qual sensor está com maior variação, como expresso na Figura 5.

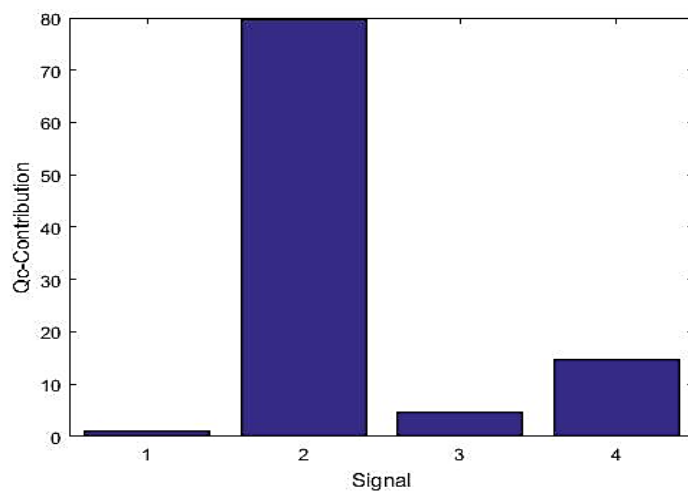


Figura 5. Distribuição da estatística Q para cada sinal randômico gerado.

Fonte: Aatoria Própria (2019).

Por meio da verificação feita com sinais randômicos, comprovou-se a funcionalidade do algoritmo em analisar e diagnosticar falhas. Com isso, foi possível realizar a simulação de uma planta de processo químico como apresentado na Figura 6.

Com o intuito de validação do algoritmo desenvolvido, manipulou-se distúrbios no processo e para isso realizou-se modificação nas especificações das bombas. Forçaram-se distúrbios em duas das bombas (como demonstrado na figura 3 pelos círculos vermelhos), no encaço de duas simulações diferentes com o objetivo de

realizar uma comparação entre tais e verificar assim a eficiência do algoritmo.

A verificação da ocorrência de falha deu-se pelo acompanhamento do comportamento da pressão nas linhas à jusante de cada uma das bombas, bem como de outras quatro correntes do processo, conforme sinalizado na Figura 6.

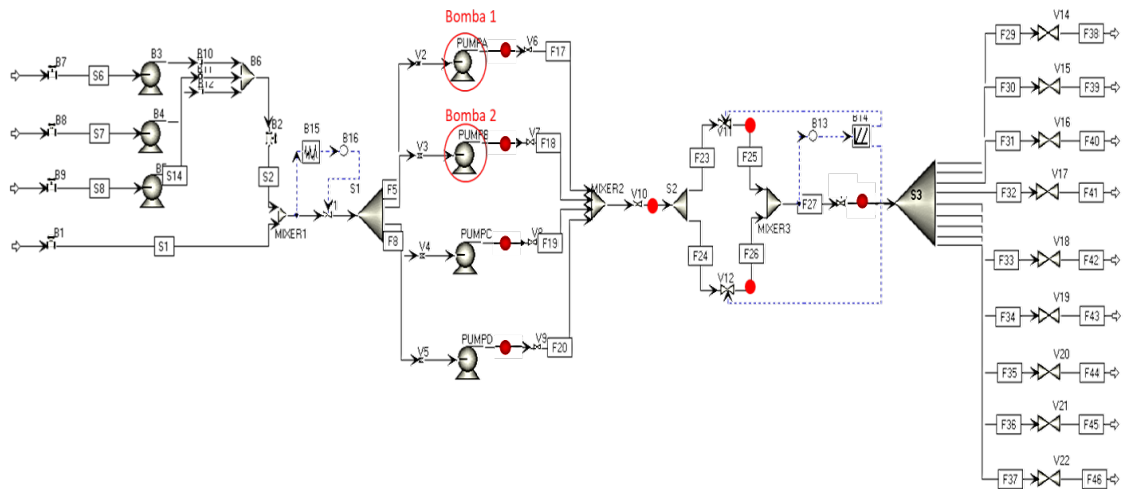


Figura 6. Sistema de injeção de água em poços de petróleo simulado na plataforma *Aspen Dynamics*^a.

Fonte: Adaptado no *Aspen Dynamics*[®] (2018).

As informações geradas no processo foram coletadas, aplicadas no algoritmo e apresentadas na forma de gráficos. Destaca-se que a variável de processo monitorada foi a pressão em oito correntes (como explícito na Figura 6 pelos pontos vermelhos).

Nas Figuras 7 e 8, os sinais não foram tratados com as técnicas estatísticas em estudo, ou seja, trata-se dos dados originais do processo. Os gráficos das respectivas figuras foram gerados utilizando a plataforma computacional *Matlab*[®]. As linhas azuis, tratam-se dos sinais ruidosos da variável de processo, sendo esta a pressão, ou seja, são sinais emitidos dos sensores responsáveis por monitorar a pressão no processo. A linha vermelha trata-se do sinal utilizando filtro digital, para o caso foi utilizado o tipo média-móvel que tem como função reduzir o ruído do sinal mantendo transições agudas e é aplicado para ocasiões em que têm-se ruídos aleatórios. O eixo vertical trata-se do intervalo de leitura para a pressão e o eixo horizontal refere-se ao tempo.

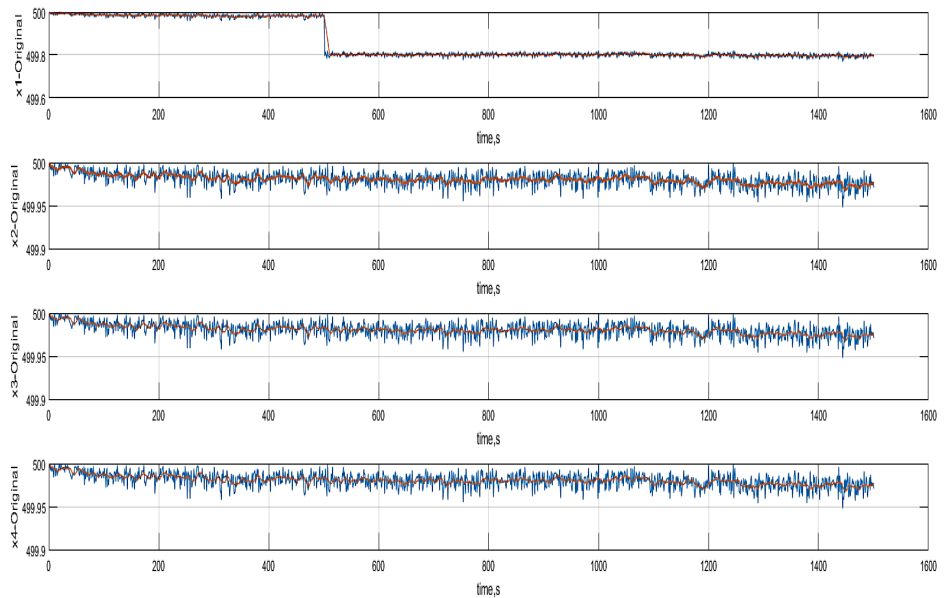


Figura 7. Sinais originais, sem tratamento estatístico, gerados pela anomalia na bomba 1.

Fonte: Autoria Própria (2018).

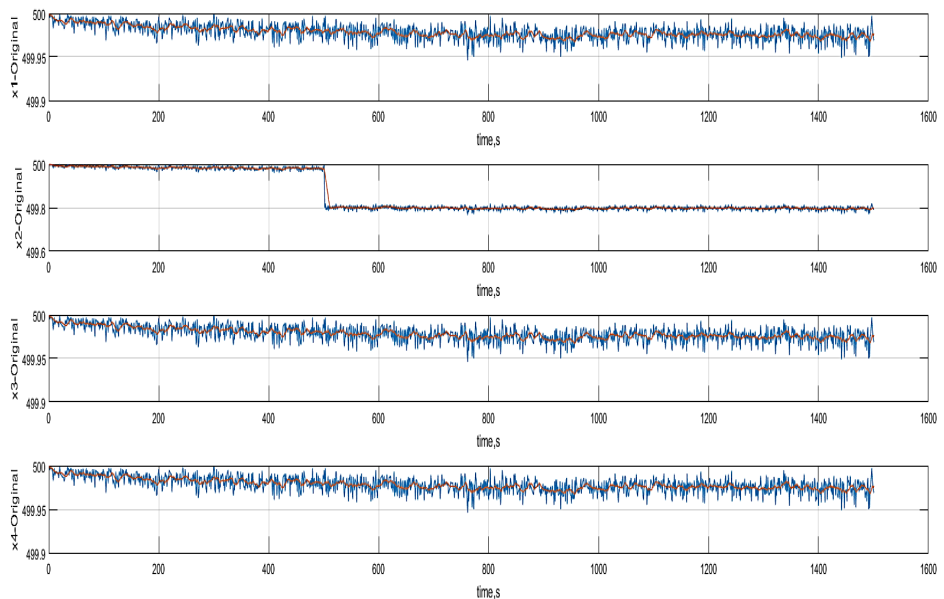


Figura 8. Sinais originais, sem tratamento estatístico, gerados pela anomalia na bomba 2.

Fonte: Autoria Própria (2018).

Nas Figura 9 e 10 são apresentados os resultados do tratamento dos dados utilizando a estatística T^2 de *Hotelling*, verifica-se que os mesmos exibem o efeito esperado de tal técnica.

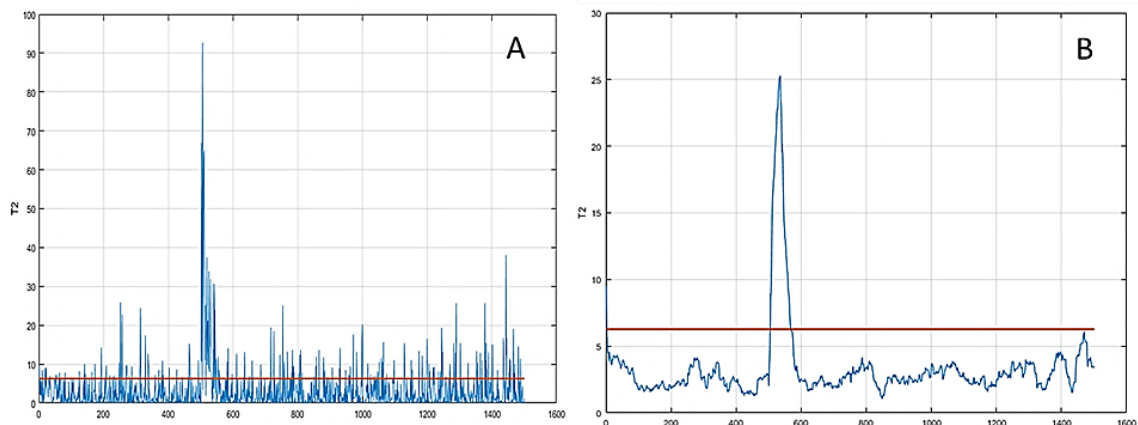


Figura 9. Sinais tratados com a estatística T^2 de Hotelling sem filtro (A) e com filtro de média móvel (B) para anomalia manipulada na bomba 1.

Fonte: Autoria Própria (2018).

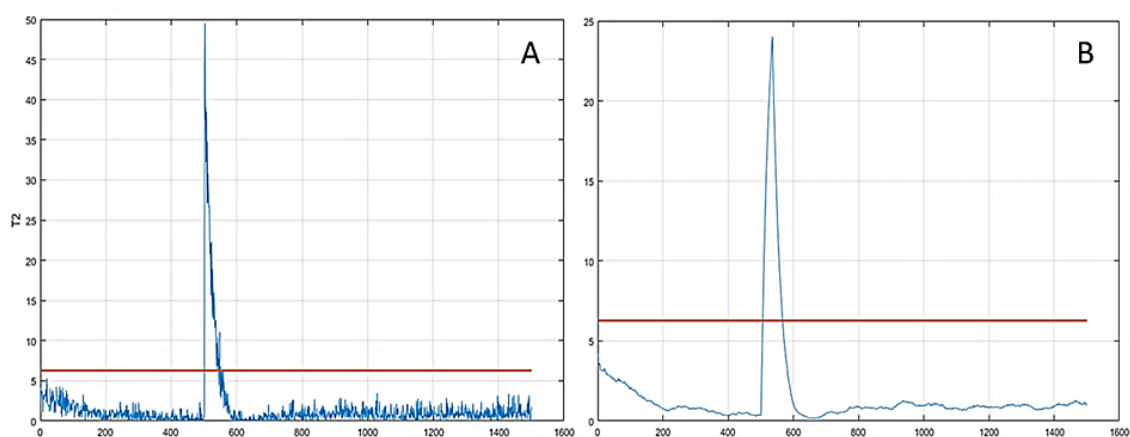


Figura 10. Sinais tratados com a estatística T^2 de Hotelling sem filtro (A) e com filtro de média móvel (B) para anomalia manipulada na bomba 2.

Fonte: Autoria Própria (2018).

Como é de conhecimento, a estatística Q aponta qual das variáveis apresenta falha, ou seja, maior variabilidade em relação as demais variáveis de processo. Na Figura 11 é expresso o resultado do tratamento estatístico nos dados utilizando a respectiva técnica. Observa-se, nos gráficos (a) e (b), que não apenas um, mas três dos sensores de pressão apresentaram variação significativa para o método Q, apontando que duas das correntes à jusante do processo ainda sofreram os efeitos dos distúrbios ocorridos nas bombas. Tal fato corrobora com a já conhecida inter-relação entre as diferentes unidades dos processos químicos, mas não diminui a efetividade do método, uma vez que o sensor mais próximo da falha foi capaz de senti-la com maior intensidade que os demais.

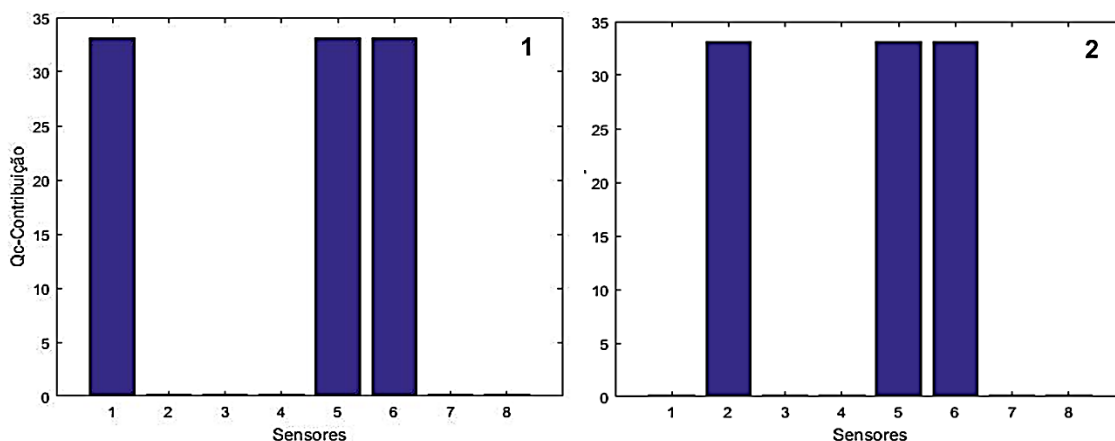


Figura 11. Distribuição da estatística Q para cada sensor do processo para anomalia manipulada na bomba 1 e bomba 2.

Fonte: Autoria Própria (2018).

4 | CONCLUSÃO

O algoritmo desenvolvido, fundamentado no modelo PCA e otimizado com os métodos estatísticos T^2 de Hotelling e Q, mostrou-se eficiente em analisar e detectar falhas em sistemas multivariáveis, sendo comprovado por meio de dados gerados por um processo semelhante à realidade, simulado em plataformas de relevância. Como apresentado, fica evidente que a ferramenta obteve o desempenho esperado na análise e identificação das anomalias no processo, podendo ser apontado para o uso em análise de sensores como também para outras aplicações práticas de monitoramento e controle de processos industriais.

5 | AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido com apoio do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) – Brasil com bolsa do PIBIC/CNPq – UFCG.

REFERÊNCIAS

AIT-IZEMA, T., HARKAT, M., DJEGHABAA & KRATZ, F. *On the application of interval PCA to process monitoring: A robust strategy for sensor FDI with new efficient control statistics*. pp. 29-46, 2018. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jprocont>. Acesso em: 17 fev. 2018;

CHIANG, L. H.; RUSSELL, E. L.; BRAATZ, R. D. *Fault Detection and Diagnosis in Industrial Systems*. Editora Springer-Verlag London Limited, 2002

ISERMANN, R; BALLÉ, P.; *Trends in the application of model-based fault detection and diagnosis of technical processes*. *Control Engineering Practice*, v. 5, p. 709 – 719, 1997.

JACKSON, J. Edward. *A User's Guide to Principal Components*. Editora John Wiley & Sons, Inc,

1991.

MONTGOMERY, D. C. **Introduction to Statistical Quality Control**. 6ª edição. Editora *John Wiley & Sons*, 2009;

ROSA, K. R. S. A.; BEZERRA, M.C.M.; PONZIO, E. A.; ROCHA, A.A. **Recuperação Avançada de Petróleo: Potencialidades da Injeção WAG (Water Alternating Gas)**. Revista virtual de Química. Rio de Janeiro, v8, n.3, p 723-738, 2016. Disponível: < rvq.sbq.org.br>. Acesso em: 15 de agosto de 2018;

SARTORI, I.; AMARO, C. A.; JUNIOR, M. B. S.; EMBIRUÇU, M. **Detecção, diagnóstico e correção de falhas**: Uma proposição consistente de definições e terminologias. *Science & Engineering Journal*, 2012, v. 21, n. 2, p. 41 – 53;

SILVA, André Luis Figueira *et al.* **Processamento primário de petróleo**. Rio de Janeiro, 2007 (Apostila);

SILVA, Rafael Tobias. **Aplicações da Teoria de Controle em uma Refinaria de Petróleo**: Estudo de Caso: REVAP, 2009. p. 52. Monografia - Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2009;

THOMAS, José Eduardo *et al.* **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001;

VENKATASUBRAMANIAN, V. **Process Fault Detection and Diagnosis: Past, Present and Future**. *Laboratory for Intelligent Process Systems, School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, USA*, 2001, pp. 1-13;

COMPARAÇÃO DE PERFIS DE VELOCIDADE OBTIDOS POR TUBO DE PITOT E POR SOFTWARE DE SIMULAÇÃO ANSYS CFX

Victor Felipe Arthur Coutinho Ladeia

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais –
Campus Montes Claros
Montes Claros- Minas Gerais

Rosilanny Soares Carvalho

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais –
Campus Montes Claros
Montes Claros- Minas Gerais

Anna Clara Marques de Queiroz

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais –
Campus Montes Claros
Montes Claros- Minas Gerais

João Carlos Gonçalves

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais –
Campus Montes Claros
Montes Claros- Minas Gerais

RESUMO: Este trabalho propôs a comparação do perfil de velocidades gerados experimentalmente através da medida de alturas manométricas por um tubo de Pitot e computacionalmente gerados por software ANSYS CFX simulando escoamento de ar em um duto de um módulo de calibração onde o tubo de Pitot é usado para realizar as medidas. Os perfis de velocidade foram encontrados por meio do perfil da lei de potência e plotados unicamente em um gráfico. Seis pontos do tubo, variando da parede ao centro, foram selecionados para aplicação dos cálculos. Os

resultados mostraram uma grande discrepância entre o experimento e a simulação quando o ponto de medição estava próximo à parede, apresentando uma diferença de 27%. À medida que o ponto de medição se aproximava do centro do duto, essa diferença chegou a ser reduzida a até 1,6%. A simulação se mostrou uma aliada à realização de práticas de fenômenos de transporte. Os resultados indicaram que o tubo de Pitot não estava instalado corretamente, pois quando era acusado que o ponto de medição estava localizado na parede do duto, na verdade ainda captava variações a uma distância significativa da parede, justificando o alto erro para esse ponto.

PALAVRAS-CHAVE: Tubo de Pitot, CFD e perfil de velocidades.

ABSTRACT: This work proposed the comparison of the profile of experimentally generated velocities through the measurement of manometric heights by a Pitot tube and computationally generated by ANSYS CFX software simulating air flow in a duct of a calibration module where the Pitot tube is used to perform the measures. The velocity profiles were found by means of the power law profile and plotted solely on a graph. Six points of the tube, varying from the wall to the center, were selected for application of the calculations. The results showed a large discrepancy between

the experiment and the simulation when the measurement point was close to the wall, with a difference of 27%. As the measuring point approached the center of the duct, this difference was reduced to 1.6%. The simulation proved to be an ally to the practice of transport phenomena. The results indicated that the Pitot tube was not properly installed because when it was accused that the measuring point was located on the duct wall, it actually still captured variations at a significant distance from the wall, justifying the high error at that point.

KEYWORDS: Pitot tube, CFD and velocity profile.

1 | INTRODUÇÃO

Nas ciências de engenharia é de extrema importância qualificar e compreender os efeitos de determinado fluido em escoamento seja para evitar transtornos e prever seu comportamento ou até mesmo para aquisição de dados para efetuar o controle sobre determinado processo. Uma forma de estudar o comportamento do fluido é através do perfil de velocidades.

O perfil de velocidades em um tubo pode ser obtido através de medidores de vazão. As velocidades podem obtidas em diferentes pontos no diâmetro do duto por meio do tubo de Pitot. Esse tipo de instrumento não percebe variações rápidas da velocidade e fornece a velocidade média para tempos de vários segundos (Bird *et al.*, 2010). O Tubo de Pitot mede variações de pressão no tubo através de dois orifícios, um paralelo e outro perpendicular ao escoamento. A pressão P da equação de Bernoulli, Equação 1, é a pressão estática (Livi, 2010):

$$\frac{\Delta v^2}{2} + g\Delta z + \frac{\Delta P}{\rho} = 0 \quad (1)$$

onde v é a velocidade de escoamento, g a aceleração gravitacional, Δz a variação de altura do escoamento e ρ a massa específica do fluido. A pressão dinâmica, mostrada na Equação 2, é diferença entre a pressão total, pressão quando a velocidade do fluido é igual a zero, e a pressão estática.

$$P_{\text{dinâmica}} = \frac{1}{2} \rho V^2 = P_{\text{total}} - P \quad (2)$$

Isolando V , obtém-se a Equação 3, usada para calcular a velocidade de escoamento:

$$V = \sqrt{\frac{2(P_{\text{total}} - P)}{\rho}} \quad (3)$$

A diferença de pressões na Equação 3 é medida através de tomadas de pressão conectadas entre o tubo de Pitot e uma coluna manométrica. Essa diferença de pressão é empregada na Equação 4 para o cálculo da pressão dinâmica:

$$P_{\text{total}} - P = \frac{1}{2} \rho V^2 = g \Delta h (\rho_m - \rho) \quad (4)$$

onde ρ_m é a massa específica do fluido manométrico.

Isolando V na Equação 4, obtém-se a Equação 5, expressão que permite calcular a velocidade através da leitura da altura manométrica:

$$V = \sqrt{\frac{2g\Delta h(\rho_m - \rho)}{\rho}} \quad (5)$$

É possível descrever o perfil de velocidade de um escoamento em um tubo pelo perfil da lei de potência, Equação 6:

$$\frac{\bar{V}}{V_{\text{máx}}} = \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

A velocidade média é calculada pela lei de potência, Equação 7:

$$\bar{V} = \frac{2n^2}{(n+1)(2n+1)} \cdot V_{\text{máx}} \quad (7)$$

n é um valor tabelado que depende do número de Reynolds, Re .

Para a aplicação em sistemas mais complexos que retratem a realidade, em geral não há soluções analíticas para a equação da continuidade e para as equações de Navier-Stokes aplicadas em conjunto (FOX *et al.*, 2014). Assim, o cálculo numérico surge para solucionar esses problemas mais complexos. ANSYS CFX é um software para dinâmica de fluidos computacional (CFD em inglês) que combina um solucionador avançado com poderosas capacidades de pré e pós-processamento (CFX User's Manual).

Para este trabalho foi utilizada a versão Academic oferecida pela ANSYS com o objetivo de simular o escoamento de ar em um tubo, gerar perfis de velocidades e comparar os resultados computacionais com os experimentais. Com essa comparação é possível validar a simulação e tornar o software um instrumento que auxilie o desenvolvimento da aprendizagem da disciplina Laboratório de Fenômenos de Transportes do IFNMG – *Campus* Montes Claros.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a parte experimental, foi utilizado o módulo de calibração do laboratório de Fenômenos de Transportes do IFNMG – *Campus* Montes Claros, Figura 1:



Figura 1 – Tubo de Pitot instalado

As velocidades experimentais foram obtidas com auxílio de um anemômetro de ventoinha dotado de termômetro. A média da temperatura do fluido de escoamento, o ar, foi utilizada para determinar o valor da massa específica do ar, assim como a temperatura ambiente foi utilizada para a determinação das propriedades físicas do fluido manométrico. Os valores foram consultados em PERRY *et al.* (2008). Foi fixado um valor no inversor de frequência ligado ao soprador do módulo de calibração para se ter uma vazão constante. A variação da altura manométrica foi medida em triplicata para seis diferentes pontos do diâmetro do tubo.

As velocidades experimentais foram então calculadas pela Equação 5 e a velocidade máxima foi empregada nas Equações 6 e 7.

Para a simulação, a geometria do tubo foi feita no DesignModeler e a malha foi gerada no Meshing, ambos softwares da ANSYS. As mesmas dimensões do tubo do módulo de calibração foram utilizadas para a construção da geometria. A malha da Figura 2 contém 21889 nós e 108361 elementos. A velocidade média e a temperatura média calculadas pelo experimento foram utilizadas como condições iniciais da simulação.

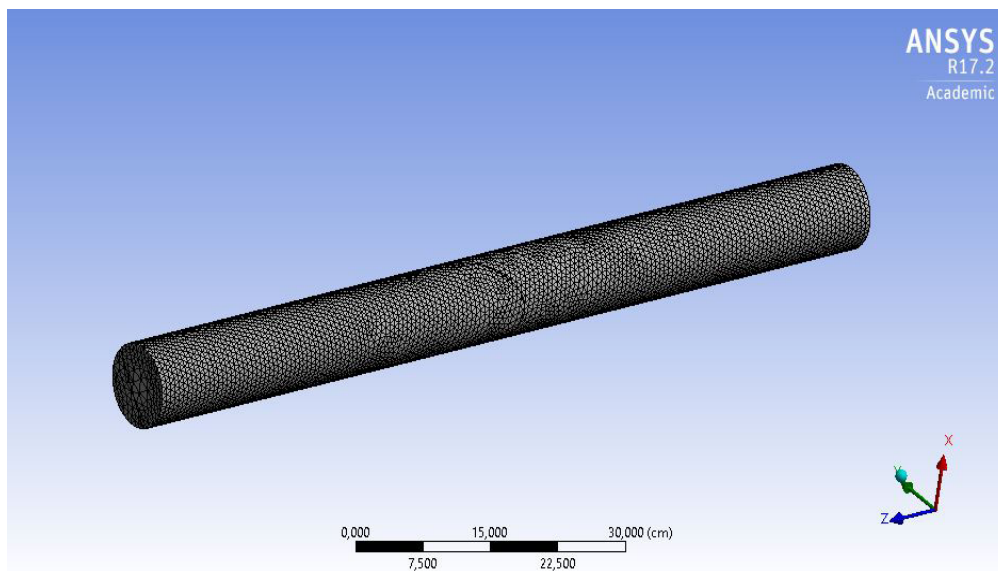


Figura 2 – Malha utilizada na simulação

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 contém os valores da variação da altura manométrica para cada ponto de medição do tubo de Pitot, além de conter as respectivas velocidades calculadas, as velocidades experimentais e as velocidades obtidas por simulação.

Ponto	r/R	Δh (mm)	Velocidade calculada (m/s)	Velocidade Experimental (m/s)	Velocidade Computacional (m/s)
1	-1	4,25	15,063013	17,13	12,502772
2	-0,8	5,03	16,382401	17,33	15,157255
3	-0,60042	5,7	17,43477	17,87	16,853611
4	-0,4	5,8	17,59184	18,23	17,309114
5	-0,19979	6,67	18,864107	18,7	17,419063
6	0	6,93	19,225368	19,23	17,43477

Tabela 1 – Resultados experimentais e computacionais

A simulação foi concluída em tempo hábil, menor que um minuto. Foi gerada uma distribuição de velocidade em três dimensões. Para fim de análise, um plano foi gerado no centro do duto, facilitando a visualização da distribuição de velocidades no duto. Essa distribuição é ilustrada na Figura 3:

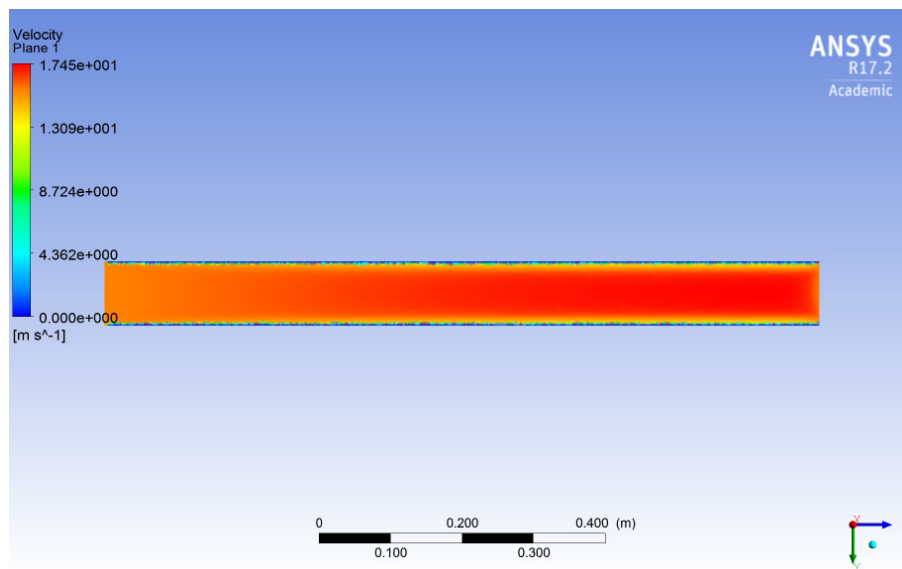


Figura 3 – Resultado da simulação

Percebe-se que somente no final, cores alaranjadas mais fortes, é onde o escoamento se encontra em estágio completamente desenvolvido. A distribuição de cores está de acordo com o que se espera para um escoamento turbulento: pouca variação no centro do duto passando para uma variação considerável próximo às paredes do mesmo.

O valor de n da Equação 7 foi determinado através do número de Reynolds, encontrando o valor igual a 7. Com isso, a razão V/\bar{V} foi calculada e os perfis de velocidade para os resultados calculado, experimental e computacional puderam ser construídos. A Figura 4 mostra os perfis para os três casos:

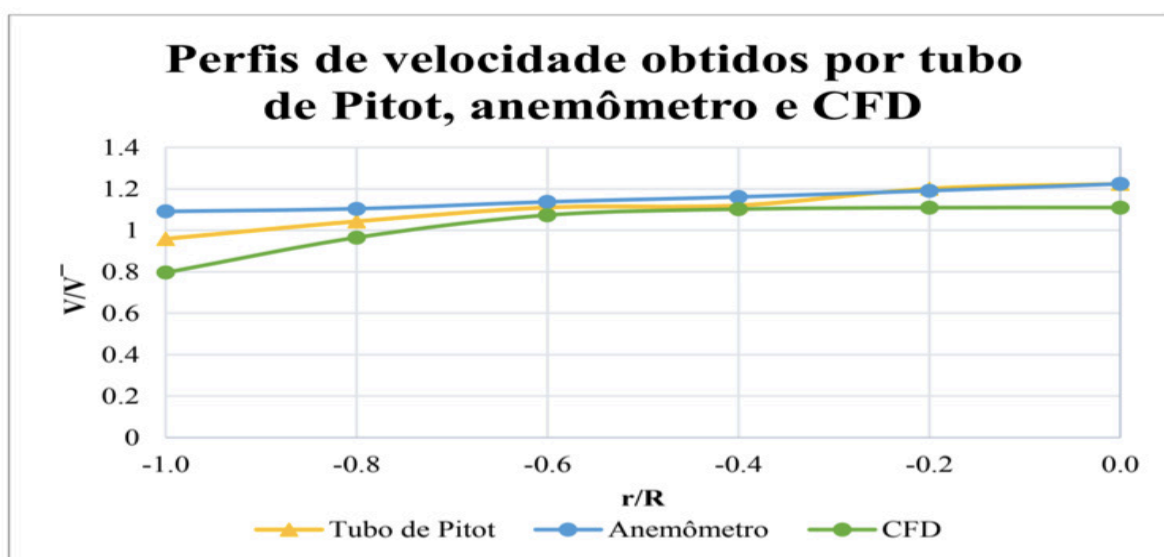


Figura 4 – Perfis de Velocidade

Para a razão dos raios igual a -1, os perfis têm valores significativamente distintos. Fisicamente é impossível medir a queda de pressão em $r = R$. O tubo de Pitot só

será capaz de medir as quedas de pressão satisfatoriamente, quando $r < R$. Pode-se perceber no módulo que mesmo quando o paquímetro acoplado ao tubo de Pitot indicava que o ponto do raio era igual raio real do tubo, o orifício do tubo de Pitot não se alinhava à parede do duto. Essa falta de regulagem explica a grande diferença de 27% em relação à velocidade experimental e de 17% em relação à velocidade teórica calculada.

4 | CONCLUSÃO

A comparação de perfis de velocidades gerados experimentalmente por Tubo de Pitot e computacionalmente gerados pelo software ANSYS CFX mostrou que o uso de simulações CFD são grandes aliadas aos processos experimentais. O resultado da simulação chegou a ser 27% diferente do resultado experimental. Devido a esse resultado, foi percebida a necessidade da correta instalação do tubo de Pitot no módulo de calibração usado. Conforme os pontos experimentais foram se aproximando do duto onde havia o escoamento de ar, a diferença de resultados chegou a 1,6%, mostrando que para essa região a simulação pode ser validada.

REFERÊNCIAS

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

FOX, R. W.; MCDOLNÁLD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

LIVI, C. P. **Fundamentos de Fenômenos de Transportes: Um texto para Cursos Básicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

PERRY, J.; PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 8 ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

ENGENHARIA DE PROCESSOS: DIMENSIONAMENTO, SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE SISTEMAS DE EVAPORAÇÃO MÚLTIPLO EFEITO DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE *KRAFT*

Jamilly Marques Gasparoni

in memoriam

Universidade Federal de São João del-Rei,
Campus Alto Paraopeba, Departamento de
Engenharia Química e Estatística
Ouro Branco – MG

Cássia Regina Santos Nunes Almeida

Universidade Federal de São João del-Rei,
Campus Alto Paraopeba, Departamento
das Engenharias de Telecomunicações e de
Mecatrônica / Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de
Engenharia Elétrica

Ouro Branco / Belo Horizonte – MG

Gustavo Matheus de Almeida

Universidade Federal de Minas Gerais, Escola
de Engenharia, Departamento de Engenharia
Química
Belo Horizonte – MG

RESUMO: A Engenharia de Processos é a engenharia de sistemas para a indústria de processos. Com a sua abordagem multidisciplinar e sistemática, o seu objetivo final é gerar conhecimento sobre as operações. Com a crescente complexidade dos processos químicos e das restrições sobre aspectos econômicos, de segurança operacional e de produção limpa, o seu papel é ainda mais fundamental. No presente trabalho, após

a modelagem matemática e validação de um sistema de evaporação múltiplo efeito de indústrias de celulose *Kraft*, exploraram-se as suas etapas de dimensionamento de equipamentos, de simulação de novos cenários e de análise de sensibilidade de variáveis-chave de processo.

PALAVRAS-CHAVE: Análise de processos químicos, Engenharia de processos, Sistema de evaporação múltiplo efeito, Dimensionamento, Simulação, Análise de sensibilidade

ABSTRACT: Process Engineering is the systems engineering for the process industry. With its multidisciplinary and systematic approach, its ultimate goal is to generate knowledge about operations. With the increasing complexity of chemical processes and restrictions on economic, operational safety and clean production, its role is even more fundamental. In the present work, after the mathematical modeling and validation of a multiple-effect evaporation system of *Kraft* pulp mills, the steps of equipment sizing, simulation of new scenarios and sensitivity analysis of key process variables were explored.

KEYWORDS: Chemical process analysis, Process engineering, Multiple-effect evaporation system, Design, Simulation, Sensitivity analysis

1 | INTRODUÇÃO

Com o advento do computador digital nos anos 40, mudou-se, por completo, a capacidade de resolução de problemas. A partir de uma representação formal do sistema de interesse, passou-se a empregar um procedimento algorítmico baseado em expressões lógicas e equações matemáticas (KLATT; MARQUARDT, 2009). Nesse contexto, surgiu a Engenharia de Sistemas de Processos (PSE; *Process Systems Engineering*), ou simplesmente Engenharia de Processos, como uma disciplina da Engenharia Química. Para melhor entendimento, citam-se os seus dois pilares: a Teoria Geral de Sistemas e a Engenharia de Sistemas.

A Teoria Geral de Sistemas define, independentemente de contexto, o que é um *sistema*: um conjunto de unidades básicas, de comportamento conhecido, cujo foco é o entendimento das interações entre elas. A Engenharia de Sistemas refere-se aos aspectos necessários para a operação de um sistema, desde a formulação do problema até a avaliação de seu desempenho. A partir desses conceitos, dado um contexto de aplicação, como o de Engenharia Química, é necessário desenvolver métodos e ferramentas para o projeto (síntese) e a análise (o foco deste capítulo) de seus sistemas (os processos químicos). A sistematização do projeto e da análise de processos é decisiva para uma operação eficiente. A Figura 1 ilustra ambos os objetivos, conhecido o modelo do processo ou do produto. Em relação à análise (problema direto), dado o fluxograma do processo, os equipamentos e os dados de operação (a estrutura e morfologia molecular do reagente), o modelo é usado para prever índices de desempenho do processo (a estrutura, morfologia e funcionalidade do produto), a partir de simulações. Em relação ao projeto (problema inverso), de modo a se atender índices de desempenho do processo (propriedades de interesse do produto), o modelo é usado para definir as condições de entrada do processo ou do produto (KLATT; MARQUARDT, 2009). Desse modo, PSE é a engenharia de sistemas para a indústria de processo, e refere-se ao tratamento, de modo sistemático, de seu comportamento em geral. Sargent (2005) descreve a engenharia química como a “Engenharia de sistemas aplicada a problemas de processos industriais”.

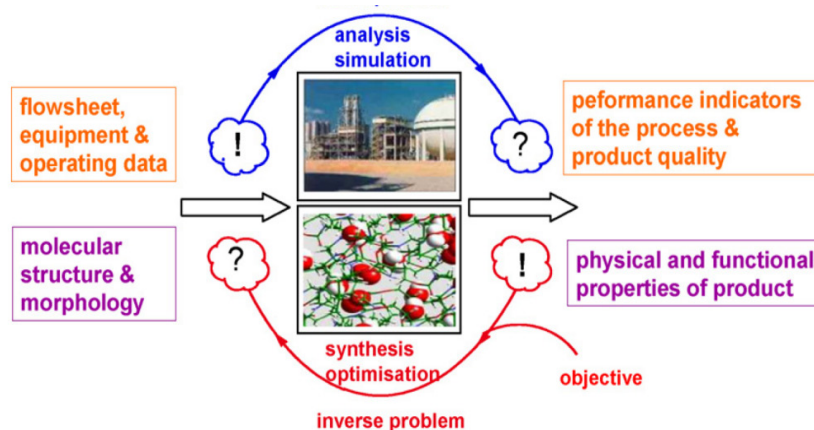


Figura 1: Síntese e análise de processo e produto, dado um modelo conhecido.
(Fonte: Klatt e Marquardt (2009))

Há um histórico de avanços em PSE (*Process Systems Engineering*) desde os anos 50, principalmente por causa dos impactos, econômico e social, das indústrias de óleo e gás. Utilizou-se esse termo, pela primeira vez, em 1961, em um volume especial de um simpósio da AIChE (*American Institute of Chemical Engineers*). Porém, a sua difusão aconteceu apenas a partir de um primeiro simpósio internacional, em Kyoto, no Japão, em 1982 (GLAVIC, 2012). Segundo Takamatsu (1983), “PSE é um campo acadêmico e tecnológico relacionado a metodologias para decisões em Engenharia Química.” Essas decisões referem-se ao planejamento, projeto, operação e controle de operações unitárias, processos químicos, ou da indústria química como um todo. A Figura 2 mostra o conceito de PSE segundo o autor, a partir de um conjunto de pilares: os fundamentos de engenharia química (termodinâmica, cinética de reação etc), a engenharia de equipamentos (reator, separador etc), os processos industriais (petroquímicos, papel e celulose etc) e as cadeias de valor (fábrica, política energética, questões sócio-econômicas). Portanto, PSE não diz respeito apenas ao processo industrial em si; porém, à cadeia de valor em seu entorno. Nessa direção, segundo a definição mais abrangente de Grossmann e Westerberg (2000), “PSE é uma série de métodos e ferramentas para melhorar o processo de tomada de decisão em relação à criação e operação da cadeia de valor de produtos químicos, ou seja, à descoberta, projeto, manufatura e distribuição de produtos químicos, em um contexto de objetivos conflitantes”. Segundo Glavic (2012), “o foco de PSE é, além do projeto, operação e controle, a otimização de processos químicos, físicos e biológicos, com o auxílio sistemático de métodos computacionais”. Portanto, o leque atual de PSE reúne os mais variados setores industriais, como por exemplo, petroquímico, mineração, material avançado, alimentício, farmacêutico e biotecnológico.

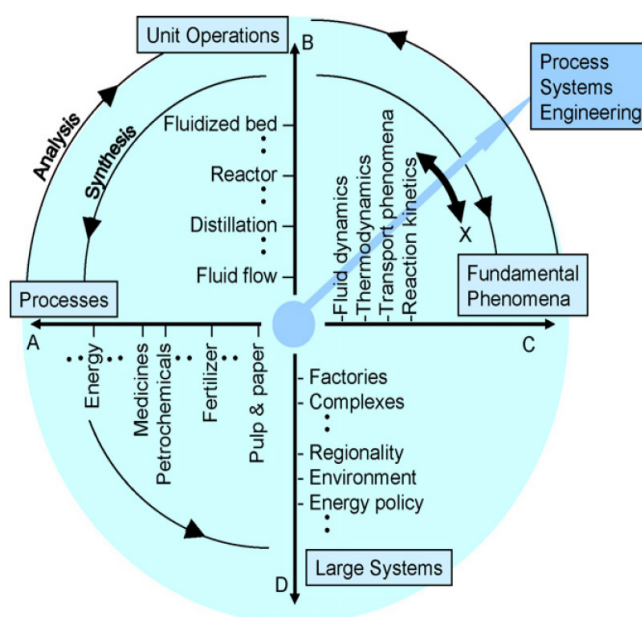


Figura 2: Natureza da Engenharia de Sistemas de Processos.

(Fonte: Takamatsu (1983))

PSE é uma disciplina com uma interface entre engenharia química, ciência da computação e métodos matemáticos. Combinam-se essas áreas para a construção, a implementação e a resolução dos modelos das unidades de processamento. Com a integração desses modelos, obtém-se o comportamento global do processo químico. Portanto, o foco de PSE é desenvolver metodologias e ferramentas para a modelagem, a simulação e a otimização de processos químicos, com o objetivo final de projeto, operação e controle de processos e produtos. Exemplos de aplicações: avaliação de rotas de produção (etapa de síntese) e de cenários de operação ou de falhas (etapa de análise). PSE tem se mostrado uma abordagem poderosa e flexível para o entendimento de sistemas químicos complexos (KLATT; MARQUARDT, 2009).

2 | OBJETIVO

O foco é a Análise de processos químicos. O objetivo é demonstrar o seu procedimento sistemático para o dimensionamento de equipamentos, a simulação de cenários operacionais e a análise de sensibilidade sobre variáveis-chave em processos. O estudo de caso é o sistema de evaporação múltiplo efeito de indústrias de celulose *Kraft*. Esse capítulo é baseado em Jamilly (2014) e Jamilly et al. (2017).

3 | SISTEMA DE EVAPORAÇÃO MÚLTIPLO EFEITO

O sistema de evaporação múltiplo efeito é uma das unidades de processamento de indústrias de celulose *Kraft*. O processo *Kraft* é o principal meio de obtenção de polpa de celulose, a matéria-prima para a fabricação de papel, em todo o mundo.

A etapa inicial desse processo é a polpação (cozimento) dos cavacos (pequenos pedaços) de madeira, cujo produto principal é a polpa de celulose, e cujo sub-produto é uma solução aquosa com compostos orgânicos (lignina, entre outros) e compostos inorgânicos de sódio e enxofre, denominada licor fraco. Essa notação é devido ao seu baixo teor de sólidos, entre 15 e 20% em massa. A viabilidade econômica do processo *Kraft* depende da recuperação e regeneração desses compostos inorgânicos para reuso na etapa de polpação. A primeira etapa nessa direção é a combustão desse licor em uma caldeira; porém, por causa de sua grande quantidade de água, é necessário, primeiramente, concentrá-lo. Esse é o papel do sistema de evaporação múltiplo efeito, isto é, aumentar a concentração do licor fraco acima de 60% em massa (VAKKILAINEN, 2000; SENAI, 1988).

O princípio dessa operação é a evaporação de parte da água do licor, que ocorre em um conjunto de trocadores de calor em série, denominados evaporadores. Para uma operação mais eficiente, o calor latente do vapor vivo (vapor de fonte externa; geralmente, a caldeira) ou do evaporado (a água evaporada do licor) do efeito anterior é usado como meio de aquecimento no efeito subsequente, à menor pressão. Esse

aproveitamento energético é o princípio fundamental de um sistema de evaporação múltiplo efeito. Um efeito é composto por um ou mais evaporadores (HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999; VENKATESH; NGUYEN, 1985). A Figura 3 é um esquema com a configuração do sistema de evaporação múltiplo efeito usado como estudo de caso, composto por 6 efeitos (a quantidade usual), cada um com um evaporador. Tem-se a alimentação do licor fraco (ou diluído) no efeito 5 e a saída do licor forte (concentrado) no efeito 1 (ou seja, $5 \rightarrow 6 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$). A sequência do fluxo de vapor é direta, com a alimentação de vapor vivo no efeito 1, e a saídas de evaporado (oriundo do efeito 6) e de condensado (oriundo do efeito 5) no efeito 6 (KUMAR et al., 2013).

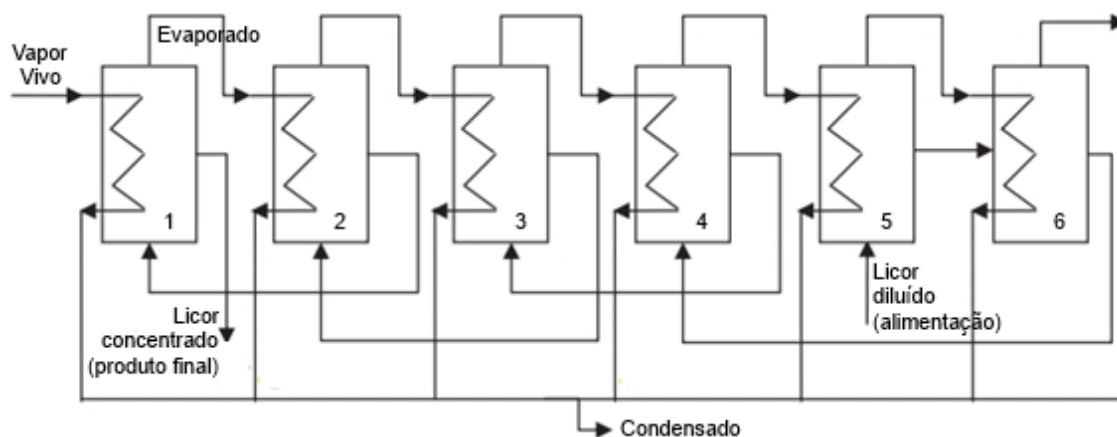


Figura 3: Esquema do sistema de evaporação de múltiplo efeito usado como estudo de caso.
(Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2013))

4 | METODOLOGIA

A Análise de processos químicos é composta por duas etapas principais, com suas respectivas sub-etapas, conforme a seguir (PERLINGEIRO, 2011). Com fins didáticos, optou-se por apresentar cada sub-etapa de modo combinado com os resultados (seção subsequente).

- **Etapas Preparatórias**
 - Reconhecimento do processo
 - Modelagem matemática
 - Estimativa de propriedades físicas e coeficientes técnicos
- **Etapas Executivas**
 - Dimensionamento
 - Simulação
 - Análise de sensibilidade

5 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Etapas Preparatórias

Reconhecimento do processo: Refere-se à identificação dos equipamentos, das correntes de processo e de sua estrutura geral (reciclos etc), conforme o fluxograma do sistema de evaporação múltiplo efeito do estudo de caso (Figura 3).

Modelagem matemática do processo: Diz respeito à construção do modelo matemático do processo a partir dos modelos dos equipamentos e da estrutura do fluxograma de processo. Para o estudo de caso, o modelo matemático consiste em equações de balanço de massa para o vapor (Equação 1), o licor (Equação 2) e o soluto do licor (Equação 3); equações de balanço de energia para o vapor (Equação 4) e o licor (Equação 5), em cada efeito, conforme o princípio de conservação: acúmulo = entrada - saída + geração - consumo ; e na equação de capacidade (Equação 6), com a descrição global de transferência de calor em cada evaporador. Ao substituir as Equações 1 e 2 nas Equações 4 e 5, respectivamente, e igualá-las à Equação 6, obtêm-se duas equações, uma para o vapor e outra para o licor, para cada efeito. Desse modo, o modelo matemático final é composto por 13 equações, ao se considerar ainda a equação de balanço global de sólidos (Equação 3), e 19 variáveis (KUMAR et al., 2013; MCCABE et al., 2005). No quadro a seguir, a notação, os subscritos e as considerações do modelo matemático.

Notação: \dot{n} = vazão mássica (kg/s); X = concentração de sólidos do licor; H = entalpia específica (kJ/kg); q = taxa de transferência de calor (kJ/s); U = coeficiente global de transferência de calor ($W/(m^2 \cdot ^\circ C)$), uma medida da resistência total ao fluxo de calor do meio de aquecimento para o licor; A = área de troca térmica (m^2); T = temperatura ($^\circ C$).

Subscritos: e , s , lic , liq , vap , sat , e as , entrada, saída, licor, líquido, vapor, saturado e superaquecido, respectivamente.

Considerações: (1) Vapor de saída como líquido saturado (a partir das Equações 1 e 4, $q_s = \dot{m} \cdot Y$, em que $\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ e γ = calor latente); (2) Não há perda de calor ($q_s = q_e$); (3) Não há perda de sólidos do licor (Equação 3); (4) Coeficientes globais de transferência de calor (U), constantes ([1160 (efeito 1), 1220, 1280, 1335, 1365, 1400 (efeito 6)] $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$); (5) Configuração do fluxo do licor: efeito 5 (alimentação do licor diluído) \rightarrow 6 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow efeito 1 (saída do licor concentrado); (6) Configuração do fluxo de vapor: efeito 1 (alimentação de vapor vivo) \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow efeito 6 (saídas de evaporado e de condensado) (KUMAR et al., 2013).

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s \quad (1)$$

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s + (\dot{m}_e - \dot{m}_s) \quad (2)$$

$$\dot{m}_e \cdot X_e = \dot{m}_s \cdot X_s \quad (3)$$

$$\dot{m}_e \cdot H_e = \dot{m}_s \cdot H_s + q_s \quad (4)$$

$$\dot{m}_e \cdot H_e + q_e = \dot{m}_s \cdot H_s + (\dot{m}_e - \dot{m}_s) \cdot H_s \quad (5)$$

$$q = U \cdot A \cdot (T_{vap,sat} - T_{lic,s}) \quad (6)$$

Ainda calcularam-se os índices usuais de desempenho de sistemas de evaporação múltiplo efeito, conforme as Equações 7 a 9 (MCCABE et al., 2005).

$$economia\ de\ vapor = massa_{\acute{a}gua\ evaporada} / massa_{vapor\ vivo} \quad (7)$$

$$capacidade\ de\ evapora\c{c}\tilde{a}o = massa_{\acute{a}gua\ evaporada} / \Delta t \quad (8)$$

$$consumo\ de\ vapor = capacidade / economia \quad (9)$$

Estimação de propriedades físicas e coeficientes técnicos: Refere-se à estimação de parâmetros e coeficientes contidos no modelo matemático. Para o licor, empregaram-se as correlações experimentais a seguir (HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999; MASSE et al., 1986): Massa específica (kg/m³) (Equação 10), calor específico (kJ/(kg·K)) (Equação 11), viscosidade cinemática (mm²/s) (Equação 12), entalpia específica (kJ/kg) (Equação 13), e elevação do ponto de ebulição (EPE) (Equação 14). O EPE é a diferença entre as temperaturas de ebulição do licor e da água pura à mesma pressão, dado o teor de sólidos do licor. Observa-se que as propriedades do licor são função de sua concentração (X) e temperatura (T).

$$\rho = (997 + 649 \cdot X)[1,008 - 0,237 \cdot (T_{lic}/1000) - 1,94 \cdot (T_{lic}/1000)^2] \quad (10)$$

$$c_p = 4,216 \cdot (1 - X) + [1,675 + (3,31 \cdot T_{lic})/1000] \cdot X + (4,87 - 20 \cdot T_{lic}/1000) \cdot (1 - X) \cdot X^3 \quad (11)$$

$$\mu = \exp((-2,4273 + 3,3532 \cdot X + 3,7654 \cdot X^2 - 2,4907 \cdot X^3) + (6,1347e7 - 5,442e7 \cdot X + 21,915e7 \cdot X^2 + 17,042e7 \cdot X^3)/T_{lic}^3) \quad (12)$$

$$H = c_p(T_{lic} - T_{ref}) \quad (13)$$

$$EPE = (6,173 \cdot X - 7,48 \cdot X^{1,5} + 32,747 \cdot X^2) \cdot [1 + 0,006 \cdot (T_{vap} - 3,7316)] \quad (14)$$

Para a água, empregaram-se as correlações experimentais a seguir (HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999): Entalpia da água (kJ/kg) (Equação 15), entalpia do vapor saturado (kJ/kg) (Equação 16), entalpia do vapor superaquecido (kJ/kg) (Equação 17), e calor latente de vaporização (kJ/kg) (Equação 18).

$$H_{liq} = \alpha \cdot T_{liq} + \beta \quad (\text{em que } \alpha = 4,1832 \text{ e } \beta = 0,127011) \quad (15)$$

$$H_{vap} = \gamma \cdot T_{vap} + \delta \quad (\text{em que } \gamma = 1,75228 \text{ e } \delta = 2.503,35) \quad (16)$$

$$H_{vap,sa} = \left[\frac{A \cdot (T_{vap,sa} - T_{vap,sat}) + B/2 \cdot (T_{vap,sa}^2 - T_{vap,sat}^2) + C/3 \cdot (T_{vap,sa}^3 - T_{vap,sat}^3) + D/4 \cdot (T_{vap,sa}^4 - T_{vap,sat}^4)}{MM_{\hat{a}gua}} \right] \quad (17)$$

(em que $A = 33,46, B = 0,6880 \cdot 10^{-2}, C = 0,7604 \cdot 10^{-5},$
 $D = -3,593 \cdot 10^{-9}, e MM_{\hat{a}gua}(\text{massa molecular}) = 18,01508 \text{ g/mol}$)

$$\lambda = 2.519,5 - 2,653 \cdot T_{vap} \quad (18)$$

5.2 Etapas Executivas

A segunda fase de uma Análise de processos químicos diz respeito às etapas executivas, ou seja, ao dimensionamento e à simulação. No dimensionamento, utiliza-se o modelo matemático para o cálculo das dimensões dos equipamentos e dos consumos de insumos e utilidades, de modo a atender as variáveis especificadas, subdivididas em condições conhecidas (CC) e em metas de projeto e de operação (MPO). Na simulação, com o mesmo modelo matemático, o objetivo é obter o comportamento do processo dimensionado sob cenários diferentes de operação, dado um conjunto de condições conhecidas (CC), definido com as dimensões dos equipamentos e as vazões e condições das correntes de alimentação (PERLINGEIRO, 2011).

Dado o modelo matemático com 13 equações e 19 variáveis (Tabela 1), e a especificação de 6 variáveis (Tabela 2), o número de incógnitas é 13, e o número de graus de liberdade (GL), zero. Portanto, seja para o dimensionamento ou para a simulação, o sistema de equações é consistente determinado, quando não é necessário um módulo de otimização para a sua resolução. Pode-se observar que há um sistema de equações não-lineares próprio de cada abordagem. Utilizou-se o método simultâneo para a resolução de ambos, com a função *fsolve* do *software* MATLAB (vR2009a; aquisição via projeto FAPEMIG Demanda Universal 01/2009, APQ-02544-09).

Variáveis
Área de troca térmica (a mesma entre os evaporadores)
Pressão de operação (em cada evaporador; efeito 1 – efeito 6)
Vazão mássica de entrada do vapor vivo (efeito 1)
Pressão de entrada do vapor vivo (efeito 1)
Vazão mássica de entrada do licor (efeito 5)
Temperatura de entrada do licor (efeito 5)
Concentração de entrada do licor (efeito 5)
Vazão mássica de saída do licor (em cada evaporador; efeito 1 – efeito 6)
Concentração de saída do licor (efeito 1)

Tabela 1: Modelo matemático: Variáveis.

Dimensionamento	Valor
Fluxo de licor(e) (kg/s) ⁽¹⁾	23,98
Concentração do licor(e) (kg/kg) ⁽¹⁾	0,10
Temperatura do licor(e) (°C) ⁽¹⁾	80
Pressão do vapor vivo (Pa) ⁽¹⁾ (ou T = 139 °C)	3,510×10 ⁵
Concentração do licor(s) (kg/kg) ⁽²⁾	0,5
Pressão de operação (efeito 6) (Pa) ⁽²⁾	11.727
Simulação	Valor
Fluxo de licor(e) (kg/s) ⁽¹⁾	23,98
Concentração do licor(e) (kg/kg) ⁽¹⁾	0,10
Temperatura do licor(e) (°C) ⁽¹⁾	80
Pressão do vapor vivo (Pa) ⁽¹⁾ (ou T = 139 °C)	3,510×10 ⁵
Fluxo de vapor vivo (kg/s) (perturbação de +5%) ⁽¹⁾	4,4586
Área de troca térmica (a mesma entre os evaporadores) (m ²) ⁽¹⁾	554,4000

Tabela 2: Variáveis especificadas: Dimensionamento e Simulação, conforme Kumar et al. (2013) ((e) = entrada efeito 5 e (s) = saída efeito 6).

⁽¹⁾ Condições conhecidas.

⁽²⁾ Metas de projeto e de operação.

5.2.1 Dimensionamento

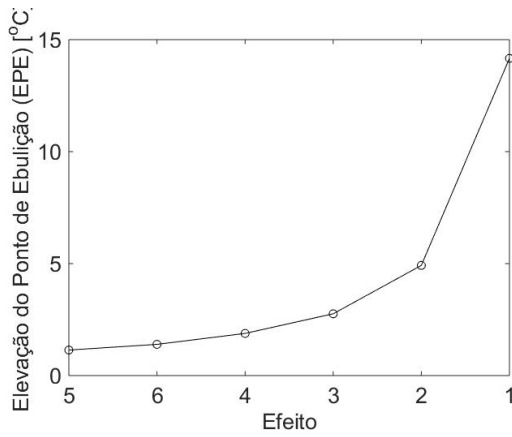
A Tabela 3 contém o resultado da etapa de dimensionamento, com os valores para as variáveis do vapor e do licor em cada efeito, além dos índices de desempenho. Validou-se esse resultado, e portanto, o modelo matemático (subseção 5.1), ao compará-lo com aquele em Kumar et al. (2013) (valores entre parênteses). Pode-se observar que a área de troca térmica, comum a cada evaporador, é igual a 554,4 m², e a vazão mássica de vapor vivo, a 4,2 kg/s.

Variável / Efeito	1	2	3	4	5	6
Licor						
Concentração(e) (kg/kg)	0,2806 (0,2883)	0,2013 (0,2067)	0,1606 (0,1639)	0,1384 (0,1401)	0,1	0,1151 (0,1157)
Concentração(s) (kg/kg)	0,5	0,2806 (0,2883)	0,2013 (0,2067)	0,1606 (0,1639)	0,1151 (0,1157)	0,1384 (0,1401)
Vazão(e) (kg/s)	8,5457 (8,3173)	11,9117 (11,6031)	14,9256 (14,627)	17,3247 (17,1105)	23,98	20,8200 (20,7300)
Vazão(s) (kg/s)	4,7960 (4,7960)	8,5457 (8,3173)	11,9117 (11,6031)	14,9256 (14,627)	20,8200 (20,7300)	17,3247 (17,1105)
Temperatura(e) (°C)	98,2855 (99,4662)	82,5867 (83,4384)	70,4266 (71,0077)	50,3945 (50,419)	80	61,1306 (61,3928)
Temperatura(s) (°C)	124,7940 (125,2157)	98,2855 (99,4362)	82,5867 (83,4384)	70,4266 (71,0077)	61,1306 (61,3928)	50,3945 (50,4190)
EPE (°C)	14,1631 (14,1838)	4,9192 (5,1611)	2,7591 (2,8805)	1,8824 (1,9428)	1,1405 (1,1489)	1,394 (1,4190)
Calor específico (kg/(kg×K))	3,6404 (3,3006)	3,7804 (3,6275)	3,8572 (3,7704)	3,8962 (3,8507)	3,9913 (3,9506)	3,9516 (3,8924)
Vapor						

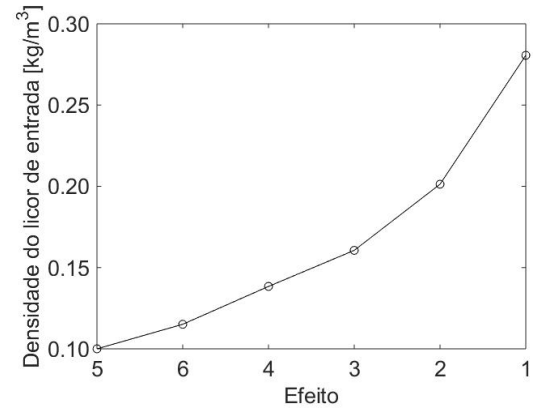
Temperatura(e) (°C)	139	110,6310 (111,0319)	93,3663 (94,3051)	79,8276 (80,5579)	68,5442 (69,0649)	59,9900 (60,2439)
Temperatura(s) (°C)		110,6310 (111,0319)	93,3663 (94,3051)	79,8276 (80,5579)	68,5442 (69,0649)	59,9900 (60,2439)
Vazão(e) (kg/s)		4,2463 (3,8028)	3,7497 (3,5213)	3,3659 (3,2858)	3,0139 (3,0239)	2,3991 (2,4835)
Vazão(s) (kg/s)		3,7497 (3,5213)	3,3659 (3,2858)	3,0139 (3,0239)	2,3991 (2,4825)	3,1500 (3,2500)
Índice de desempenho						
Área (m ²)	554,4000 (591,9614)	-	-	-	-	-
Consumo de vapor (kg/s)	4,2463 (3,8028)	-	-	-	-	-
Capacidade de evaporação (kg/s)	19,1796 (19,1840)	-	-	-	-	-
Economia de vapor (kg/kg)	4,5167 (5,0447)	-	-	-	-	-

Tabela 3: Dimensionamento: Resultado e validação (variáveis especificadas em negrito, conforme a Tabela 2); resultado de Kumar et al. (2013) entre parêntesis; (e) = entrada e (s) = saída)

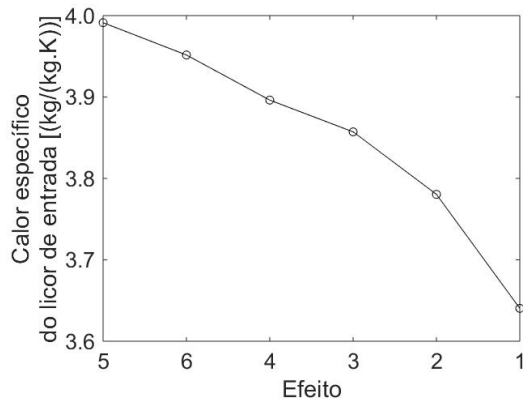
Segue um exemplo de uso desses resultados. A Figura 4 mostra o comportamento de propriedades do licor ao longo do sistema de evaporação múltiplo efeito. A elevação de ponto de ebulição (EPE) do licor, em (a), depende da quantidade e composição de seus compostos orgânicos e inorgânicos. Quanto mais diluído o licor, menor essa diferença de temperatura em relação à água pura à mesma pressão. Pode-se observar o seu menor valor para o efeito 5, que é o ponto de alimentação do licor. O EPE aumenta gradativamente até o efeito 1, que é o ponto de maior concentração do licor. O comportamento da densidade do licor, em (b), é similar ao do EPE, sendo, em baixas concentrações, em torno de 10% (valor de entrada no efeito 5), próximo a da água à pressão atmosférica (1000 kg/m³). O calor específico do licor, em (c), depende dos calores específicos das substâncias elementares. Quanto maior a sua concentração e temperatura, menor o seu valor, e conseqüentemente, de sua entalpia. O menor valor ocorre na saída do sistema de evaporação múltiplo efeito (efeito 6), quando a concentração e a temperatura do licor são máximos. A viscosidade dinâmica do licor (μ , em Pa·s), em (d), é obtida a partir da viscosidade cinemática (ν , em m²/s; Equação 12) ($\nu = \mu / \rho$, em que ρ é a densidade do licor, em kg/m³). Quanto menor o seu valor, mais fácil o escoamento do licor ao longo dos evaporadores. Com o seu aumento em concentrações mais altas de licor e a sua diminuição em temperaturas mais baixas de licor, o fluxo de licor em contra-corrente com o de vapor favorece o escoamento do licor, dada a sua máxima temperatura no efeito 1 (HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999).



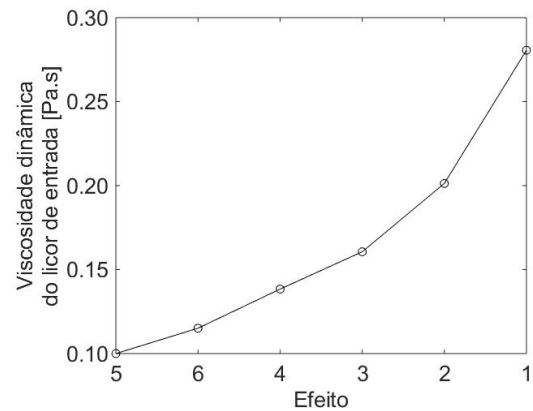
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4: Propriedades físicas do licor em cada evaporador: (a) Elevação do ponto de ebulição, (b) densidade, (c) calor específico e (d) viscosidade dinâmica.

A etapa de simulação, a seguir, usa o modelo o conjunto de valores obtidos na etapa de dimensionamento, da vazão mássica de vapor vivo e da área de troca térmica dos evaporadores, como o caso-base para a análise de cenários.

5.2.2 Simulação

Após a obtenção e validação do modelo matemático, com o objetivo de se obter o comportamento do sistema de evaporação sob novos cenários, perturbou-se a vazão de vapor vivo em +5% (cenário 1) e em -5% (cenário 2), a partir do valor-base de 4,2 kg/h (Tabela 3). Desse modo, os dados de entrada para as simulações são aqueles do dimensionamento, exceto para a vazão de vapor vivo. A Tabela 4 contém o resultado da etapa de simulação para o cenário 1, com os valores para as variáveis do vapor e do licor em cada efeito, além dos índices de desempenho.

Pode-se observar que a concentração final do licor aumenta de 50% (caso-base; Tabela 3) para 62,9% (cenário 1) e diminui para 36,2% (cenário 2; não mostrado). Já a capacidade de evaporação da planta aumenta para 21,1 kg/s (cenário 1) e diminui para 17,4 kg/s (cenário 2), em relação ao valor-base de 19,2 kg/s (Tabela 3). Esse tipo de análise mostra a importância da etapa de simulação, com o objetivo de análise de

novos cenários e avaliação de sua viabilidade prática.

Variável / Efeito	1	2	3	4	5	6
Licor						
Concentração(e) (kg/kg)	0,3541	0,2330	0,1781	0,1498	0,1	0,1187
Concentração(s) (kg/kg)	0,6289	0,3541	0,2330	0,1781	0,1187	0,1498
Vazão(e) (kg/s)	6,7707	10,2882	13,4623	16,0022	23,98	20,1853
Vazão(s) (kg/s)	2,8680	6,7707	10,2882	13,4623	20,1853	16,0022
Temperatura(e) (°C)	90,1983	71,8326	58,5037	35,6423	80	48,4722
Temperatura(s) (°C)	124,0833	90,1983	71,8326	58,5037	48,4722	35,6423
EPE (°C)	20,9217	6,9675	3,3000	2,0746	1,1219	1,4506
Calor específico (kg/kg×K)	3,5097	3,7125	3,8150	3,8647	3,9913	3,9389
Vapor						
Temperatura(e) (°C)	139	103,1615	83,2308	68,5326	56,4290	47,3502
Temperatura(s) (°C)	103,1615	83,2308	68,5326	56,4290	47,3502	34,1916
Vazão(e) (kg/s)	4,4586	3,9026	3,5174	3,1740	2,5399	3,7946
Vazão(s) (kg/s)	3,9026	3,5174	3,1740	2,5399	3,7946	4,1830
Índice de desempenho						
Área (m ²)	554,4000	-	-	-	-	-
Consumo de vapor (kg/s)	4,4586	-	-	-	-	-
Capacidade de evap. (kg/s)	21,1115	-	-	-	-	-
Economia de vapor (kg/kg)	4,7349	-	-	-	-	-

Tabela 4: Simulação: Resultado após perturbação de +5% na vazão de vapor vivo (variáveis especificadas em negrito, conforme a Tabela 2); (e) = entrada e (s) = saída)

A Figura 5 mostra os perfis da concentração e da temperatura do licor ao longo dos evaporadores para o caso-base (etapa de dimensionamento) e os novos cenários (etapa de simulação). Esse tipo de gráfico é válido para prever o comportamento de variáveis-chave do processo em torno de seu ponto nominal de operação.

Concluindo, observa-se a importância da Análise de processos químicos para o projeto e a operação dos processos. Ao se conhecer o comportamento do processo no ponto nominal (etapa de dimensionamento) e no seu entorno (etapa de simulação), pode-se avaliar se o seu desempenho irá atender às metas de projeto e de operação, dado as condições conhecidas.

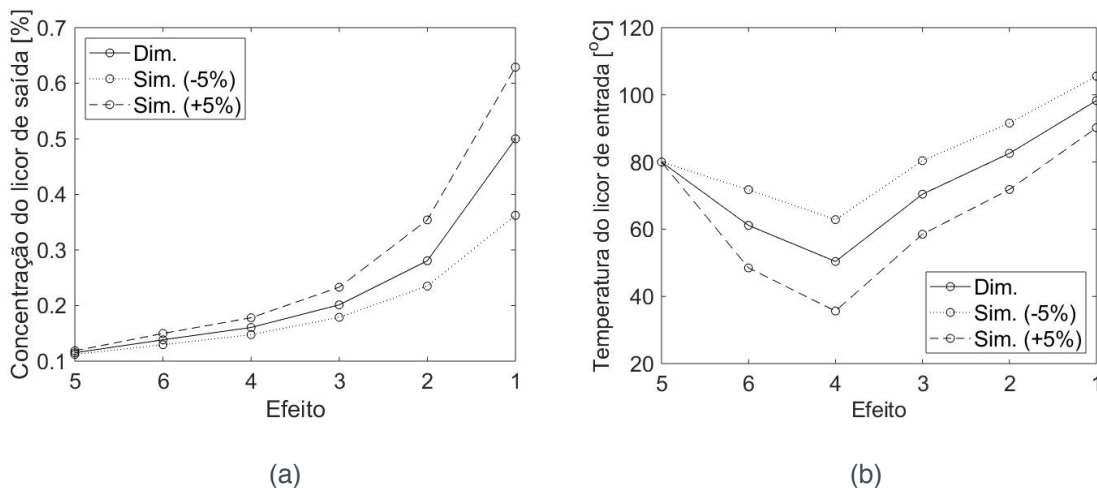


Figura 5: Comportamento da concentração e da temperatura do licor em cada evaporador nas etapas de dimensionamento (caso-base) e simulação (com perturbações de $\pm 5\%$ na vazão de vapor vivo em relação ao caso-base).

5.2.3 Análise de Sensibilidade

A Análise de processos químicos (dimensionamento e simulação) desenvolve-se em um ambiente de incertezas. As principais fontes de incerteza são os modelos matemáticos e os valores dos parâmetros físicos. Um modelo nem sempre é capaz de descrever, com precisão adequada, os fenômenos que ocorrem nos equipamentos e nas correntes de processo. A determinação de um parâmetro é geralmente a partir de experimentos, portanto, sujeita a erros experimentais, ou a partir de condições conhecidas, diferentes daquelas do processo. Esse é o caso do calor específico do licor e do coeficiente global de transferência de calor. Ainda é possível ter a sua variação durante a operação do processo, a partir de alterações estruturais nos equipamentos, como incrustações em evaporadores, ou devido à influência de outras unidades de processamento a montante e/ou a jusante (PERLINGEIRO, 2011).

Com a possível discrepância entre o comportamento previsto, segundo o modelo matemático, e aquele real, conforme o processo em operação, deve-se realizar uma análise de sensibilidade de variáveis relevantes para o processo, geralmente metas de projeto e de operação, em função de desvios em variáveis especificadas e parâmetros. Em resumo, o objetivo de um estudo de análise de sensibilidade é avaliar o efeito da incerteza, comum às etapas de modelagem matemática e de estimativa de propriedades e coeficientes, sobre o projeto (dimensionamento) e a operação (simulação) (PERLINGEIRO, 2011).

Para a sua formulação matemática, considerar uma variável relevante para o dimensionamento ou a simulação, e, um parâmetro de valor incerto. O valor exato da função Sensibilidade é obtido a partir de, em, ou seja, com os parâmetros e variáveis especificadas em seus respectivos valores-base. Para uma análise independente das unidades de e, dividi-se, respectivamente, pelos valores-base, e (Equação 19). Como o cálculo exato é geralmente inviável, utiliza-se uma aproximação numérica

(Equação 20), em que $\Delta\xi$ é o incremento em relação ao ponto-base. Desse modo, a função Sensibilidade da variável em relação ao parâmetro é dada conforme a Equação 21 (PERLINGEIRO, 2011).

$$S(F; \xi) = \left| \frac{\partial [F(\xi)/F(\bar{\xi})]}{\partial (\xi/\bar{\xi})} \right|_{\bar{\xi}} = \left| \frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi} \right|_{\bar{\xi}} \cdot \frac{\bar{\xi}}{F(\bar{\xi})} \quad (19)$$

$$\frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi} \approx \frac{F(\bar{\xi} + \Delta\xi) - F(\bar{\xi})}{\Delta\xi} \quad (20)$$

$$S(F; \xi) \approx \frac{F(\bar{\xi} + \Delta\xi) - F(\bar{\xi})}{\Delta\xi} \cdot \frac{\bar{\xi}}{F(\bar{\xi})} = \frac{F(\bar{\xi} + \Delta\xi) - F(\bar{\xi})}{F(\bar{\xi})} \cdot \frac{\bar{\xi}}{\Delta\xi} \quad (21)$$

Realizou-se um estudo de análise de sensibilidade sobre a concentração final do licor. A Figura 6 mostra a sua função Sensibilidade em relação à incerteza no coeficiente global de transferência de calor (U) do efeito 6, entre -5% e +5%, dado o seu valor nominal de 1400 W/(m²·°C). Por exemplo, para uma incerteza de +5% no parâmetro U, a sensibilidade da concentração final do licor é baixa, igual a 0,2%, ou seja, o seu valor passaria de 0,5 (valor de referência; Tabela 1) para 0,505.

Esse tipo de análise é útil para avaliar a margem de operação do processo sem perdas significativas de desempenho. Em outras palavras, dadas as fontes de incerteza, a análise de sensibilidade é importante para verificar a robustez das operações, ou seja, até que ponto é viável operar o processo sem comprometer, de modo significativo, as metas de projeto e de operação.

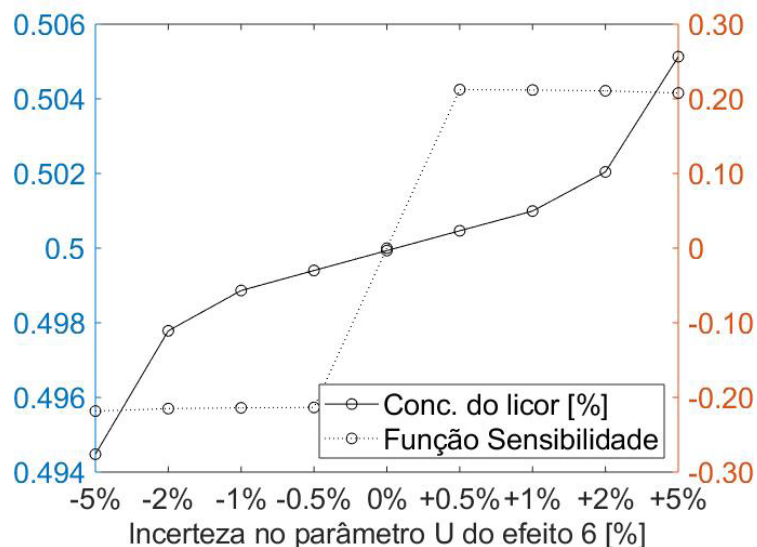


Figura 6: Análise de sensibilidade da concentração final do licor em relação ao coeficiente global de transferência de calor (U) do efeito 6, com valor nominal de nominal de 1400 W/(m²·°C).

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Demonstrou-se uma aplicação da Análise de processos químicos, com a exemplificação das atividades de dimensionamento de equipamentos, de simulação de novos cenários, e de análise de sensibilidade de variáveis-chave, após a modelagem matemática, seguida de validação, de um sistema de evaporação múltiplo efeito de indústrias de celulose *Kraft*. Ressalta-se o caráter sistemático e multidisciplinar da área de Engenharia de (Sistemas de) Processos (PSE; *Process Systems Engineering*), e o seu papel para um maior entendimento das operações. Com a maior complexidade dos processos, e as regulamentações mais restritivas sobre aspectos econômicos, de segurança operacional e de produção limpa, é crescente a sua importância para a manutenção e a expansão das indústrias químicas.

REFERÊNCIAS

GASPARONI, J.M. **Análise de processos químicos: Dimensionamento, simulação e análise de sensibilidade de sistemas de evaporação múltiplo efeito de indústrias de celulose Kraft**. Trabalho de Conclusão de Curso, Orientador: Gustavo Matheus de Almeida, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, p. 47, 2014.

GASPARONI, J.M.; OLIVEIRA, L.A.F.; AGUIAR, M.O.; ALMEIDA, C.R.S.N.; ALMEIDA, G.M. **Dimensionamento, simulação e análise de sensibilidade de sistemas de evaporação múltiplo efeito de indústrias de celulose Kraft**. In: **Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC)**, 3335-3340, São Paulo, Blucher, 2017. DOI: <http://www.dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-417>

GLAVIC, P. Thirty Years of International Symposia on Process Systems Engineering, **Current Opinion in Chemical Engineering**, vol. 1, p. 421-429, 2012.

GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. Research challenges in process systems engineering. **AIChE Journal**, vol. 46, no. 9, p. 1700-1703, 2000.

HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. Evaporation of black liquor, In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.J. (eds.) **Chemical pulping** (book 6B), Cap. 12, Helsinki: Fapet Oy, 1999.

KLATT, K.-U.; MARQUARDT, W. Perspectives for process systems engineering: Personal views from academia and industry, **Computers and Chemical Engineering**, vol. 33, no. 3, p. 536-550, 2009.

KUMAR, D.; KUMAR V.; SINGH, V. P. Modeling and dynamic simulation of mixed feed multi-effect evaporators in paper industry. **Applied Mathematical Modelling**, v. 37, p. 384-397, 2013.

MASSE, M. A.; KIRAN, E.; FRICKE, A. L. Freezing and glass transition phenomena in polymer-diluent mixtures, **Polymer**, v. 27, p. 619-622, 1986.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 7th ed., Singapura: McGrawHill, 2005.

PERLINGEIRO, C. A. G. Engenharia de processos: **Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**, 1a ed., São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

SARGENT, R. Process systems engineering: A retrospective view with questions for the future,

Computers and Chemical Engineering, vol. 29, no. 6, p. 1237-1241, 2005.

SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial); IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.). **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, vol. 1, 2a ed., São Paulo: IPT, 1988.

TAKAMATSU, T. The nature and role of process systems engineering. **Computers and Chemical Engineering**, vol. 7, no. 4, p. 203-218, 1983.

VAKKILAINEN, E. Chemical Recovery. In: Gullichsen, J. e Fogelholm, C.-J. (eds.), **Chemical pulping**, Book 6B, Papermaking and Science Technology Series, Cap. 11, B6-B34, FapetOy, 2000.

VENKATESH, V.; NGUYEN, X. N. Evaporation and concentration of black liquor, In: HOUGH, G. **Chemical recovery in the alkaline pulping process**, Cap. 3, Atlanta: Tappi, 1985.

PROJETO DE HIDROCICLONES USANDO OTIMIZAÇÃO ROBUSTA E ESTUDO DO EFEITO DA ROBUSTEZ

Vitor Alves Garcia

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

Fran Sérgio Lobato

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

Luiz Gustavo Martins Vieira

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

RESUMO: Os hidrociclones são equipamentos utilizados em diversos setores industriais para promover a separação entre uma fase discreta, normalmente um sólido particulado, e uma fase contínua líquida. O desempenho destes equipamentos é determinado através de três características: poder de separação, concentração e consumo energético. Tais aspectos apresentam comportamento conflitante entre si e são altamente dependentes das dimensões do separador. Dessa forma, a determinação das dimensões de um hidrociclone que resultam em valores satisfatórios das características mencionadas constitui um problema de otimização multi-objetivo. Nos hidrociclones existem diversas fontes de incertezas nas medições e na

fabricação do equipamento, por essa razão é necessário a utilização do conceito de robustez para reduzir a sensibilidade dos resultados a pequenas perturbações no vetor de variáveis de projeto e/ou parâmetros. Assim, neste trabalho são estimados modelos das respostas eficiência total, razão de líquido e número de Euler do hidrociclone, de forma nominal (sem robustez) e robusta. Os dois tipos de modelos gerados são comparados quanto à sua sensibilidade a perturbações. Por fim, é realizado o projeto robusto das dimensões do hidrociclone para a obtenção de separadores de alto desempenho em todos os aspectos. Os resultados obtidos demonstram que a inserção de robustez no ajuste dos modelos os deixa menos sensível a perturbações, todavia, conforme esperado, reduz o valor do coeficiente de determinação. Além disso, na otimização das dimensões do hidrociclone observou-se que o aumento do nível de robustez reduz a diversidade dos hidrociclones ótimos obtidos. Finalmente, foram encontrados separadores de bom desempenho em todas as características consideradas.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrociclone, Otimização, Evolução Diferencial, Robustez.

ABSTRACT: The hydrocyclones are equipment used in multiple areas of industry to separate a discrete phase, normally a particulate solid, and a continuous liquid phase. The hydrocyclone's

performance is evaluated by three characteristics: separation and concentration capacity and energy demand. These aspects have a conflicting behavior with each other and present a high dependence with the separator's dimensions. Thus, the determination of a hydrocyclone's dimensions configures a multi-objective optimization problem. During the design of this equipment there are many uncertainties associated with measure and manufacture. In this case, it is necessary to use the robustness concept to determine results less sensible to perturbations in parameters and design variables vectors. In this work, mathematical models that represent the total efficiency, liquid ratio and Euler number are estimated in nominal (without robustness) or robust context. The estimated models are compared in terms of sensitivity to perturbations. Different optimization problems are formulated to obtain the hydrocyclone's dimensions in relation to separators performance. The results demonstrated that the robustness insertion lead with models less sensible to perturbations, but with the reduction of determination coefficient. Additionally, in the hydrocyclone's dimensions optimization, it was noticed that the increase of robustness level implies in reduction of diversity of obtained hydrocyclones. Finally, it was obtained separators with good performance in relation to separation and concentration capacity and energy demand.

KEYWORDS: Hydrocyclone, Optimization, Differential Evolution, Robustness.

1 | INTRODUÇÃO

Os hidrociclones são equipamentos largamente aplicados na indústria, cuja finalidade é promover a separação de uma fase discreta, que pode ser sólida ou líquida, de uma fase contínua líquida. Dentre as aplicações industriais deste tradicional equipamento de separação, pode-se citar o uso no processo de produção têxtil, em mineração, em petroquímica e em biocombustíveis.

Estes separadores são constituídos por uma seção cilíndrica, onde ocorre a alimentação da suspensão de forma tangencial, e uma seção cônica. O processo de separação nestes equipamentos ocorre devido à ação de uma força centrífuga, decorrente do movimento rotacional descrito pela suspensão dentro do equipamento e da diferença de densidade entre as fases. A força centrífuga faz com que as partículas maiores e mais densas da fase discreta sejam separadas da fase contínua e sejam conduzidas para a saída inferior do separador, denominada de *underflow*, enquanto que as partículas menores e menos densas saem junto com a maior parte da fase líquida pela saída de *overflow*, na parte superior do equipamento (SVAROVSKY, 1984).

Tradicionalmente, o desempenho das operações de hidrociclonagem é determinado pelo poder de separação, de concentração e consumo energético do equipamento (VIEIRA, 2006). Estas três características são altamente dependentes das dimensões geométricas do hidrociclone. Dessa forma, a busca por hidrociclones de bom desempenho em relação a estes três aspectos configura um problema de otimização multi-objetivo.

Normalmente, nos problemas de otimização não são levados em consideração

incertezas em relação às variáveis de projeto e/ou parâmetros. Neste contexto, pequenas perturbações podem fazer com que os resultados obtidos sejam bem diferentes dos obtidos de forma nominal (sem robustez). Segundo Taguchi (1984), define-se otimização robusta como uma estratégia capaz de produzir uma solução pouco sensível, sob determinadas condições, a pequenas alterações no vetor de variáveis de interesse. É importante ressaltar que uma solução robusta pode não coincidir com a solução nominal, sendo assim a solução robusta tende a ter um resultado “depreciado” em relação à solução nominal.

No caso dos hidrociclones, estas incertezas podem decorrer de imprecisões no processo de fabricação do equipamento, do desgaste das partes do separador por abrasão durante a operação ou mesmo devido às imprecisões na estimativa dos modelos que descrevem o comportamento do equipamento (GARCIA, 2018). Dessa forma, faz-se necessário a utilização de uma técnica para inserção de informações sobre incertezas no vetor de variáveis de projeto durante o processo de otimização de hidrociclones de modo que possa ser obtida uma solução menos sensível a pequenas perturbações.

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem por objetivo formular um problema de otimização multi-objetivo para analisar as respostas que representam a capacidade de separação e de concentração, bem como o consumo energético via determinação das variáveis geométricas que caracterizam o hidrociclone. Além disso, também objetiva-se associar o conceito de Média Efetiva – ME (DEB; GUPTA, 2006), ferramenta empregada para análise de robustez, ao algoritmo de Evolução Diferencial – ED (STORN; PRICE, 1995), ferramenta responsável pela determinação da configuração ótima de projeto.

2 | EVOLUÇÃO DIFERENCIAL E OTIMIZAÇÃO ROBUSTA

2.1 Evolução diferencial

O algoritmo de ED configura-se como uma das principais abordagens heurísticas para a resolução de problemas de otimização nos dias atuais. Dentre as vantagens deste tipo de abordagem pode-se citar (STORN; PRICE, 1995): *i*) técnica conceitualmente simples e de fácil implementação; *ii*) não exigem a avaliação de derivadas na busca pela solução ótima; *iii*) é reconhecidamente uma abordagem de busca global (pode escapar de ótimos locais). Por outro lado, apresenta como principal desvantagem o elevado número de avaliações da função objetivo em relação às abordagens clássicas (SARAMAGO, 1999; COELHO, 2003).

O algoritmo de ED é um método de otimização baseado no processo de seleção natural dos indivíduos na natureza. Dessa forma, o algoritmo avança de forma que novos indivíduos sejam gerados a partir de uma combinação de indivíduos da população previamente existente, ao mesmo tempo que os “piores” candidatos sejam

eliminados da população. Os principais passos deste algoritmo são descritos a seguir (STORN; PRICE, 1995):

- 1 – Define-se os parâmetros do algoritmo (tamanho da população, número de gerações, probabilidade de cruzamento, taxa de perturbação, estratégia empregada para a geração dos candidatos, número de variáveis de projeto e espaço de projeto);
- 2 – Gera-se uma população inicial (de forma aleatória e de acordo com o espaço de projeto definido pelo usuário) de possíveis soluções do problema de otimização;
- 3 – Aplica-se o operador de cruzamento para gerar novas soluções a partir de operações vetoriais entre os indivíduos (selecionados aleatoriamente) da população corrente;
- 4 – Avalia-se todas as soluções segundo as funções objetivo e seleciona-se os indivíduos com melhores valores destas funções para compor a próxima geração da população;
- 5 – Repete-se os passos 3 e 4 até que o critério de parada do algoritmo seja atingido (geralmente o número máximo de gerações é tomado como sendo o critério para finalizar o processo evolutivo).

2.2 Otimização robusta

Para avaliar o efeito da presença de incertezas durante o projeto do hidrociclone, será utilizado o conceito de ME. Este conceito consiste em analisar a influência de pequenas perturbações a partir da definição do parâmetro de robustez (δ). Assim, o valor da função objetivo relacionado a um indivíduo é determinado como sendo a média entre os valores deste candidato perturbado nas suas vizinhanças. Desta forma, o valor da média efetiva da função objetivo de uma determinada solução x é dado pela Equação 1.

$$fo_{eff} = \frac{1}{|Y_{\delta}(x)|} \int_{y \in Y_{\delta}(x)} f(y) dy \quad (1)$$

Na Equação 1, o parâmetro de robustez determina o tamanho da vizinhança $Y_{\delta}(x)$ gerada em torno da solução candidata x . O termo $|Y_{\delta}(x)|$ é o hipervolume desta vizinhança, f é a função objetivo original e y corresponde a um ponto genérico dentro da vizinhança gerada.

A avaliação analítica da integral dada na Equação 1 não é uma tarefa trivial. Neste cenário, deve-se empregar uma técnica numérica. Assim, gera-se, de forma aleatória, um conjunto finito de H soluções usando, por exemplo, o método de Monte Carlo ou o Hipercubo Latino, de modo esse conjunto possa ser empregado para a avaliação numérica desta integral. Nesta abordagem, minimiza-se a integral referente às perturbações realizadas nas vizinhanças do candidato a solução do problema, ao

invés de otimizar-se o próprio candidato (DEB; GUPTA, 2006).

3 | HIDROCICLONES

Conforme descrito anteriormente, os hidrociclones são equipamentos empregados para a separação de uma fase discreta (sólida ou líquida) de uma fase contínua líquida, com base na diferença de densidade entre as fases e na diferença de tamanho entre as partículas da fase discreta.

Os hidrociclones são, basicamente, constituídos por uma parte cilíndrica acoplada a uma parte cônica. As dimensões de cada parte (ver a Figura 1) são importantes no processo de separação, pois estão diretamente relacionadas com o poder de separação, concentração, consumo energético e capacidade do equipamento.

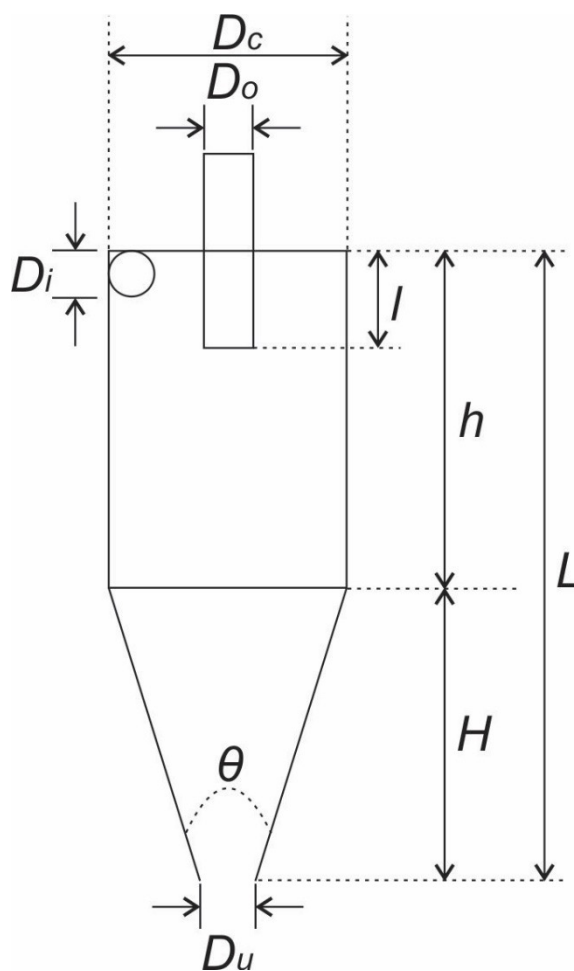


Figura 1 - Principais dimensões geométricas de um hidrociclone.

Na Figura 1, D_c é o diâmetro da parte cilíndrica, D_o é o diâmetro do tubo de overflow, D_i é o diâmetro interno do duto de alimentação, D_u é o diâmetro do orifício de underflow, L , H e h são, respectivamente, os comprimentos total, da parte cônica e da parte cilíndrica do hidrociclone, l é o comprimento da parte do duto de overflow interna ao cilindro e θ é o ângulo da parte cônica. Para fins de operação, a suspensão é alimentada tangencialmente na parte cilíndrica. Há ainda um tubo localizado axialmente

na parte superior que é por onde a suspensão diluída (*overflow*), dotada de partículas finas, é descarregada. Já a parte cônica possui um orifício inferior, que é o responsável pelo direcionamento da suspensão concentrada (*underflow*), constituída de partículas maiores e mais densas.

Em se tratando de hidrociclones, o trinômio energia-concentração-classificação deve ser sempre observado no que tange à viabilidade da operação unitária de hidrociclonagem, sendo estes quantificados, respectivamente, pelo Número de Euler (Eu), Razão de Líquido (R_L) e Eficiência Total (E_T). Sendo assim, para o projeto deste equipamento faz-se necessária a determinação de equações constitutivas que relacionam estas variáveis dependentes (Eu , R_L e E_T) com as dimensões geométricas do separador.

Além disso, o trinômio energia-concentração-classificação mencionado apresenta comportamento conflitante entre as três características. Ou seja, normalmente, ao melhorar-se o desempenho do separador em um desses quesitos, os outros dois são prejudicados. Dessa maneira, para se encontrar um equipamento com dimensões que conciliem esses três objetivos, faz-se necessária a realização de uma otimização multi-objetivo.

4 | FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO PARA AJUSTE DOS MODELOS

Para a determinação do trinômio citado anteriormente em função das dimensões geométricas do hidrociclone, deve-se propor e resolver um problema de otimização. Este problema de otimização consiste na minimização do funcional f , isto é, obter o valor do vetor de variáveis de projeto (parâmetros do modelo) de modo a minimizar a diferença entre os valores experimentais e preditos pelo modelo, conforme a Equação 2.

$$f \equiv \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m))^2}{(y_{\text{max}}^{\text{exp}})^2} \quad (2)$$

Em que y^{cal} e y^{exp} representam o valor da variável dependente (y) predito pelo modelo e o seu correspondente experimental, respectivamente. β_k ($k=1, \dots, m$) é o vetor que contém os m parâmetros que devem ser determinados, n_{exp} é o número de dados experimentais considerados no ajuste do modelo e $y_{\text{max}}^{\text{exp}}$ é o maior valor experimental observado para a resposta considerada na análise.

Para a resolução do problema proposto alguns pontos devem ser destacados:

1. As informações experimentais utilizadas para a determinação de cada equação constitutiva (R_L , Eu e E_T) foram obtidas por Salvador (2017), que estudou o efeito das principais dimensões geométricas de um hidrociclone, mediante utilização de 25 diferentes hidrociclones em um planejamento

composto central (PCC) e quartzito como material particulado (ver a Tabela 1).

	X_1	X_2	X_3	X_4	Eu	R_L (%)	E_T (%)		X_1	X_2	X_3	X_4	Eu	R_L (%)	E_T (%)
H_1	-1	-1	-1	-1	5402	30,95	82,36	H_{16}	+1	+1	+1	+1	868	11,04	66,10
H_2	-1	-1	-1	+1	4839	28,43	88,63	H_{17}	$-\alpha$	0	0	0	6270	17,44	75,92
H_3	-1	-1	+1	-1	4315	33,04	85,11	H_{18}	α	0	0	0	1153	18,93	73,98
H_4	-1	-1	+1	+1	3719	29,17	77,28	H_{19}	0	$-\alpha$	0	0	2741	42,12	80,21
H_5	-1	+1	-1	-1	4060	7,45	76,08	H_{20}	0	α	0	0	1314	10,26	70,24
H_6	-1	+1	-1	+1	3548	9,10	71,91	H_{21}	0	0	$-\alpha$	0	3080	14,86	79,54
H_7	-1	+1	+1	-1	3394	12,61	79,61	H_{22}	0	0	α	0	1538	18,76	76,10
H_8	-1	+1	+1	+1	2934	9,95	67,13	H_{23}	0	0	0	$-\alpha$	1994	19,93	79,93
H_9	+1	-1	-1	-1	2176	30,06	85,76	H_{24}	0	0	0	α	1864	15,93	75,81
H_{10}	+1	-1	-1	+1	1884	29,26	83,44	H_{25^*}	0	0	0	0	1835	18,43	74,87
H_{11}	+1	-1	+1	-1	1696	33,48	86,20	H_{25^*}	0	0	0	0	1847	18,29	73,52
H_{12}	+1	-1	+1	+1	1400	29,77	80,59	H_{25^*}	0	0	0	0	1848	18,29	74,41
H_{13}	+1	+1	-1	-1	1272	8,48	73,40	H_{25^*}	0	0	0	0	1845	18,56	71,75
H_{14}	+1	+1	-1	+1	1099	9,58	66,32	H_{25^*}	0	0	0	0	1840	18,49	71,73
H_{15}	+1	+1	+1	-1	1056	12,92	76,66								

Tabela 1 - Planejamento composto central de Salvador (2017).

*Replicas no centro. α (nível extremo do planejamento) igual a 1,66.

- As respostas analisadas foram obtidas a partir do estudo dos efeitos exercidos pelas variáveis codificadas de D_p , D_o , L e θ conforme mostrado nas Equações 3, 4, 5 e 6 (SALVADOR, 2017).

$$X_1 = \frac{(D_i / D_c) - 0,21}{0,05} \quad (3)$$

$$X_2 = \frac{(D_o / D_c) - 0,27}{0,05} \quad (4)$$

$$X_3 = \frac{(L / D_c) - 5,8}{1,1} \quad (5)$$

$$X_4 = \frac{\theta - 14,5}{3,3} \quad (6)$$

- Os modelos ajustados são de segunda ordem e consideram o efeito de interação entre os pares de variáveis independentes, conforme mostrado na Equação 7. Nesta equação, y corresponde à variável resposta (E_T , R_L ou Eu), os termos β são os parâmetros do modelo, os quais deseja-se ajustar e os termos x são as variáveis dimensionais codificadas do PCC.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

- O algoritmo de ED foi usado nas otimizações e os parâmetros utilizados foram: 50 indivíduos na população; 500 gerações; estratégia 7 (STORN; PRICE, 1995) para a geração de candidatos; probabilidade de cruzamento

igual a 0,8; taxa de perturbação igual a 0,5. O algoritmo foi executado 10 vezes e selecionou-se a melhor solução dentre as execuções, além de calcular-se o desvio padrão entre elas. O espaço de projeto considerado foi: $-2000 < \beta_i < 2000$ ($i=1, \dots, 15$).

5. O conceito de ME foi incorporado às otimizações para inserir robustez na otimização. As otimizações foram realizadas considerando diferentes valores do parâmetro de robustez δ , sendo estes valores: 0,0% (solução nominal), 0,5%, 1,0%, 2,5%, 5,0%, 10,0%, 25,0% e 50,0% (soluções robustas). Para cada uma das variáveis de projeto, gerou-se um domínio definido a partir da variável desvio δ . Para o cômputo numérico da integral via método dos trapézios, foram consideradas 25 amostras geradas pelo Método de Monte Carlo. É importante ressaltar que para o caso nominal são necessárias $50+50 \times 500$ avaliações da função objetivo em cada execução. Já para o caso robusto, são necessárias $50+50 \times 500 \times 25$ avaliações da função objetivo.
6. Para mensurar a qualidade dos modelos obtidos foi calculado o coeficiente de determinação (r^2).

5 | ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS MODELOS FRENTE A PERTURBAÇÕES

Após os ajustes dos modelos de E_T , R_L e Eu , foi feita uma análise comparativa da sensibilidade dos modelos ajustados de forma nominal e robusta frente a perturbações nos parâmetros β do modelo. Dessa forma, foram geradas 100 amostras aleatórias em torno do vetor de parâmetros β de cada modelo (nominal e robusto) e foi avaliada a função objetivo f usada no ajuste dos modelos para cada uma das amostras geradas. Então, calculou-se a média e o desvio padrão da função objetivo f em cada caso. Este procedimento foi realizado para os modelos ajustados de forma nominal e robusta para cada uma das respostas ajustadas (E_T , R_L e Eu) considerando as seguintes magnitudes de perturbações: [0,0% 0,5% 1,0% 2,5% 5,0% 10,0% 25,0% 50,0%].

6 | OTIMIZAÇÃO ROBUSTA DAS DIMENSÕES DO HIDROCICLONE

Os modelos de E_T , R_L e Eu ajustados de forma robusta (δ igual a 10,0%) foram usados como objetivos para a otimização robusta das variáveis geométricas do hidrociclone (D_p , D_o , L e θ). Estas otimizações também foram realizadas pelo algoritmo MODE - *Multi-objective Optimization Differential Evolution*, proposto por Lobato (2008). Este algoritmo consiste no algoritmo de ED associado ao conceito de dominância e de distância da multidão. Para a avaliação da robustez também se considerou o conceito de ME.

No algoritmo MODE foram considerados os seguintes parâmetros: 100 indivíduos na população; 500 gerações; estratégia 7 (STORN; PRICE, 1995) para a geração de candidatos; probabilidade de cruzamento igual a 0,9; taxa de perturbação igual a 0,9; taxa de redução igual a 0,9 e número de pseudo-curvas igual a 10. Foram consideradas ainda três restrições para assegurar que os hidrociclones obtidos tivessem bons

desempenhos nas três variáveis resposta analisadas ($70\% < E_T < 100\%$; $0 < R_L < 10\%$; $0 < Eu < 5000$) e uma restrição para assegurar a existência dos hidrociclones obtidos, que garantia que o comprimento total do hidrociclone era maior que o comprimento da parte cônica ($L > H$).

As otimizações foram realizadas considerando quatro diferentes valores do parâmetro de robustez δ (0%, 5%, 10% e 25%) para avaliar o efeito de inserção de robustez na qualidade dos resultados obtidos. Além disso, o número de amostras geradas nas vizinhanças dos pontos na avaliação da ME era de 250 amostras.

Por fim, foram considerados três casos, cada um com dois objetivos a serem otimizados, conforme mostrado na Tabela 2.

Caso 1	Máxima E_T e mínima R_L
Caso 2	Máxima E_T e mínimo Eu
Caso 3	Mínima R_L e mínimo Eu

Tabela 2: Casos de otimização robusta considerados

7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Ajuste dos modelos de forma nominal e robusta

Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes das equações constitutivas, o valor da função objetivo da melhor solução e o coeficiente de determinação dos modelos de Eu , R_L e E_T estimados pelo algoritmo de ED considerando $\delta=0$ e $\delta=0,10$, respectivamente.

Para o caso nominal, observou-se que os resultados obtidos (função objetivo e coeficiente de determinação) estão em concordância com aqueles obtidos por Salvador (2017). Quando um determinado nível de robustez é inserido no processo de estimação dos parâmetros, nota-se um aumento no valor da função objetivo e uma diminuição do coeficiente de determinação. Este resultado já era esperado, uma vez que, na prática, a solução robusta dificilmente coincidirá com a solução nominal. Esta depreciação do valor do coeficiente de determinação fica mais evidente no caso da eficiência total.

	Eu		R_L		E_T	
	$\delta=0,00$	$\delta=0,10$	$\delta=0,00$	$\delta=0,10$	$\delta=0,00$	$\delta=0,10$
β_0	1857,70970	1998,18700	18,42910	18,05917	73,25794	71,90346
β_1	-1360,04325	-1360,63150	0,29487	0,22470	-0,59698	-0,59979
β_2	-444,63931	-441,18469	-10,03494	-10,08844	-5,05389	-5,00408
β_3	-346,57152	-349,80655	1,16802	1,11749	-0,69326	-0,72131
β_4	-153,14804	-163,30495	-0,89758	-0,78278	-2,35351	-2,17675
β_{11}	662,09115	622,65433	-0,10152	0,05155	0,61326	1,03084

β_{22}	50,89553	36,75636	2,80602	2,93584	0,71275	1,04163
β_{33}	153,05252	143,14555	-0,59946	-0,53972	1,65460	1,95465
β_{44}	15,27000	-18,45947	-0,19205	-0,12331	1,67352	2,02879
β_{12}	92,40073	88,59113	0,12054	0,08349	-0,92865	-0,77343
β_{13}	129,61176	125,56159	0,06381	-0,04357	0,65563	0,82375
β_{14}	73,69006	76,90951	0,13411	0,18571	-0,45953	-0,47997
β_{23}	90,29327	98,41652	0,32052	0,33717	0,79997	1,03045
β_{24}	25,96576	33,70117	0,56945	0,58276	-1,54920	-1,25597
β_{34}	0,12434	-7,36622	-0,72215	-0,80508	-1,82373	-1,76100
f	0,00001	0,00002	0,00211	0,02263	0,00908	0,07217
r^2	0,99158	0,98822	0,99842	0,99768	0,92740	0,91299

Tabela 3 - Coeficientes dos modelos ajustados para E_u , R_L e E_T

7.2 Análise de sensibilidade dos modelos nominal e robusto

Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentados os resultados da sensibilidade dos modelos ajustados de forma nominal e robusta frente a perturbações. Nestas figuras são mostrados os gráficos da média e do desvio padrão da função objetivo f , usada para ajustar os modelos, em função da magnitude da perturbação feita sobre os parâmetros dos mesmos. A Figura 2 corresponde aos resultados desta análise para a eficiência total, a Figura 3 para a razão de líquido e a Figura 4 para o número de Euler.

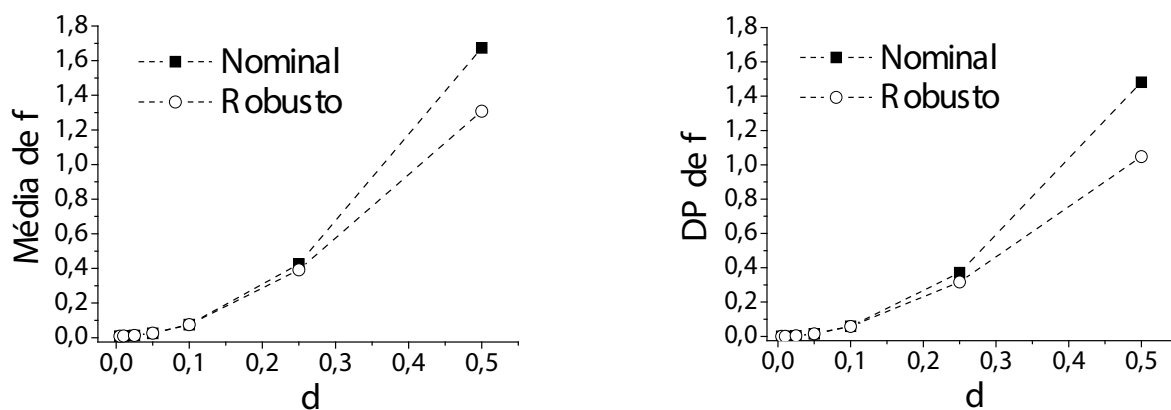


Figura 2 - Gráficos da média e do desvio padrão da função objetivo para os modelos nominal e robusto de E_T

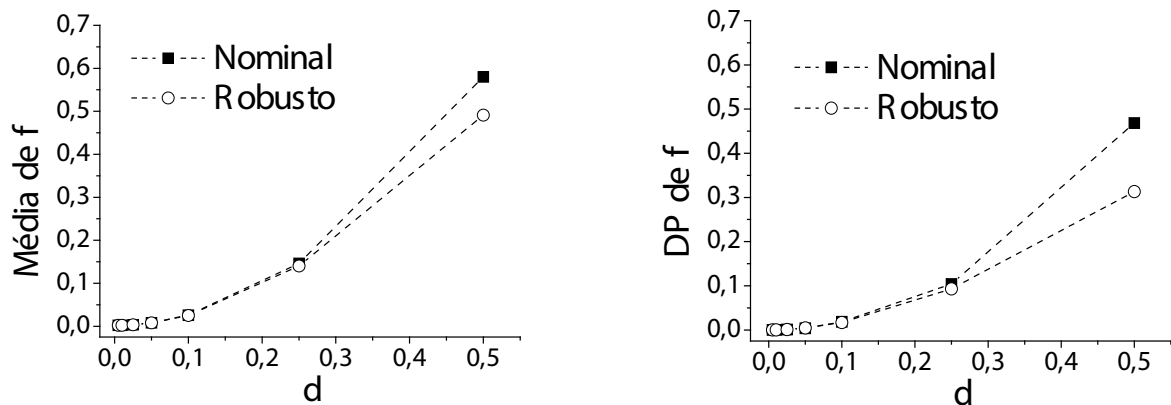


Figura 3 - Gráficos da média e do desvio padrão da função objetivo para os modelos nominal e robusto de R_L .

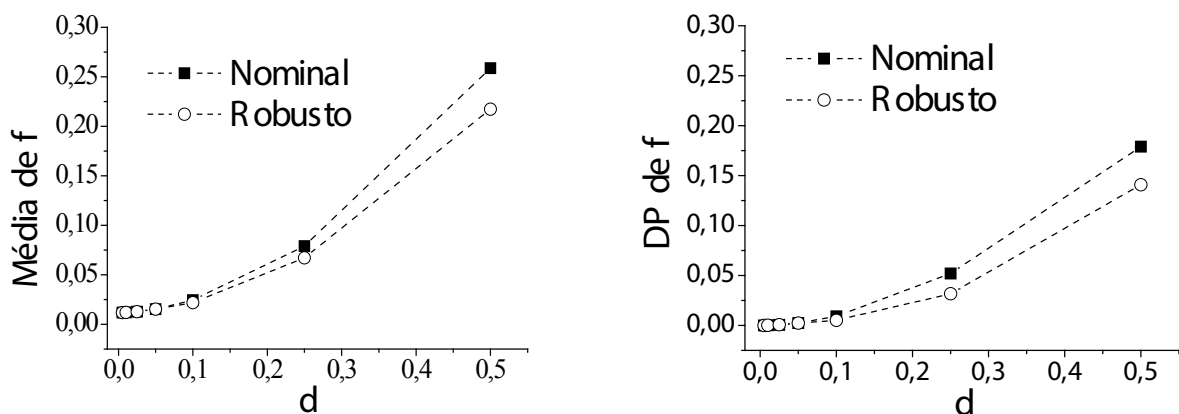


Figura 4 - Gráficos da média e do desvio padrão da função objetivo para os modelos nominal e robusto de Eu .

De forma geral, observa-se que em todos os gráficos quanto maior o valor de $\bar{\delta}$, maiores são os valores de média e desvio padrão de f do modelo nominal quando comparado com o modelo robusto. Neste caso, verifica-se que a solução robusta é menos sensível, sob o efeito de determinadas perturbações, quando comparada a sua correspondente nominal, justificando a utilização de uma abordagem específica para a avaliação da presença de incertezas no vetor de variáveis de projeto.

Em termos do número de avaliações da função objetivo, observa-se que a metodologia robusta requer mais avaliações do que a sua correspondente nominal. Este resultado se deve às avaliações necessárias para a determinação da integral. Assim, ao se desejar obter uma solução robusta, faz-se necessário um número superior de avaliações da função objetivo em relação à abordagem nominal.

7.3 Otimizações robustas das dimensões do hidrociclone

Nas Figuras 5, 6 e 7 são apresentadas as curvas de Pareto (solução do problema de otimização multi-objetivo) obtidas pela aplicação do algoritmo MODE considerando os diferentes valores para $\bar{\delta}$ (0%, 5%, 10% e 25%).

A Figura 5 corresponde às curvas de Pareto obtidas para as otimizações do Caso 1, em que se tinha como objetivos maximizar a eficiência total e minimizar a razão de líquido.

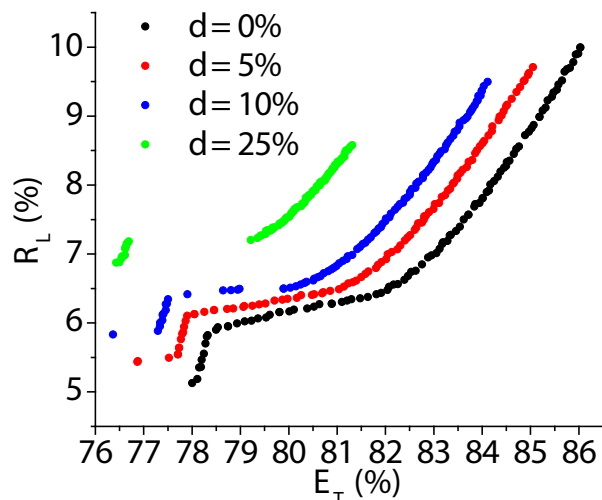


Figura 5 – Curvas de Pareto dos hidrociclones obtidos nas otimizações do Caso 1.

Observa-se na Figura 5 que os hidrociclones obtidos apresentam razões de líquido que variam entre 5 e 10% e eficiências totais entre 76 e 86%. Sendo equipamentos com valores satisfatórios para as duas respostas.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos nas otimizações do Caso 2, em que desejava-se maximizar a eficiência e minimizar o número de Euler.

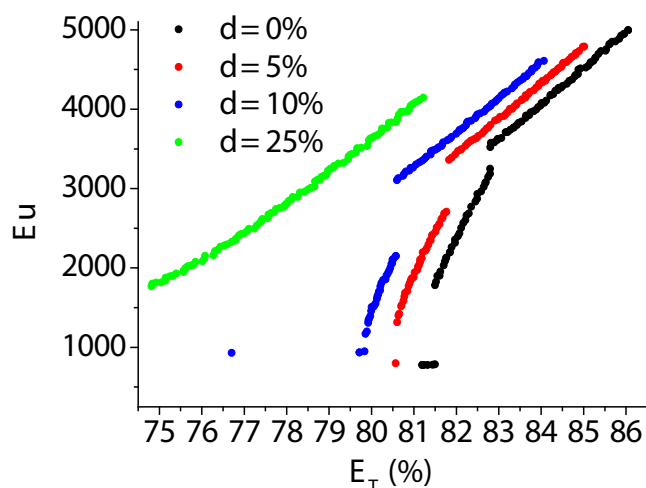


Figura 6 – Curvas de Pareto dos hidrociclones obtidos nas otimizações do Caso 2.

Na Figura 6, observa-se que o número de Euler dos hidrociclones encontra-se entre 500 e 5000 e suas eficiências estão entre 75 e 86%. Sendo equipamentos com bom poder de separação e baixo consumo energético simultaneamente.

A Figura 7 exhibe os resultados obtidos das otimizações nominal e robustas para

o Caso 3 (minimização da razão de líquido e do número de Euler).

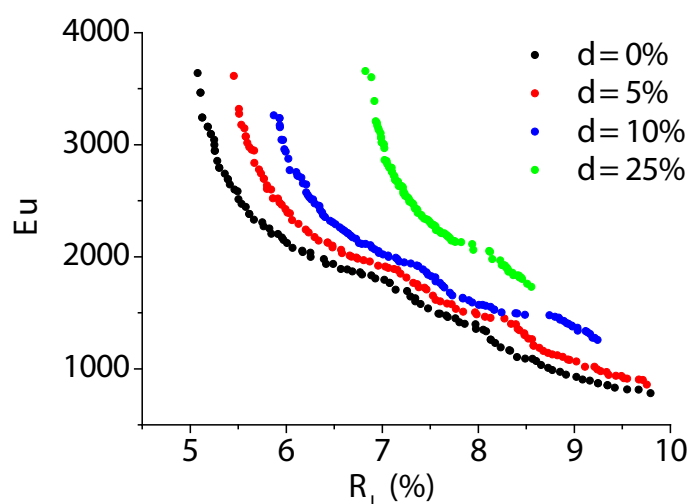


Figura 7 – Curvas de Pareto dos hidrociclones obtidos nas otimizações do Caso 3.

Observa-se na Figura 7 que o número de Euler varia entre 500 e 4000, enquanto que a razão de líquido dos hidrociclones está entre 5 e 10%. Dessa forma, os separadores obtidos neste caso também apresentaram valores satisfatórios das respostas otimizadas.

De forma geral, nota-se também que em todos os três casos estudados, os hidrociclones obtidos apresentam desempenho dentro do desejado, podendo ser considerados equipamentos de alto poder de separação e de concentração e de baixo consumo energético.

Além disso, é possível perceber que a inserção de robustez no problema de otimização gera um afastamento cada vez maior da curva de Pareto em relação à curva nominal ($\delta = 0\%$). Ademais, à medida que o parâmetro de robustez aumenta, existe uma tendência em reduzir-se o tamanho das curvas de Pareto, ou seja, os pontos ótimos obtidos tendem a se concentrar em regiões cada vez menores do espaço dos objetivos. Na prática, isto implica em uma variedade menor de hidrociclones de alto desempenho obtidos, sendo este o custo do ganho de confiabilidade nos resultados, promovido pela inserção de robustez no problema.

Finalmente, nestes gráficos é possível notar o comportamento conflitante entre os objetivos para os três casos, isto é; na medida em que se melhora um objetivo, simultaneamente piora-se o outro.

8 | CONCLUSÃO

Na presente contribuição, uma estratégia sistemática para a determinação de equações constitutivas utilizadas para avaliação do desempenho de hidrociclones, bem como a otimização multi-objetiva robusta considerando o algoritmo de Evolução

Diferencial (mono e multi-objetivo) e o conceito de Média Efetiva foi proposta.

Na estimativa dos modelos para a eficiência total (E_T), para a razão de líquido (R_L) e para o número de Euler (Eu) usando otimização com diferentes níveis de robustez, observou-se que o aumento do valor do parâmetro de robustez implica no aumento do valor da função objetivo e do coeficiente de determinação. Por outro lado, ao avaliar-se a sensibilidade dos modelos ajustados de forma robusta e nominal, concluiu-se que modelos robustos são menos sensíveis a perturbações em seus parâmetros, tendo uma maior confiabilidade.

Na realização das otimizações das dimensões do hidrociclone, foram obtidos separadores com bons desempenhos nas três respostas analisadas. Ademais, observou-se que a inserção de níveis maiores de robustez no processo de otimização leva ao afastamento da curva de Pareto robusta em relação a curva nominal. Um outro efeito do aumento do parâmetro de robustez é o encurtamento da curva de Pareto, fazendo com que os pontos obtidos se concentrem em regiões cada vez menores do espaço de objetivos, o que na prática significa uma menor diversidade de hidrociclones de alto desempenho. Dessa forma, a inserção de robustez no problema de otimização para obtenção dos hidrociclones é benéfica no sentido de ganho de confiabilidade nos resultados, todavia, apresenta os efeitos colaterais mencionados.

Finalmente, ressalta-se que ao se obter uma solução robusta, o número de avaliações da função objetivo é bem superior ao requerido para a obtenção da solução nominal (sem robustez).

REFERÊNCIAS

COELHO, L. S. **Fundamentos, potencialidades e aplicações de algoritmos evolutivos**. 2. ed. São Carlos, 2003. Notas em Matemática Aplicada.

DEB, K.; GUPTA, H. **Introducing robustness in multi-Objective optimization**. Evolutionary Computation, v. 14, n. 4, p. 463-494, 2006.

GARCIA, V. A. **Projeto de hidrociclones usando otimização robusta e evolução diferencial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

LOBATO, F. S. **Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SALVADOR, F. F. **Otimização geométrica de hidrociclones com cilindros e cones permeáveis**. 2017. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

SARAMAGO, S. F. P. **Métodos de otimização randômica: algoritmos genéticos e simulated annealing**. SBMAC, São Carlos, 1999. Notas em Matemática Aplicada, v. 6.

STORN, R.; PRICE, K. **Differential evolution - A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces**. International Computer Science Institute, Berkeley, CA, 1995.

SVAROVSKY, L. **Hydrocyclones**. Holt, Rinehart & Winston. Eastbourne, UK, 1984.

TAGUCHI, G. **Quality engineering through design optimization**. Kraus International Publications. New York, 1984.

VIEIRA, L. G. M. **Otimização dos processos de separação em hidrociclones filtrantes**. 2006. 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SELEÇÃO DE VARIÁVEIS E CONTROLE DE COMPOSIÇÃO POR INFERÊNCIA DE TEMPERATURA EM PROCESSO PRODUTIVO DO ETILBENZENO

Arioston Araújo de Moraes Júnior

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Paulo Romero de Araujo Mariz

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Emanuella Francisca de Lacerda Vieira

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Marcelo da Silva Pedro

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Jonas Laedson Marinho da Silva Santos

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

RESUMO: Processos com múltiplas variáveis de entrada e múltiplas saídas (MIMO) são relativamente complexos quanto à definição do controle adequado, haja vista as interações decorrentes do acoplamento entre essas variáveis. Há, portanto, a necessidade de estabelecer uma estrutura de controle adequada e que forneça bom desempenho. Em busca dos melhores pares de variáveis Manipuladas-Controladas (MV-PV), recorrem-se as técnicas

de seleção de pares de variáveis. Esse trabalho faz uso dos algoritmos matemáticos da decomposição de valores singulares (SVD), matriz de ganho relativo (RGA) e matriz de ganho relativo para sistemas não quadráticos (NRG); para selecionar os melhores pares e implementar um sistema de controle em duas colunas de destilação do processo produtivo do Etilbenzeno. O processo foi simulado no *software Aspen Plus e Dynamics™*, a partir de dados reais de uma unidade. A aplicação das técnicas de seleção de variáveis indicou os melhores pares e verificou o controle de composições por inferência de temperaturas do componente chave pesado, na primeira torre, e chave leve da segunda coluna. O sistema de controle proposto mostrou-se satisfatório quando foram inseridos distúrbios inerentes ao processo, de modo que foram minimizados os efeitos transientes das composições.

1 | INTRODUÇÃO

As unidades industriais investem quando necessitam de uma estrutura de controle robusta e atuante, de modo que o processo opere em uma condição segura, eficaz e com os produtos dentro das especificações. Frequentemente, em processos químicos, nos deparamos com situações nas quais diversos

objetivos de controle estão disponíveis, ou seja, diversas variáveis de processos (PV) devem ser controladas enquanto outras devem ser observadas na condição de distúrbios e variáveis manipuladas (MV); é o caso de processos multivariáveis (MIMO). Equipamentos como reatores de mistura perfeita (CSTR) e colunas de destilação são exemplos práticos de processos multivariáveis (MORAIS JR, 2014).

O processo produtivo do etilbenzeno (EB) mostrou-se interessante para o presente estudo, porque possui diversas particularidades, dentre as quais se destacam a não linearidade, interatividade, malha de controle acoplada e produtos com alta pureza. A síntese de EB ocorre em dois reatores CSTR em série, a partir da reação do etileno (E) e o benzeno (B); onde também ocorre a formação do composto dietilbenzeno (DEB), originado da reação secundária entre o EB e o B. A saída do segundo reator do processo é corrente de alimentação da primeira coluna de destilação multicomponente, sendo seu composto chave leve, o benzeno (>99,9% molar), reciclado para o primeiro reator do processo. A segunda coluna de destilação tem como alimentação a corrente de base da primeira coluna, fornecendo uma corrente de topo rica em EB (>99,9% molar) e uma corrente de base rica no DEB (>99,9% molar), sendo a corrente de base da última coluna usada como corrente de reciclo para o segundo reator. Em colunas de destilação as medições das composições dos produtos de topo e de base não estão disponíveis em tempo real. Sendo assim, o controle das composições em alta pureza por inferência de temperatura motivou o esse trabalho.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Técnicas de seleção de pares de variáveis

Dentre as principais técnicas de seleção de pares de variáveis para fins de controle se destacam: a decomposição em valores singulares (SVD), matriz de ganho reativo (RGA) e a matriz de ganho reativo para sistemas não quadráticos (NRG).

2.2 Decomposição em valores singulares (SVD)

A SVD pode ser definida como um algoritmo numérico baseado na teoria de autovalores e autovetores da álgebra linear, com diversas aplicações no âmbito da engenharia. Considere a matriz simétrica K , formada pelo ganho em regime estacionário do sistema, de dimensão $\square^{m \times m}$. Podemos definir a decomposição de K como,

$$K_{m \times m} = U D P^T = [u_1 \ u_2 \dots u_m] \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{bmatrix} \quad (1)$$

As matrizes U e P são ortonormais. Os valores singulares s_N são os elementos da diagonal principal da matriz D ; e os autovalores correspondentes à matriz P são $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, organizados de tal forma que: $\sigma_1 \geq \sigma_2 \dots \geq \sigma_n > 0$ e $\sigma_1 \geq \sigma_2 \dots \geq \sigma_n > 0$ e $\sigma_1 = \sqrt{\lambda_1}, \sigma_2 = \sqrt{\lambda_2}, \dots, \sigma_n = \sqrt{\lambda_n}$. Os vetores u_1, u_2, \dots, u_n e v_1, v_2, \dots, v_n são vetores singulares à esquerda e p_1, p_2, \dots, p_n à direita, respectivamente. A razão entre o valor singular máximo e o mínimo, denomina-se o número condicional (NC).

$$NC = \sigma_{11} / \sigma_{mn} \quad (2)$$

2.3 Matriz de ganho relativo (RGA)

De acordo com MORAIS JR (2014), uma medida de interação não corrompida pelas unidades de variáveis do processo é a RGA, conhecida como a matriz de ganho relativo Λ . Os elementos de Λ são definidos como sendo a razão entre o ganho do sistema em malha aberta e o seu ganho em malha fechada, sendo a RGA definida pela Equação 3. O ganho relativo do sistema, λ_{ij} , é, definido pela Equação 4. Na equação 4, PV_i representa as i variáveis de processo, que neste trabalho, são as temperaturas dos estágios das colunas, e MV_j representa as j variáveis manipuladas.

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1n} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \lambda_{n1} & \lambda_{n2} & \dots & \lambda_{nn} \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{(\partial PV_i / \partial MV_j)_{MV_{k,k \neq j}}}{(\partial PV_i / \partial MV_j)_{PV_{k,k \neq i}}} = \frac{\text{GanhoDeMalhaAberta}}{\text{GanhoDeMalhaFechada}} \quad (4)$$

Para sistemas cuja dimensão é quadrática, a RGA é calculada a partir da matriz de ganho estacionário, realizando a multiplicação elemento por elemento (\otimes), conforme a Equação 5.

$$\Lambda = K \otimes (K^{-1})^T \quad (5)$$

2.4 Matriz de ganho relativo não quadrático (NRG)

Chang e Yu (1990) propôs a técnica NRG com o objetivo de medir a interação em um sistema multivariável para sistemas não quadráticos. A NRG é definida como:

$$\Lambda^N = K \otimes (K^\dagger)^T$$

(6)

Em que o sobrescrito \dagger representa a pseudo-inversa.

3 I MODELAGEM E SIMULAÇÃO

O processo produtivo do EB, apresentado no fluxograma da Figura 1, foi simulado em regime estacionário no *software* Aspen Plus™, sendo os dados de projeto e condições iniciais obtidas em Luyben (2011). Os reatores operam a volume de 200 m³ e às pressões de 19 e 20 atm, respectivamente. As colunas 1 e 2 (C1 e C2) possuem 21 e 25 estágios, alimentações nos estágios 10 e 15, operando com pressões de 0,1 e 0,3 atm, respectivamente. O modelo termodinâmico empregado para os cálculos das propriedades físicas foi de *Chao-Seader*. Os equipamentos do processo foram dimensionados para operar em regime transiente.

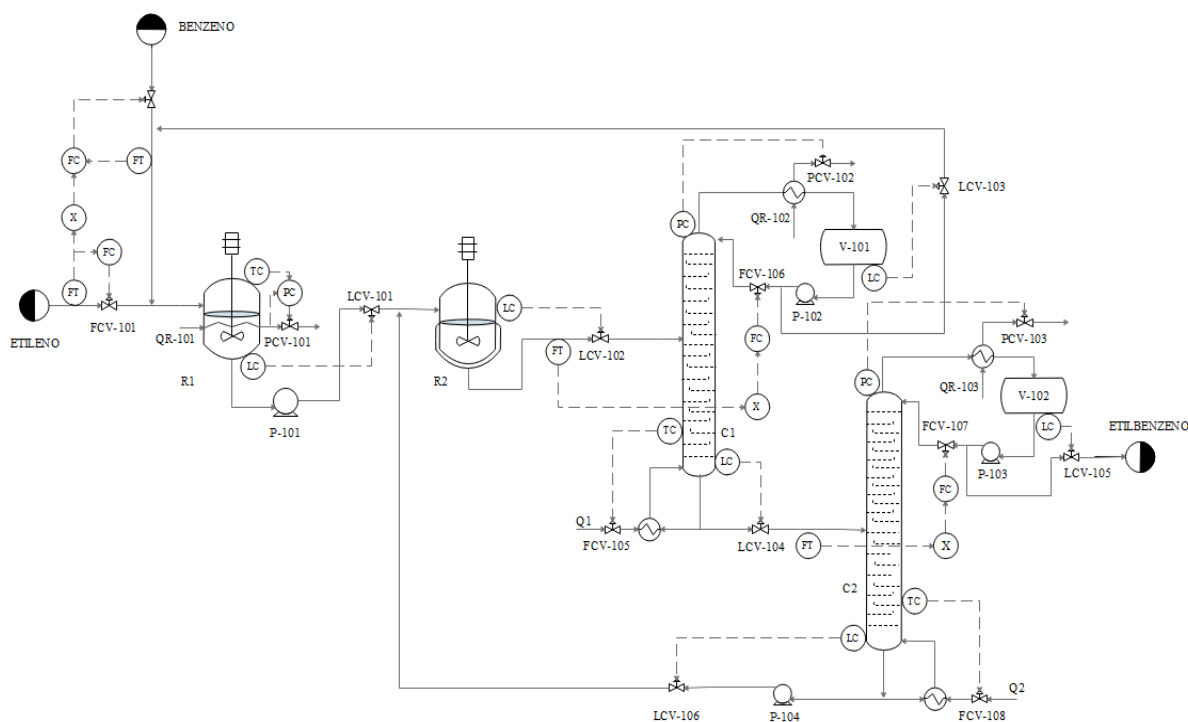


Figura 1 – Fluxograma da planta de Etilbenzeno

Fonte: Adaptado de Luyben (2011).

Os gráficos das Figuras 2.a e 2.b apresentam os perfis de composição ao longo dos estágios de C1 e C2. Verifica-se de acordo com a figura 2.a que em C1 o benzeno, x_B , sai em alta pureza no estágio 1 (topo). De acordo com a figura 2.b, o Etilbenzeno e o Dietilbenzeno, x_{EB} e x_{DEB} , estão em alta pureza nos estágios 1 e 25 (topo e base) de C2, respectivamente.

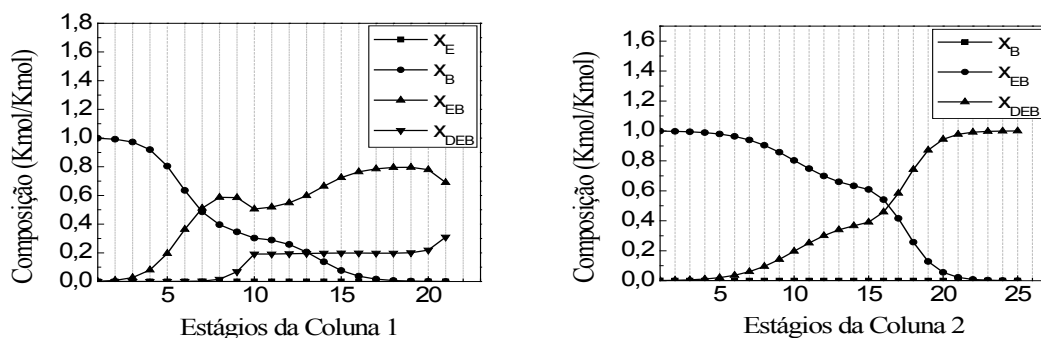


Figura 2 – Perfis de composição molar nas colunas de destilação C1 e C2

4 | RESULTADOS

Para obtenção das matrizes de ganho estacionário foram efetuadas perturbações com amplitude de 5% nas variáveis: D_1 , R_1 , RR_1 e Q_1 (C1); e D_2 , R_2 , RR_2 e Q_2 (C2). Em que, D, R, RR e Q refere-se a corrente de destilado, refluxo, razão de refluxo e carga térmica, respectivamente. O índice 1 é referente a primeira coluna e o 2 a segunda coluna.

Os algoritmos da SVD, RGA e NRG foram implementados no *software* Matlab®. De acordo com a tabela 1, o par de MV que apresenta menor NC é D_1 - R_1 . No entanto, essas variáveis são utilizadas para controle de nível do vaso de refluxo e vazão de alimentação de C1, respectivamente. Sendo assim, o próximo par com menor NC é RR_1 - Q_1 , selecionado para controle de temperatura em C_1 . Para C2 os resultados da tabela 2 indicam que os três primeiros pares são os que têm menores NC, entretanto essas variáveis já são empregadas no controle de outras variáveis. Assim, o par selecionado foi RR_2 e Q_2 .

Pares	NC
D_1 e R_1	1,856
RR_1 e Q_1	18,809
D_1 e Q_1	118,798
D_1 e RR_1	489,080
R_1 e Q_1	4500,0584

Tabela 1 – Número Condicional C_1 .

Pares	NC
D_2 e R_2	2,257
B_2 e R_2	9,217
B_2 e Q_2	19,476
RR_2 e Q_2	20,330
D_2 e Q_2	94,667

Tabela 2 – Número condicional C_2 .

De acordo com as figuras 3 e 4, os estágios que apresentaram maior sensibilidade foram 13 e 16 para C1, e 17 e 21 para C2. Pode-se, então, recorrer a RGA, para confirmar ou não a seleção do par PV-MV mais adequado. A RGA confirmou os resultados da SVD, indicando que a carga térmica (Q_1) deve ser empregada para controlar a temperatura do estágio 13 (T_{13}) de C1 e a carga térmica (Q_2) deve ser empregada para controlar a temperatura do estágio 17 (T_{17}) de C2. Esses resultados

são apresentados nas tabelas 3 e 4, tomando como base o fato que ganhos relativos próximo de uma unidade indicam que há interação entre as malhas e o controle é viável, enquanto valores negativos indicam o contrário.

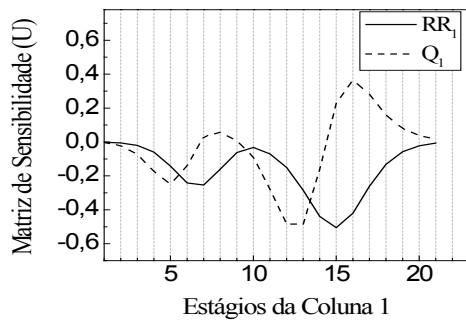


Figura 3 – Matriz de sensibilidade para C1

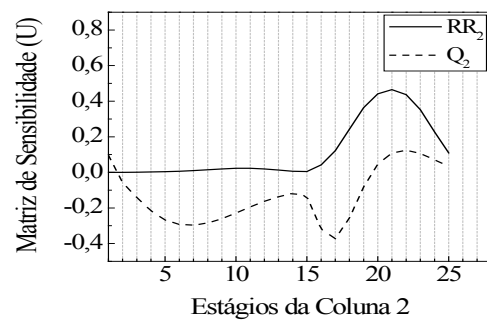


Figura 4 – Matriz de sensibilidade para C2

Os resultados da NRG foram análogos aos obtidos com a SVD e RGA, indicando os pares ideais T_{13} - Q_1 (C1) e T_{17} - Q_2 (C2), conforme apresentam, respectivamente, os gráficos das figuras 5 e 6. Com esses resultados foram implementados e sintonizados os controladores de temperaturas TC₁₃ e TC₁₇, indicados na figura 1. Para verificar o desempenho dos controladores foram efetuadas perturbações de +5% (no tempo de 10h) e -5% (no tempo de 30h), conforme observado nos gráficos das Figuras 7 e 8. Para essas mesmas perturbações, verifica-se que os controladores de temperatura minimizaram a sobre-elevação percentual (*overshoot*) das composições de x_{EB} (base de C1), x_B (topo de C1), x_{EB} (topo de C2), x_{DEB} (topo de C2) em comparação com a condição de malha aberta (MA), conforme apresentam os gráficos das figuras 9, 10, 11 e 12, respectivamente.

Pares	RR ₁	Q ₁
T ₁₃	-0,1825	1,1825
T ₁₇	1,1825	-0,1825

Tabela 3 – Resultado da RGA para C₁

Pares	RR ₂	Q ₂
T ₁₇	-0,02581	1,02581
T ₂₁	1,02581	-0,02581

Tabela 4 – Resultado da RGA para C₂

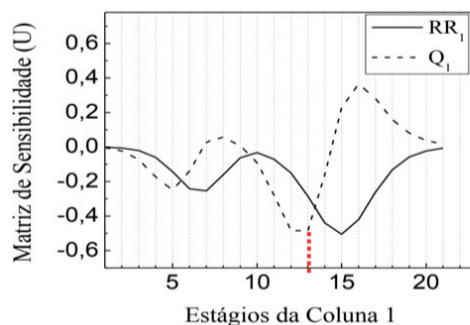


Figura 5 – NRG para o par RR₁ e Q₁

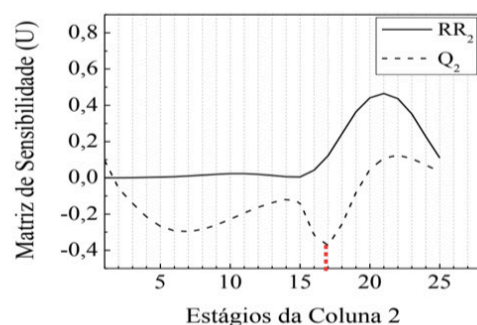


Figura 6 – NRG para o par RR₂ e Q₂

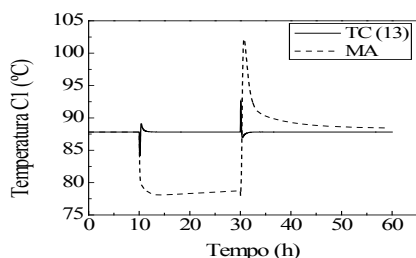


Figura 7 – Comportamento de T_{13} em C1

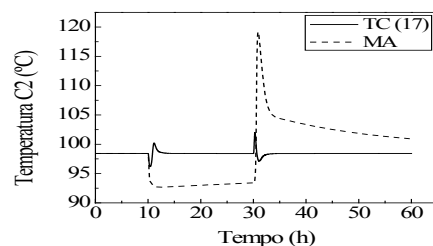


Figura 8 – Comportamento de T_{17} em C2

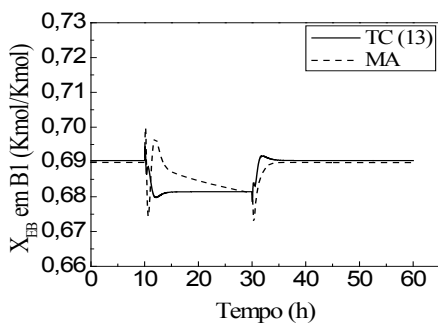


Figura 9 – Comportamento transiente da composição de EB (x_{EB}) na base de C1

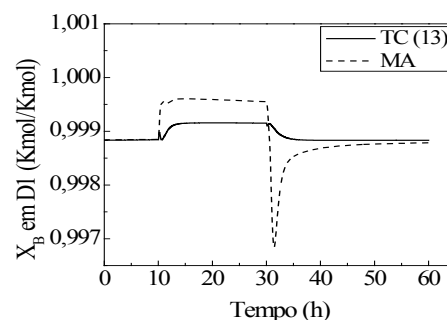


Figura 10 – Comportamento transiente da composição de B (x_B) no destilado de C1

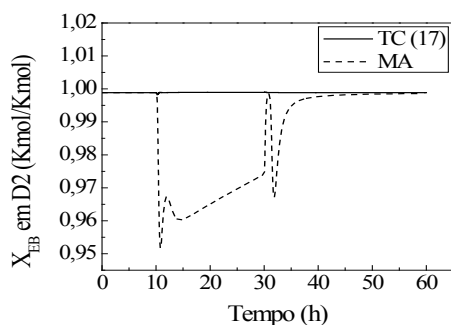


Figura 11 – Comportamento transiente da composição de EB (x_{EB}) no destilado de C2

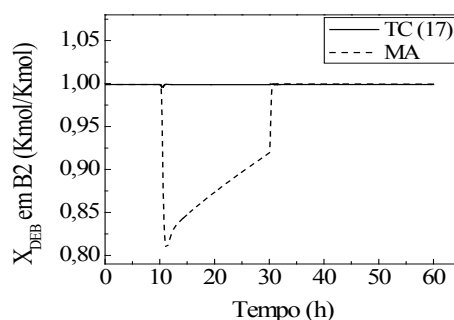


Figura 12 - Comportamento transiente da composição de DEB (x_{DEB}) na base de C2.

5 | CONCLUSÕES

O uso das técnicas SVD, RGA e NRG mostraram-se eficientes na seleção de estrutura de controle de temperatura para as colunas de destilação do processo do Etilbenzeno. De acordo com esse trabalho, verificou-se que as aplicações do controle singular por inferência de temperaturas mantiveram as respostas das composições com alta pureza, dentro de patamares aceitáveis para o processo. Assim, verificou-se de fato que o controle foi atuante para as composições x_{EB} (topo de C2), x_{DEB} (topo de C2), figuras 11 e 12, haja vista, que alterações na vazão de alimentação de C1 e C2, Figuras 7 e 8, proporcionam grandes distúrbios na temperatura dos estágios de maior sensibilidade, T_{13} (C1) e T_{17} (C2), e conseqüentemente nas composições de topo e de base.

REFERÊNCIAS

CHANG, J. W., & Yu, C.-C. (1990). **The relative gain for non-square multivariable systems.** Computers and Chemical Engineering, 45(4), 1309-1323.

LUYBEN, W. L. 2012. **Distillation Design and Control Usign Aspen Simulation.** New Jersey. Ed: John Wiley & Sons, 2nd.

MORAIS JR, A. A., 2014. **Seleção ótima de entradas no estudo de inferência e controle de composições em um processo de destilação industrial de alta pureza.** Congresso Nacional de Matemática Aplicada à Indústria-CNMAI, Caldas Novas – GO.

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE PH, TEMPERATURA E TEMPO DE VAPORIZAÇÃO NO PROCESSO DE TINGIMENTO DE TECIDOS

Wanyr Romero Ferreira

Instituto de Educação Tecnológica
Belo Horizonte – MG

Wilson Costa Resende

Instituto de Educação Tecnológica
Belo Horizonte - MG

Aline Pereira Leite Nunes

Instituto de Educação Tecnológica
Belo Horizonte - MG

RESUMO: O processo de tingimento de tecidos é a etapa mais complexa dentre as várias etapas envolvidas na indústria têxtil. Falhas neste processo têm repercussões na qualidade do produto final e geram custos pela perda de corante, insumos químicos, necessidade de reprocesso, dentre outros. Este trabalho analisou os efeitos da temperatura, pH e tempo de vaporização sobre a cor de três tipos de tecidos no processo de tingimento. Os testes experimentais foram feitos em uma indústria têxtil localizada em Itaúna, MG. Utilizou-se uma amostra de 90 pedaços de tecidos selecionados com três diferentes percentuais de fibras (100% algodão, misto com 67% poliéster e 33% algodão e 100% poliéster). Por meio de um espectrofotômetro, pôde-se verificar o grau de afastamento do padrão esperado para a cor. Os resultados indicaram que os três parâmetros

analisados influenciam de forma diferente no processo de tingimento, pois a fixação e o rendimento do corante dependem do tipo de tecido. Assim, para minimizar as falhas relativas às variações no padrão de cor, os parâmetros de tingimento devem ser considerados de forma particular em cada situação.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria têxtil. Tingimento de tecidos. Fixação da cor

ABSTRACT: The process of tissue dyeing is the most complex step among the various steps that occur in the textile industries. Failures in this process have repercussions on the quality of the final product and generate costs due to loss of dye, chemical inputs, need for reprocessing, among others. The present study aimed to analyze the effects of temperature, pH and vaporization time, on the color of three types of tissues. The experimental tests were done in a textile industry located in Itaúna, Minas Gerais (Brazil). A sample of 90 pieces of selected fabrics with three different percentages of fibers (100% cotton, mixed with 67% polyester and 33% cotton, and 100% polyester) were used. A spectrophotometer was used to determine the degree of deviation from the standard. The results indicated that the three analyzed parameters influence in a different way in the dyeing process, since the fixation and the yield of the dye depend on the type of tissue. Thus,

to minimize failures related to variations in color pattern, dyeing parameters should be considered particularly in each situation.

KEYWORDS: Textile industry. Tissue dyeing. Color setting.

1 | INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das principais indústrias do mundo e desempenham um papel importante na economia de muitos países (GHALY *et al.*, 2014). Dentre as etapas envolvidas nessa indústria, a mais complexa é o tingimento, que envolve a mudança de cor do tecido usando corantes (Ibid., 2014). Aí está inserida a maior parte dos produtos químicos de todo fluxo produtivo. O objetivo do tingimento é reproduzir a cor padrão previamente definida pelo laboratório. Caso isto não ocorra e o substrato não possua características próximas às do tecido teste, a cor pretendida poderá distanciar-se do padrão (AMORIM, 2011).

As fibras possuem comportamentos diferentes para vários tipos de corantes, podendo ser mais ou menos hidrófilas, com sensibilidades variáveis à temperatura, ao pH do banho, ao tempo de exposição aos corantes, etc. (SALEM *et al.*, 2005).

Nesse contexto, o presente trabalho objetiva analisar o efeito das variáveis temperatura, pH e tempo de vaporização sobre o afastamento ou aproximação da cor padrão durante o processo de tingimento de três tipos de tecidos, utilizado em uma indústria têxtil.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

A cadeia têxtil envolve vários processos, conforme mostra a Figura 1. O tecido cru passa por processos de preparação, que podem envolver chameusagem, alvejamento e mercerização, antes do tingimento e, em seguida, vai para o processo de acabamento, podendo antes passar pela estamparia. O tingimento é uma modificação físico-química do substrato, de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Geralmente ocorre em três etapas (SALEM, 2010):

- 1º - passagem do corante do banho de tingimento para a superfície da fibra;
- 2º - adsorção do corante através de regiões acessíveis da fibra e,
- 3º - difusão do corante na fibra.

Os corantes utilizados nos processos de tingimento podem ser reativos, diretos, sulfurosos, azoicos, à tina, dispersos, catiônicos e ácidos (GHALY *et al.*, 2014). O tingimento por corantes do tipo tina são os mais comuns e apresentam excelente solidez à luz e aos tratamentos úmidos (SALEM, 2010).

Albert Munsell, em 1905, criou o primeiro sistema numérico para explicar a cor, baseado em módulos coloridos. Posteriormente, este sistema foi a base para o desenvolvimento dos sistemas atuais. Em relação à nomenclatura, convencionou-se

chamar de tonalidade o nome atribuído à cor, sendo as cores básicas o vermelho, o amarelo, o verde e o azul. Entende-se por saturação o grau de distanciamento da cor do ponto neutro (cinza) da cor pura. Quanto maior o grau de saturação da cor, mais pura ela é. É comum chamar uma cor pouco saturada de suja e uma cor muito saturada de limpa. Finalmente, entende-se por luminosidade a variação de claro para escuro dentro de um mesmo tom (GREY, 2006).

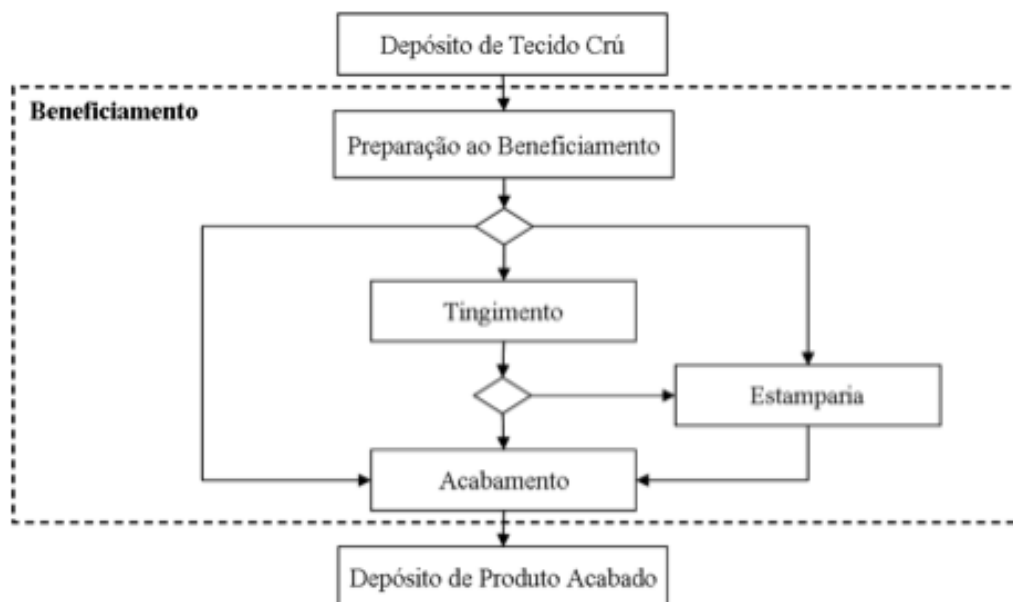


Figura 1 – Etapas da cadeia têxtil.

Fonte: Falani *et al.*(2014, p.13).

Na calorimetria, as medições de cor são feitas em um espectrofotômetro sob fontes de luz normalizada, que geralmente são: iluminante padrão para luz do dia (D65), iluminante que corresponde a lâmpadas incandescentes (A) e iluminante que corresponde à luz fluorescente *Philips* TE 84. O espectrofotômetro serve para medir a transmitância e a refletância de uma amostra em função do comprimento de onda (RÉGULA, 2004).

Por meio do espectrofotômetro, a amostra colorida é colocada sobre uma abertura de medição, em seguida um *flash* ou um feixe contínuo de luz branca é emitido pelo instrumento através da amostra. A amostra absorve parte desta luz e reflete ou transmite outra parte. O instrumento mede a parte da radiação refletida ou transmitida pela amostra. A cor então deve ser transformada em números para ser explicada (Ibdi., 2004). Estes números são as chamadas coordenadas colorimétricas. Os modernos equipamentos para medição de cor, tais como espectrofotômetros e calorímetros fornecem essas coordenadas calorimétricas universais. Por meio delas, é possível quantificar a cor reproduzida com grande exatidão e sob padrões de análise globais (Ibdi., 2004).

3 | METODOLOGIA

O estudo foi realizado em uma indústria têxtil localizada em Itaúna, MG. A empresa é líder no setor de vestimenta profissional e emprega 2000 funcionários. Para a medição da cor utilizaram-se dois espectrofotômetros (CM-2600 e CM-3700D) de refletância. Selecionaram-se 90 amostras de tecidos, divididas em três grupos de 30 amostras: grupo A de tecido 100% algodão, grupo B de tecido misto (67% poliéster e 33 % algodão) e grupo C de tecido 100 % poliéster.

Escolheu-se a cor azul claro para os testes por ser a cor associada ao maior número de falhas no processo de tingimento na indústria em estudo. As amostras foram submetidas aos mesmos processos em laboratório. Os testes foram realizados variando, de cada vez, temperatura, pH e tempo de vaporização, mantendo as outras variáveis constantes. A temperatura do banho variou de 180°C a 220°C; o pH de 3 a 11 e o tempo de vaporização de 20 a 100s.

A coleta dos dados durou 34 dias, entre 28 de junho de 2017 e 31 de julho de 2017.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se, a seguir, os resultados das análises na forma de curvas de distribuição de frequência, ou curvas de densidade/intensidade. O eixo dos x representa a distância da cor em relação ao padrão. Quanto mais próximo de zero estiver o centro da curva em forma de sino, menor será o afastamento da cor padrão almejada. O eixo dos y representa a frequência (ou densidade) dos resultados. Quanto mais alto o ponto máximo da curva, menor será a dispersão dos resultados.

A Figura 2 mostra o comportamento das 30 amostras do tecido A (100% algodão) em função da temperatura do tingimento. A temperatura para o tecido A não é relevante, pois para os cinco valores testados não houve um distanciamento em relação ao eixo x. A temperatura de 220°C é a mais adequada por ter o maior valor da média.

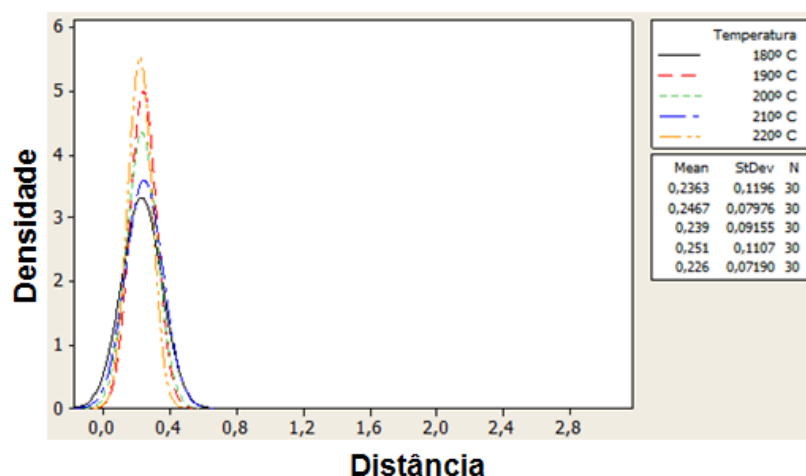


Figura 2 -Comportamento do Tecido A em função da variação na temperatura.

Os resultados análogos para o tecido B são apresentados na Figura 3. Observa-se que, neste caso, a temperatura é uma variável que afeta o processo de tingimento, uma vez que em cada uma das cinco temperaturas testadas houve variações, tanto no eixo horizontal, quanto no eixo vertical. A temperatura de 220°C mostrou-se a mais adequada para este tipo de tecido, pois está mais próxima de zero.

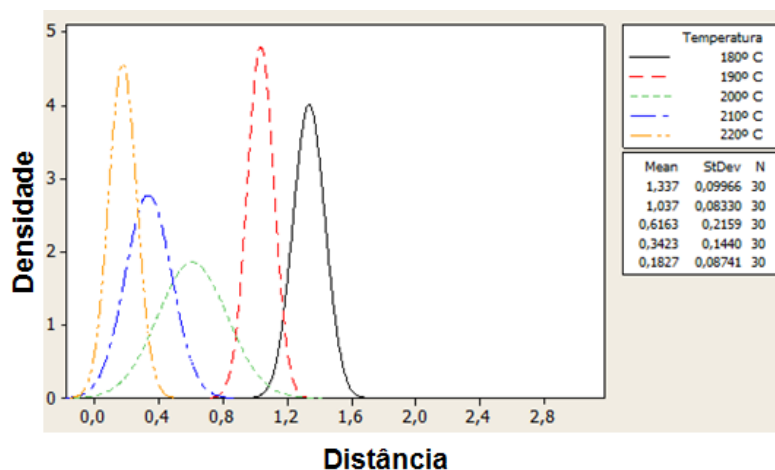


Figura 3 - Comportamento do Tecido B em função da variação na temperatura.

O comportamento das 30 amostras do tecido C em função da variação na temperatura do tingimento é mostrado na Figura 4. A temperatura influencia significativamente o processo de tingimento para esses tecidos. Comparando-se com os resultados da Figura 3 é possível perceber que a variação foi ainda maior, principalmente em relação à dispersão em torno da média, para cada curva. Também nesse caso, a temperatura de 220°C é a melhor para que a cor se aproxime do padrão esperado.

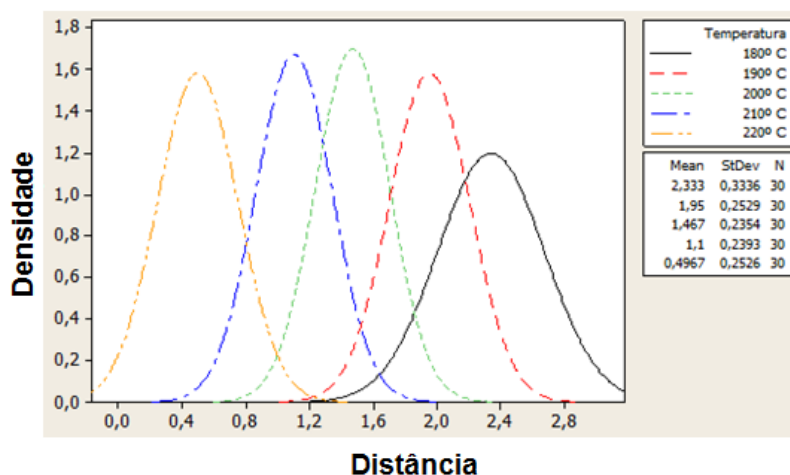


Figura 4 - Comportamento do Tecido C em função da variação na temperatura.

O efeito do pH sobre o processo de tingimento é mostrado nas Figuras 5 a 7. A

faixa de pH variou de 3 a 11. A Figura 5 mostra que a interferência do pH no processo de tingimento do tecido A não é um fator crítico para o alcance do padrão esperado de pigmentação já que, para os valores testados, as curvas foram muito semelhantes.

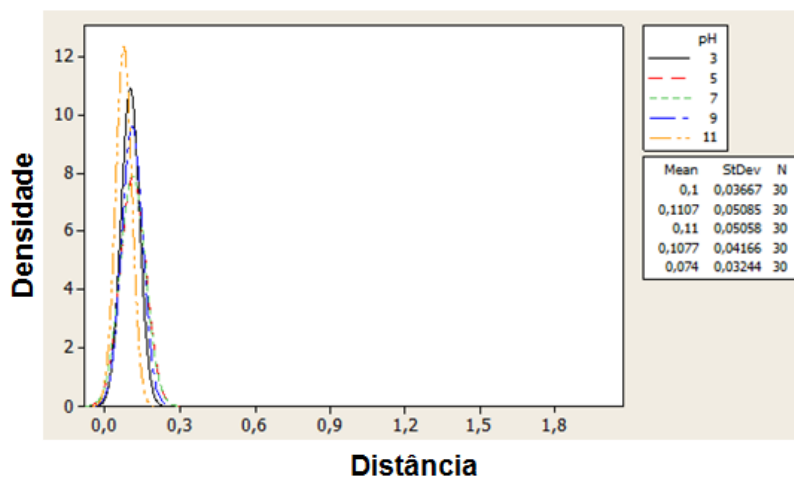


Figura 5 - Comportamento do Tecido A em função da variação no pH.

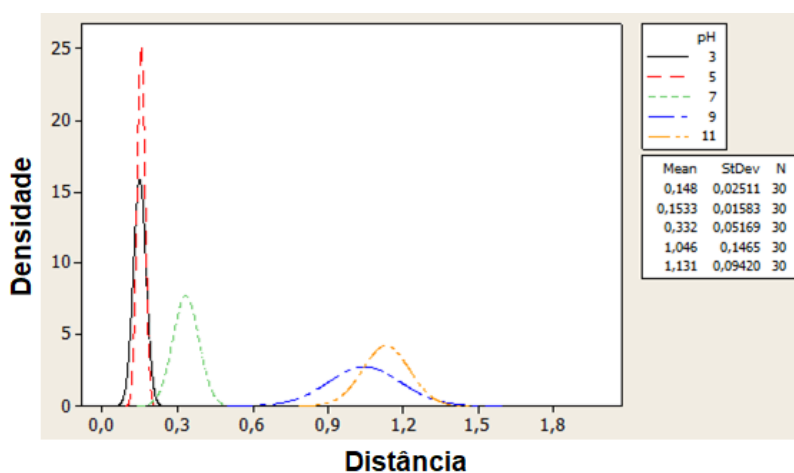


Figura 6 - Comportamento do Tecido B em função da variação no pH.

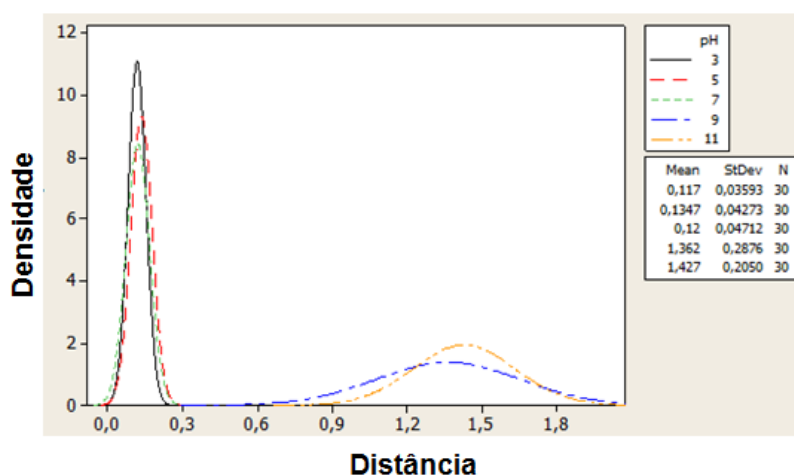


Figura 7 - Comportamento do Tecido C em função da variação no pH.

As Figuras 8 a 10 ilustram o comportamento das curvas em função de variação

no tempo de vaporização dos tecidos analisados. Os testes tomaram como tempo mínimo 20s e como tempo máximo 100s. Na Figura 8 observa-se que o tempo de vaporização no processo de tingimento do Tecido A, é um fator crítico para o alcance da cor padrão esperada porque as curvas diferem tanto na altura do pico como na dispersão dos resultados em torno da média. O melhor resultado foi obtido para um tempo de 20s.

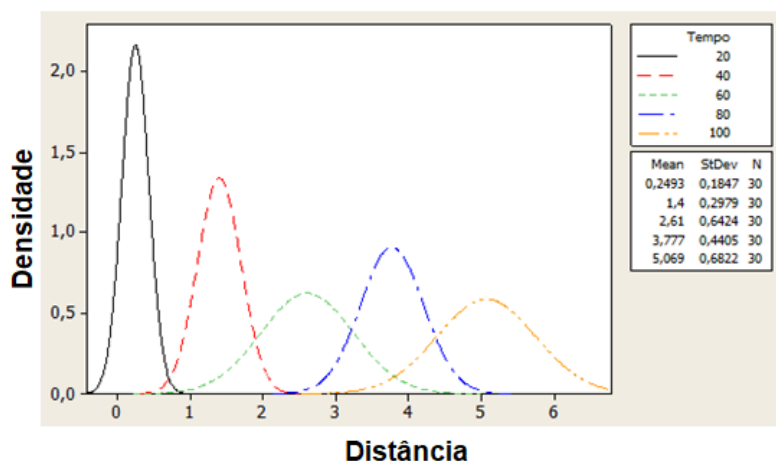


Figura 8. Comportamento do Tecido A em função da variação no tempo de vaporização.

A Figura 9 mostra os resultados para o tecido B. Para esse tecido, constatou-se que o melhor tempo de vaporização entre os parâmetros estabelecidos é 60s, sendo 100s o tempo menos recomendável.

Finalmente, a Figura 10 ilustra o comportamento do tecido C em função da variação no tempo de vaporização. Observa-se que, à medida que o tempo fica maior, o comportamento vai se distanciando da cor desejada. Conclui-se que o melhor tempo de vaporização é 20s.

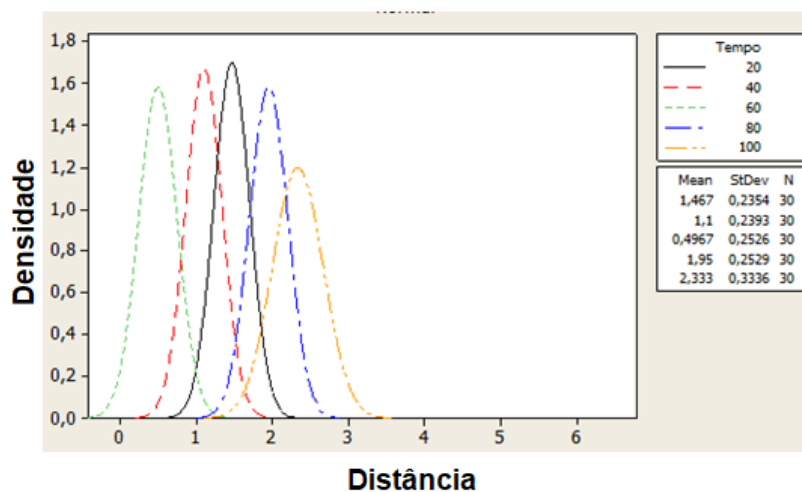


Figura 9 - Comportamento do Tecido B em função da variação no tempo de vaporização para o seu tingimento.

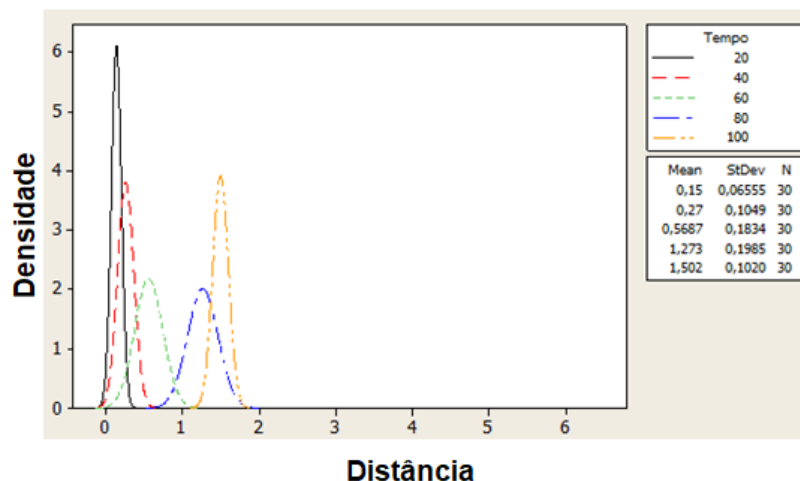


Figura 10 - Comportamento do tecido C em função da variação no tempo de vaporização para o seu tingimento.

O Quadro 1 sistematiza os resultados dos testes realizados nos três tecidos (A,B,C) comparando as principais conclusões obtidas em consequência das variações nos três parâmetros (temperatura, pH e tempo de vaporização) no processo de tingimento.

Tecido	Temperatura	pH	Tempo de vaporização
A	Não tem grande interferência	Não tem grande interferência	Interfere Melhor Opção: 20s.
B	Interfere Melhor Opção: 220°C.	Interfere Melhor Opção: 5.	Não tem grande interferência
C	Interfere Melhor Opção: 220°C.	Interfere Melhor Opção: 3.	Interfere Melhor Opção: 20s.

Quadro 1 - Síntese dos resultados

5 | CONCLUSÕES

Analisou-se o processo de tingimento de tecidos utilizados em uma indústria têxtil, com o objetivo de identificar falhas. Realizaram-se testes com amostras de três tipos de composição de tecido 100% algodão, misto 67% poliéster 33% algodão e 100% poliéster. Para cada tipo, foram realizados testes de tingimento variando três parâmetros: temperatura, pH e tempo vaporização. Os resultados das análises mostraram que todos os tecidos considerados nesta pesquisa são afetados de forma diferente pelos três parâmetros. Em particular, o tecido 100% algodão é pouco afetado pela temperatura e pelo pH, mas é muito afetado pelo tempo de vaporização. O tecido misto e o tecido 100% poliéster são afetados pelos três parâmetros, embora com menos intensidade pelo tempo de vaporização.

REFERÊNCIAS

AMORIM, A. H. Competitividade internacional do complexo têxtil brasileiro no período 1998 a 2006. **REDIGE**, v. 2, n. 1, p. 12-79, 2011.

FALANI, S. Y. A. et al. Mapeamento do fluxo de valor para melhoria de processo de uma indústria têxtil. **Revista Espacios**, v. 35, n. 9, p. 1-13, 2014.

GHALY, A.E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V.V. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v.5, n.1, p. 182-200, 2014.

GREY, T. **Color Confidence: The Digital Photographer's Guide to Color Management**. Second Edition. Indianapolis: Wiley Publishing, 2006. 256 p.

RÉGULA, L. M. **Padrões Virtuais e Tolerâncias Colorimétricas no Controle Instrumental das Cores**. 2004. 223 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia)-Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALEM, V.; MARCHI, A.; MENEZES F. G. **O beneficiamento têxtil na prática**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.

ANÁLISE CORROSIVA DO AÇO 304 QUANDO SUBMETIDO AO PROCEDIMENTO DE GALVANOPLASTIA

Renata de Oliveira Marinho

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia
Caraúbas – Rio Grande do Norte

Marcelo Batista Queiroz

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Ciências e Tecnologia
Caraúbas – Rio Grande do Norte

Eudesio Oliveira Vilar

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

Márcia Cristina de Sousa

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a resistência à corrosão de amostras metálicas que foram submetidas ao processo galvânico de banhos de ZnNi e ZnFe. Todas as amostras estudadas neste trabalho foram submetidas aos ensaios: Potencial de corrosão em função do tempo – EVT, Resistência a Polarização (Rp) e Taxa de Corrosão (CR) e Corrosimetria. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a placa galvanizada com ZnFe apresentou o menor valor de Rp, mostrando uma maior suscetibilidade à processos corrosivos quando

comparada a ZnNi. O teste de EVT indicou que a amostra de ZnFe mostrou o maior potencial corrosivo. A corrosimetria apresentou o ZnNi com os melhores resultados de resistência a polarização (Rp), ou seja, mais resistentes que a amostra de ZnFe. De forma geral, este trabalho indicou qual liga dentre as amostras comparadas, apresentou uma melhor ou pior resistência à corrosão, evidenciando que o revestimento de ZnNi é o mais adequado para meios muito corrosivos.

PALAVRAS-CHAVE: Galvanoplastia; Ensaio Eletroquímicos; Corrosão.

ABSTRACT: This work has as general objective to evaluate a corrosion resistance of metallic samples that were submitted to the galvanic process of ZnNi and ZnFe baths. This consisted of a comparative study between the samples of ZnNi and ZnFe, through electrochemical tests, to analyze a resistance to corrosion and verify the quality of the products and services for the corrosive media. All samples studied in this work were submitted to tests: Corrosion potential as a function of time - EVT, Polarization Resistance (Rp) and Corrosion Rate (CR) and Corrosimetry. According to the obtained results, it can be concluded that the galvanized plate with ZnFe presented the lowest value of Rp, showing a greater susceptibility to corrosive processes when compared to ZnNi. The EVT test showed

a ZnFe sample showed the highest corrosive potential of ZnN. Corrosimetry showed ZnNi with better polarization resistance (R_p) results, that is, more resistant than a ZnFe sample. In general, this type of work can be used as compared samples, presented a better or more corrosion resistant, showing that the coating of ZnNi is the most suitable for corrosion very means.

KEYWORDS: Electroplating; Electrochemical tests; Corrosion.

1 | INTRODUÇÃO

O estudo da corrosão de superfícies vem se tornando bastante importante e a busca por soluções está cada vez mais indispensável. Todos os materiais possuem uma interação com o meio ambiente, e essa interação faz com que os mesmos sofram alterações químicas e eletroquímicas. Para Helene (1993), a corrosão pode ser entendida como a interação destrutiva de um material com o meio ambiente, como resultado de reações deletérias de natureza química ou eletroquímica, associadas ou não a ações físicas ou mecânicas de degradação.

A indústria procura sempre inovar em materiais utilizados na fabricação dos seus produtos, entretanto os metais continuam sendo uma das suas principais matérias primas e os mesmos são suscetíveis a corrosão e aos danos que a mesma causa. Nesse meio, o aço 304 é um dos mais utilizados pois possui excelentes propriedades, como resistência à corrosão, capacidade de conformação e excelente soldabilidade. Contudo, o meio fica cada vez mais agressivo e causa deterioração nesses materiais. Sendo assim, as indústrias começaram a adotar vários métodos de prevenção, e atualmente tanto nos produtos acabados quanto no processo de fabricação intermediário, a utilização de revestimentos protetores tornou-se um pré-requisito.

Na metade do século XIX, com o aumento da atividade industrial surgiram novas aplicações para o tratamento das peças metálicas, para efeitos decorativos e visando conferir requisitos da engenharia, como proteção a corrosão e aumento a resistência (ARAÚJO, 2015).

A galvanoplastia é procedimento/tratamento de superfície que consiste em depositar um metal sobre o outro, através da redução química ou eletrolítica. Há tempos que a galvanoplastia vem sendo utilizada pelas indústrias, atribuindo resistência e beleza aos metais, modificando suas dimensões e protegendo-as contra a corrosão.

Atualmente, a aplicação da galvanoplastia abrange vários ramos da atividade econômica como: a construção civil, a indústria automobilística, indústrias de bijuterias, de utensílios domésticos, entre outros. Os objetos submetidos a tratamentos de superfície estão presentes no nosso cotidiano, mas pouco é conhecido sobre processos complexos pelos quais estão sujeitos. O procedimento da galvanoplastia é feito em três etapas: o pré-tratamento, o tratamento e pós tratamento.

No Brasil, esse procedimento iniciou-se para fins decorativos e desde então, sua produção vem crescendo exponencialmente. Os dois pontos principais que ocasionou

esse crescimento – tanto no Brasil, como na indústria mundial – são as suas boas propriedades anticorrosivas e seu baixo custo em relação a outros procedimentos.

Existem alguns metais em processos galvânicos muito utilizados para proteger as superfícies metálicas como o zinco, níquel e o cromo, tendo como o processo de zincagem o mais utilizado pelo baixo custo do metal.

Há dois banhos galvânicos que se mostrou com propriedades anticorrosivas singulares, o banho de ZnNi e ZnFe. Os mesmos têm excelente cobertura e resistência anticorrosiva e seu processo de zincagem, em trabalho, se dá por meio da galvanização eletrolítica. Entretanto, como todo material, estão sujeitos a ações de degradações do meio.

2 | METODOLOGIA DA PESQUISA

Nesta seção, será abordada a metodologia da pesquisa desenvolvida, observando os materiais e métodos utilizados, assim como, os procedimentos e análises nas quais a amostra foi submetida.

No presente trabalho foram utilizadas amostras do aço 304, onde foram submetidas ao processo galvânico de banhos de ZnNi e ZnFe para, posteriormente, avaliar a resistência a corrosão das amostras por meio de ensaios eletroquímicos. As amostras já se encontravam galvanizadas com ZnNi (Figura 1) e ZnFe (Figura 2) e cortadas em dimensões 5x5 (cm) que equivalem a uma área de 25 cm², para a realização dos testes.



Figura 1: Banho ZnNi.

Fonte: O autor.



Figura 2: Banho ZnFe.

Fonte: O autor.

Na avaliação da corrosão metálica da amostra, foi aplicada as seguintes técnicas eletroquímicas:

- Resistência a Polarização (Rp) e Taxa de Corrosão (CR);
- Corrosimetria;
- Potencial de corrosão em função do tempo – EVT;

2.1 Resistência à polarização (R_p) e taxa de corrosão (CR)

Após galvanizadas e devidamente dimensionadas, o qual a área é um parâmetro bastante significativo, foi soldado em cada amostra um fio de conexão. Na mesma superfície que se soldou o fio, foi passada uma camada de fita isolante líquida revestindo a solda e a superfície traseira, para que apenas uma das superfícies da amostra tivesse contato com o eletrólito. Na Figura 3 está representado o esquema utilizado para os experimentos de polarização.

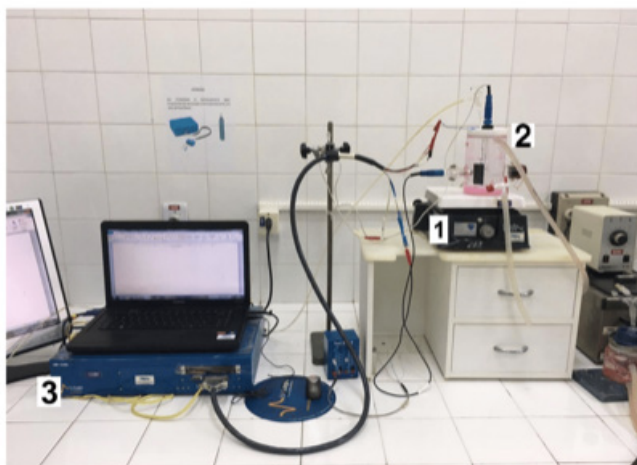


Figura 3: Experimento utilizado nos testes eletroquímicos de corrosão.

Fonte: O autor.

O esquema mostrado, identifica um agitador magnético (1) da marca Cole Parmer, a célula eletroquímica com três eletrodos (2) e um pontecioestado (3) da marca BioLogic, modelo SP – 150.

Os testes realizados foram dirigidos em uma célula eletroquímica com montagem de três eletrodos (Figura 4). Utilizou-se um eletrodo de calomelano (SCE) como eletrodo de referência, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de cloreto de sódio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. A célula foi nitrogenada 50 minutos antes do início das análises eletroquímicas, para ocorrer toda a remoção de oxigênio dissolvido no eletrólito. A nitrogenação foi mantida até o final do teste.

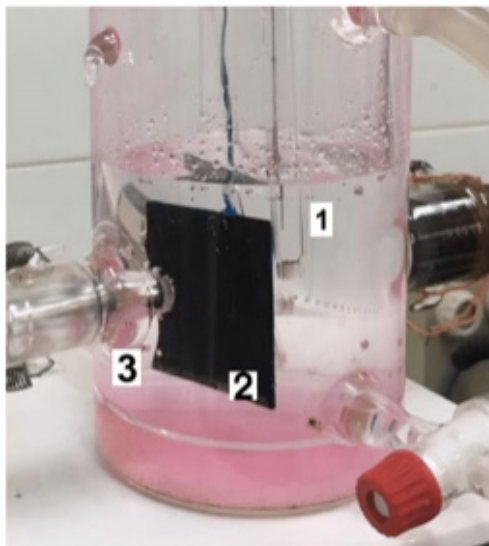


Figura 4: Célula eletroquímica com três eletrodos. (1) Eletrodo de referência (SCE), (2) Eletrodo de trabalho (amostra), (3) Eletrodo auxiliar de platina.

Fonte: O autor.

Todos os eletrodos foram conectados diretamente nos terminais do potenciostato e, por meio do EC-Lab Software – Techniques and Applications, version 10.37, obteve-se os dados necessários para a análise corrosiva.

A polarização linear foi feita com uma velocidade de varredura de 0,8 mV/s, a faixa de varredura foi obtida através da norma ASTM G 59 – 97. Para determinação do intervalo de varredura calcula-se um $E_{we} \pm 30$ mV. Inicia-se a varredura quando é aplicado um potencial de 30 mV mais negativo a partir do potencial de circuito aberto e termina em um potencial de 30 mV mais positivo. Este ensaio de polarização linear foi aplicado em duas amostras com banhos galvânicos de ZnNi e ZnFe para meios comparativos.

Posterior a obtenção dos dados e com auxílio do EC-Lab Software, foi feito um ajuste com a extrapolação das retas tangentes às curvas de Tafel, assim foi obtido os coeficientes angulares de cada reta (B_a) e (B_c). Com esses dados, é possível calcular a resistência a polarização e, logo após, a corrente de corrosão.

A partir dos valores obtidos de corrente de corrosão (i_{cor}), densidade (ρ) e peso equivalente (EW) de cada amostra, logo após foi feito o cálculo de taxa de corrosão.

2.2 Potencial de corrosão em função do tempo (EVT)

No ensaio de potencial de corrosão em função do tempo (EVT), foi usado uma nova amostra de ZnFe e ZnNi e, assim como no ensaio de polarização, um fio foi soldado na amostra para fazer conexão com o multímetro. O local da solda foi isolado com o intuito de bloquear o contato do metal da solda e do fio com o eletrólito. As amostras foram colocadas em placas de petri submersas em uma solução de cloreto de sódio 0,2 mol.L⁻¹.

Foram realizadas as medições com um multímetro de precisão da marca Agilent,

modelo U1253B e um eletrodo de referência de Prata (Ag/AgCl). Pode-se observar uma imagem do esquema experimental para a análise em questão (Figura 5).

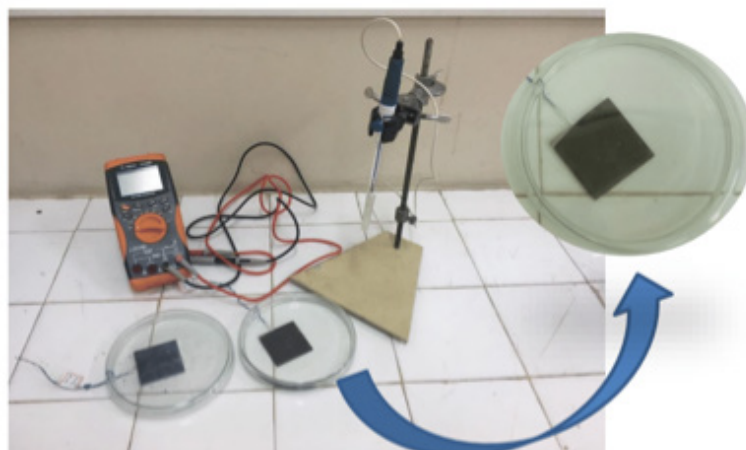


Figura 5: Material utilizado para os testes de potencial de corrosão em função do tempo.

Fonte: O autor.

2.3 Corrosimetria

O ensaio de corrosimetria foi realizado empregando o mesmo mecanismo e condições funcionais que aquele apresentado na Figura 3. O intervalo de varredura foi calculado a partir do potencial de circuito aberto ($E_{we} \pm 30$ mV). Foram feitas 15 curvas de polarização linear com intervalo de 10 minutos de espera entre uma varredura e outra. Cada curva de polarização linear teve o seu R_p calculado e em seguida plotado um gráfico de R_p (Ohm) versus tempo (minutos).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resistência à polarização (R_p) e taxa de corrosão (CR)

Existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (E_{ca}) (SOUZA et al., 2009).

Os potenciais de varredura iniciais (E_i) e finais (E_f) foram determinados com base no potencial de circuito aberto, segundo a ASTM G59-97(2009) – Standart Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, variando ± 30 mV. Os valores obtidos se encontram na Tabela 1 a seguir.

Amostra	E_{ca} (V)	E_i (V)	E_f (V)
ZnFe	-0,991	-1,021	-0,961
ZnNi	-0,820	-0,850	-0,790

Tabela 1: Potenciais da amostra de ZnNi e ZnFe.

Para se obter os dados relacionados a resistência à polarização é necessário que seja feita uma polarização linear e conseqüentemente a extrapolação das curvas de Tafel para cada amostra, assim será possível determinar as constantes de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) que são fundamentais para o cálculo de resistência à polarização.

Na Figuras 6 e na Figura 7 são apresentados os gráficos de polarização linear, respectivamente para a amostra de ZnFe e ZnNi.

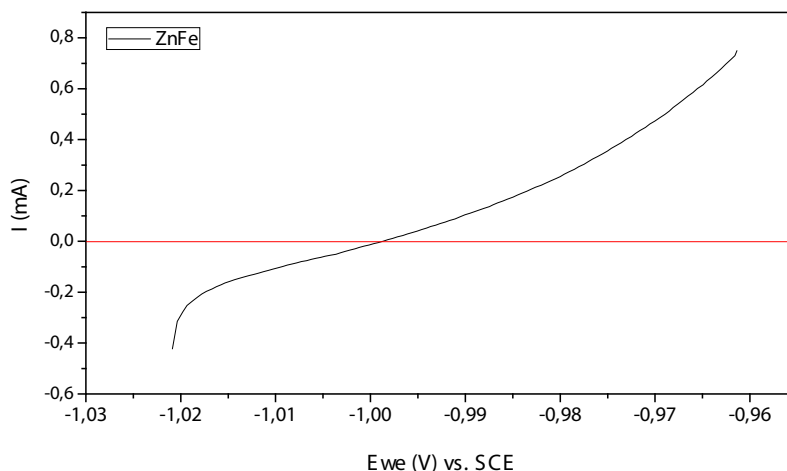


Figura 6: Gráfico de polarização linear em NaCl 0,2 mol.L-1. Amostra de ZnFe.

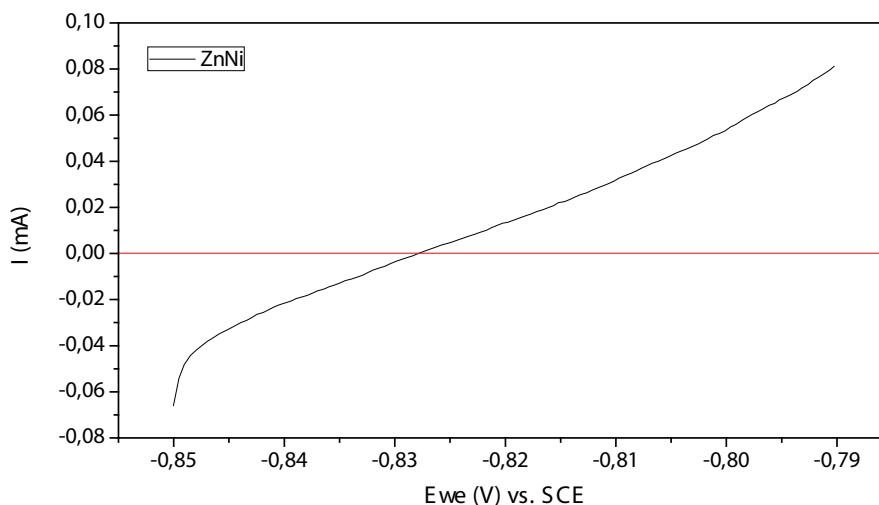


Figura 7: Gráfico de Polarização linear em NaCl 0,2 mol.L-1. Amostra ZnNi.

Estas curvas representam o efeito global de todas as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho. No momento em que o potencial aplicado pelo potenciostato é igual ao potencial de corrosão de cada amostra nenhuma corrente é detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica é totalmente neutralizada pela corrente catódica. Além disso, tais curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, como taxa de corrosão, declives de Tafel, e outros (WOLYNEC, 2003).

Para se obter os valores de corrente de corrosão, coeficientes de Tafel e potencial de corrosão traça-se uma tangente no ponto onde a corrente é nula ($I = 0$ A) e logo

após, aplica-se a função logarítmica.

Baseado no método de extrapolação das retas de Tafel, foram encontradas as constantes de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c). Calculou-se o valor da resistência de cada amostra segundo a lei de Ohm, onde é dita que a razão entre a tensão e a corrente é uma constante conhecida como resistência. Quando se plota um gráfico de corrente (I) versus o potencial (E) há uma relação linear do potencial de ± 30 mV. De acordo com equação de ohm semelhante a uma equação do primeiro grau, a resistência é o coeficiente angular da reta gerada. No caso da polarização linear, quando o mesmo gráfico de potencial versus a corrente é plotado não irá gerar, necessariamente, uma reta. E isso significa que a resistência resultante da polarização não é constante, sendo a mesma variável.

A partir disso, foi possível determinar as correntes de corrosão e os potenciais de corrosão de cada amostra. Os coeficientes de Tafel (b_a e b_c) obtidos estão dispostos na Tabela 2.

<i>Amostra</i>	b_a (mV)	b_c (mV)
ZnFe	14,8	21,9
ZnNí	20,6	28,8

Tabela 2: Valores obtidos de b_a e b_c na curva de Tafel.

O peso equivalente calculado de acordo com ASTM G 102 – 89 e as densidades das ligas dispostas na Tabela 3.

<i>Amostra</i>	ρ (g/cm ³)	EW (g/mol)
ZnFe	7,505	33,540
ZnNí	8,900	36,000

Tabela 3: Dados obtidos de densidade (ρ) e peso equivalente (EW) das amostras.

Os dados obtidos para resistência a polarização (R_p), corrente (I_{cor}), potencial (E_{cor}) e taxa de corrosão (CR) estão dispostos na Tabela 4.

<i>Amostra</i>	R_p (Ohm)	I_{cor} (μA)	E_{cor} (mV)
ZnFe	120,000	24,190	-982,000
ZnNí	728,000	5,125	-827,000

Tabela 4: Dados obtidos para R_p , I_{cor} e E_{cor} das amostras.

De acordo com a Tabela 4, a amostra de ZnNí obteve uma resistência a polarização

(R_p) de 728 Ohm, enquanto a de ZnFe obteve 120 Ohm. A amostra de ZnNi apresenta uma resistência a polarização significativamente maior que a de ZnFe, indicando que ZnFe é mais suscetível a meios corrosivos quando comparada com a ZnNi.

A partir dos dados obtidos nas Tabelas 3 e 4, foi calculado a taxa de corrosão (CR) para a amostra de ZnFe de acordo com a equação de Stern-Geary, mostrada na ASTM G59-97(2009). Os dados obtidos para taxa de corrosão são apresentados abaixo na Tabela 5.

Amostra	Taxa de Corrosão (CR)
Amostra de Zinco – Ferro	CR = 0,353 mm/ano
Amostra de Zinco – Níquel	CR = 0,065 mm/ano

Tabela 5: Taxa de Corrosão das amostras.

A amostra de ZnFe apresentou uma Taxa de Corrosão (CR) anual, aproximadamente, 5 (cinco) vezes maior do que a amostra de ZnNi salientando sua suscetibilidade a meios salinos corrosivos quando comparada a amostra de ZnNi. A Tabela 5 dispõe dos dados de Taxa de Corrosão (CR) de ambas as amostras, onde a ZnNi possui uma degradação anual provinda da corrosão de 0,065 mm e a ZnFe apresenta uma de 0,353 mm.

3.2 Potencial de corrosão em função do tempo (EVT)

As variações do potencial eletroquímico de corrosão (EVT) para a amostra de ZnFe e ZnNi, estão representadas nas Figuras 8 e 9.

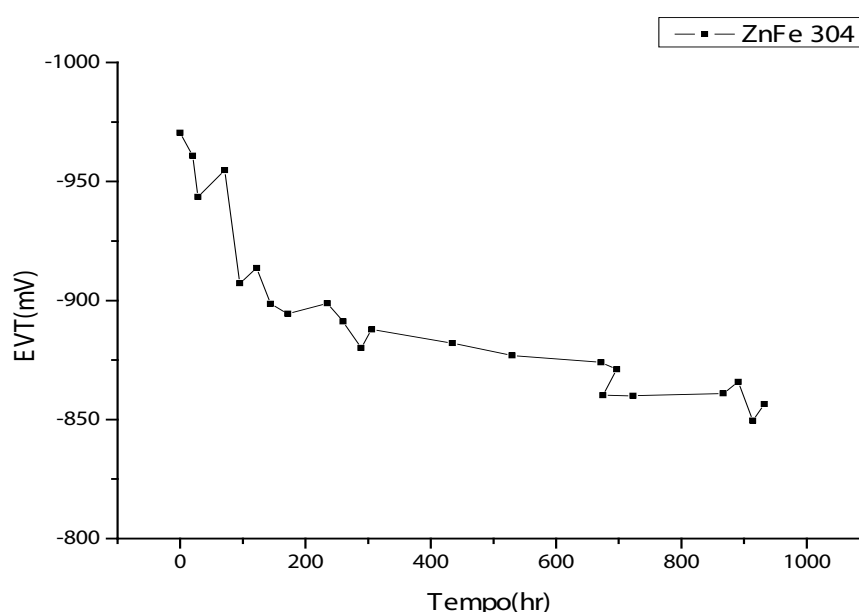


Figura 8: Gráfico de Ewe vs. (Hg/HgSO₄) em função do tempo, em NaCl 0,2 mol.L⁻¹. Amostra galvanizada com ZnFe.

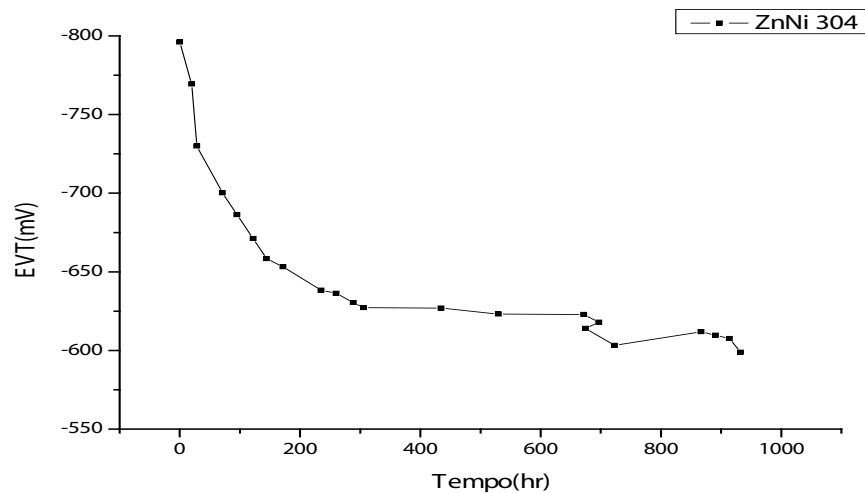


Figura 9: Gráfico de Ewe vs. (Hg/HgSO₄) em função do tempo, em NaCl 0,2 mol.L⁻¹. Amostra galvanizada com ZnNi.

Conforme mostrado na Figura 8 é possível observar que a amostra de ZnFe mostra um potencial inicial de aproximadamente - 970 mV. A amostra mostrou uma diminuição de potencial até a faixa de -875 mV com duração de 220 horas, a partir deste momento a amostra mostrou um comportamento pouco menos variável, tendendo a linearidade. Esse comportamento teve uma duração de 660 horas.

A amostra de ZnNi apresentada na Figura 9 mostra um comportamento um pouco semelhante. Observou-se um potencial inicial em torno de -800 mV e, em seguida a diminuição do potencial até a faixa de -625 mV com um intervalo de tempo de 250 horas, a partir deste momento a amostra mostrou um comportamento que tende a linearidade com duração de 420 horas.

As diferenças entre os comportamentos das amostras se mostram pelo fato de uma iniciar a formação da camada passiva mais rapidamente que a outra. E isso acarreta uma diminuição no potencial corrosivo da amostra, já que a camada passiva se comporta como isolante impedindo a transferência de elétrons nas reações de oxidação do metal. Quando comparadas as curvas das amostras uma importante característica é notada, a amostra de ZnFe apresenta uma estabilização final de potencial corrosivo mais alto (-856,5 mV) que a amostra de ZnNi (-598,8), e isto mostra que a formação da camada passiva do ZnFe é mais lenta que a ZnNi.

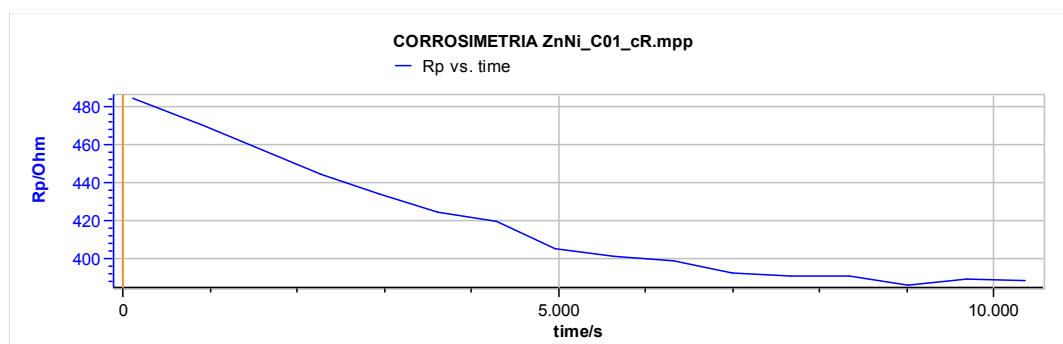
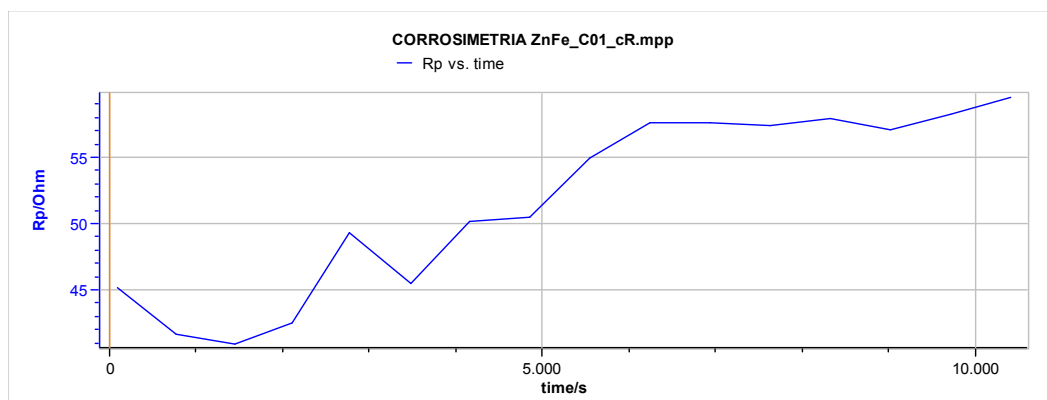
As duas amostras apresentaram diminuição do potencial de corrosão assim que imergidas no eletrólito, até atingir a sua estabilização definindo a formação da camada passiva sobre a superfície da amostra. A amostra de ZnNi apresenta um potencial inicial menor do que a do ZnFe.

3.3 Corrosimetria

O objetivo da corrosimetria é acompanhar e analisar os valores padrões de corrosão (resistência a polarização, corrente e potencial de corrosão) em função do tempo. Neste teste, plotou-se uma curva de polarização linear a cada 10 minutos, logo

após cada uma delas o R_p é calculado. Este procedimento repetiu-se por 15 vezes.

Obtidos os 15 dados de R_p , em função do tempo, foi gerado um gráfico condizente com cada amostra analisada. A seguir está representado os gráficos de R_p em função do tempo para a amostra de ZnFe (Figura 10) e ZnNi (Figura 11).



Segundo Queiroz 2014, a resistência à polarização é inversamente proporcional à capacidade do material se corroer, ou seja, quanto maior os valores da resistência, menor é a capacidade de o material oxidar.

De acordo com os gráficos representados nas Figuras 10 e 11 dentre as amostras analisadas, a ZnNi (Figura 11) foi a que mostrou os maiores valores de R_p , apesar de seu decrescimento, tendo como valor inicial 483,5 Ohm e o final de aproximadamente 390,5 Ohm, mostrando que a amostra possui uma alta resistência a corrosão. A amostra de ZnFe (Figura 10) iniciou com o valor de 45,5 Ohm e com um comportamento crescente durante os 327 minutos de análises e finalizou com aproximadamente 60 Ohm. O aumento da resistência na amostra do ZnFe, pode ser dar pelo fato da formação rápida da camada passiva em cada ciclo do teste de corrosimetria.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com as análises feitas, foi possível obter informações importantes

através dos resultados encontrados. Os resultados apresentados e as discussões pertinentes conduziram às seguintes conclusões:

- De acordo com os testes eletroquímicos, a placa galvanizada com ZnFe apresentou o menor valor de R_p , mostrando uma maior suscetibilidade à processos corrosivos quando compara com a amostra de ZnNi;
- A Taxa de Corrosão (CR) da amostra ZnFe foi, aproximadamente, 5 vezes maior do que a de ZnNi, o qual a ZnFe mostra-se muito propensa a sofrer um alto desgaste devido à corrosão;
- O teste de EVT determinou que a amostra de ZnFe apresentou o maior potencial corrosivo que a de ZnNi;
- O teste de corrosimetria indicou que a amostra de ZnNi apresentou valores de R_p , consideravelmente, mais altos que a de ZnFe salientando sua resistência a corrosão;

De forma geral, este trabalho determinou qual liga dentre as amostras comparadas, apresentou uma melhor ou pior resistência a corrosão, indicando que o revestimento de ZnNi é o mais adequado para meios corrosivos, como solução salina de cloreto de sódio, por exemplo, comprovando a fundamentação teórica a respeito do mesmo.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, J. R. **Processo de eletrodeposição do zinco em peças metálicas**. Campina Grande: Departamento de Química, 2015. 22 p. Dissertação (Graduação).

ASTM G 3 – 89 “**Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**.” Reapproved 1999.

ASTM G 59 – 97 “**Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**.” Reapproved 2003.

ASTM G 102 – 89 “**Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**.” Reapproved 1999.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. 9ª ed. Prentice-Hall, 2005.
GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª.ed. Rio de Janeiro: afiliada, 2012.

JIMENÉZ e SCHMIDT, Alex e H. Eletrodeposição. **Propriedades e aplicações técnicas dos processos de Zinco-Liga**. *Revista Tratamento de Superfície*. n. 117, março de 2013.

QUEIROZ, Marcelo Batista de. **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação**. 2014. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande.

SOUZA, Amanda R. et al. **Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica**. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32. 2009, Fortaleza. **Reunião**. Fortaleza: Sdq, 2009. p. 32 - 32. Disponível em: <<http://sec.sdq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1040-1.pdf>>. Acesso em: de de 2018.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão** - São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Co-W OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Arthur Figueira de Almeida

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Química. Campina
Grande – PB.

Bianca Oliveira Evaristo

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Mecânica. Campina
Grande – PB.

Josiane Dantas Costa

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Química. Campina
Grande – PB.

Mikarla Baía de Sousa

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Química. Campina
Grande – PB.

Nathália Cristina Moraes Lia Fook

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Engenharia Química. Campina
Grande – PB.

Renato Alexandre Costa de Santana

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Biologia e Química. Cuité – PB.

Ana Regina Nascimento Campos

Universidade Federal de Campina Grande,
Departamento de Biologia e Química. Cuité – PB.

RESUMO: O desenvolvimento de revestimentos com o objetivo de substituir os revestimentos de cromo duro vem aumentando nos últimos anos. Uma alternativa são as ligas contendo o

tungstênio com os elementos do grupo do ferro. As ligas de cobalto e tungstênio vêm sendo estudadas devido suas propriedades incomuns como: alta dureza, resistência à corrosão e estabilidade a altas temperaturas. Neste trabalho, estudou-se a obtenção de ligas de Co-W avaliando o efeito da densidade de corrente na resistência à corrosão de cada revestimento. Os revestimentos foram caracterizados quanto sua composição química (EDXRF), morfologia (MEV) e resistência à corrosão. Foi obtido com sucesso revestimentos de Co-W, os mesmos apresentaram brilho e aderência ao substrato. As imagens de MEV mostraram a presença de nódulos esféricos e trincas. Com aumento da densidade de corrente, ocorreu um aumento na resistência à corrosão assim como o percentual em peso do tungstênio nos revestimentos obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão, eletrodeposição, densidade de corrente, cobalto, tungstênio.

ABSTRACT: The development of coatings to replace hard chromium coatings has been increasing in recent years. An alternative is the alloys containing tungsten with elements of the iron group. Cobalt and tungsten alloys have been studied due to their unusual properties such as high hardness, corrosion resistance and high temperature stability. In this work, the

production of Co-W alloys has been studied evaluating the effect of the current density on the corrosion resistance for each coating. The coating were characterized in respect to their chemical composition (EDXRF), morphology (SEM) and corrosion resistance. Co-W coatings were successfully produced and showed brightness and adherence to the substrate. SEM images showed the presence of spherical nodules and cracks. With increasing current density, corrosion resistance increased as well as tungsten content in the obtained coatings.

KEYWORDS: Corrosion, electrodeposition, current density, cobalt, tungsten.

1 | INTRODUÇÃO

O estudo de revestimentos obtidos pelo processo de eletrodeposição vem crescendo nos últimos anos. Este interesse é motivado pela possibilidade de se obter filmes finos com composição química definida, modificação da morfologia, aumento da resistência à corrosão, aumento da dureza do revestimento e modificação de outras propriedades. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição são os revestimentos com a finalidade de inibir a corrosão que ocorre na superfície do metal sob a influência do meio ambiente ou de esforços mecânicos.

Para obter propriedades específicas podem ser realizados estudos nas variáveis que influenciam no processo de obtenção desses revestimentos, tais como: densidade de corrente, temperatura do eletrólito, concentração dos reagentes do banho eletrolítico, pH, etc., (PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, 2006).

A eletrodeposição de ligas de metal geralmente é afetado pelo tipo de banho eletrolítico e dos seus parâmetros operacionais. Atualmente, as ligas são geralmente eletrodepositadas utilizando banhos eletrolíticos contendo agentes complexantes. O tipo e concentração dos aditivos orgânicos (complexantes) tem um impacto considerável sobre o processo de eletrocristalização de metais simples, na composição química, microestrutura e propriedades funcionais de revestimentos obtidos.

A utilização de agentes complexantes para a eletrodeposição das ligas de tungstênio e molibdênio são muito importantes pois, os mesmo participam diretamente do mecanismo de redução dessas ligas com os metais do grupo do ferro (CASELLA; DI FONZO, 2011; GÓMEZ; PELLICER; VALLÉS, 2005). Nos últimos anos, um grande volume de investigação tem sido realizada em todo o mundo e diferentes alternativas de agentes complexantes foram propostas, tais como: fluoborato, pirofosfato, EDTA, citrato, amoníaco, etilenodiamina, glicerol, glicina e tartarato, manitol, etc (BALLESTEROS *et al.*, 2011).

Para a eletrodeposição de algumas ligas metálicas foi atribuído o termo “codeposição induzida”, este foi apresentado por Brenner para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim codepositado na presença de outro metal, formando dessa forma uma liga. Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de Mo e W com os elementos

Ni, Co, e Fe (SANTANA; et al., 2003).

Muitos autores investigaram o processo de eletrodeposição do molibdênio e do tungstênio com os metais do grupo do ferro em soluções aquosas (YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003). Os metais molibdênio e tungstênio e suas ligas são utilizados em situações que necessitam de altas temperaturas. O tungstênio apresenta as seguintes propriedades: alta resistência à corrosão, dureza, mesmo em temperaturas elevadas, baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade térmica, além de não ser atacado por nenhum ácido mineral à temperatura ambiente e formar ligas duras com o cobalto, retendo algumas de suas propriedades incomuns.

Neste trabalho, estudou-se a obtenção de ligas de Co-W pelo processo de eletrodeposição utilizando como complexante o citrato de sódio e foi avaliado o efeito da densidade de corrente na composição química, morfologia e resistência à corrosão dos revestimentos obtidos.

2 | METODOLOGIA

A metodologia experimental se iniciou com a preparação do banho eletroquímico, para este propósito foram empregados reagentes com alto grau de pureza analítica que foram preparados com água destilada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga Co-W foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto (0,01 mol/l), tungstato de sódio (0,06 mol/l), sulfato de amônio (0,01 mol/l) e citrato de sódio (0,02 mol/l). O pH do banho foi mantido constante com valor igual a 7,0 e ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 cm x 2 cm com área superficial de 8 cm². A preparação do eletrodo de cobre foi dividida em duas etapas: tratamento químico e polimento com lixas de diferentes granulações.

O substrato foi inicialmente polido com três tipos de lixas: 400, 600 e 1200 mesh e em seguida foi realizado o tratamento químico, onde o eletrodo foi introduzido em solução diluída de 10% de hidróxido de sódio (NaOH) para remover substâncias orgânicas e de 1% de ácido sulfúrico (H₂SO₄) para ativar a superfície, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa à 70°C.

A eletrodeposição foi conduzida através de um controle galvanostático e rotatório sobre um substrato retangular de cobre, este atuando como catodo que consistiu em colocar o cátodo (substrato) centralizado entre dois eletrodos de platina em forma de espiral sem que houvesse contato entre ambos para depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico. O ajuste da densidade de corrente foi realizado por uma fonte de corrente contínua da marca Agilent modelo E3633A.

A eletrodeposição foi realizada à temperatura constante de 60 °C, esta temperatura foi escolhida através de testes preliminares. Neste trabalho, foram avaliadas as

seguintes densidades de corrente: 20 mA/cm², 50 mA/cm² e 80 mA/cm².

A determinação da eficiência de corrente (EC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 mg, pela carga passada e composição química dos depósitos que foi determinada por EDX. A eficiência de corrente foi calculada pela seguinte Equação 1 (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; QIAO *et al.*, 2013):

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (lei de Faraday)}} \times 100$$

$$Eff(\%) = \frac{w}{\frac{Ewxlxt}{F}} = \frac{w \cdot F}{l \cdot t} \sum_{i=1}^a \frac{C_i n_i}{M_i} \times 100$$

onde *w* é a massa medida do depósito (g), *a* é o número total de elementos no depósito, *t* é o tempo de deposição (s), *I* é a corrente aplicada (A), *EW* é o equivalente peso da liga (g equiv⁻¹), *c_i* é fração peso do elemento na liga depositada, *n_i* é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal, *M_i* é a massa atômica dos elementos (g mol⁻¹) e *F* é a constante Faraday (96485 C mol⁻¹).

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA3 SBH. A análise da composição química da liga foi determinada por Energia Dispersiva de Raios – X (EDXRF) utilizando um espectrômetro digital Shimadzu, modelo 720.

Para avaliar o efeito da corrosão nos revestimentos obtidos foram realizadas medidas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), utilizando um potenciostato/galvanostato PG STATE 302N da AUTOLAB. Para obtenção dos dados de PPL e EIE foi utilizado o software NOVA 1.11. As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula contendo três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga eletrodepositada de Co-W. O eletrodo de referência utilizado foi calomelano saturado.

Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O contra eletrodo foi um espiral de platina. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ e as medidas de EIE foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) em uma faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz com uma amplitude de 5 mV (10 pontos por década). Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos no meio corrosivo contendo 0,1M de NaCl em solução e temperatura ambiente (± 25 °C).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidos com sucesso revestimentos de Co-W pelo processo de eletrodeposição. Os revestimentos aderiram ao substrato e com aspecto brilhante. Foi avaliado o efeito da densidade de corrente na composição química dos revestimentos sua eficiência de corrente, sua morfologia e a resistência à corrosão.

O efeito da densidade de corrente foi avaliado nas seguintes densidades 20 mA/cm², 50 mA/cm² e 80 mA/cm². Com o aumento da densidade de corrente ocorreu o aumento do percentual em massa de tungstênio no revestimento a Tabela 1 mostra os valores da composição química com suas respectivas densidades de corrente. A Figura 1 mostra a relação da eficiência de deposição com o percentual de tungstênio no revestimento. Com o aumento do teor de cobalto no revestimento ocorreu o aumento da eficiência de deposição

Densidade de corrente (mA/cm ²)	Co (wt.%)	W (wt.%)
20	65	35
50	54	46
80	47	53

Tabela 1: Resultados de composição química obtidos para as diferentes densidades de corrente utilizadas

A influência da densidade de corrente foi observada nas imagens de MEV. Com o aumento da densidade e conseqüentemente aumento no percentual de tungstênio nos revestimento foi observado a presença de nódulos e o aumento das microrachaduras nos revestimentos. A Figuras 2 mostra as imagens dos revestimentos de Co-W obtidos com densidades de corrente de 20, 50 e 80 mA/cm². Foi observado que com o aumento do teor de tungstênio aumenta a quantidade de microrachaduras. Este comportamento pode ser associado ao aumento da tensão interna do material.

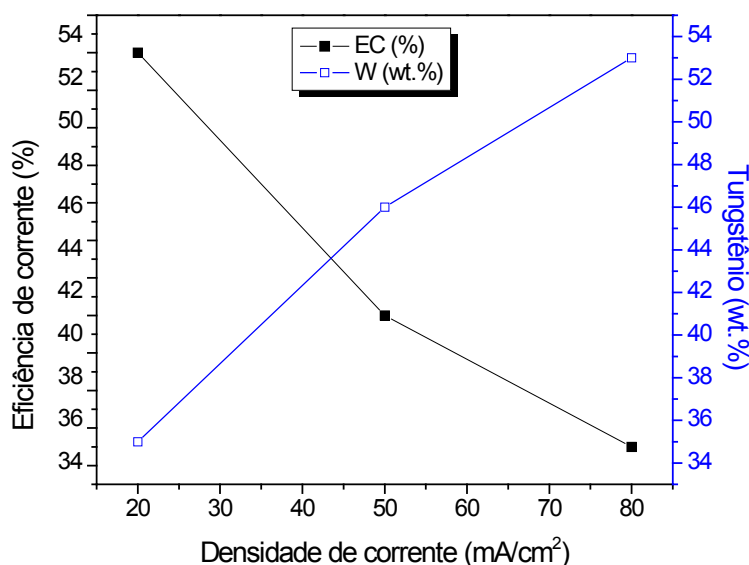


Figura 1: Eficiência de corrente e teor de tungstênio em função da densidade de corrente

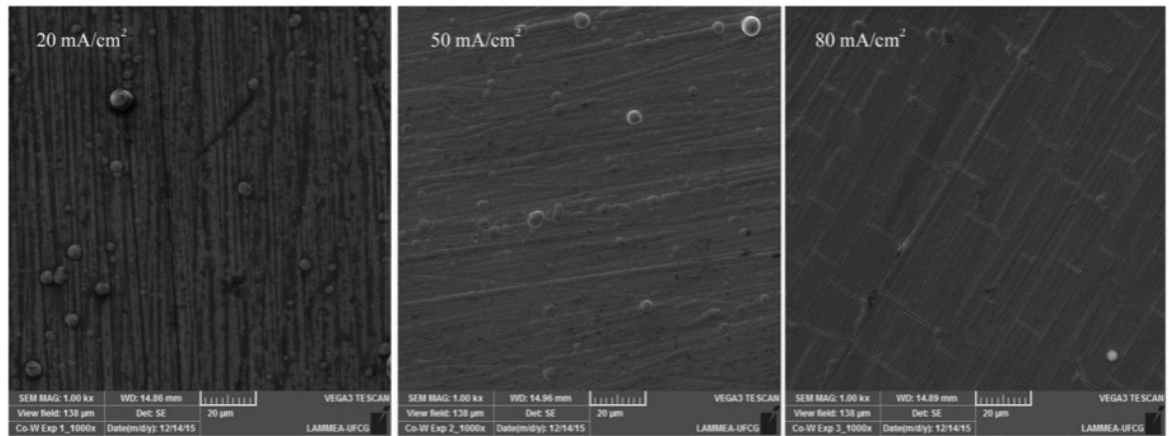


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura dos revestimentos de Co-W obtidos com 20, 50 e 80 mA/cm²

A Figura 3 mostra as curvas de PPL. Com o aumento da densidade de corrente foram obtidos os melhores resultados de potencial de corrosão e de resistência de polarização. Esse comportamento é associado ao aumento do percentual de tungstênio nos revestimentos. Para confirmar os resultados obtidos pela PPL foi realizado os ensaios de impedância. A Figura 4 mostra os diagramas de impedância para os três revestimentos. Foi observado que com o aumento da densidade de corrente foram obtidos os maiores valores de impedância isto é de resistência de polarização, confirmando os resultados obtidos pelas curvas de PPL.

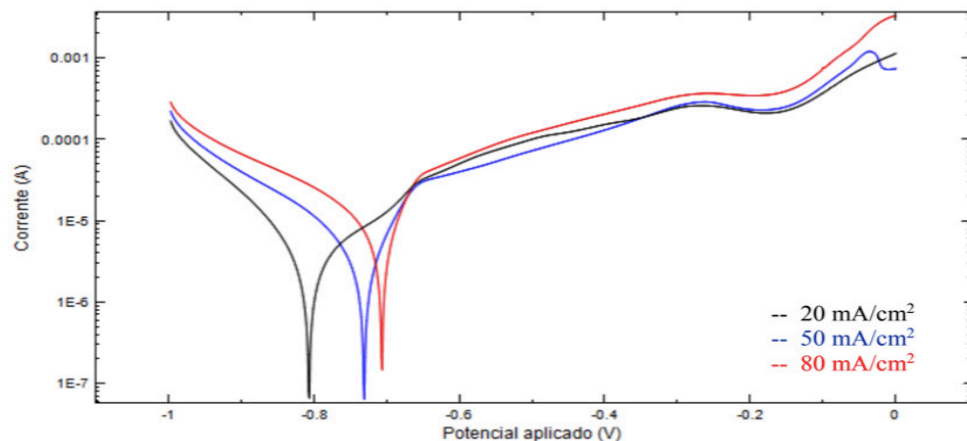


Figura 3: Curvas de Polarização dos revestimentos obtidos com densidades de corrente de 20, 50 e 80 mA/cm²

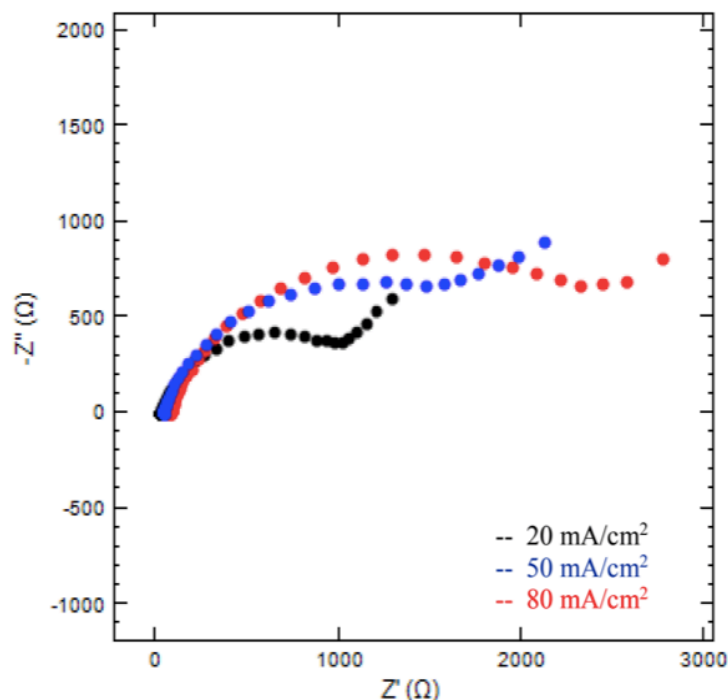


Figura 4: Espectros de Impedância Eletroquímica dos revestimentos obtidos para as densidades de corrente de 20, 50 e 80 mA/cm²

4 | CONCLUSÕES

Foi obtido com sucesso revestimentos de Co-W sobre o substrato de cobre. Os revestimentos foram aderentes ao substrato e de cor metálica brilhante. O aumento da densidade de corrente influenciou na composição química dos revestimentos. Com o aumento da densidade de corrente ocorreu o aumento do percentual de tungstênio que provocou o aumento da tensão interna provocando as microrrachaduras e aumento da resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

BALLESTEROS, J C *et al.* **Electrocristallization of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Glycine.** International Journal of Electrochemical Science v. 6, p. 1597–1616 , 2011.

CASELLA, Innocenzo G; DI FONZO, Daniela A. **Anodic electrodeposition of cobalt oxides from an alkaline bath containing Co-gluconate complexes on glassy carbon. An electroanalytical investigation.** Electrochimica Acta v. 56, n. 22, p. 7536–7540 , set. 2011.

GÓMEZ, Elvira; PELLICER, Eva; VALLÉS, Elisa. **Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt–nickel–molybdenum alloys.** Electrochemistry Communications v. 7, n. 3, p. 275–281 , mar. 2005.

HEGDE, A. Chitharanjan; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. **Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys.** Surface and Coatings Technology v. 205, n. 7, p. 2031–2041 , 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.102>>.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M.; **Fundamentals of Electrochemical Deposition.** 2. ed. [S.l.:

s.n.], 2006. 388 p. .978-0-471-71221-3.

QIAO, Xiaoping *et al.* **Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings.** *Electrochimica Acta* v. 89, p. 771–777 , 2013.0013-4686.

SANTANA, R. A. C. de; PRASAD, S.; SANTANA, ; ; F. S. M. De. **Revestimento Eletrolítico cm uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste.** *Eclética Química* v. 28, p. 69–76 , 2003.

YOUNES-METZLER, O; ZHU, L; GILEADI, E. **The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel.** *Electrochimica Acta* v. 48, n. 18, p. 2551–2562 , ago. 2003.

FILTRO DE KALMAN ESTENDIDO E REDE NEURAL ARTIFICIAL NA ESTIMATIVA DE CONCENTRAÇÃO EM UM REATOR QUÍMICO NÃO ISOTÉRMICO

Arioston Araújo de Moraes Júnior

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Marcelo da Silva Pedro

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Paulo Romero de Araujo Mariz

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Emanuella Francisca de Lacerda Vieira

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Jonas Laedson Marinho da Silva Santos

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

Rodrigo Marinho Guimarães

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa – PB

RESUMO: A medição de algumas variáveis cruciais para o controle de um reator, como a concentração, geralmente não está disponível. Buscando contornar isso, foram desenvolvidos nesse trabalho sensores virtuais baseados em identificação de processos. Sendo aqui empregadas o modelo semi-empírico do filtro

de Kalman estendido (FKE) e a rede neural artificial (RNA), dotada do método do algoritmo de otimização de Levenberg-Marquardt, para o monitoramento do processo de produção do propileno glicol ($C_3H_8O_2$). Sendo estimada a concentração do reagente óxido de propileno (C_3H_6O) na corrente de saída de um reator químico continuamente agitado, simulado no software Simulink-Matlab®. Os resultados obtidos indicaram melhor desempenho à RNA em comparação com os resultados do FKE, sendo empregados critérios de erro na avaliação.

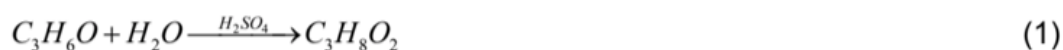
1 | INTRODUÇÃO

O aumento da competitividade na indústria está exigindo plantas químicas capazes de associar altos padrões de qualidade e baixos preços de produtos. Sendo assim, a disponibilidade em tempo real de variáveis críticas de processo químicos é crucial para o monitoramento das plantas industriais. Contudo, algumas medições, como a concentração de reagentes e produtos em reatores químicos, nem sempre estão disponíveis ou quando disponíveis, através de analisadores em linha de processo, há um grande custo em razão de aquisição, manutenção e mão de obra especializada.

Para superar esses problemas, surgiram os sensores virtuais (SV), baseados em algoritmos matemáticos, implementados em *softwares*, os quais utilizam medições físicas, como vazões, pressões, temperaturas, para estimar variáveis químicas ou bioquímicas, tais como as concentrações de reagentes e produtos (MORAIS JR., 2015). Nesse trabalho, foram desenvolvidos dois SV, o filtro de Kalma estendido (FKE) e uma rede neural artificial (RNA) com o método de treinamento de Levenberg-Marquardt, para o monitoramento da concentração de etileno glicol num processo de produção em reator continuamente agitado (CSTR), operando exotermicamente.

2 | METODOLOGIA

Foi desenvolvida inicialmente a modelagem matemática do processo, sendo a reação de produção do etileno glicol conduzida em um reator continuamente agitado (CSTR) exotermicamente, conforme Figura 1. A reação irreversível para produção do propileno glicol $C_3H_6O_2$ e a lei de velocidade para os reagentes e produto são descritas pelas Equações de (1) a (3).



$$-r_i = kC_i \quad (2)$$

$$-r_A = -r_B = r_C \quad (3)$$

Onde: *A* é óxido de propileno C_3H_6O ; *B* é a água; e *C* é propileno glicol

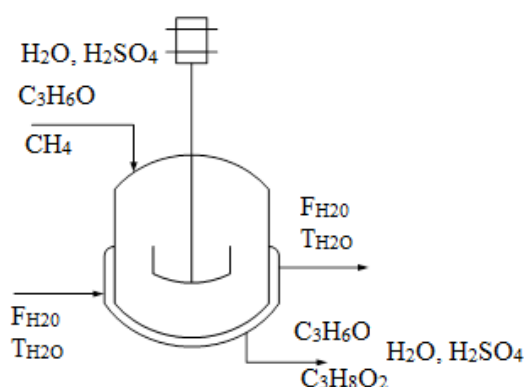


Figura 1 – Reator CSTR para Produção de Propileno Glicol

Fonte: O autor (2018).

Sendo C_i a concentração do componente i (A , B ou C); a equação 3 assume essa igualdade em razão da estequiometria da reação. Para a modelagem matemática, em regime transiente, foram feitos os balanços materiais para A , B e C em termos de concentração molar e o balanço de energia no reator, como segue (Equações de (4) a (6)):

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i + \left(\frac{C_{i0} - C_i}{V} \right) v_0 \quad (4)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \left(\frac{C_{M0} - C_M}{V} \right) v_0 \quad (5)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W} + F_{A0} \theta C_p (T - T_0) - \Delta H (-r_A) V}{NC_p} \quad (6)$$

Sendo C_{i0} e C_p respectivamente, as concentrações do componente i na entrada e na saída; r_i as taxas de reação do componente i ; V e v_0 são, respectivamente o volume e a vazão volumétrica para cada corrente de alimentação; Q é o calor removido, W é o trabalho; θC_p é a soma do produto do calor específico molar de cada componente; T e T_0 são, respectivamente, as temperaturas das correntes de entrada e saída, respectivamente; ΔH é a variação de entalpia da reação; NC_p é a soma do produto entre o número de mols e a entalpia de cada componente. As condições iniciais e os parâmetros operacionais foram obtidos de Furusawa et al. (1969) e Fogler (2012).

Para o treinamento *off-line* das Redes Neurais Artificiais (RNA), foram coletados dados durante 60 horas de simulações, sendo inseridas perturbações nas variáveis de entrada do processo de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ e $\pm 15\%$, em distintos instantes de tempo. As RNA empregadas foram do tipo perceptron multicamadas, com duas camadas escondidas, sendo cada uma 15 neurônios. Foram testadas diferentes funções de ativação e algoritmos de otimização, sendo os que apresentaram melhores resultados foram obtidos com a função de ativação logarítmica sigmoideal e o algoritmo de Levenberg-Marquardt. O filtro de Kalman estendido (FKE) empregou as mesmas entradas da RNA, que foram: as temperaturas de entrada, do fluido refrigerante e da corrente de saída, além da vazão de alimentação do processo. O algoritmo implementado do FKE é formado pelas Eq. de (7) a (11), abaixo.

$$\hat{x}_{k|k-1} = f(\hat{x}_{k-1|k-1}, u_{k-1}) \quad (7)$$

$$P_{k|k-1} = A_{k-1} P_{k-1|k-1} A_{k-1}^T + Q_k \quad (8)$$

$$K_k = P_{k|k-1} C_k^T (C P_{k|k-1} C_k^T + R)^{-1} \quad (9)$$

$$\hat{x}_{k|k} = \hat{x}_{k|k-1} + K_k [y_k - h(\hat{x}_{k|k-1})] \quad (10)$$

$$P_{k|k} = (I - K_k C_k) P_{k|k-1} \quad (11)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram verificados os desempenhos em tempo real dos dois sensores virtuais, onde nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as estimativas da composição do reagente

na corrente de saída pela RNA e pelo FKE, respectivamente. Enquanto a Figura 4, apresenta o comparativo da RNA e do FKE com o modelo real do processo.

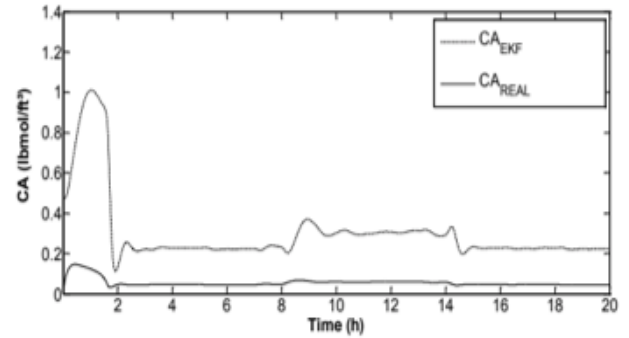
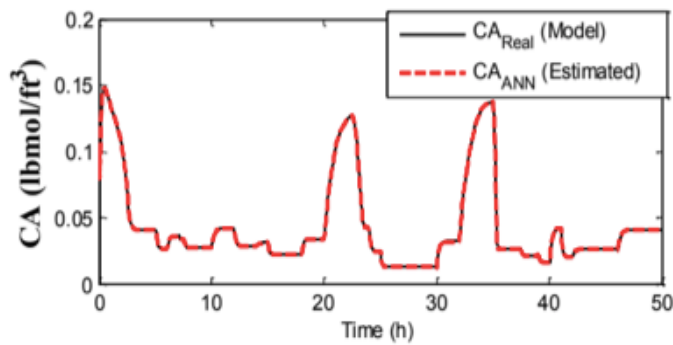


Figura 2 – Sensor Virtual com RNA Figura 3 – Sensor Virtual com FKE

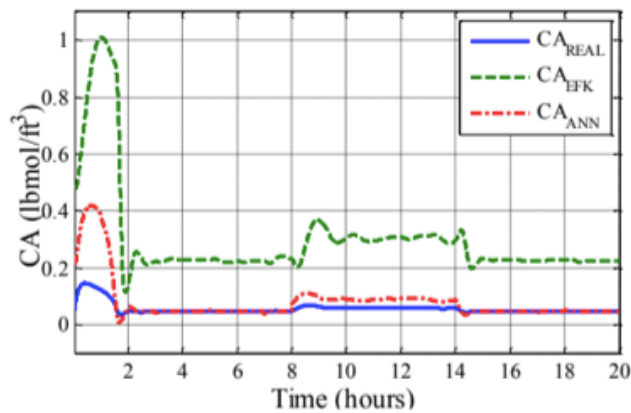


Figura 4 – Desempenhos dos sensores virtuais

Verifica-se através da Figura 2 que a concentração estimada do reagente óxido de propileno na saída do CSTR, feita com a RNA, apresentou resultados próximos dos valores reais, mesmo diante de perturbações ao longo do tempo. Já na figura 3, verifica-se que o FKE não foi tão efetivo quanto a RNA, verificando-se essa diferença entre o perfil de valores reais e estimados. Na figura 4, dispõem-se os valores da concentração de A reais e inferidas pelo FKE e pela RNA. Foram feitas perturbação de +20% no tempo de 8 horas, e de -20% em 14 horas, ambas na vazão molar de entrada de A (F_{A0}). Novamente, verifica-se que os valores obtidos pela RNA apresentaram maior coerência do que àqueles obtidos através do FKE.

De modo a fazer uma análise quantitativa dos sensores virtuais, foram empregados os critérios do erro médio quadrático (MSE) e da raiz do erro médio quadrático (RMSE), sendo os seguintes resultados obtidos: com a estimativa através do FKE MSE e RMSE foram $9,07 \times 10^{-2}$ e 0,30112, respectivamente; enquanto a RNA apresentou os seguintes valores para os mesmos testes, $4,3 \times 10^{-3}$ e 0,06549, respectivamente.

4 | CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram empregados as redes neurais artificiais e o filtro de Kalman estendido para estimar a concentração do reagente óxido de propileno, na corrente de saída de um reator CSTR. Os resultados mostraram que a RNA apresentou maior robustez em relação ao FKE, o que pode ser justificado por a mesma ser um poderoso mecanismo identificação não-linear. Vale ressaltar, que podem ser utilizadas técnicas de sintonização para o FKE, que não foram empregadas nesse manuscrito. A qualidade dos resultados foi avaliada em função do MSE e RMSE, os quais confirmaram o melhor desempenho da RNA, haja vista que para essa foram apresentados menores valores dos critérios de erro empregados.

REFERÊNCIAS

FOGLER, H. SCOTT et al. **Elements of chemical reaction engineering**, 4th Edition. Pearson Education, 2006.

FURUSAWA, T., NISHIMURA, H., and MIYAUCHI, T. **Experimental study of a bistable continuous stirred tank reactor**. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 2, N° 1, 1969.

MORAIS JR., A. A. **Use of soft sensors to estimate impurities in high purity distillation columns**. PhD thesis, Federal University of Campina Grande/Campina Grande, 2015.

COMPÓSITO DE NANOCELULOSE BACTERIANA E NANOTUBOS DE CARBONO

Guilherme Colla

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis – SC

Vinícius Heidemann de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis – SC

Fernanda Vieira Berti

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis – SC

Luismar Marques Porto

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis – SC

RESUMO: A nanocelulose bacteriana (BNC) e os nanotubos de carbono (NTCs) possuem propriedades que instigam o uso desses materiais na área biomédica. No entanto, a utilização de dispositivos biomédicos contendo NTCs precisa ser acompanhada de estudos de citotoxicidade e biocompatibilidade. Foram produzidas membranas de BNC e de BNC+NTCs que indicaram visualmente a incorporação dos NTCs na membrana de BNC. As amostras também foram analisadas quanto à sua microestrutura, citotoxicidade e condutividade elétrica. Quanto à microestrutura do compósito de BNC+NTCs pode-se notar a incorporação e adesão superficial dos NTCs na membrana de BNC. A concentração de NTCs usada no inóculo

demonstrou não ser citotóxica em linhagem de fibroblastos L929 e conseguiu-se atingir uma condutividade elétrica de $0,00040 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ o que aponta que o método utilizado para obtenção do compósito pode ser um método alternativo para obtenção de compósitos eletroativos com base em BNC.

PALRAVAS-CHAVE: Nanocelulose bacteriana; Nanotubos de carbono; citotoxicidade; condutividade elétrica; compósitos eletroativos.

ABSTRACT: Bacterial nanocellulose (BNC) and carbon nanotubes (NTCs) have properties that instigate the use of these materials in biomedical area. However, the use of biomedical devices containing NTCs needs to be followed by cytotoxicity and biocompatibility studies. BNC and BNC+NTC membranes were produced which visually indicated the incorporation of NTCs into the BNC membrane. The samples were also analyzed for their microstructure, cytotoxicity and electrical conductivity. Regarding the microstructure of the BNC+NTC composite, the incorporation and superficial adhesion of the NTCs into the BNC membrane was noted. The concentration of NTCs used in the inoculum was shown to be non-cytotoxic in L929 fibroblast lineage and an electrical conductivity of $0.00040 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ was achieved, aiming that the method used to obtain the composite may be an alternative method for

obtaining of electroactive composites based on BNC.

KEYWORDS: Bacterial nanocellulose; Carbon nanotubes; cytotoxicity; electrical conductivity; electroactive composites.

1 | INTRODUÇÃO

A nanocelulose bacteriana (BNC) possui propriedades físico-químicas interessantes para o seu uso na área biomédica em diversas aplicações, propriedades como capacidade de reter água, resistência à tração e rigidez, cristalinidade, porosidade, formação de uma rede de nanofibras, afinidade biológica e a possibilidade de ser modelada em diferentes estruturas tridimensionais por meio de seu modo de cultivo (Yan *et al.*, 2008). O uso da BNC em aplicações como biomaterial condutor ou dispositivo elétrico é impedido devido a algumas de suas características quando pura, tais como não possuir condutividade elétrica e magnetismo. À vista disso, melhorias devem ser estudadas para que o biomaterial possa se adequar a esse tipo de aplicações. (Erbas *et al.*, 2016)

Nanotubos de carbono (NTCs) são nanomateriais considerados parcialmente unidimensionais com elevadas propriedades mecânicas e elétricas. Dessa forma, os NTCs são estudados na área biomédica para aplicações como biosensores, *scaffolds*, dispositivo de liberação de fármacos, entre outros. No entanto, a utilização de dispositivos biomédicos contendo NTCs precisa ser acompanhada de estudos de citotoxicidade e biocompatibilidade. (Park *et al.*, 2009; Yan *et al.*, 2008) A viabilidade celular, por exemplo, está relacionada à atividade mitocondrial das células e indica, caso estudada em um biomaterial, a citotoxicidade do mesmo, podendo ser avaliada por diferentes métodos como a técnica fotolorimétrica utilizando-se o reagente MTT. O MTT é um sal de tetrazólio que reduzido a um derivado formazan de cor roxa, devido à atividade oxidativa, indica a existência de função mitocondrial e, por conseguinte, a viabilidade celular (Montes-Fonseca *et al.*, 2012).

Considerando o contexto até aqui apresentado, o trabalho tem como objetivo a produção de um compósito de BNC e NTCs assim como a análise de sua estrutura, citotoxicidade dos NTCs e condutividade elétrica do compósito.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção das membranas BNC+NTCS

As membranas foram preparadas em placas de 24 poços com 1 cm de diâmetro estéreis e 1 mL de inóculo da bactéria *Gluconacetobacter hansenii* em meio manitol (25 g·L⁻¹ de manitol, 5 g·L⁻¹ de extrato de levedura e 3 g·L⁻¹ de peptona bacteriológica). O inóculo é preparado no próprio meio de cultura com um pré-inóculo de 10% do volume total onde são suspensas as bactérias até que o pré-inóculo possua aproximadamente

0,150 de absorvância no espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm. A uma parte do inóculo também foi adicionado 0,05 mg·mL⁻¹ de NTCs comercial marca Bayer Materials Science. O crescimento bacteriano aconteceu em condição estática a temperatura ambiente durante 12 dias. Depois de 7 dias de cultivo, as membranas foram purificados em solução 0,1 mol·L⁻¹ de NaOH a 50 °C e após esse período as membranas foram lavadas com água destilada até que pH da água de enxágue fosse equivalente ao da água usada na lavagem. Esterilizou-se o material em autoclave (121 °C e 1,1 atm). As membranas de BNC obtidas, tanto com e sem NTCs, foram analisadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.2 Teste de citotoxicidade

O protocolo utilizado neste experimento segue o que foi determinado pelo Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization - ISO 10993), sendo que o ensaio in vitro é o primeiro teste para avaliar a bioatividade de qualquer substância para uso em dispositivos biomédicos.

Células de fibroblasto murino da linhagem L-929, na densidade de 2500 células por poço, foram incubadas em placas de cultura de 96 poços, contendo 100 µL por poço de meio *Dulbecco's modified Eagle's medium* (DMEM) suplementado com 10% de soro fetal bovino (Gibco, BRL), 2 mM de L-glutamina, 4,5 g·L⁻¹ de glicose, 1,5 g·L⁻¹ de bicarbonato de sódio, 10 mL de penicilina e estreptomicina e colocadas em estufa com atmosfera contendo 5% de CO₂, à temperatura de 37 °C. No grupo controle as células foram tratadas apenas com meio de cultura. Após as 24 horas iniciais de incubação o meio de cultura DMEM foi removido e as células foram tratadas com concentrações crescentes de NTC. Foram utilizadas cinco concentrações de NTC puro (0,01, 0,05, 0,1, 1 e 10 mg·mL⁻¹), todas dispersas em meio de cultura DMEM. Após 48 horas, as soluções foram removidas dos poços e a cada poço foram adicionados 100 µL de uma solução 5 mg·mL de reagente MTT (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazol) em meio de cultura DMEM, a fim de observar a atividade mitocondrial das células viáveis. As células foram novamente incubadas por 2,5 horas à temperatura de 37 °C. Logo após a remoção desses reagentes, foram adicionados 200 µL de solução dimetilsulfóxido (DMSO) por poço. A absorvância a 570 nm foi determinada em um leitor de microplacas automático. Os resultados foram expressos em porcentagem, assumindo o controle (0% de NTC) como 100% de atividade metabólica.

2.3 Teste de condutividade elétrica

Para o teste de condutividade elétrica utilizou-se o método padrão quatro pontas onde uma corrente foi aplicada entre dois terminais externos, com uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220. A diferença de potencial foi medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A. O compósito foi posicionado entre os terminais externos para a medida da diferença de potencial, alterando-se a

corrente no equipamento. A condutividade elétrica foi calculada a partir da Equação 1, substituindo-se os valores de corrente e diferença de potencial.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (1)$$

Na Equação 1, σ é a condutividade elétrica em $S \cdot cm^{-1}$; I é a corrente elétrica, em A; d é a espessura da amostra em cm; V é a Diferença de Potencial em V; e $\ln 2/\pi$ é o fator de correção.

3 | RESULTADOS DE DISCUSSÃO

3.1 Produção das membranas BNC+NTCS

As membranas geradas pelos inóculos podem ser observadas na Figura 1 (a), assim como as micrografias de MEV realizadas (b).

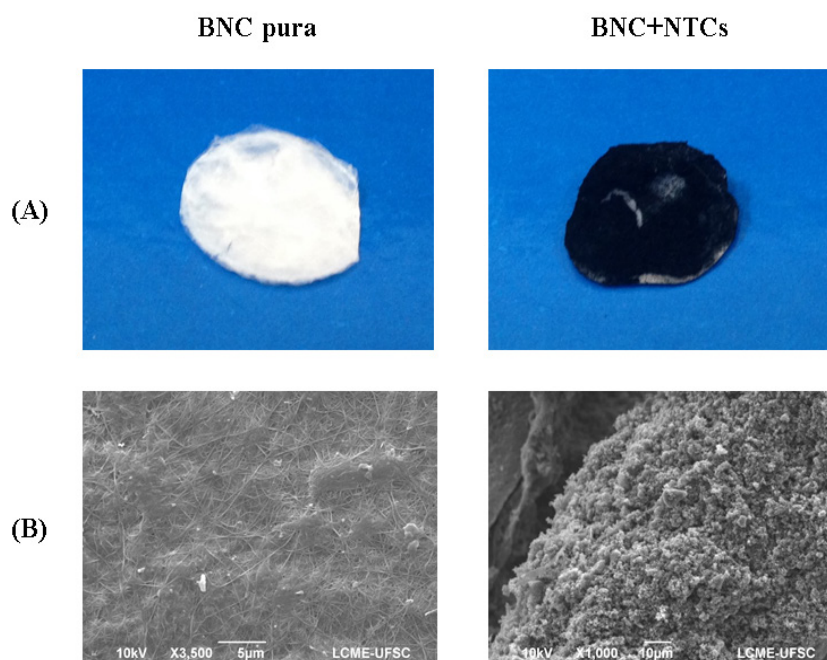


Figura 1 – (a) Imagem macroscópica da BNC e BNC+NTCs (b) micrografia das membranas.

O aspecto visual das membranas de BNC pura e BNC+NTCs divergiu bastante. A membrana de BNC pura possui cor esbranquiçada e espessura fina enquanto a membrana de BNC+NTCs possui cor preta e espessura semelhante à membrana de BNC pura. A cor preta deve-se à incorporação dos NTCs na estrutura tridimensional da membrana, principalmente na superfície porosa que ficou em contato com o meio de cultivo contendo NTCs.

Em relação à microestrutura das membranas observadas nas micrografias pode-se perceber que a de BNC apresentou a estrutura de uma rede de alta densidade de fibras livremente orientadas, como a conhecida pela literatura (Godinho *et al.*, 2015).

A microestrutura das membranas de BNC+NTCs apresentou uma forma fragmentada em toda a superfície, à qual foi atribuída aos NTCs aderidos superficialmente por toda a extensão da membrana.

3.2 Teste De Citotoxicidade

A Figura 2 mostra os resultados de viabilidade celular das células L929 cultivadas em contato direto com as membranas de BNC e BNC+NTCs para as diversas concentrações de NTCs estudadas.

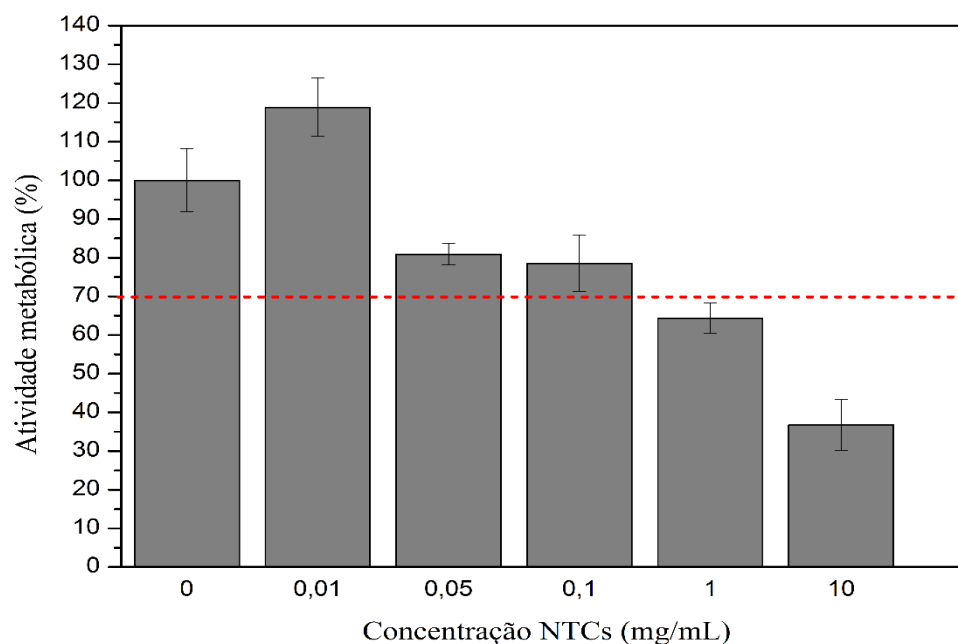


Figura 2 – Resultado da atividade metabólica dos fibroblastos L929, alterando-se as concentrações de NTCs após 24h de exposição.

No gráfico a linha vermelha representa o 70% de viabilidade celular, sendo que todas as concentrações em que a viabilidade celular excedeu os 70% são consideradas não citotóxicas, e ainda na concentração de 0,01 mg·mL⁻¹ houve um estímulo no crescimento das células quando comparados com o controle positivo. Considerando-se o método testado, a concentração de 0,05% utilizada para a produção das membranas é considerada não citotóxica. Os NTCs apresentaram toxicidade a partir da concentração de 0,1 mg·mL⁻¹ após 24h de exposição. Além disso, sabe-se que a atividade metabólica das células L929 em BNC pura não excede o valor de 70% (Godinho *et al.*, 2015).

3.3 Teste de condutividade elétrica

A Tabela apresenta valores de compósitos de nanocelulose bacteriana e suas respectivas condutividades. O teste realizado resultou em uma condutividade média de 0,00040 S·cm⁻¹ para o compósito de BNC+NTCs.

Compósito	Método de produção	Auxiliar de processo	Condutividade Elétrica (S·cm ⁻¹)	Referência
BNC com 0,02%(m/v) NTCs	Adsorção de NTCs	Sulfactante (CTAB)	0,000037	Zhang <i>et al.</i> , 2012
BNC com 0,05 mg·mL⁻¹ de NTCs	Dispersão dos NTCs no inóculo	Nenhum	0,00040	Presente trabalho
BNC com 9,6% (m/v) de NTCs	Imersão da BNC em uma dispersão de NTCs	Sulfactante (CTAB)	0,14	Yoon <i>et al.</i> , 2006
BNC com 8,32% (m/v) de NTCs	Dispersão dos NTCs na superfície da BNC	Propanossulfonato e alginato de sódio	0,189	Fugetsu <i>et al.</i> , 2008.

Tabela 1 – Comparação entre a condutividade elétrica do presente trabalho e de outros que constam na literatura.

Considerando a baixa complexidade do método utilizado, o fato de que não se adiciona nenhum auxiliar de processo, e a concentração utilizada de NTCs, que demonstrou não ser citotóxica, obteve-se uma condutividade elétrica baixa, mas considerável em relação aos outros métodos.

4 | CONCLUSÕES

O compósito de Nanocelulose Bacteriana e Nanotubos de Carbono foi produzido com sucesso através da produção *in situ* de membranas de BNC associadas com NTCs. As membranas demonstraram a incorporação dos NTCs, principalmente na superfície, através das análises de MEV pode-se notar a presença dos NTCs aderidos uniformemente à microestrutura do BNC.

Acitotoxicidade dos NTCs foi totalmente dependente da concentração. A utilização de NTCs na proporção de 0,05 mg·mL⁻¹ demonstrou não ser citotóxica para as células L929 após 24h de cultivo. O compósito apresentou uma condutividade elétrica de 0,0004 S·cm⁻¹, o que aponta que o método utilizado para obtenção do compósito pode ser um método alternativo para obtenção de compósitos eletroativos com base em BNC.

REFERÊNCIAS

ERBAS, E.; KIZILTAS, A.; RHODES, K.; EMANETOGLU, N. W.; BLUMENTRITT, M.; GARDNER, D. J. **Electrically conductive nano graphite-filled bacterial cellulose composites**. Carbohydrate Polymers, v. 136, 1144–1151, 2016.

FUGETSU, B.; SANO, E.; SUNADA, M.; SAMBONGI, Y.; SHIBUYA, T.; WANG, X. S. **Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency of carbon nanotube/cellulose composite paper**. Carbon, v. 46, 1256–1258, 2008.

GODINHO, J. F.; BERTI, F. V.; MÜLLER, D.; RAMBO, C. R.; PORTO, L. M. **Incorporation of Aloe vera extracts into nanocellulose during biosynthesis**. Cellulose, v. 23(1), 545-555, 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, “**Biological Evaluation of Medical Devices. Part 5: Tests for In Vitro Cytotoxicity**” ISO 10993–5., vol. 5, pp. 1 – 52, 2009.

MONTES-FONSECA, S. L.; ORRANTIA-BORUNDA, E.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; HORTA, C. G.; TALAMÁS-ROHANA, P.; SÁNCHEZ-RAMÍREZ, B. **Cytotoxicity of functionalized carbon nanotubes in J774A macrophages. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 8(6), 853–859, 2012.

PARK, W.; KIM, H.; KWON, S.; HONG, Y.; JIN, H.. **Synthesis of bacterial celluloses in multiwalled carbon nanotube-dispersed medium. Carbohydrate Polymers**, v. 77(3), p. 457–463, 2009.

YAN, Z.; CHEN, S.; WANG, H.; WANG, B.; JIANG, J. (2008). **Biosynthesis of bacterial cellulose / multi-walled carbon nanotubes in agitated culture. Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 659–665, 2008.

YOON, S. H.; JIN, H. J.; KOOK, M. C.; & PYUN, Y. R. **Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes. Biomacromolecules**, v. 7, 1280–1284, 2006.

ZHANG, X.; LIU, X.; ZHENG, W.; ZHU, J. **Regenerated cellulose/graphene nanocomposite films prepared in DMAC/LiCl solution. Carbohydrate Polymers**, v. 88, 26–30, 2012.

IMOBILIZAÇÃO DE COLÁGENO HUMANO TIPO I EM MEMBRANAS DE NANOCELULOSE BACTERIANA

Ana Carolina Jorge Meyer

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - Santa Catarina

Emily Marques dos Reis

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - Santa Catarina

Luismar Marques Porto

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - Santa Catarina

RESUMO: O uso de biomateriais na cicatrização de feridas têm crescido extensivamente na tentativa de suprir as necessidades não atendidas por curativos convencionais. A utilização de plataformas de nanocelulose bacteriana (BNC) torna-se interessante devido às propriedades desse hidrogel. O objetivo desse estudo foi a imobilização de colágeno, uma proteína que participa diretamente da cicatrização de feridas, em membranas de BNC visando produzir biomateriais capazes de acelerar o processo de cicatrização. A imobilização foi feita através da conversão dos grupos hidroxila da BNC a grupos carboxílicos e sua posterior ativação para que se ligassem ao grupamento amina do colágeno. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram a visualização das fibras de colágeno na membrana produzida e a análise

por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier confirmou a presença dos grupos funcionais previstos. Quando testado quanto à citotoxicidade, o material se provou não citotóxico e conseqüentemente com potencial para ser testado na reparação tecidual.

PALAVRAS-CHAVE: biomateriais; colágeno, cicatrização.

ABSTRACT: The use of biomaterials in wound healing is growing extensively in an attempt to provide some of the wound's needs not met by conventional dressings. Therefore, the use of bacterial nanocellulose (BNC) scaffolds becomes interesting due to the properties of this hydrogel. The purpose of this study was to immobilise collagen, a protein that has an important role in wound healing, on BNC membranes aiming to produce a biomaterial capable of accelerating the healing process. The immobilisation occurs by converting the hydroxyl groups of BNC to carboxyl groups and subsequently activating them to form chemical bonds with collagen's amine groups. Images obtained from scanning electron microscopy (SEM) allowed the visualisation of the collagen fibers on the membranes that were produced and an analysis by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the presence of the expected functional groups on the material.

The collagen-BNC membranes were also proved to be non-cytotoxic and consequently with great potential to be applied to tissue repair.

KEYWORDS: biomaterials, collagen, wound healing.

1 | INTRODUÇÃO

A cicatrização de feridas envolve uma série de interações entre mediadores de citocinas, diferentes tipos de células e os componentes da matriz extracelular (MEC) no decorrer das fases da cicatrização (Brett, 2008). Para auxiliar o processo, tratamentos adequados são fundamentais. Os métodos mais comuns utilizam materiais que visam não deixar as feridas expostas e manter o meio úmido, para evitar traumas, reduzir a dor, aumentar a vascularização e promover a cicatrização (Field, Kerstein, 1994).

Biopolímeros são amplamente utilizados em medicina regenerativa como curativos alternativos para feridas e queimaduras, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixo custo e semelhança com a MEC (Balakrishnan, Jayakrishnan, 2005). A nanocelulose bacteriana (BNC) é um biopolímero que possui nanoestrutura fibrilar semelhante à MEC (Rambo et al., 2008). Sua estrutura porosa tridimensional confere-lhe propriedades únicas, como a alta capacidade de retenção de água, resistência mecânica, alta porosidade e biocompatibilidade (Klemm et al., 2011; Trovatti et al., 2011). Devido a estas propriedades, existe um crescente interesse de pesquisa no desenvolvimento de materiais com aplicação em cicatrização de feridas e queimaduras (Muangman et al., 2011; Kwak et al., 2015). No entanto, a BNC tem baixa bioatividade e atividade química se comparado à MEC. Assim, a introdução de grupos ativos na superfície das nanofibras da BNC é necessária para melhorar o desempenho deste material na reparação tecidual.

O colágeno, principal componente da MEC, tem sido indicado como acelerador do processo de cicatrização (Lee et al., 2001), auxiliando na migração e estratificação das camadas de células como fibroblastos e queratinócitos (Brett, 2008). Por esse motivo, muitos autores já trabalharam com algum tipo de material polimérico e colágeno (Lu et al., 2014, Souza, 2015), entretanto, as ligações físicas que foram realizadas para a produção desses materiais não são tão eficientes quanto as ligações químicas – sendo estas mais eficazes quando se visa um processo de cicatrização prolongado. Assim, o objetivo deste trabalho foi a funcionalização de membranas de BNC com colágeno humano tipo I (COL) para o desenvolvimento de um material com propriedades aplicáveis a cicatrização de feridas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Todos os reagentes foram comprados de Sigma-Aldrich Brasil Ltd. e utilizados conforme recebidos, exceto quando mencionado.

2.2 Produção da BNC

As membranas de BNC foram produzidas pelo cultivo da bactéria *Gluconacetobacter hansenii*, ATCC 23769. Primeiramente, 100 μ L de inóculo foram plaqueados em meio manitol ágar. Após 7 dias de cultivo a 26 °C, 30 colônias isoladas foram selecionadas e inoculadas em 5 mL de meio manitol (25 g-L⁻¹), extrato de levedura (5,0 g-L⁻¹) e peptona (3,0 g-L⁻¹), esterilizado (pH 6,5). Subsequentemente, 5 mL do inóculo foram adicionados à 45 mL de meio manitol e a solução foi transferida para placas de 24 poços (1 mL/poço) e mantida em cultura estática à 26 °C durante 4 dias. No fim, as membranas formadas foram removidas e purificadas em NaOH (0,1 M) à 50°C por 24 h e finalmente lavadas com água destilada até atingirem pH 6,5.

2.3 Produção da BNC-COL

As membranas de BNC produzidas na etapa anterior foram oxidadas com HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ como descrito por Kumar e Yang (2002), para converter os grupos hidroxilas livres da BNC em grupos carboxilas. As membranas foram imersas em uma solução de ácido nítrico e ácido fosfórico 2:1 (v/v) e após foi acrescentado nitrito de sódio (p/v). A mistura permaneceu com leve agitação, em ambiente sem a presença de luz, por 24 h. Posteriormente, as membranas oxidadas (BNC-OX) foram transferidas para uma solução 0,2% (p/p) de glicerol durante 15 minutos para remover o oxidante. Por fim, foram lavadas com acetona e deixadas secar por 30 minutos a 25 °C.

A imobilização de colágeno foi realizada conforme retratado por Liu e colaboradores (2005) e Li e colaboradores (2008). Resumidamente, as membranas BNC-OX foram imersas em tampão 0,02M de MES (ácido 2-morfolinoetanosulfônico monohidratado), pH 4,5, contendo EDC (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida)/NHS (N-hidroxisuccinimida) 0,01M (1:1) durante 24 h a 4 °C com agitação, para a ativação dos grupos carboxílicos de BNC-OX. Após, as membranas foram imersas em uma solução de 0,1-mg-mL⁻¹ de colágeno humano tipo I por 24 h à 4 °C. As membranas resultantes (BNC-COL) foram lavadas com PBS três vezes e posteriormente foi realizada uma última lavagem com água deionizada.

2.4 Caracterização da BNC-COL

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para confirmar a presença de alterações específicas dos grupos funcionais em BNC- COL. Os espectros de infravermelho foram registrados em um

espectrofotômetro Agilent (modelo Carry 600), com resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo de 4000 – 600 cm⁻¹. Além disso, foi realizada a análise morfológica da superfície das membranas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) através do aparelho JEOL JSM-6390LV operando a 10kV.

2.5 Citotoxicidade

A citotoxicidade das membranas BNC-COL foi avaliada por contato direto, de acordo com a ISO 10993-05. Membranas de BNC foram utilizadas como controle. Fibroblastos de camundongo imortalizados (L929) foram cultivados em DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) suplementado com 10% de soro fetal bovino e 1% de penicilina/estreptomicina. As células foram cultivadas com uma densidade de 9 × 10³ células-cm⁻² em placas de 24 poços por 24 h em ambiente contendo 5% CO₂ à 37 °C. Posteriormente, membranas de BNC e BNC-COL foram adicionadas aos poços. Após 1, 3 e 7 dias de cultura a atividade metabólica das células foi avaliada pelo ensaio de MTS [3- (4,5- dimetiltiazol-2-il) -5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sufofenil)-2H-tetrazólio] de acordo com as instruções (Promega Biotecnologia do Brasil, Ltda. (São Paulo, SP)). As placas de cultura foram mantidas em uma atmosfera umidificada a 5% de CO₂ à 37 °C durante 2 h. A absorbância das soluções sobrenadantes foi medida por leitor Micro ELISA a 490 nm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da BNC-COL

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR das membrana de BNC e BNC-COL. O espectro da BNC apresenta bandas características desse material, onde a banda de absorção atribuída ao grupo hidroxila e a ligação de hidrogênio é observada em 3343 cm⁻¹ (Choi et al., 2004), presente também em BNC-COL. A confirmação da imobilização de colágeno nas membranas BNC-COL é feita através da identificação do grupamento amida I a 1652 cm⁻¹, além das bandas para amida II e III em 1523 cm⁻¹ e 1236 cm⁻¹ (Payne; Veis, 1988), respectivamente.

A morfologia da superfície das membranas foi analisada por MEV. A Figura 2a apresenta uma típica imagem de BNC, onde observa-se uma estrutura tridimensional bem organizada com poros interconectados, formada por uma rede entrelaçada de nanofibras. Essas características foram preservadas após a imobilização do colágeno, como pode ser visto na Figura 2b. Sendo assim, as propriedades e a aplicabilidade da BNC, que se devem às características citadas (Klemm et al., 2011; Trovatti et al., 2011), continuam presentes em BNC-COL. Nessa membrana, as fibras de colágeno aparentam estar dispostas de maneira irregular, estando tanto na superfície como preenchendo a estrutura da nanocelulose. Os cristais que estão presentes na Figura 2b correspondem à presença de NaCl, como observado por Souza (2015).

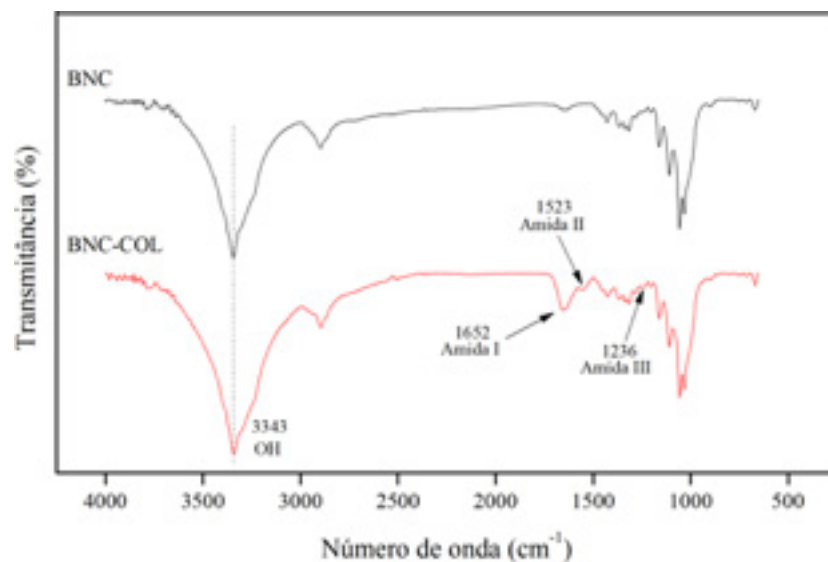


Figura 1 – FTIR das membranas BNC e BNC-COL.

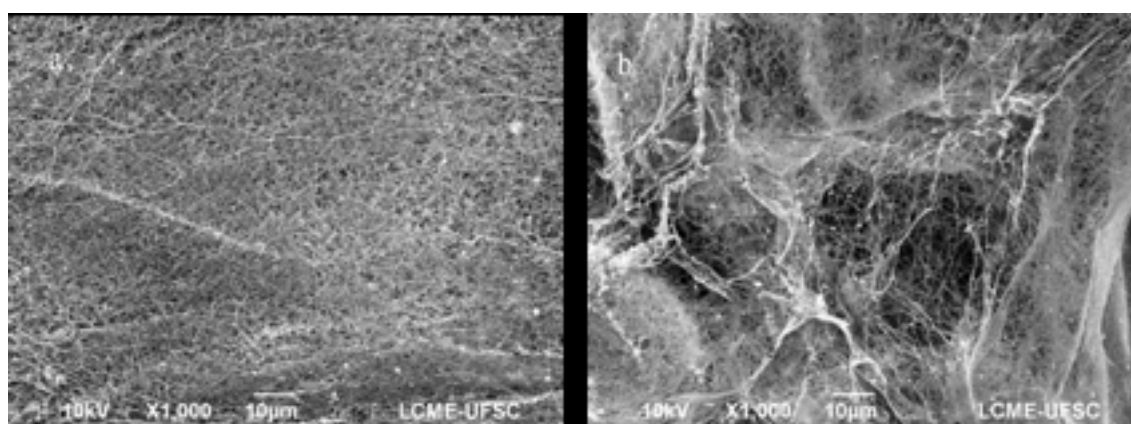


Figura 2 – MEV da superfície das membranas (a) BNC e (b) BNC-COL

3.2 Citotoxicidade da BNC-COL

As membranas de BNC são consideradas materiais não citotóxicos, como constatado por Czaja e colaboradores (2007). Para analisar se a imobilização do colágeno interfere no potencial citotóxico das membranas de BNC foi realizado um ensaio de citotoxicidade. Os resultados obtidos através do teste de MTS mostraram que as membranas de BNC e BNC- COL não induziram uma resposta citotóxica após 7 dias em contato com as células, de acordo com a norma ISO-10993-5: 2009. Após 1 e 3 dias de cultura, a atividade metabólica das membranas em contato com BNC e BNC-COL foram semelhantes. Entretanto, depois de 7 dias de cultura, houve um aumento significativo de 99,8% da atividade metabólica das células em contato com BNC-COL, se comparado à BNC (Figura 3).

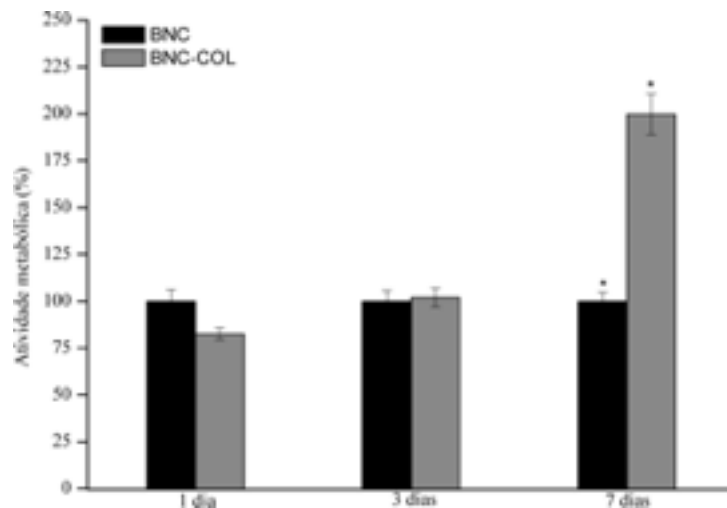


Figura 3 – Atividade metabólica de células L929 após contato direto com as membranas de BNC e BNC-COL por 7 dias. * Diferença significativa, $P < 0.05$.

4 | CONCLUSÃO

As membranas BNC-COL foram obtidas através de ligações covalentes entre os grupamentos amina do colágeno e carboxílicos da BNC. Os resultados do FTIR confirmaram a imobilização química do colágeno nas membranas produzidas e as imagens de MEV mostraram que essa imobilização não alterou a microestrutura do material. A análise de citotoxicidade confirmou que o material não afetou negativamente a atividade metabólica das células L929. Sendo assim, as membranas BNC-COL poderão ser vantajosas quando utilizadas para aceleração do processo de cicatrização de feridas.

REFERÊNCIAS

BALAKRISHNAN, B.; JAYAKRISHNAN, A. Self-cross-linking biopolymers as injectable in situ forming biodegradable scaffolds. *Biomaterials*, v. 26, n. 18, p. 3941-3951, 2005.

BRETT, D. A review of Collagen and Collagen-based Wound Dressings. *Wounds*, v.20, n. 12, p. 347-356, 2008.

CHOI, Y. et al. Preparation and characterization of acrylic acid-treated bacterial cellulose cation-exchange membrane. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.*, v. 79, p. 79-84, 2004.

CZAJA, W. K. et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 1, p. 1-12, 2007.

FIELD, F. K.; KERSTEIN, M. D. Overview of wound healing in a moist environment. *The American Journal of Surgery*, v. 167, n. 1A, p. 2S-6S, 1994.

International Organization for Standardization. “Biological Evaluation of Medical Devices Part 5: Tests for In Vitro Cytotoxicity,” ISO 10993-5., vol. 5, pp. 1 – 52, 2009.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie*

International Edition, v. 50, n. 24, p. 5438-66, 2011.

KUMAR, V.; YANG, T. HNO₃/H₃PO₄-NANO₂ mediated oxidation of cellulose - Preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation. *Carbohydrate Polymers*, v. 48, n. 4, p. 403–412, 2002.

KWAK, M. H. et al. Bacterial cellulose membrane produced by *Acetobacter* sp. A10 for burn wound dressing applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 122, p. 387-398, mai. 2005.

LEE, C. H.; SINGLA, A.; LEE, Y. Biomedical applications of collagen. *International Journal of Pharmaceutics*. v. 221, n. 1, p. 1-22, 2001.

LI, W. et al. Electrospun nano fibers immobilized with collagen for neutral stem cells culture. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 19, p. 847-854, 2008.

LIU, T. Y. et al. Hemocompatibility and anaphylatoxin formation of protein-immobilizing polyacrylonitrile hemodialysis membrane. *Biomaterials*, v. 26, n. 12, p. 1437–1444, 2005.

LU, T. et al. Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold. *Composites Science and Technology*, v. 94, p. 132-138, 2014.

MUANGMAN, P. et al. Efficiency of microbial cellulose dressing in partial-thickness burn wounds. *The Journal of The American College of Certified Wound Specialists*, v. 3, p. 16–9, 2011.

PAYNE, K. J.; VEIS, A. Fourier Transform IR Spectroscopy of Collagen and Gelatin Solution: Deconvolution of the Amide I Band for Conformational Studies. *Biopolymers*, v. 27, p. 1749-1760, 1988.

RAMBO, C. R. et al. Template assisted synthesis of porous nanofibrous cellulose membranes for tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, v. 28, n. 4, p. 549-554, 2008.

SOUZA, D. J. de. Incorporação de colágeno de rã-touro em membranas de nanocelulose visando aplicação em medicina regenerativa. 2015. 115 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

TROVATTI, E. et al. *Gluconacetobacter sacchari*: An efficient bacterial cellulose cell-factory. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 3, p. 1417-1420, 2011.

CENTRIFUGATION STEP CONTROL OF CELLULOSE NANOCRYSTALS SUSPENSION BY PH AND TURBIDITY MEASUREMENTS

Mayara Felix Santana

Federal University of Viçosa
Viçosa – MG

Bárbara Castro Moreira

Federal University of Viçosa
Viçosa – MG

Flávia Mitsue Yamashita

Federal University of Viçosa
Viçosa – MG

Nilda de Fátima Ferreira Soares

Federal University of Viçosa
Viçosa – MG

José Mauro de Almeida

Federal University of Bahia Recôncavo, CCAAB
Cruz das Almas – BA

Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira

Federal University of Viçosa
Viçosa – MG

Deusanilde de Jesus Silva

Federal University of Viçosa
Viçosa – MG

ABSTRACT: In this study, hydrolyses of 3 g of cotton fiber with 65% sulfuric acid (m/v), biomass to acid ratio 1:20 (g/mL), temperature 50°C, and times 50 and 70 min were performed to obtain cellulose nanocrystals suspensions. The objective of this work was to evaluate the suspension stage of the nanocrystals in the

centrifuge by means of the supernatant pH and turbidity of each centrifugation cycle. With this, achieve a more efficient washing, with reduction of materials loss and much diluted suspensions. The nanocrystals characterization of each cycle was performed through hydrodynamic diameter and the surface charge measurements of the nanoparticles by dynamic light scattering and zeta potential, respectively. For 70 min of hydrolysis time, the results showed that the cellulose nanocrystals began to suspend at pH values around 1.0 reaching the maximum at pH 2.0, according to the turbidity results, 10 NTU and 300 NTU, respectively. After 300 NTU, the pH and turbidity of the suspensions behaved inversely. Similar results were found for 50 min of hydrolysis time. There was no significant variation in the zeta potential results between the third (-50 mV) and the fifth cycle (-55 mV) for the 70 min, and between the third (-51 mV) and the fourth cycle (-54 mV) for the 50 min time. The centrifugation control for cellulose nanocrystals suspension with pH-meter and turbidimeter was efficient. In addition, these equipments are characterized by being easy to operate and having a low cost.

KEYWORDS: Nanotechnology; Cellulose Nanocrystals; Process control; Biorefinery.

RESUMO: Normalmente, na metodologia convencional para produção de nanocristais de

celulose, o consumo de água e de energia e a geração de efluentes ácidos estão em desacordo com o conceito de sustentabilidade. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a fase de suspensão dos nanocristais na centrífuga por meio de medidas de pH e de turbidez do sobrenadante de cada ciclo da etapa de centrifugação. Com isso, espera-se aumentar a eficiência da etapa de lavagem, com redução de perda de materiais e obtenção de suspensões de nanocristais de celulose mais concentradas. Neste estudo, utilizou-se fibra de algodão in natura, ácido sulfúrico 65% (m/v), com razão biomassa ácido 1:20 (g/mL), temperatura 50°C, sob agitação constante, com variação do tempo de hidrólise de 50, 70 e 90 minutos. A caracterização dos nanocristais após cada ciclo de centrifugação foi realizada através da medida do diâmetro hidrodinâmico e da carga superficial das nanopartículas por meio da técnica de espalhamento dinâmico da luz e do potencial zeta, respectivamente. Para o tempo de hidrólise de 70 minutos, os resultados mostraram que os nanocristais de celulose começaram a suspender a partir de valores de pH por volta de 1,0, alcançando o máximo em pH 2,0, de acordo com os resultados de turbidez, 20 NTU e 317 NTU, respectivamente. Após 317 NTU, os valores de pH e de turbidez das suspensões comportaram de maneira inversa. Resultados similares foram obtidos para tempo de hidrólise de 50 e 90 minutos. Não houve variação significativa nos resultados de potencial zeta entre o terceiro (-51 mV) e o quinto ciclo (-56 mV) para o tempo de hidrólise de 70 minutos, entre o terceiro (-52,3 mV) e o quarto ciclo (-54,2 mV) para o tempo de 50 minutos, e entre o terceiro (-52,2 mV) e o quinto ciclo (-56,1 mV) para o tempo de 90 minutos. O controle de centrifugação para suspensões de nanocristais de celulose através de medidas de pH e de turbidez se mostrou eficiente. Além do que, os equipamentos de medição para esses parâmetros são de fácil operação e possuem baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotecnologia; Nanocristais de celulose; Controle de processo; Biorrefinaria.

1 | INTRODUCTION

Cellulose nanocrystals are the crystalline domains of cellulosic sources, as shown in the Figure 1 (KAUSHIK et al., 2015). These nanoparticles, when isolated, have been evaluated as reinforcement material in polymeric matrixes due to their potential to improve, among others, the mechanical, optical, and dielectric properties of these matrixes (SILVA and D'ALMEIDA, 2009; SOUZA LIMA and BORSALI, 2004).

Although there is a relatively large number of studies investigating the conditions for obtaining nanocrystals, some aspects of the isolation steps still need to be clarified in order to contribute to the economic viability of the production process of these nanomaterials at the commercial level. Normally, in the conventional methodology, the consumption of water and energy, and the generation of acidic effluents are in disagreement with the sustainability concept.

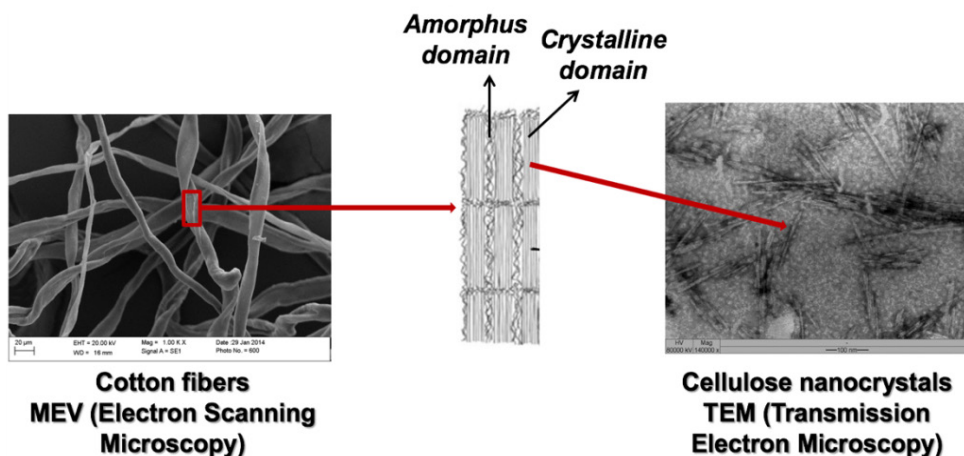


Figure 1 - Photomicrograph of cellulose nanocrystals from cotton fiber.

Photomicrograph source of: LABPIM (*Laboratory of Industrial Processes and Materials*)

Another important aspect would be that, during the centrifugation step, big amount of low concentration suspension, composed by suspensions of the various cycles, is generally obtained in three to five cycles. Thus, the objective of this work was to evaluate the nanocrystals suspensions in the centrifugation step by measuring the supernatant pH and turbidity of each centrifugation cycle, in order to try to achieve a more efficient washing, with reduction of materials loss or obtaining of very diluted suspensions.

2 | MATERIALS

Sample of Brazilian cotton fibers, from Minas Gerais State textile industry, was used in this study.

3 | METHODOLOGY

The fibers were pretreated prior to initiating the hydrolysis. A cleaning step was taken to remove foreign materials. The fibers were then pretreated with 2% NaOH for 60 min at 70 ° C in an oven under frequent stirring. The fibers were then washed with distilled water and centrifuged in household equipment for 10 minutes to remove free water. The sample was then left in desiccator for 24 hours to remove remaining water. The time was enough to reach constant mass. All fiber samples to be hydrolyzed were subjected to the same procedure. The yield of the alkaline treatment was close to 97%.

Conventional hydrolysis methodology performed in the LAPIM, was adopted. Hydrolyses of 3 g dry of cotton fiber with 65% sulfuric acid (m/v), biomass to acid ratio 1:20 (g/mL), temperature 50°C, and times 50 and 70 min were performed. The centrifugation step was evaluated after each wash cycle generating 6 supernatants with different pH and turbidity values. This procedure was performed for the two hydrolysis

times under study.

4 | RESULTS AND DISCUSSION

The results show that each centrifugation cycle presents different pH and turbidity characteristics for each supernatant, as shown in the figure 2. As the hydrolysate is washed (centrifugation cycles), the pH of the suspensions increases, the sulfonic groups present on the nanocrystals surfaces are ionized and they behave like colloidal nanoparticles. In this case, it can be seen that the nanoparticles null charge point was between 1 and 2.

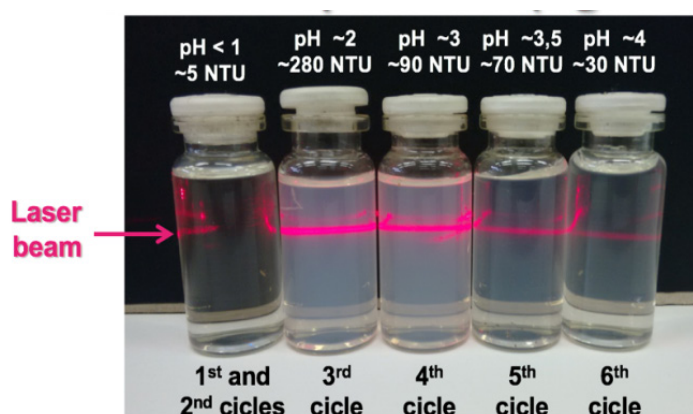


Figure 2 - values of pH and turbidity of the supernatant as a function of the spin cycle.

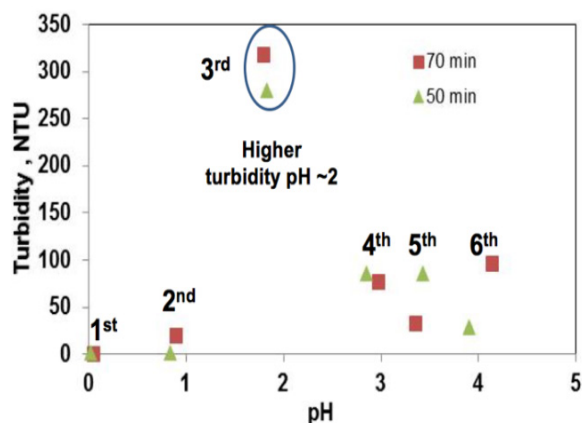


Figure 3 - Turbidity behavior in relation to pH.

For both hydrolysis times, the highest turbidity value was around pH 2, as shown in the figure 3. For 70 min of hydrolysis time, the results showed that the cellulose nanocrystals began to suspend at pH values around 1.0 reaching the maximum at pH 2.0, according to the turbidity results, 10 NTU and 300 NTU, respectively. After 300 NTU, the pH and turbidity of the suspensions behaved inversely. Similar results were found for 50 min of hydrolysis time. It was also observed that there was increase in cellulose nanocrystals size with the increase of pH for the two times of hydrolysis

studied.

It was also observed that there was increase in cellulose nanocrystals hydrodynamic diameter with the increase of pH for the both times of hydrolysis studied (Figure 4). There was no significant variation in the zeta potential results between the third (-50 mV) and the fifth cycle (-55 mV) for the 70 min, and between the third (-51 mV) and the fourth cycle (-54 mV) for the 50 min time (Figure 5).

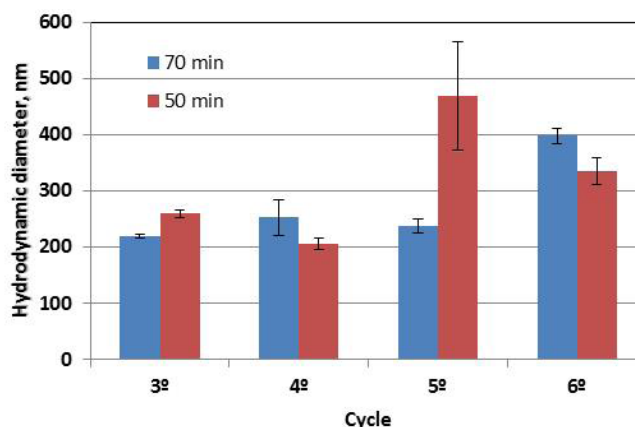


Figure 4: Cellulose nanocrystals hydrodynamic diameter as a function of the centrifugation cycle.

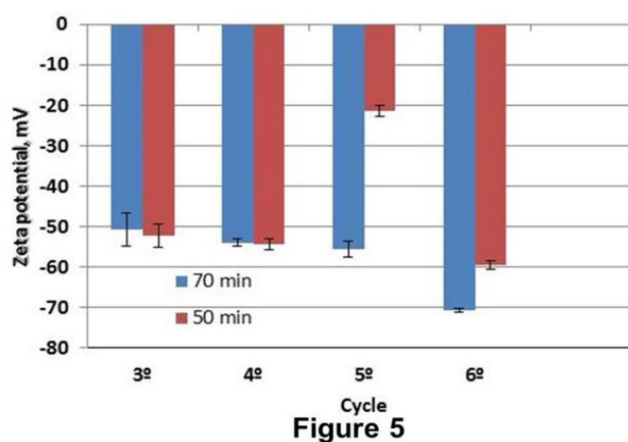


Figure 5

Figure 5: Cellulose nanocrystals hydrodynamic zeta potential as a function of the centrifugation cycle.

5 | CONCLUSION

The centrifugation control for cellulose nanocrystals suspension with pH-meter and turbidimeter was efficient and has a potential to be applied at larger scale. In addition, these equipments are characterized by being of easy operation and of low cost. Higher turbidity value was found for pH values close to 2 for both hydrolysis times. pH and turbidity measurements may help in deciding which supernatants should be chosen to obtain a single suspension without high volume generation.

6 | ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the CAPES, CNPq and FAPEMIG financial supports.

REFERENCES

KAUSHIK, M.; FRASCHINI, C.; CHAUVE, G.; PUTAUX, J.; MOORES, A. Transmission electron microscopy for the characterization of cellulose nanocrystals. **The Transmission Electron Microscope, Intech**, v. 129, p. 163, 2015.

SILVA, D.J., D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v: 70, n. 07, p. 34-52, 2009.

SOUZA LIMA, M.M., BORSALI, R. (2004): Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Commun.** 25: 771-787.

ESTUDO TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DO CORANTE CRISTAL VIOLETA EM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

Leonardo Martins Vargas

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Engenharia Química

Gabriel Facciochi Dörtzbacher

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Engenharia Química

Guilherme Luiz Dotto

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Engenharia Química

RESUMO: O presente trabalho teve como objetivo investigar o comportamento termodinâmico da remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas através da adsorção em nanotubos de carbono funcionalizados (CNT). Utilizando soluções sintéticas de corante, realizou-se o estudo cinético e termodinâmico. O equilíbrio da adsorção foi atingido em 60 minutos. Os modelos de Pseudo-segunda ordem e Elovich foram adequados para representar a cinética de adsorção. O modelo de Freundlich foi o mais adequado para representar os dados do equilíbrio. As capacidades de adsorção máxima foram de 850,9 mg g⁻¹ e 852,8 mg g⁻¹ para os CNT-OH e CNT-COOH, respectivamente. Termodinamicamente, o processo é espontâneo e favorável, endotérmico e caracterizado por adsorção química. Ambos os nanotubos foram adsorventes de alta capacidade para remoção

do corante Cristal Violeta de soluções aquosas.

PALAVRAS CHAVE: cristal violeta, adsorção, nanotubos de carbono

ABSTRACT: The present work aimed to investigate the thermodynamic behavior of the removal of the crystal violet dye from aqueous solutions through adsorption in functionalized carbon nanotubes (CNT). Using synthetic dye solutions, the kinetic and thermodynamic studies were carried out. The adsorption equilibrium was reached in 60 minutes. The models of Pseudo-second order and Elovich were suitable to represent the kinetics of adsorption. The Freundlich model was the most adequate to represent the equilibrium data. The maximum adsorption capacity was 850.9 mg g⁻¹ and 852.8 mg g⁻¹ for CNT-OH and CNT-COOH, respectively. Thermodynamically, the process is spontaneous and favorable, endothermic and characterized by chemical adsorption. Both nanotubes were high capacity adsorbents for removal of Violet Crystal dye from aqueous solutions.

KEYWORDS: violet crystal, adsorption, carbon nanotubes

1 | INTRODUÇÃO

Com a grande capacidade do carbono de formar diversas ligações químicas, há formações

de diferentes formas alotrópicas. Uma dessas formas alotrópicas são os nanotubos de carbono (CNT). Esses nanomateriais têm suas propriedades físicas determinadas pela sua morfologia, quantidade de camadas que possuem e pelo seu tamanho. São encontrados CNT com múltiplas (MWCNTs) e simples (SWCNTs) camadas. As propriedades físicas do CNT podem ser alteradas através da sua funcionalização, que são feitas através da adição de grupos químicos, como os grupos hidroxila (OH) e carboxila (COOH), através de ligações covalentes, melhorando a interação com o meio em que será aplicado, uma vez que a superfície do CNT que antes era hidrofóbica, passa a ser hidrofílica. O corante Cristal Violeta (CV) é um corante catiônico, que é utilizado tanto na indústria têxtil, e também como agente dermatológico. Os CNT funcionalizados são bastante versáteis, com aplicações que abrangem diferentes áreas do conhecimento e promovem uma grande aplicação na recuperação de efluentes industriais, como efluentes de indústrias têxteis, que geram resíduos de corantes sintéticos, que podem ter efeitos carcinogênicos, mutagênicos ou tóxicos na fauna e flora. A utilização dos CNT funcionalizados é altamente recomendada, uma vez que possuem alta eficiência e um baixo custo de operação.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Adsorbato e adsorvente

As soluções de adsorbato foram preparadas utilizando o corante Cristal Violeta sólido (Synth, 99%) e água deionizada. Foram utilizadas soluções sem correção de pH, no valor de 7,6.

Os nanotubos de carbono (90+%) foram funcionalizados com os grupos químicos OH (0,72-0,79%) e COOH (0,40-0,54%), ambos possuem pequenas quantidades de ferro, níquel e enxofre.

2.2 Ensaios de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em modo batelada, em triplicata e com testes de branco. Todos os ensaios utilizaram volume fixo de 50 mL de solução de adsorbato, sob agitação constante de 150 rpm. A massa de adsorvente ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e o pH (sem correção) ótimos do processo foram determinados por ensaios preliminares. O estudo cinético foi realizado variando-se o tempo de contato de 0 a 180 minutos, nas concentrações de adsorbato de 50, 100, 200 e 300 mg L^{-1} . O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi utilizado na construção das isotermas a 25, 35, 45 e 55 °C, variando-se a concentração do adsorbato de 50 a 500 mg L^{-1} . Ao final dos ensaios, a fase sólida foi separada por filtração, sem interação com o adsorbato. A concentração do adsorbato foi determinada por espectrofotometria através de curva padrão, considerando-se o comprimento de onda do corante CV de 590 nm.

As capacidades de adsorção no tempo t (q_t) e no equilíbrio (q_e) foram obtidas pela Equação 1 e Equação 2, onde C_0 , C_t e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações de adsorbato na fase líquida inicial, no tempo t e no equilíbrio, respectivamente; m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume de solução.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

O percentual de remoção de corante (%R) é expresso através da Equação 3:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3)$$

2.3 Cinética de adsorção

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5), onde q_1 e q_2 (mg g^{-1}) são as capacidades teóricas de adsorção; k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) são as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

Além disso, processos que envolvem quimiossorção em superfície sólida podem ser representados pelo modelo de Elovich (Equação 6), onde 'b' é a constante de desorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) e 'a' é a velocidade inicial da adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), quando $q_t=0$.

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

2.4 Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio foram ajustados nos modelos de isotermas de Freundlich (Equação 7), Langmuir (Equação 8) e Redlich-Peterson (Equação 9).

O modelo de Freundlich inclui a constante de Freundlich k_F ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e o fator de heterogeneidade $1/n$. A constante de Langmuir é representada por k_L (L mg^{-1}) e a capacidade máxima de adsorção por q_m (mg g^{-1}).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (8)$$

2.5 Estudo termodinâmico

As características da adsorção nos CNT foram mensuradas através dos parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS). Estes valores indicam se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico, e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente. A energia livre ΔG pode ser calculada através de Equação 9, onde k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (L mg^{-1}), que pode ser obtida plotando C_e/q_e versus C_e e extrapolando C_e para zero, R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (9)$$

Os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS foram determinados através do gráfico de Van't Hoff, ajustando os dados à Equação 10 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$.

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo cinético

Os dados obtidos no estudo cinético estão exibidos na Figura 1 (a) e (b),

respectivamente, para OH e COOH. O comportamento do sistema foi semelhante para ambos os adsorventes devido à semelhança física dos materiais. A capacidade de adsorção atingiu o equilíbrio em cerca de 60 minutos em todas as concentrações.

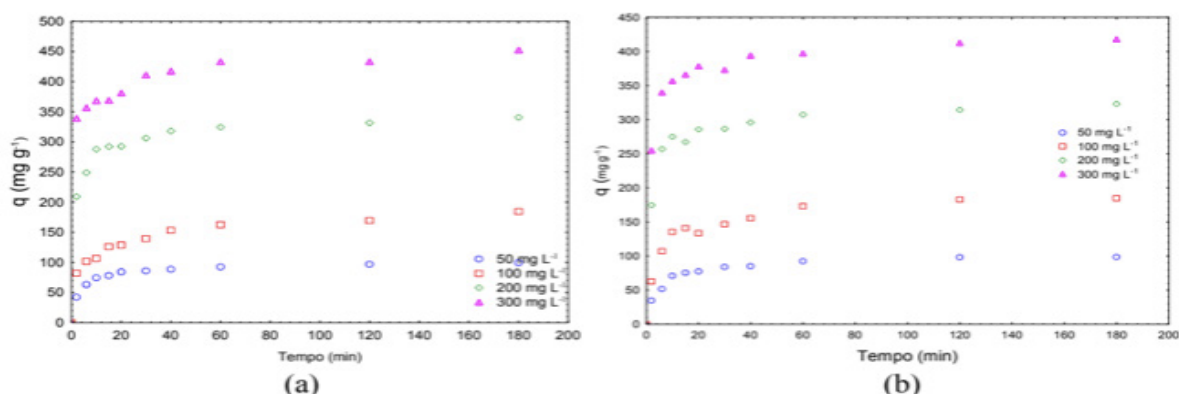


Figura 1 – Capacidade de adsorção em função do tempo para CNT OH (a) e COOH (b).

Para ambos os adsorventes, os modelos de Pseudo-segunda ordem e Elovich foram adequados para representar o processo, com R^2 mais próximo de 1 e menor EMR. As constantes de cada modelo e os parâmetros de ajuste podem ser encontrados nas Tabelas 1 e 2.

Isotermas	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
Pseudo-primeira ordem				
q_1 (mg g ⁻¹)	91,5	163,7	309,1	385,3
k_1 (min ⁻¹)	0,14	0,17	0,46	0,49
R^2	0,9527	0,9291	0,9690	0,9718
EMR (%)	8,31	8,89	4,68	4,53
Pseudo-segunda ordem				
q_2 (mg g ⁻¹)	98,9	180,4	312,7	405,7
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,1x10 ⁶	1,4x10 ⁶	1,9x10 ⁶	53x10 ⁶
R^2	0,9910	0,9774	0,9918	0,9948
EMR (%)	3,90	4,74	2,25	1,66
Elovich				
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	7,6x10 ⁻²	3,8x10 ⁻²	3,5x10 ⁻²	3,1x10 ⁻²
b (g mg ⁻¹)	175	254	22520	133444
R^2	0,9673	0,9740	0,9733	0,9829
EMR (%)	7,73	5,45	4,34	3,54

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para os CNT OH

Isotermas	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
Pseudo-primeira ordem				
q_1 (mg g ⁻¹)	91,6	156,8	309,1	403,2
k_1 (min ⁻¹)	0,20	0,15	0,47	0,89
R^2	0,9495	0,8531	0,9480	0,9397
EMR (%)	7,77	12,66	6,26	6,21

Pseudo-segunda ordem				
q_2 (mg g ⁻¹)	98,1	170,4	327,5	419,1
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,0x10 ⁶	1,2x10 ⁶	25x10 ⁶	109x10 ⁶
R ²	0,9936	0,9400	0,9877	0,9668
EMR (%)	2,71	7,66	2,96	4,76
Elovich				
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	8,9x10 ⁻²	4,2x10 ⁻²	3,5x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²
b (g mg ⁻¹)	605	297	4,2x10 ⁴	2,6x10 ⁶
R ²	0,9727	0,9931	0,9890	0,9951
EMR (%)	5,78	2,64	2,93	1,82

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para os CNT COOH

3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio obtidas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C são apresentadas na Figura 2 (a) e (b). As isotermas foram caracterizadas por uma etapa inicial de crescimento da capacidade de adsorção seguida de um platô, representando a diminuição dos sítios ativos disponíveis e a saturação da monocamada de adsorção. As capacidades de adsorção máxima experimental foram de 850,9 mg g⁻¹ e 852,8 mg g⁻¹ para os CNT OH e COOH, respectivamente.

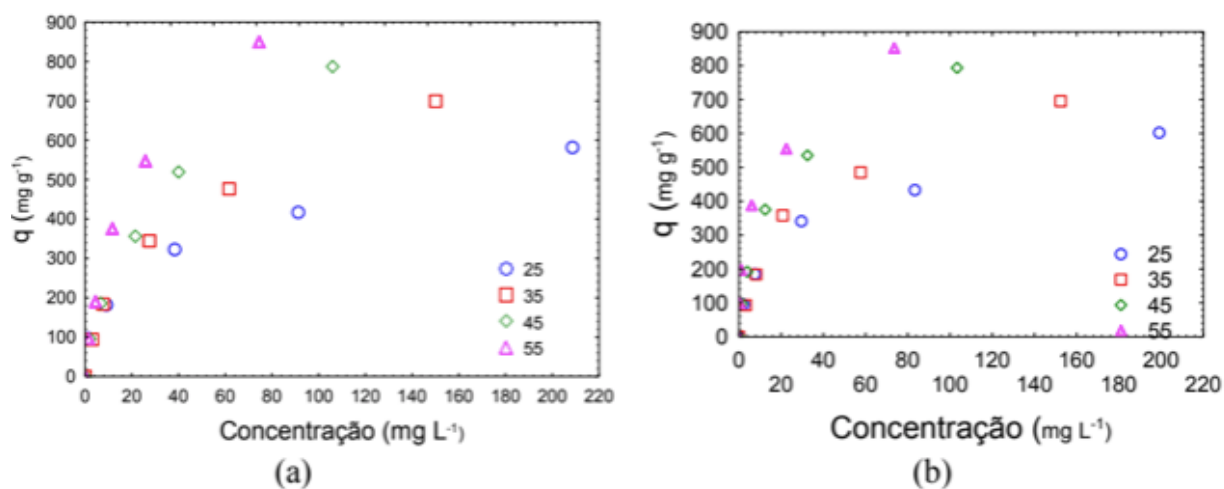


Figura 2 – Capacidade de adsorção em função da concentração CNT OH (a) e COOH (b).

Os parâmetros obtidos no ajuste das curvas experimentais aos modelos podem ser conferidos nas Tabelas 3 e 4. A verificação da qualidade dos ajustes através de R² e EMR mostra que o modelo de Freundlich foi adequado para representar a adsorção do corante CV nos CNT OH e COOH.

Isotermas	25 °C	35°C	45 °C	55 °C
Langmuir				
q_m (mg L ⁻¹)	619	844	1069	1096
k_L (L mg ⁻¹) x10 ⁻²	3,3	2,6	2,5	4,4
R ²	0,9529	0,9834	0,9904	0,9952
EMR (%)	19,89	12,08	12,91	8,25
Freundlich				
k_F	83,7	72,7	77,6	106,8
n_F	2,76	2,20	1,99	2,06
R ²	0,9989	0,9967	0,9971	0,9929
EMR (%)	1,85	6,05	4,21	10,16

Tabela 3 – Parâmetros de isotermas para os CNT OH

Isotermas	25 °C	35°C	45 °C	55 °C
Langmuir				
q_m (mg L ⁻¹)	620	796	905	877
k_L (L mg ⁻¹) x10 ⁻²	3,29	3,5	5,5	12,7
R ²	0,9714	0,9897	0,9900	0,9543
EMR (%)	12,77	5,64	9,89	20,44
Freundlich				
k_F	90,2	84,3	121,3	185,5
n_F	2,8	2,4	2,4	2,8
R ²	0,9917	0,9828	0,9892	0,9947
EMR (%)	7,25	13,64	12,17	8,60

Tabela 4 – Parâmetros de isotermas para os CNT COOH

3.3 Estudo termodinâmico

O comportamento termodinâmico da adsorção do corante CV nos CNT OH e COOH foi caracterizado através da entalpia, da entropia e da energia livre de Gibbs. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 5.

Os valores negativos de ΔG mostram que a adsorção do corante em ambos os adsorventes foi um processo espontâneo e favorável. A diminuição de ΔG com o aumento da temperatura indica que a adsorção é facilitada em altas temperaturas.

A entalpia positiva em ambos os casos confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção. Os valores superiores a 20 kJ mol⁻¹, na ordem de entalpias de reação, caracterizam uma adsorção química. Os valores positivos de ΔS sugerem que a desordem na interface sólido-líquido aumentou durante o processo de adsorção. Os valores positivos de ΔH e ΔS apontam que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a espontaneidade da reação (ΔG).

Adsorvente	Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
CNT OH	298	-24,57	21,90	0,15
	308	-25,59		
	318	-26,92		
	328	-29,35		
CNT COOH	298	-24,57	45,48	0,23
	308	-26,18		
	318	-28,55		
	328	-31,63		

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos

4 | CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que os CNT funcionalizados com OH e COOH seguem comportamentos semelhantes e são alternativas eficientes para a remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas, quando comparados a outros adsorventes. Demonstrou-se que o processo de adsorção é espontâneo e favorável, endotérmico e caracterizado por uma adsorção química. As capacidades de adsorção máxima experimental encontradas foram de 850,9 mg g⁻¹ e 852,8 mg g⁻¹ para os CNT OH e COOH, respectivamente.

REFERÊNCIAS

MALARVIZHIA, R.; HO, Y. S. **The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbono.** *Desalin.*, v. 264, p. 97, 2010.

BERTOLINI, T. C. R.; IZIDORO, J. C.; MAGDALENA, C. P.; FUNGARO, D. A. **Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes.** *Orbital: Electron. J. Chem.*, v. 5, n. 3, p. 186, 2013.

FILHO, A. G.de. S. **FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

DALLAGO, R. G., SMANIOTTO, A. **RESÍDUOS SÓLIDOS DE TAL.** *Quim. Nova*, v. 28, n 3, p. 433-437, 2005.

ESTUDO DA REOLOGIA E DA SALINIDADE DE MICROEMULSÕES À BASE DE GLICERINA PARA SEREM UTILIZADAS NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Amanda Brito de Carvalho

Universidade Federal da Paraíba
João Pessoa - PB

Fabiola Dias da Silva Curbelo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Rio de Janeiro - RJ

Elayne Andrade Araújo

Universidade Federal da Paraíba
Guarulhos - SP

Alfredo Ismael Curbelo Garnica

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Santa Clara, província de Villa Clara (Cuba).

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo obter sistemas microemulsionados em diferentes concentrações de NaCl (1, 2 e 3% em massa) e analisar as características reológicas e térmicas desses SME, de modo a garantir a viabilidade do seu uso em EOR. O tensoativo utilizado foi o Ultranex NP100 (U100), a fase aquosa foi glicerina solubilizada em água (1:1 m/m) e a fase oleosa, um óleo vegetal. Os diagramas ternários foram construídos pelo método da titulação volumétrica; os ensaios reológicos foram realizados nas temperaturas de 30 a 70°C e as análises termogravimétricas foram realizadas de 25 a 600°C. Nos diagramas, foi possível observar regiões de Winsor tipo IV e tipo I, em que a região de microemulsão não

foi fortemente influenciada pela salinidade. O SME com 1% de NaCl m/v foi classificado como fluido newtoniano em todas as temperaturas avaliadas; e os SME com 2 e 3% de NaCl m/v se comportaram como fluidos não newtonianos a 30°C, ajustando-se ao modelo de Herschel-Bulkley, e como fluidos newtonianos nas demais temperaturas; além disso, todos os SME apresentaram medidas satisfatórias de viscosidade. As curvas de termogravimétricas atreladas ao ponto de turbidez (~51,9°C) mostraram que as microemulsões analisadas podem ser aplicadas a poços com temperaturas de até 55°C; além disso, a tensão superficial obtida para os três SME (~56,6 D/cm) foi suficientemente baixa. Assim, os SME à base de glicerina possuem potencial para serem aplicados em EOR em poços de petróleo com viscosidades variadas, temperatura de até 55°C e salinidade de até 3%.

PALAVRAS-CHAVE: Microemulsão. Recuperação avançada de petróleo. Reologia. Termogravimetria. Ponto de turbidez.

ABSTRACT: The objective of this work was to obtain microemulsion systems for 1, 2 and 3% w/v of NaCl and to analyze rheological and thermal characteristics of these SMEs, in order to guarantee the viability of their use in EOR. The surfactant used was Ultranex NP100 (U100), the aqueous phase was glycerin solubilized in

water (1:1) and the oil phase was vegetable oil. The diagrams were constructed by the volumetric titration method; the rheological tests were performed at temperatures of 30 to 70 ° C and the thermogravimetric analyzes were performed from 25 to 600 ° C. In the diagrams, it was possible to observe regions of Winsor IV and I, in which the region of microemulsion did not suffer great influences with the increase of the salinity. The SME with 1% NaCl w/v was classified as newtonian fluid at all temperatures evaluated; and SME's with 2 and 3% NaCl w/v behaved as non-newtonian fluids at 30 ° C, adjusting to the Herschel-Bulkley model, and as newtonian fluids at the other temperatures; in addition, all SME showed high viscosity measurements. The TG curves attached to the turbidity point (51.9 ° C), showed that the microemulsions analyzed can be applied to wells with temperatures of up to 55 ° C; moreover, the surface tension obtained for the three SMEs (56.6 D / cm) was sufficiently low. Thus, glycerol-based SMEs have potential to be applied in EOR in wells up to 55 ° C, salinity up to 3% and varying viscosities.

KEYWORDS: Microemulsion. Advanced oil recovery. Rheology. Thermogravimetry. Cloud point.

1 | INTRODUÇÃO

Os métodos convencionais de recuperação de petróleo apresentam algumas desvantagens devido às baixas eficiências de deslocamento e, portanto, baixas recuperações, visto que o fluido injetado no reservatório não consegue deslocar o óleo do meio poroso devido às altas tensões interfaciais. (Lima, 2013).

Dentre os métodos especiais de recuperação, o método químico vem se mostrando muito eficiente, seja com a injeção de tensoativos ou de sistemas microemulsionados (Kumar e Mandal, 2016; Budhathoki et al., 2016). A utilização de sistemas microemulsionados consegue minimizar, de maneira significativa, as diferenças interfaciais entre água e óleo, o que melhora a eficiência de deslocamento do óleo no meio poroso (Thomas, 2004).

Estimativas a respeito da porcentagem de óleo recuperado através de métodos convencionais têm conduzido a um fator de recuperação de cerca de 30%, ou seja, de todo o óleo descoberto, apenas 30% pode ser recuperado por estes métodos (Thomas, 2004, Curbelo, 2007 e 2008), de modo que um grande percentual de óleo permanece retido no meio poroso.

Com isso, o objetivo dos métodos especiais é atuar na parcela correspondente a 70% do óleo, que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional. Dessa forma, o estudo de sistemas microemulsionados realizados neste trabalho se faz importante na tentativa de melhorar a eficiência da recuperação de petróleo.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para a construção dos diagramas ternários, foram utilizados: o tensoativo não iônico Ultranex NP100 (U100) cedido pela Oxiteno e utilizado sem purificação, um óleo vegetal como fase oleosa e a glicerina com 1, 2 e 3% de NaCl em massa como fase aquosa. Devido a maior influência do NaCl na redução da solubilidade do tensoativo em água, quando comparado aos sais KCl e MgCl₂ (CURBELO, 2006) e, conseqüentemente, na redução da região de microemulsão, outros sais não foram utilizados como sal inorgânico na construção dos diagramas.

2.2 Obtenção dos diagramas ternários

Para a construção do diagrama, foi adicionado 1 g de dois dos componentes - com proporções mássicas conhecidas - em um tubo de ensaio. Em seguida, iniciou-se a titulação com o terceiro componente, até o surgimento de qualquer região; após o aparecimento de uma nova fase, a fração mássica do terceiro componente era determinada.

2.3 Ensaio Reológico

Os parâmetros reológicos foram determinados através do reômetro Brookfield LVDVIII Ultra. A amostra foi colocada no recipiente do reômetro e submetida a um torque suficiente para manter a rotação do spindle CP51 imerso na amostra. A faixa de rotação foi de 0 a 90 rpm, nas temperaturas de 30 a 70°C, variando a cada 10°C.

2.4 Tensão interfacial

As medidas de tensão interfacial das microemulsões foram determinadas através do Tensiômetro SensaDyne. O método foi o da pressão máxima da bolha, em que gás nitrogênio é bombeado por dois capilares de diâmetros diferentes. Os capilares são imersos no fluido e a frequência de borbulhamento do gás é determinada. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão (ΔP) que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido.

2.5 Ponto de turbidez

A temperatura correspondente ao ponto de turbidez foi obtida visualmente através da turbidez do sistema microemulsionado, que ocorria mediante variações na temperatura de aproximadamente 2°C/min. As soluções foram mantidas em agitação e aquecidas por Agitador Magnético com controle de temperatura. A temperatura foi medida por Thermometer Hanna com sensor de temperatura interligado ao Termopar.

2.6 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em um módulo termogravimétrico da série C305746 (TA – Instruments), na razão de aquecimento de 10°C/min até 600°C, com atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 mL/min. As massas das amostras analisadas foram pesadas em cadinho de alumina e a referência utilizada foi o óxido de alumínio (Al_2O_3).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microemulsões

As Figuras 1-3 mostram os diagramas determinados para o sistema ternário: U100 (tensoativo), óleo vegetal (fase oleosa) e glicerina (fase aquosa). A diferença entre os 3 diagramas está na percentagem em massa de NaCl presente na fase aquosa (1, 2 e 3% m/v).

Todos os três diagramas apresentaram duas regiões: uma de uma única fase de microemulsão (WIV) e outra com duas fases, microemulsão e fase oleosa em excesso na parte superior (WI). O aumento da concentração do sal (1, 2 e 3% de NaCl em massa), entretanto, não provocou mudanças significativas na região de microemulsão. Isso aconteceu, provavelmente, pelo fato do Ultranex NP100 ser um tensoativo não-iônico e apresentar baixa interação com os íons Na^+ e Cl^- .

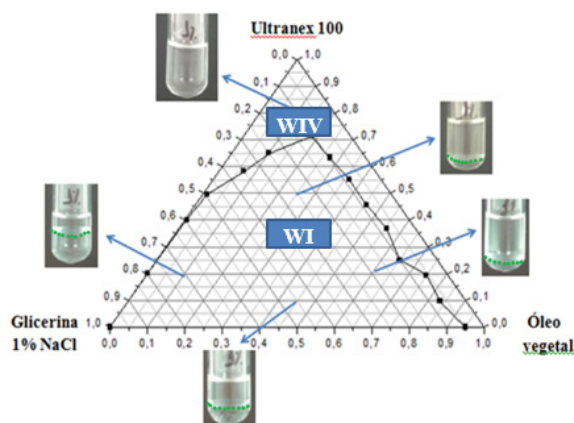


Figura 1 - Diagrama ternário para o sistema 1: U100, óleo vegetal e glicerina 1% NaCl.

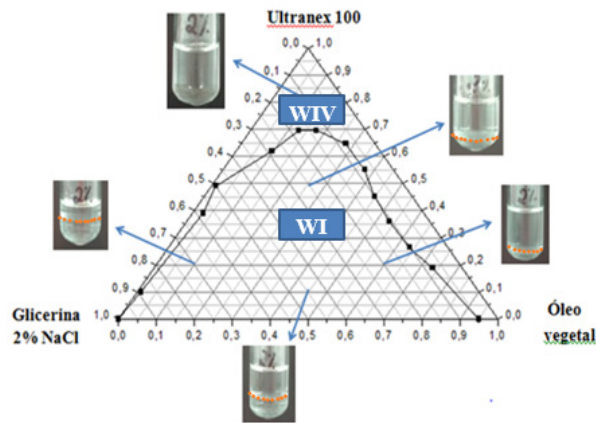


Figura 2 - Diagrama ternário para o sistema 2: U100, óleo vegetal e glicerina 2% NaCl.

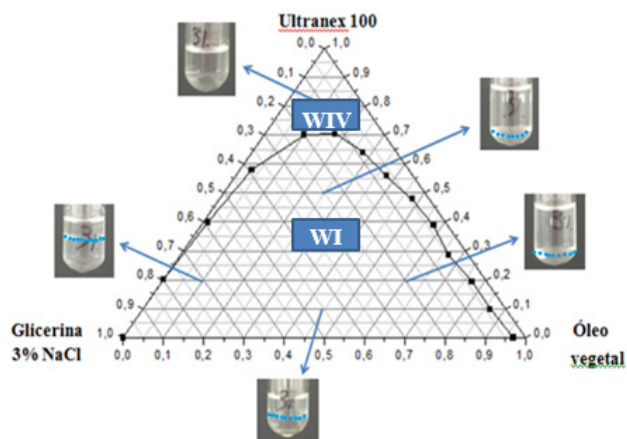


Figura 3 - Diagrama ternário para o sistema 3: U100, óleo vegetal e glicerina 3% NaCl.

3.2 Reologia

Dentre os diagramas mostrados anteriormente, o ponto escolhido para o ensaio reológico pertence à região de microemulsão, pois o SME utilizado em EOR deve apresentar somente uma fase.

O ponto utilizado para o estudo reológico contém 80% de U100, 10% de óleo vegetal e 10% de glicerina com 1, 2 e 3% em massa de NaCl. Como a base de cálculo utilizada foi de 2 g, o sistema continha: 1,6 g de U100 (800 g/L, 2500 vezes acima da CMC), 0,2 g de óleo vegetal e 0,2 g de glicerina com 1, 2 e 3% em massa de NaCl.

As microemulsões com 1, 2 e 3% de NaCl em fase aquosa são chamadas de sistemas 1, 2 e 3, respectivamente. Os resultados de tensão de cisalhamento (D/cm^2) em função da taxa de cisalhamento ($1/s$) e de viscosidade ($10^{-3} Pa.s$) em função da taxa de cisalhamento ($1/s$) e para estes sistemas estão representados nas Figuras 4 a 9.

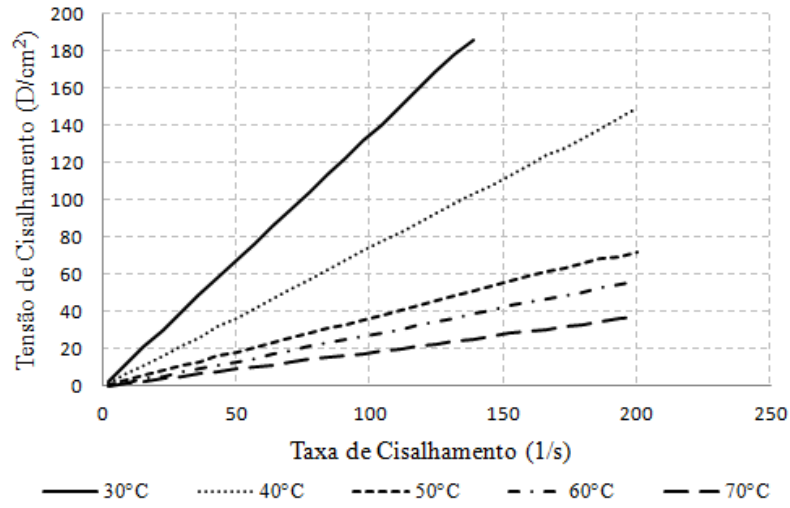


Figura 4 - Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para o sistema 1.

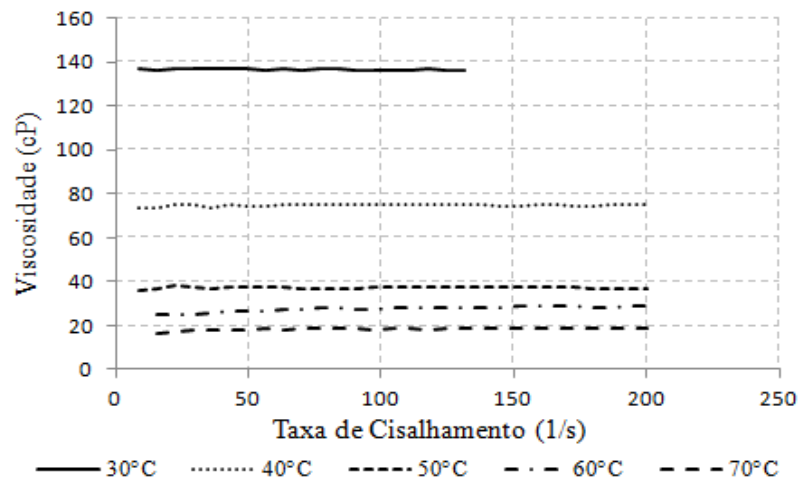


Figura 5 - Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento para o sistema 1

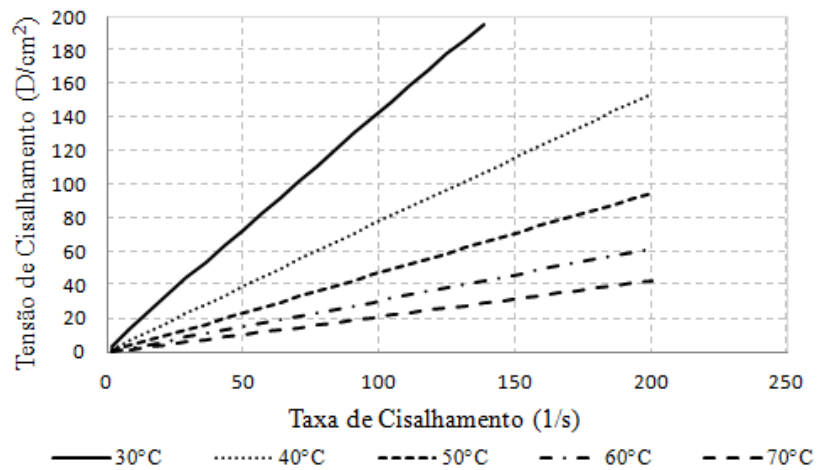


Figura 6 - Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para o sistema 2.

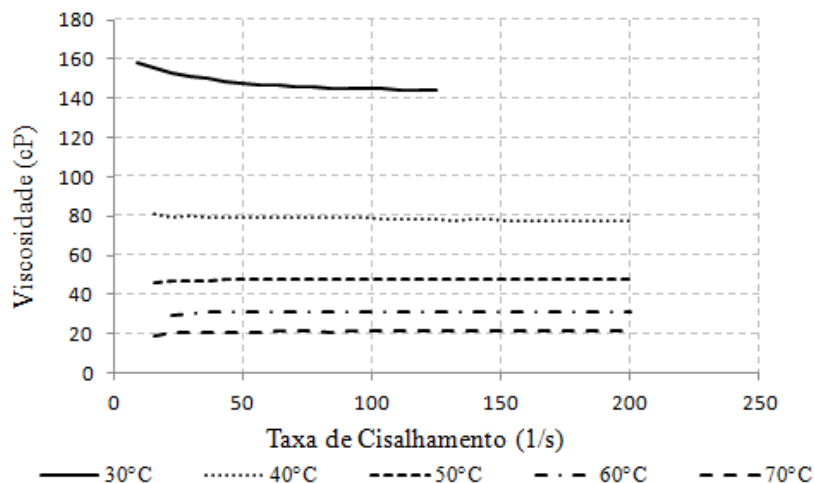


Figura 7 - Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento para o sistema 2.

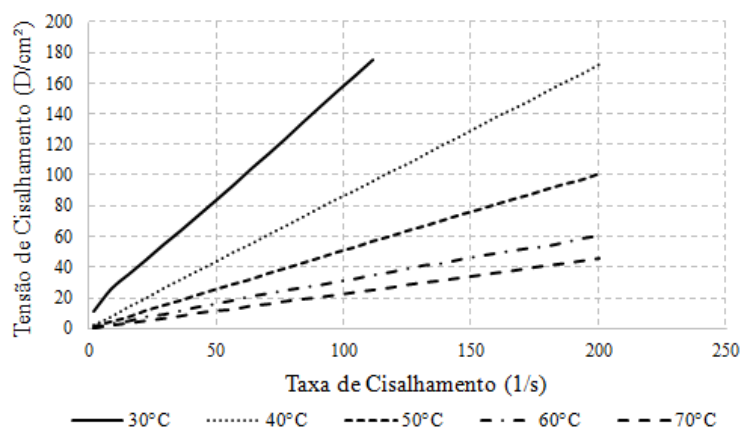


Figura 8 - Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para o sistema 3

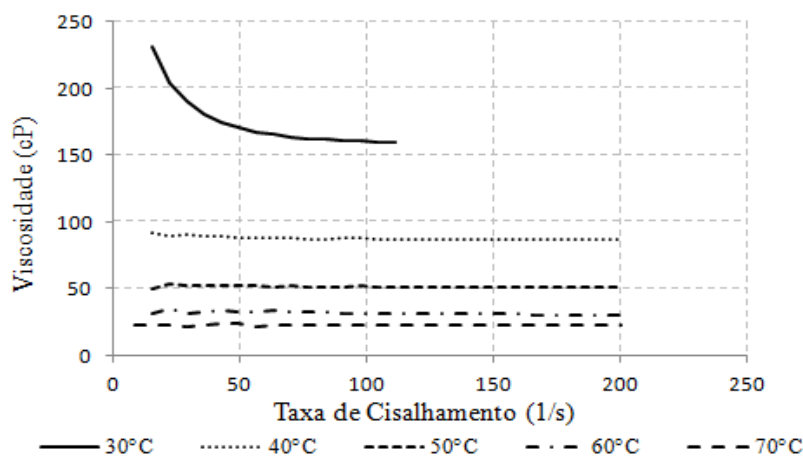


Figura 9 - Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento para o sistema 3

Conforme os dados apresentados nas Fig. 4 e 5, foi possível classificar o fluido do sistema 1 como newtoniano em todas as temperaturas avaliadas (30, 40, 50, 60 e 70°C). Já para os sistemas 2 e 3, conforme as Fig. 6 a 9, o fluido foi classificado como não-newtoniano (pseudoplástico com limite de escoamento) para a temperatura de 30°C; ajustando-se ao modelo de Herschel Bulkley, e newtoniano para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Os termos da equação de Herschel-Bulkley para os sistemas 2 e 3 a 30°C estão

representados na Tabela 1.

	R^2	t_0 (N/m ²)	N	K
Sistema 2	1,0	10×10^{-3}	0,9545	1,76
Sistema 3	0,9979	$8,0 \times 10^{-1}$	0,92	2,15

Tabela 1 - Termos da equação de Herschel-Bulkley para os sistemas 2 e 3 a 30°C

Os fluidos newtonianos, como foi possível observar nas Fig. 4 a 9, são caracterizados pela proporcionalidade entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento, de modo que a sua viscosidade seja única e absoluta para dada temperatura, não dependendo do gradiente de velocidade.

Ainda em relação à viscosidade, foi possível observar que a mesma é fortemente influenciada pela temperatura, pois com o aumento da temperatura, ocorreu a diminuição da viscosidade, visto que a agitação das moléculas de maneira desordenada aumenta a distância entre as micelas adjacentes; o decaimento da viscosidade como aumento da temperatura pode ser observado nos sistemas 1, 2 e 3.

Na intenção de avaliar o efeito da concentração de NaCl na viscosidade dos sistemas microemulsionados, foram plotados os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os SME com 1, 2 e 3% de NaCl m/v a cada temperatura (30, 40, 50, 60 e 70°C), conforme pode ser observado nas Fig. (10 a 14).

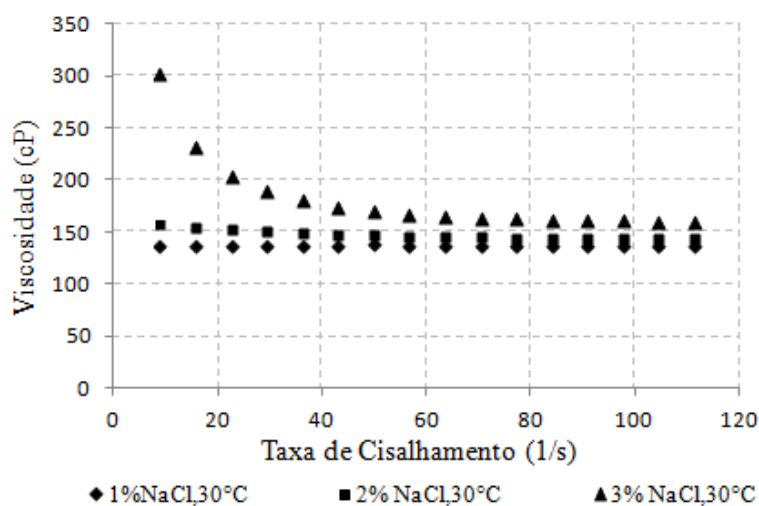


Figura 10 - Influência da concentração de NaCl na viscosidade a 30°C

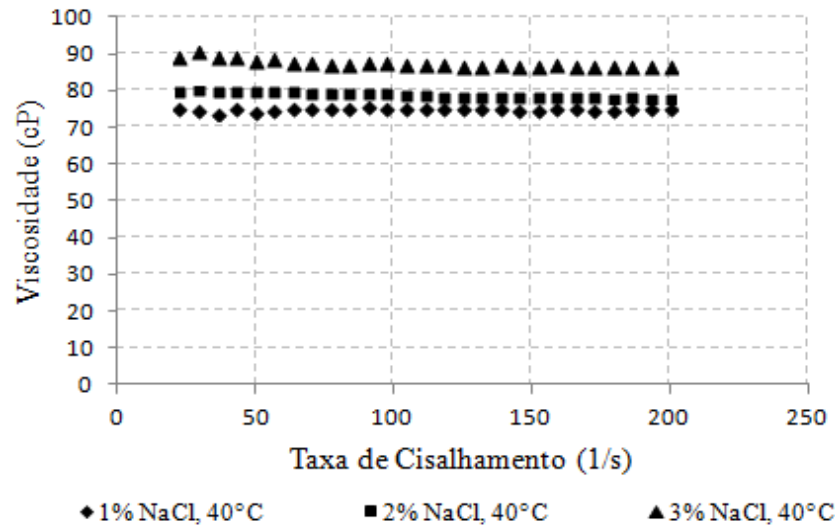


Figura 11 - Influência da concentração de NaCl na viscosidade a 40°C

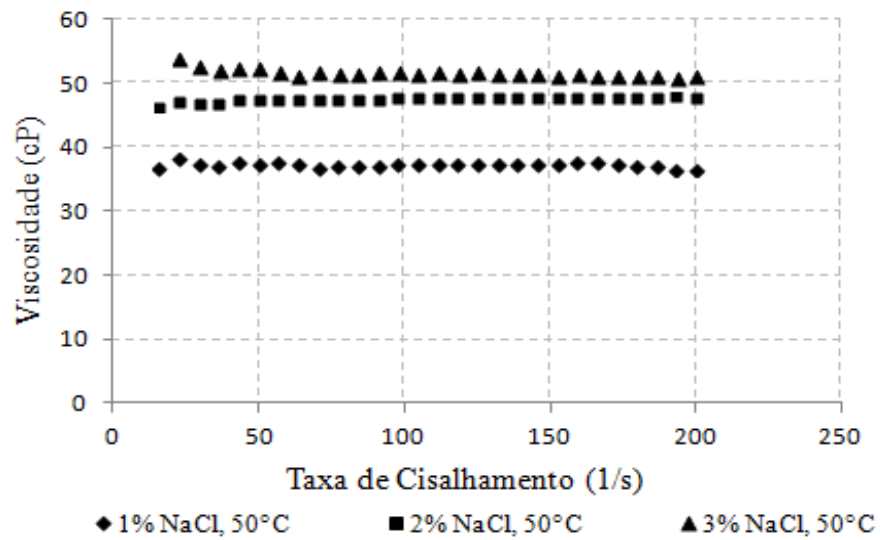


Figura 12 - Influência da concentração de NaCl na viscosidade a 50°C.

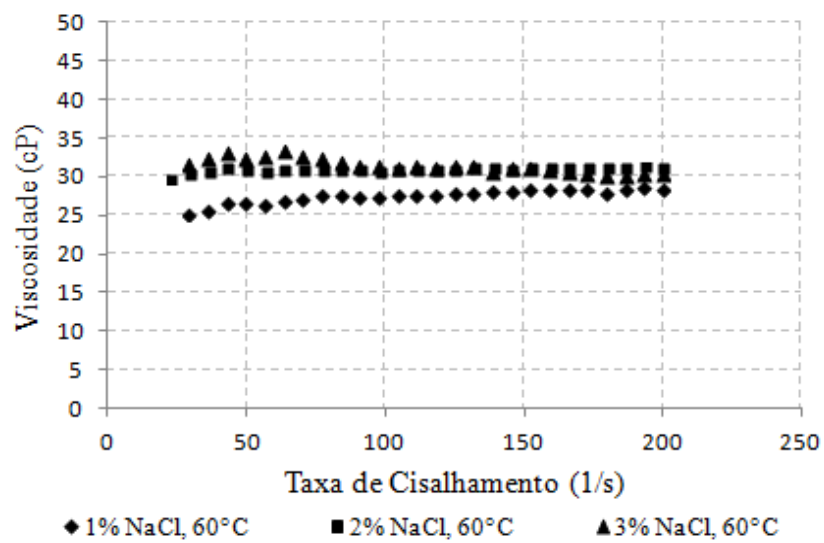


Figura 13 - Influência da concentração de NaCl na viscosidade a 60°C

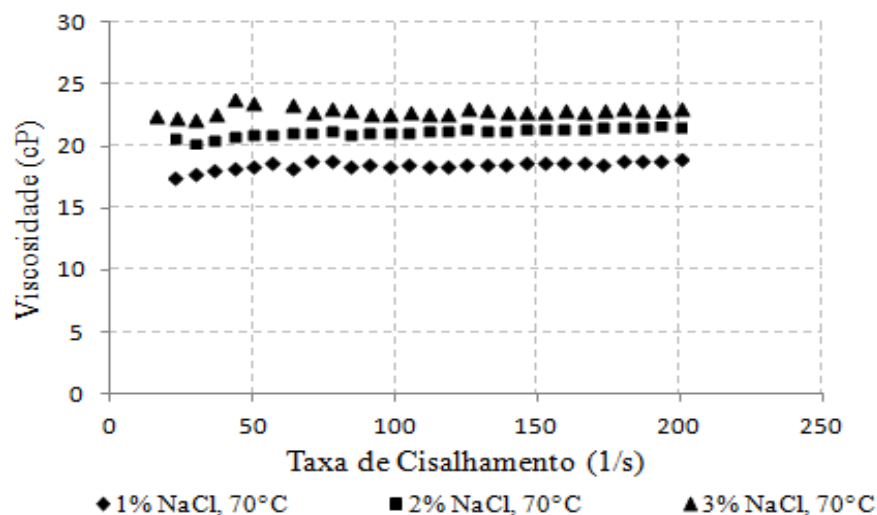


Figura 14 - Influência da concentração de NaCl na viscosidade a 70°C

As Fig. 10 - 14 mostraram que, para os SME estudados, houve um incremento na viscosidade com o aumento da porcentagem de NaCl (1, 2 e 3% m/v). Este comportamento pode ser explicado considerando que, como já observado no trabalho de FERREIRA (2011), a presença do sal altera (distorce) a estrutura micelar, fazendo com que as micelas tomem forma cilíndrica e tenham o seu movimentado reduzido/restrito, de modo a elevar a viscosidade.

Dessa forma, a presença do sal no SME não confere características negativas, mas positivas ao sistema, uma vez que, o aumento da viscosidade facilita o deslocamento do óleo no meio poroso e elimina as chances de o fluido encontrar caminhos preferenciais.

Os dados das Fig. 10 – 14 foram agrupados na Tabela 2, que mostra os valores das viscosidades médias obtidas para os SME 1, 2 e 3 nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C e taxa de cisalhamento de 0 até 200 s⁻¹.

SME 1	30°C	136,71 cP
	40°C	75,07 cP
	50°C	37,27 cP
	60°C	27,79 cP
	70°C	18,05 cP
SME 2	30°C	146,34 cP
	40°C	78,59 cP
	50°C	47,65 cP
	60°C	31,08 cP
	70°C	21,23 cP
SME 3	30°C	165,94 cP
	40°C	87,405 cP
	50°C	51,56 cP
	60°C	31,6 cP
	70°C	22,9 Cp

Tabela 2 - Valores médios de viscosidades para os SME 1, 2 e 3 nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Os valores de viscosidades obtidos para os SME à base de glicerina foram altos comparados aos valores encontrados por Soares (2016), que realizou ensaios de EOR com microemulsões aditivadas com polímero. O óleo a ser recuperado era proveniente da Bacia Potiguar do campo de Ubarana e tinha viscosidade de 15,69 cP (extraleve) a 30°C. O sistema que apresentou maior fator de recuperação foi a microemulsão com presença de sal (KCl) e 0,5% de polímero, cuja viscosidade era de 31,617 cP a 30°C.

Os SME 1, 2 e 3, por sua vez, apresentaram viscosidades muito mais elevadas, quando comparados com SOARES (2016) (Tabela 2), sendo, portanto, aplicáveis a poços de óleos extraleves (viscosidade de até 50 cP), leves (viscosidade de 50 cP a 100 cP) e alguns poços de óleos pesados (viscosidade superior a 100 cP), com alto potencial de se obter bons fatores de recuperação. Além disso, a alta viscosidade dos SME 1, 2 e 3 é decorrente do uso da glicerina, o que dispensa a necessidade da utilização de polímeros.

3.3 Ponto de Turbidez e Tensão Superficial

O ponto de turbidez e a tensão superficial são importantes parâmetros no que diz respeito à recuperação de petróleo, pois, no momento em que se alcança o ponto de turbidez, havendo a separação em duas fases (diluída e coacervato), a fase coacervato (rica em tensoativo) pode se adsorver na rocha reservatório, o que diminui a eficiência na recuperação avançada de petróleo. Além disso, deseja-se que o sistema utilizado na recuperação possua baixas tensões interfaciais para facilitar o deslocamento do óleo dos poros da rocha, aumentando a eficiência de varrido. Os resultados de ponto de turbidez e tensão interfacial dos sistemas 1, 2 e 3 estão representados na Tabela 3.

	Tensão interfacial (D/cm)	Ponto de turbidez (°C)
Sistema 1	56,6	52,4
Sistema 2	56,9	51,8
Sistema 3	56,3	51,5

Tabela 3 - Tensão superficial e ponto de turbidez para os sistemas 1, 2 e 3

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que o sal (NaCl) não influenciou de modo significativo nas tensões superficiais e nos pontos de turbidez dos sistemas microemulsionados; que o ponto de turbidez, acima de 50°C, é satisfatório para a aplicação em recuperação de petróleo, pois está próximo da temperatura média dos poços (~55°C); e que as baixas tensões superficiais (inferiores à da água 72 D/cm) facilitam a retirada de óleo dos poros das rochas reservatório.

3.4 Análise Termogravimétrica

O ponto ternário selecionado para as análises termogravimétricas foi o mesmo ponto utilizado para o ensaio reológico: 80% de U100, 10% de óleo vegetal e 10% de

glicerina com 1, 2 ou 3% em massa de NaCl.

Os resultados das análises termogravimétricas, representados nas Figuras 15-18, mostraram que todos os componentes do SME, incluindo, conseqüentemente, a própria microemulsão, apresentaram temperaturas de degradação acima da temperatura média dos poços (~55°C), o que é bastante satisfatório.

A temperatura de degradação (evaporação) do óleo vegetal ficou compreendida entre 80°C e 160°C (Fig.15), enquanto que, para o tensoativo U100 a degradação ocorreu entre 300°C e 425°C (Fig.16). Já para a fase aquosa, que continha NaCl solubilizado em água e glicerina na proporção em massa de 1:1, percebeu-se que a água evaporou em um intervalo de 90°C a 120°C e a glicerina somente entre 200°C e 250°C (Fig. 17).

Dessa forma, para os SME 1, 2 e 3, foi possível observar que, primeiro tem-se a evaporação da água (90 a 120°C) e do óleo (80 a 160°C), com valores bem próximos um do outro, em seguida, a glicerina (200 a 250°C) e, por fim, a maiores temperaturas, é degradado o tensoativo U100 (300 a 425°C), como pode ser observado na Figura 18.

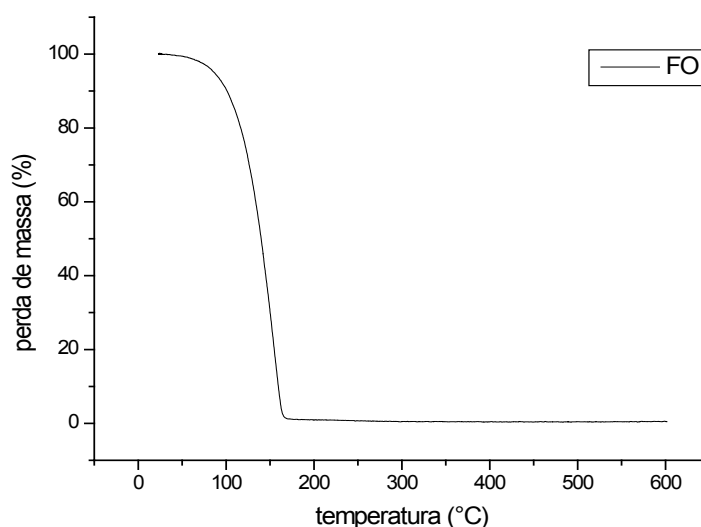


Figura 15 - Análise termogravimétrica do óleo vegetal

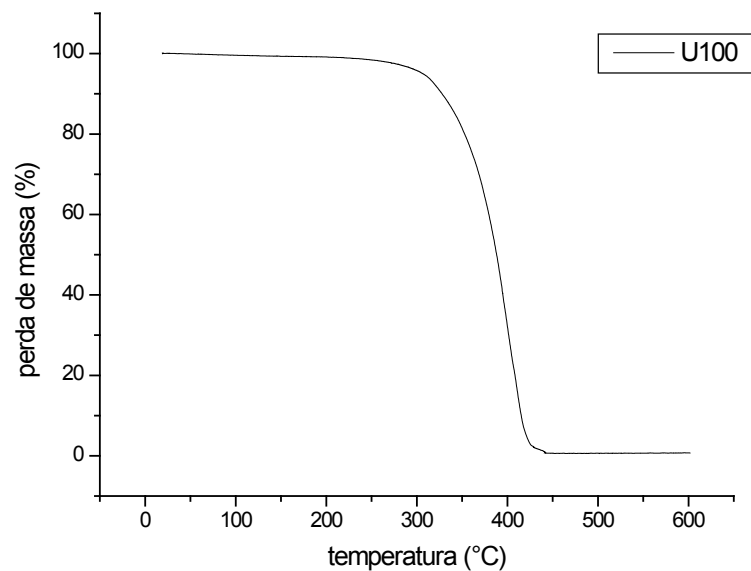


Figura 16 - Análise termogravimétrica do U100

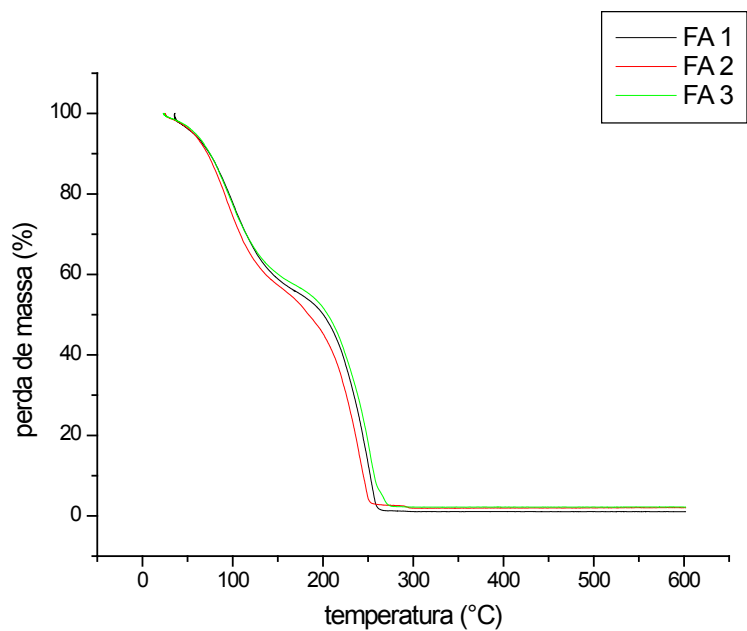


Figura 17 - Análise termogravimétrica da fase aquosa com 1, 2 e 3% de NaCl m/v

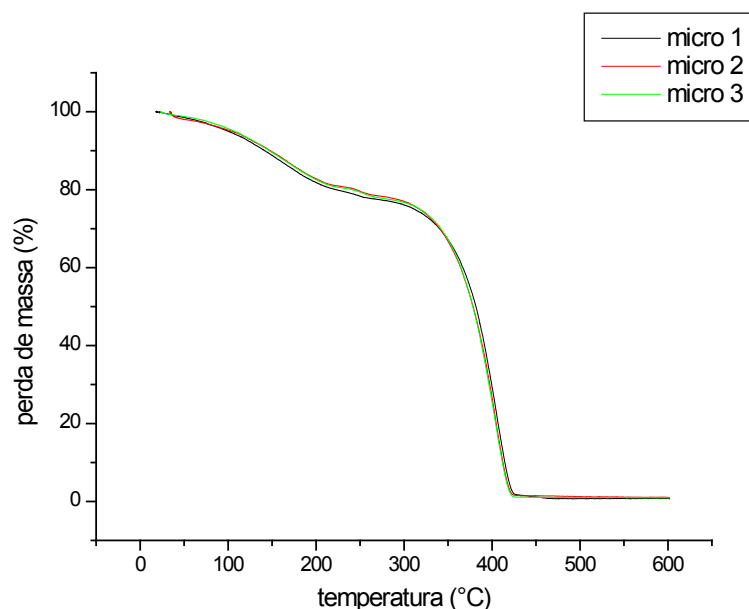


Figura 18 - Análise termogravimétrica dos SME 1, 2 e 3

4 | CONCLUSÃO

Este trabalho propôs a obtenção de sistemas microemulsionados à base de glicerina, através de diagramas ternários, para e posterior avaliação do potencial destes sistemas para serem utilizados em EOR. Dentre as conclusões obtidas através da pesquisa realizada, tem-se que:

- Os diagramas ternários obtidos compostos por U100, óleo vegetal e fase aquosa com 1, 2 e 3% NaCl m/v, apresentaram duas regiões: WIV e WI. O aumento da concentração de NaCl não alterou consideravelmente a solubilidade do U100, o que é satisfatório, visto à presença de água produzida nos poços.
- O SME 1 foi classificado como newtoniano em todas as temperaturas avaliadas (30, 40, 50, 60 e 70°C). Já os SME 2 e 3, foram classificados como não newtoniano (pseudoplástico com limite de escoamento) para a temperatura de 30°C, ajustando-se ao modelo de Herschel Bulkley, e newtoniano para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.
- A tensão superficial média e ponto de turbidez médio para os SME 1, 2 e 3 foram de 56,6 D/cm e 51,9°C, respectivamente. Isto indica que os SME estudados podem ser utilizados em poços com temperaturas próximas a 55°C, sem que haja perdas de tensoativo por adsorção, e que, possivelmente, não haverá dificuldade para a retirada do óleo dos poros das rochas reservatório.
- As curvas de TG mostraram que os SME 1, 2 e 3, em todos os seus componentes, apresentaram temperaturas de degradação (evaporação) acima da temperatura média dos poços (~55°C), o que é bastante satisfatório para a aplicação em EOR, pois garante que o sistema não perderá massa durante a operação.

Dessa forma, foi possível concluir que as microemulsões à base de glicerina com 1, 2 e 3% de NaCl m/v possuem elevado potencial para serem aplicadas em recuperação avançada de petróleo em poços de viscosidades variadas, com temperatura estática de até 55°C e salinidade de até 3% m/v.

REFERÊNCIAS

- BUDHATHOKI, M. et al. **Improved oil recovery by reducing surfactant adsorption with polyelectrolyte in high saline brine.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.498, p. 66-73, 2016.
- CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos.** Tese de Doutorado. Rio Grande do Norte: UFRN, 2006.
- CURBELO, F. D. S. et al. **Adsorption of nonionic surfactants in sandstone.** Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 239, n.1, p. 1-4, 2007.
- CURBELO, F. D. S. et al. **Oil recovery performance of surfactant solutions and adsorption in sandstone.** Petroleum Science and Technology. 26, n. 1, p. 77–90, 2008.
- FERREIRA, A.F.G. et al. **O efeito do sal nas propriedades do xampu e sua relação com a estrutura micelar.** Simpósio de Base Experimental das Ciências Naturais, 2011.
- KUMAR, S. et al. **Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery.** Applied Surface Science, vol. 372, p. 42-51, 2007.
- LIMA, N.M. **Métodos de Recuperação em Reservatórios Carbonáticos.** Monografia de graduação em Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: UFF, 2013.
- SOARES, A. P. J. **Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos.** Tese de Doutorado. Rio Grande do Norte: UFRJ, 2016.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo,** Rio de Janeiro. Interciência, 2004.

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE MICROEMULSIONADA

Renata Rodrigues Magalhães

Universidade Federal da Paraíba – UFPB;
Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – PB

Roxana Pereira Fernandes de Sousa

Universidade Federal da Paraíba – UFPB;
Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – PB

Alfredo Ismael Curbelo Garnica

Universidade Federal da Paraíba – UFPB;
Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – PB

Fabíola Dias da Silva Curbelo

Universidade Federal da Paraíba – UFPB;
Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – PB

Thaine Taumaturgo Caminha

Universidade Federal da Paraíba – UFPB;
Departamento de Engenharia Química
João Pessoa – PB

RESUMO: Na indústria petrolífera a argila bentonítica quando utilizada como viscosificante de fluidos de perfuração base óleo tem que passar por um processo de organofilização. Os fluidos de perfuração microemulsionados estão sendo desenvolvidos, para a faixa de aplicação dos fluidos de base não aquosa, visando um menor custo e biodegradabilidade. Este trabalho teve como objetivo avaliar a interação de argilas

organofilizadas pelos tensoativos Ultranax NP-40, Tween 80 e Praepagen, com o meio microemulsionado do tipo água em óleo (A/O) e o meio n-parafina. As argilas organofilicas e in natura foram analisadas por difração de raio X (DRX) e inchamento de Foster. Pelo DRX observou-se um aumento na distância interplanar das argilas organofilicas, em relação à argila in natura (14,46 Å). No inchamento de Foster, observou-se que a microemulsão de parafina apresentou considerável interação com as argilas modificadas, sendo o tensoativo Praepagen que apresentou os melhores resultados, uma distância interplanar de 49,08 Å e um inchamento alto (49,08 mL/g).

PALAVRAS-CHAVE: fluidos de perfuração, argila bentonítica, microemulsão, tensoativos.

ABSTRACT: In the petroleum industry it is necessary that the drilling fluid bases oil has to undergo an organophilization process when the bentonite clay is used as viscosifying. Microemulsion drilling fluids are being developed, for the application range of non-aqueous base fluids, aiming at lower cost and biodegradability. This work aims to evaluate the interaction of organophilic clays by the Ultranax NP-40, Tween 80 and Praepagen surfactants with the water-in-oil (A / O) microemulsion and the n-paraffin. The organophilic and in natura clays were analyzed by X-ray diffraction (XRD)

and Foster swelling. According X-ray diffraction test was observed that an increase in the interplanar distance of the organophilic clays in relation to the in natura clay (14.46 Å). In the Foster swelling, it was observed that the paraffin microemulsion showed considerable interaction with the modified clays, with the Praepagen surfactant having the best results, an interplanar distance of 49.08 Å and a high swelling (49.08 mL/g).

KEYWORDS: drilling fluids, bentonite clay, microemulsion, surfactants.

1 | INTRODUÇÃO

Em operações de perfuração na qual o fluido base aquosa se torna limitante, faz-se necessário o uso de fluidos de base não-aquosa. Para esse tipo de fluido, a bentonita perde a suas propriedades tixotrópicas devido à natureza hidrofílica dessas esmectitas. Nesses casos, as argilas devem passar por um tratamento químico, denominado organofilização. As argilas organofílicas contém moléculas orgânicas intercaladas entre suas camadas estruturais ou adsorvidas na superfície. Tais moléculas são cedidas pelos tensoativos. Para tensoativos iônicos, o mecanismo de interação com as bentonitas ocorre através da troca iônica dos cátions, já nos tensoativos não iônicos, a interação ocorre através de fenômenos de adsorção (Paiva et al., 2008).

Este trabalho teve por objetivo a análise da influência de tensoativos iônicos e não iônicos na organofilização de argilas bentoníticas para aplicação em fluidos de perfuração microemulsionados base óleo (A/O) em que a fase oleosa é um óleo mineral, a n-parafina.

2 | METODOLOGIA DE TRABALHO

2.1 Organofilização da Bentonítica

Foram preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 4,16% de bentonita sódica. A argila foi agitada por 20 min a 10.000 rpm no agitador Hamilton Beach. Uma solução de tensoativo em concentrações de 20 e 30% em massa foi adicionada à dispersão (Ferreira, 2009). O sistema foi agitado por mais 20 min. Os tensoativos utilizados foram o Tween 80, Ultralex NP 40 e o Praepagen WB.

2.2 Distância interplanar: difração de raio X (DRX)

Para determinar a distância interplanar, após o processo de organofilização, foram feitas análises de DRX na bentonita sódica “in natura” e nas organofilizadas. O equipamento utilizado foi o XRD 6000 da Shimadzu, o qual obedece a lei de Bragg. Esta lei (Equação 1), permite calcular a distância interplanar (d), através do ângulo de difração (θ), do número inteiro (n) e do comprimento de onda dos raios X incidentes (λ) nas argilas (Morais et al., 2017).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

(1)

2.3 Inchamento de Foster

O inchamento de Foster foi realizado nos dispersantes n-parafina e microemulsão com fase oleosa de n-parafina. Em uma proveta de 100 mL foi adicionado 1 g da argila organofílica em 100 mL dos dispersantes estudados. O sistema foi deixado em repouso por 24 h e foi efetuada a leitura do inchamento através da medição do volume da argila na proveta. Após esse ensaio o sistema foi agitado mecanicamente e deixado em repouso por mais 24 h e foi efetuada a leitura do inchamento. O inchamento pode ser considerado: não inchamento (≤ 2 mL/g), baixo (de 2 a 5 mL/g), médio (de 5 a 8 mL/g) e alto (acima de 8 mL/g) (Pereira et al., 2007).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Distância interplanar: difração de raio X (DRX)

Analisando a Figura 1 observa-se a mudança no ângulo de difração das argilas com o tipo de tensoativo e, por consequência, a alteração na distância interplanar, apresentadas na Tabela 1. Resultado similar foi obtido no difratograma para concentração de 30% dos tensoativos.

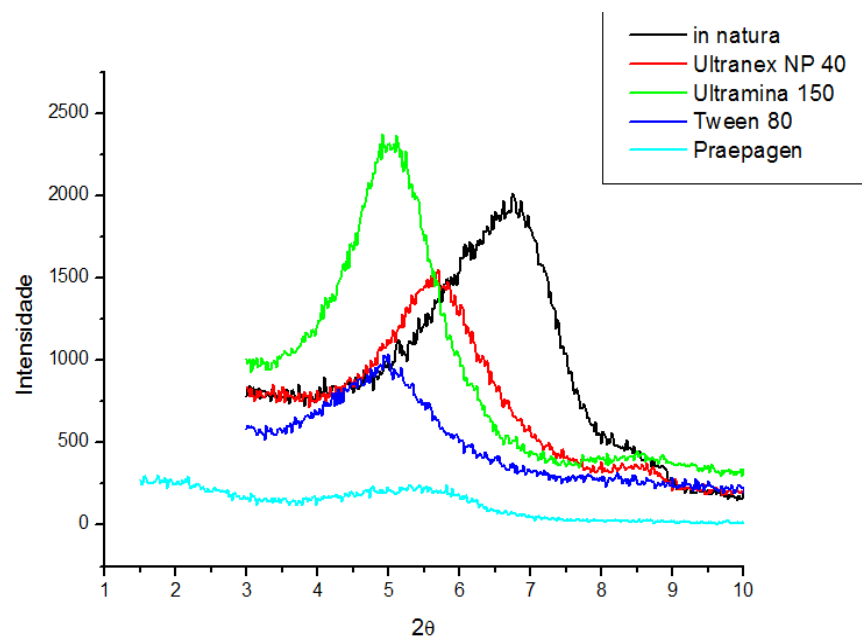


Figura 1 - Comparação da difração de raio X da argila “in natura” com as organofilizadas pelos tensoativos: Ultralex NP 40, Tween 80, Praepagen e Ultramina 150, a 20%.

	2 θ	30% de tensoativo	2 θ	20% de tensoativo
		Distância interplanar (Å)		Distância interplanar (Å)
In natura	6,79	14,46	6,79	14,46
Ultranex NP 40	5,58	17,60	5,72	17,16
Tween 80	4,95	19,83	5,05	19,48
Praepagen	2,20	44,62	2,0	49,08

Tabela 1: Distância interplanar para a argila “in natura” e as organofilizadas com os tensoativos, nas concentrações de 20 e 30%.

Na Tabela 1 observa-se uma maior distância interplanar para o Praepagen. Isto se justifica por ser um tensoativo catiônico, permitindo assim a substituição do sódio, presente nas argilas sódicas, pelo sal quaternário de amônio (Paiva et al., 2008). Os outros tensoativos são não iônicos, o que impossibilita a síntese da organofilização pela troca catiônica, resultando em distâncias interplanares menores. Nesses tensoativos, a organofilização se dá pelo fenômeno da adsorção (Silva et al., 2012).

3.2 Inchamento de Foster

Observando a distância interplanar (Tabela 1) verifica-se que não houve variação significativa deste parâmetro ao mudar a concentração de tensoativo. Assim, optou-se por aditivar os meios analisados com a argila organofílica de menor concentração de tensoativo. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados do inchamento de Foster.

Meio	Agitação	Ultranex NP 40	Tween 80	Praepagen
Parafina	Não	2,0 mL/g	2,0 mL/g	2,0 mL/g
	Sim	2,0 mL/g	2,0 mL/g	2,5 mL/g
Microemulsão com parafina	Não	-	-	-
	Sim	39,0 mL/g	30,0 mL/g	49,08 mL/g

Tabela 2: Inchamento de Foster das argilas organofílicas.

Analisando a Tabela 2, verifica-se a baixa afinidade pelo meio dispersante de parafina, comportamento também observado por Ferreira (2009) e Silva *et al.* (2012). Para o meio microemulsionado foram observados valores de inchamento elevados. Esses resultados podem ser justificados pela alta viscosidade do meio e elevada interação química do sistema microemulsionado com a argila organofílica. Destacando-se o maior inchamento para a argila modificada com Praepagen, o que está em concordância com a maior distância interplanar (Tabela 1). As leituras sem agitação para a microemulsão não foram realizadas, pois a microemulsão apresentou viscosidade elevada, impossibilitando a sedimentação da bentonita.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os tensoativos utilizados aumentaram a distância interplanar, quando comparados com a argila “in natura”, sendo o tensoativo Praepagen o que apresentou melhor resultado para este parâmetro.

O teste de inchamento de Foster revelou que a microemulsão com n-parafina apresentou afinidade com todas as argilas modificadas, sendo a argila organofilizada com Praepagen a de maior interação, resultando no maior inchamento; o que leva a concluir que a microemulsão de n-parafina é adequada para ser a base de um fluido de perfuração microemulsionado do tipo A/O.

REFERÊNCIAS

FERREIRA, H. S. **Otimização de processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos.** (Tese de doutorado em Engenharia de Processo). Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2009.

MORAIS, R. B.; SILVA, A. S.; SILVA, D. C. **Utilização da difração de raios X na caracterização de uma amostra de argilomineral.** Congresso nacional de pesquisa e ensino em ciências, Campina Grande, PB, Brasil, 2017.

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

PEREIRA, K. R. O.; CABRAL, S. B.; RODRIGUES, M.G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, n. 2, p. 01 – 08, 2007.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo.** Revista Cerâmica, v. 58, p. 317 – 327, 2012.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E VOLUMÉTRICAS DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO E DO BIOQUEROSENE

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada
Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Ana Clara Cazarin Queiroz

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada
Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Luciana Loureiro de Pinho Rolemberg de Andrade

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada
Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Silvia Maria Zanini Sebrão

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada
Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Krishnaswamy Rajagopal

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada
Rio de Janeiro – RJ, Brasil

RESUMO: As viscosidades dinâmicas do bioquerosene e do querosene de aviação foram medidas em um viscosímetro de alta pressão. Foi verificada a variação das viscosidades desses combustíveis com pressões entre 6,895 MPa e 48,263 MPa, nas temperaturas de 303,15 K, 315,15 K, 325,15 K, 336,15 K e 345,15 K. Misturas de bioquerosene e querosene de aviação foram preparadas para toda faixa de composição e as massas específicas, dessas misturas, foram medidas em um densímetro digital, nas temperaturas de 298,15 K, 308,15 K, 318,15 K, 328,15 K e 338,15 K a pressão atmosférica. Foi verificada a variação da massa específica das misturas com a temperatura e a partir das massas específicas experimentais foi calculado o volume molar em excesso, de cada mistura nas temperaturas estipuladas. As viscosidades dos combustíveis apresentaram valores crescentes com aumento da pressão e decrescentes com o aumento da temperatura, e os volumes em excesso das misturas são negativos para a maioria das composições, mostrando que as interações entre moléculas diferentes são fortes. Em composições acima de 50% molar de Farnesano, o apresenta maior contração em temperaturas mais elevadas.

PALAVRAS-CHAVE: Bioquerosene, Volume em Excesso, Farnesano, Viscosidade.

ABSTRACT: The dynamic viscosities of

biokerosene and aviation kerosene were measured with a high-pressure viscometer. The variation of viscosity of fuels was checked for different pressures between 6,895 MPa e 48,263 MPa, at temperatures from 303,15 K, 315,15 K, 325,15 K, 336,15 K and 345,15 K. Mixtures of biokerosene and aviation kerosene were prepared for all composition range. The densities of these mixtures were measured with a digital densimeter at the temperatures 298.15 K, 308.15 K, 318.15 K, 328.15 K and 338.15 K at atmospheric pressure. The variation of the density of the mixtures was checked for temperature and from the densities the excess molar volume, V^E , of each mixture was calculated at the set temperatures. The viscosities increase with pressure and decrease with temperature, and excess volumes of the blends are negatives for most of the compositions, this behavior showed that there are strong interactions between different molecules. In compositions above 50 mol% of Farnesane, exhibits higher contraction at higher temperatures.

KEYWORDS: Biokerosene, Excess Volume, Farnesane, Viscosity.

1 | INTRODUÇÃO

As medidas das propriedades físico-químicas como viscosidade e massa específica dos combustíveis são de grande relevância para o estudo da lubricidade em motores e para determinar a variação do volume durante o processo de mistura, respectivamente (PETROBRAS, 2014).

A viscosidade dinâmica (μ) é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, ou seja, a resistência do fluido de se deformar quando sujeito a uma força de cisalhamento.

A propriedade volumétrica em excesso apresenta importância para o projeto, operação, controle e transporte em escala industrial e utilização de misturas. Recentemente, a adição de bioquerosene ao querosene de aviação (QAv) é utilizada para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. A viabilidade técnica e econômica da mistura de combustíveis dependerá da variação do volume durante o processo de mistura.

As interações moleculares entre o bioquerosene e querosene de aviação e a sua influência nas propriedades termodinâmicas é um desafio devido à escassez de dados experimentais. A partir da medida da massa específica pode-se calcular o volume molar em excesso e as influências exercidas pela composição da mistura e pelas condições no sistema (Moreno *et al.*, 2011). De acordo com Mahajan e Mirgane (2013), o volume molar em excesso é o resultado de três tipos de interações entre as moléculas das espécies presentes na mistura líquida. Os três tipos de interações que surgem são física, química ou específica, e estrutural.

O Farnesano é um biocombustível iso-parafínico sintetizado (SIP) produzido em escala industrial, usado em pesquisas e já autorizada a adição de até 10% em volume ao QAv, pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

(ANP), por possuir propriedades similares ao diesel e ao QAv (Millo *et al.*, 2014). O Farnesano é o produto final da hidrogenação completa do Farneseno, que por sua vez foi obtido da fermentação de açúcares da cana de açúcar por leveduras modificadas geneticamente, Figura 1, (AMYRIS, 2017).

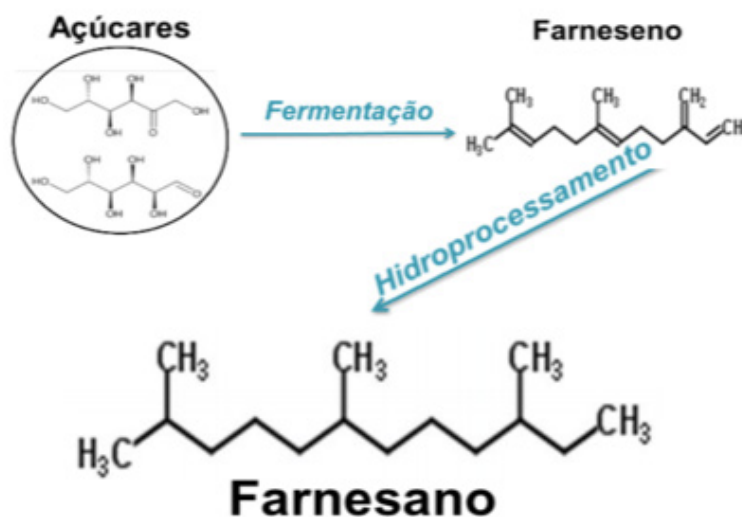


Figura 1. Esquema de obtenção do Farnesano

Fonte: Elaborado pelos autores.

Nas misturas preparadas foi usado o Farnesano como bioquerosene a fim de estudar as interações que podem surgir com o QAv. O estudo de funções derivadas como volume molar em excesso, volume molar parcial e volume molar parcial em excesso de misturas líquidas binárias é útil para entender a natureza e a intensidade das interações intermoleculares entre as moléculas dos componentes (Mesquita *et al.*, 2014).

Neste trabalho, foram medidas as viscosidades dinâmicas do bioquerosene (Farnesano) e do QAv, variando com a pressão e temperatura, a fim de observar seus comportamentos, e as massas específicas a pressão atmosférica das soluções preparadas em várias temperaturas com objetivo de verificar a variação do volume molar em excesso com a temperatura e com a composição.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As viscosidades dinâmicas dos reagentes Farnesano e QAv foram medidas utilizando o viscosímetro eletromagnético de alta pressão VISCOlab PVT da Cambridge *Viscosity*, que possui precisão de $\pm 0.8\%$. As viscosidades foram medidas nas temperaturas de 303,15 K, 315,15 K, 325,15 K, 336,15 K e 345,15 K, e pressões entre $6,895 \times 10^6$ Pa e $4,8263 \times 10^7$ Pa.

O QAv tem composição complexa e sua massa molar média foi determinada pelo

equipamento Osmomat 010 (Gonotec), com precisão de $1,858 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$.

Foram preparadas nove misturas de Farnesano com QAV, pela pesagem dos reagentes em uma balança analítica modelo Adventurer (OHAUS) com precisão de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}$. A incerteza na fração molar foi estimada em 1×10^{-4} .

As massas específicas dos reagentes e das misturas foram medidas no densímetro modelo DMA 4500M de tubo U oscilante fabricado pela Anton Paar. A incerteza da massa específica medida é de $0,002 \text{ kg/m}^3$ de acordo com o manual.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Viscosidade Dinâmica

As viscosidades do Farnesano e do QAV foram medidas experimentalmente e plotadas na Figura 2.

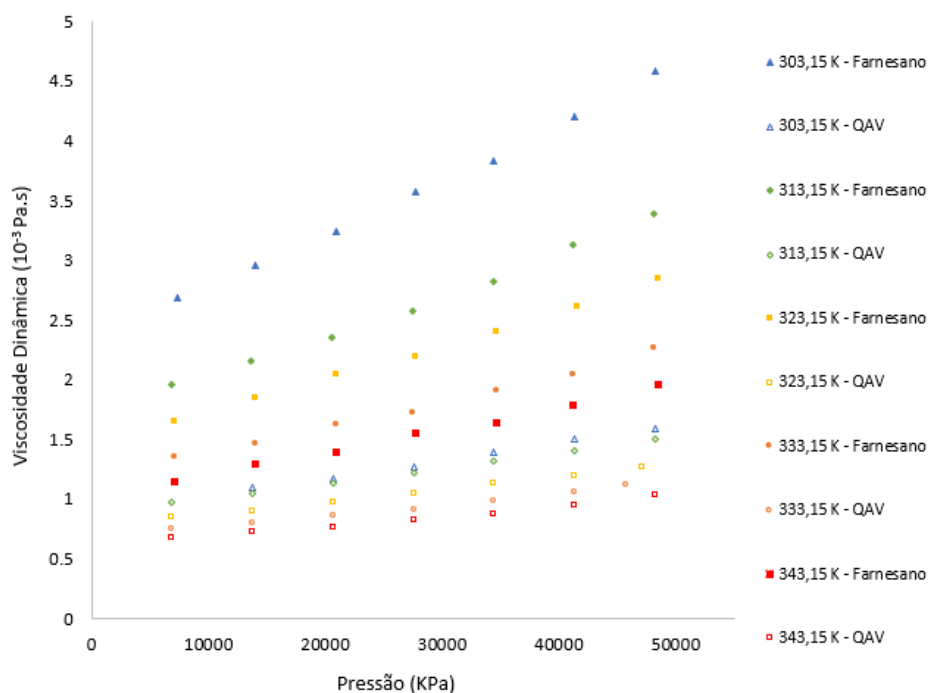


Figura 2. Viscosidades dinâmicas do Farnesano e do Querosene de Aviação como função da pressão

Foi observado que as viscosidades do bioquerosene apresentam valores maiores que as do querosene de aviação para todas as pressões e temperaturas medidas.

3.2 Massa específica

As massas específicas dos reagentes, Farnesano e querosene de aviação, foram determinadas experimentalmente a pressão atmosférica e comparada com os valores encontrados na literatura, Tabela 1.

Espécie	Experimental, ρ (kg/m ³)	Literatura, ρ (kg/m ³)
Farnesano (T = 288,15 K)	776,1	773,1 (Richter <i>et al.</i> , 2018) 765 - 780 (ANP, 2014)
QAv (T = 293,15 K)	798,0	793,3 (Ranucci <i>et al.</i> , 2018) 771,3 - 836,6 (ANP, 2011)

Tabela 1. Comparação entre as massas específicas experimentais e da literatura, ρ .

Foram plotadas, na Figura 3, as medidas das massas específicas das misturas preparadas, a pressão atmosférica, versus a composição molar do Farnesano.

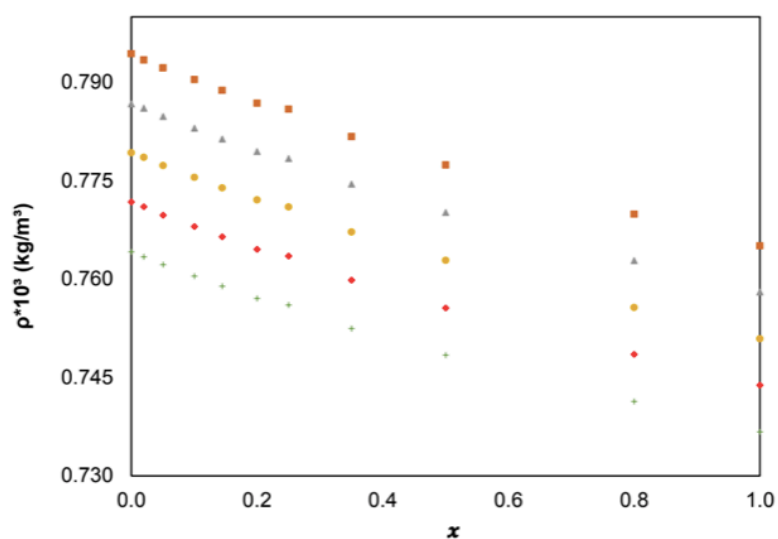


Figura 3. Massas específicas como função da fração molar do Farnesano: (■) T = 298,15K; (▲) T = 308,15K; (●) T = 318,15K; (◆) T = 328,15K; (+) T = 338,15K

Foi verificado que para todas as misturas há um decréscimo linear da massa específica com a composição molar do Farnesano. Os valores das massas específicas das misturas preparadas estão limitados pelo valor da massa específica dos componentes puros.

Na Figura 4, foram plotadas as medidas das massas específicas, a pressão atmosférica, das misturas preparadas versus a temperatura.

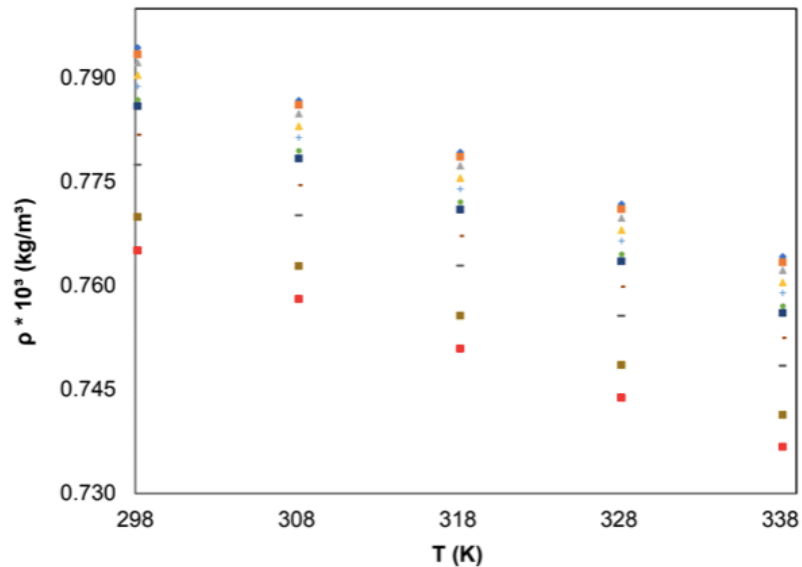


Figura 4. Massas específicas como função da temperatura, na fração molar do Farnesano: $x = 0,0000,(\blacklozenge)$; $x = 0,0197,(\blacksquare)$; $x = 0,0507,(\blacktriangle)$; $x = 0,1002,(\blacktriangleup)$; $x = 0,1447,(\blackplus)$; $x = 0,1998,(\blacklozenge)$; $x = 0,2501,(\blacklozenge)$; $x = 0,3501,(-)$; $x = 0,5001,(-)$; $x = 0,7999,(\blacksquare)$; $x = 1,000,(\blacklozenge)$

Foi observado que a massa específica das misturas preparadas diminui com o aumento da temperatura, sendo que este decréscimo é linear.

3.3 Volume molar em excesso

O volume molar em excesso das misturas foi calculado a partir das massas específicas experimentais na mesma temperatura para as substâncias puras e para as misturas, segundo a Equação 1:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + (1 - x_1) M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (1)$$

onde ρ é a massa específica da mistura, x_1 é a fração molar do Farnesano, M_1 e M_2 são as massas molares e ρ_1 e ρ_2 são as massas específicas do Farnesano e QAv, respectivamente. Os volumes molares em excessos calculados estão apresentados na Figura 5 como função da fração molar do Farnesano para diferentes temperaturas.

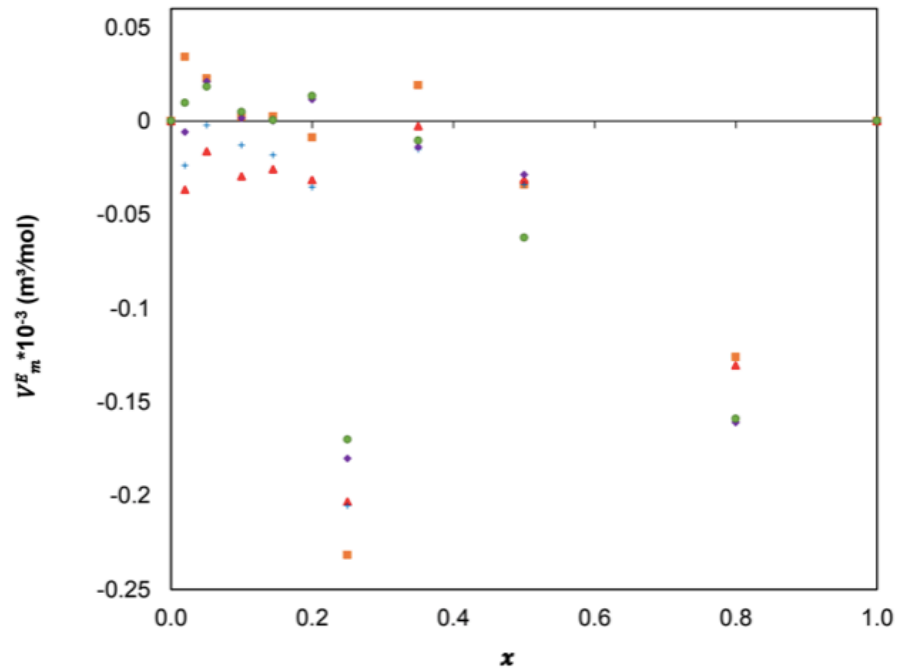


Figura 5. Volume molar excesso como função da fração molar do farnesano, em diferentes temperaturas e pressão atmosférica: (■) T = 298,15K; (▲) T = 308,15K; (+) T = 318,15K; (◆) T = 328,15K; (●) T = 338,15K

Os volumes molares em excessos apresentam valores ora positivos, ora negativos em relação ao comportamento ideal para todas as temperaturas medidas. Essa variação indica que há duas regiões distintas, ou seja, as regiões de expansão e de contração. Por definição, a propriedade excesso é a diferença entre o valor da propriedade da termodinâmica de solução e o valor dessa propriedade para a solução ideal sob as mesmas condições (T, P e composição). Essa diferença representa o excesso positivo ou negativo da função da termodinâmica de solução em relação à solução ideal. De acordo com Mesquita *et al.* (2014), o volume molar em excesso negativo pode ser atribuído a fortes interações entre as diferentes moléculas, enquanto um excesso positivo resulta de fortes interações entre as moléculas semelhantes. Na análise da Figura 5, foi verificado que as soluções com composições molares entre 25% molar de farnesano até 35% apresentam volume molar em excesso negativo, ou seja, as interações entre moléculas diferentes são muito fortes. Na região de composição molar aproximadamente, entre 35% e 50% as interações são praticamente iguais, pois V_m^E é nulo. Nas misturas com composição acima de 50% molar de farnesano as interações entre moléculas diferentes ficam muito fortes, ocorrendo diminuição do efeito químico, o volume em excesso é negativo e apresenta maior contração com o aumento da temperatura.

4 | CONCLUSÕES

Foi observado que as viscosidades, tanto do Farnesano quanto do querosene de

aviação (QAv), decrescem com o aumento de temperatura e crescem com o aumento da pressão. Além disso, a viscosidade do Farnesano varia na faixa de 1 a 5 mPa.s, enquanto que a do QAv varia entre 0,5 e 2 mPa.s.

Foi verificado que as massas específicas de todas as misturas preparadas decrescem linearmente com a temperatura. Os valores das massas específicas das misturas ficaram entre os valores das massas específicas dos reagentes puros. Os valores do volume em excesso das misturas são negativos mostrando que as interações entre moléculas diferentes são muito fortes na maioria das composições, com exceção da faixa de composição entre 35% a 50% molar de Farnesano, onde o volume em excesso é próximo de zero indicando que a mistura apresenta comportamento ideal. Em composições acima de 50% molar de Farnesano, o volume em excesso apresenta valores mais negativos, ou seja, maior contração em temperaturas mais elevadas.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Engenheiro Alexandre J. M. Vieira e ao Professor Donato Aranda pelos reagentes, e a Fundação COPPETEC pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

AMYRIS, **MegaBio Integrated process for production of farnesene, a versatile platform chemical, from domestic lignocellulosic feedstock**. Consultado em: 07 nov. de 2018. Disponível em: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/Integrated%20Process%20for%20Production%20of%20Farnesene%2C%20a%20Versatile%20Platform%20Chemical%20from%20Domestic%20Lignocellulosic%20Feedstock_0.pdf>, 2017.

ANP, 2011, **Resolução nº 38**, de 28/07/2011.

ANP, 2014, **Resolução nº 63**, de 05/12/2014.

MAHAJAN AR, MIRGANE SR, **Excess molar volumes and viscosities for the binary mixtures of n-octane, n-decane, n-dodecane and n-tetradecane with octan-2-ol at 298.15 K**. *J. of Therm.*, v. 2013, Article ID 571918, 11 pages, 2013.

MESQUITA FMR, FEITOSA FX, AGUIAR RS De S, DE SANT'ANA HB, **Experimental density data and excess molar volumes of coconut biodiesel + n-hexadecane and coconut biodiesel + diesel at different temperatures**. *Brazilian J. of Chem. Eng.*, v. 31, n. 02, p. 543-551, 2014.

MILLO F, BENSALD S, FINO D, MARCANO SJC, VLACHOS T, DEBNATH BK, **Influence on the performance and emissions of an automotive Euro 5 diesel engine fueled with F30 from Farnesane**. *Fuel*, v. 138, p. 134-142, 2014.

MORENO AZ, SAN GERMÁN CMRS, VALENCIA OGR, CAMACHO EPJ, **Volumetric properties for binary mixtures of nonane + decane at temperatures from T = 283.15 to 353.15 K and at p = 0.7 atm**. *J. Solution Chem.*, v. 40, p. 621-631, 2011.

PETROBRAS. **Querosene de Aviação, Informações Técnicas**. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/QAV-Inforna%C3%A7%C3%B5es-T%C3%A9cnicas-v.1.3-29.pdf>>

RANUCCI CR, ALVES HJ, MONTEIRO MR, KUGELMEIER CL, BARICCATTI RA, DE OLIVEIRA CR, DA SILVA EA, **Potencial alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene.** *J.of Cleaner Production*, 2018. Doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.084

RICHTER S, KATHROTIA T, NAUMANN C, KICK T, SLAVINSKAYA N, BRAUN-UNKOFF M, RIEDEL U, **Experimental and modeling study of farnesane.** *Fuel*, v. 215, p. 22-29, 2018.

AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE TINTAS ACRÍLICAS COMERCIAIS E ADITIVADAS COM CARGA CONDUTORA

Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste,
Escola de Engenharias, Rio de Janeiro, RJ.

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química, Programa
de Pós-graduação em Engenharia Química – Rio
de Janeiro, RJ.

Monica Cristina dos Santos Vieira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste,
Escola de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.

Monica Feijó Naccache

Pontifícia Universidade Católica, Departamento
de Engenharia Mecânica, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Mecânica – Rio de
Janeiro, RJ.

Stanley Pires de Alcântara

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química, Programa
de Pós-graduação em Engenharia Química – Rio
de Janeiro, RJ.

RESUMO: Neste trabalho foram avaliadas as propriedades reológicas de duas tintas acrílicas amplamente utilizadas no mercado brasileiro. A seleção das tintas acrílicas foi pautada pelo preço, cor, odor e brilho. Inicialmente, foram comparados os teores de cinza e sólido, fornecidos pelos fabricantes e o obtido no laboratório. O uso da ferramenta de análise estatística ANOVA foi fundamental para o entendimento das diferenças encontradas. Não

houve variação significativa entre os teores de sólidos das duas tintas. Outra vertente do estudo foi à incorporação de cargas em tinta acrílica. O uso de carga condutora em tintas acrílica visa à obtenção de um material capaz de conduzir eletricidade, mantendo as características iniciais da tinta. Duas metodologias de dispersão do negro de fumo na tinta foram avaliadas. As concentrações de negro de fumo condutor adicionadas foram 2,5; 5,0 e 7,5 %. Varredura de tensão e tixotropia foram os ensaios reológicos estudados. O modelo da lei das potências foi utilizado na caracterização do material. Notou-se aumento do índice de consistência para todas as amostras aditivadas, porém a maior variação encontrada foi com 2,5 %. As amostras aditivadas com 5,0 e 7,5 % não apresentaram yield stress na faixa estudada. A formulação que apresentou os melhores resultados com pouca alteração nas características iniciais da tinta, foi a formulação com 2,5 % de negro de fumo, utilizando a metodologia 2.

PALAVRAS-CHAVE: Reologia; Tinta acrílica; ANOVA

RHEOLOGICAL EVALUATION OF COMMERCIAL ACRYLIC PAINT AND ADDITIVATED WITH CONDUCTIVE LOAD

ABSTRACT: In this work the rheological

properties of two acrylic paints widely used in the Brazilian market were evaluated. The selection of acrylic paints was based on price, color, odor and gloss. Initially, the ash and solid contents provided by the manufacturers and the one obtained in the laboratory were compared. The use of the statistical analysis tool ANOVA was fundamental to the understanding of the differences found. There was no significant variation between the solids contents of the two inks. Another aspect of the study was the incorporation of fillers in acrylic paint. The use of conductive charge in acrylic paints is aimed at obtaining a material capable of conducting electricity, while maintaining the initial characteristics of the paint. Two carbon black dispersion methodologies were evaluated. The concentrations of conductive carbon black added were 2.5; 5.0 and 7.5%. Voltage scanning and thixotropy were the rheological tests studied. The power law model was used to characterize the material. An increase in the consistency index was observed for all the additive samples, but the highest variation was 2.5%. The samples added with 5.0 and 7.5% did not present yield stress in the studied range. The formulation that presented the best results with little change in the initial characteristics of the ink, was the formulation with 2.5% of carbon black, using methodology 2.

KEYWORDS: Rheology; Acrylic paint; ANOVA.

1 | INTRODUÇÃO

A humanidade sempre buscou por materiais capazes de atuarem como protetores para artefatos. Os chineses já no século XII haviam desenvolvido o que conhecemos hoje em dia por tintas e vernizes (JIANHONG et al., 2015, 2018; LIU et al., 2016; SUNG et al., 2016). Estes conferiam a madeira um ótimo revestimento protetor, esses produtos foram chamados de “laca Chinesa” (JIANHONG et al., 2016; OKAMATO et al., 2018; XIAO et al., 2018). O composto tinha como constituinte principal um composto fenólico (WANG et al., 2018; YOSHIDA et al., 2000) de origem vegetal.

O Brasil tem posição de destaque na área de alcoolquímica e de materiais desenvolvidos a partir do etanol. Esses produtos são denominados materiais verdes, e são uma importante fonte de matéria-prima para a indústria de tintas e vernizes (PAVLO et al., 2018).

As principais resinas poliméricas utilizadas na produção de tintas são: resina epoxídicas (ALSHIPLI et al., 2018), resina alquídicas (WALTHER et al., 2018), resinas fenólicas (BEDA et al., 2018), resinas acrílicas (PROCÓPIO et al., 2018) e outras. As resinas dão o nome comercial às tintas como: tinta acrílica, tinta PVA dentre outros.

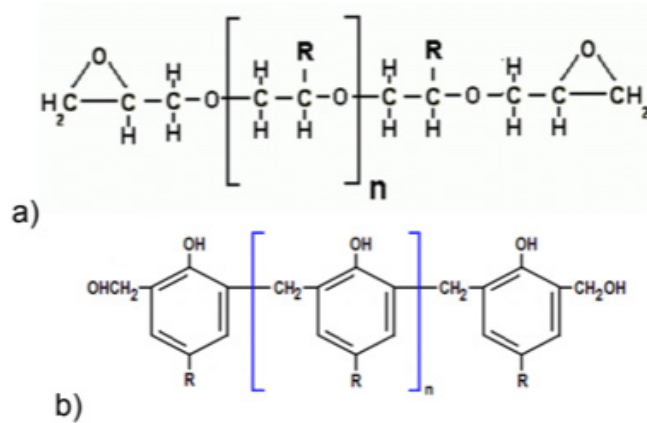


Figura 1. Estruturas de algumas resinas que são encontradas no mercado: a) resinas epoxídicas e b) resina fenólica .

A tinta comercial é formada por uma mistura sólida e líquida volátil. A parte sólida formará uma película polimérica aderente à superfície do substrato. A parte sólida é constituída por pigmentos, cargas, aditivos e resinas (ANTONAI et al., 2016; PARVATE et al., 2019). A parte líquida volátil é constituída de água, solventes orgânicos e/ou aditivos (desengraxantes, dispersantes, secantes, emulsificantes, antiespumantes, coalescentes e espessantes). A tinta tipo látex apresenta uma composição básica contendo:

Porcentagem (%)	Composição
24-26	Pigmentos
29-31	Veículo Sólido (total de sólidos)
44-56	Solventes (material volátil dos solventes)
44-46	Aditivos Voláteis

Tabela 1. Composição da Tinta tipo látex

As resinas acrílicas são amplamente empregadas na indústria de tintas e revestimentos, podendo ser extremamente versáteis do ponto de vista da aplicação final. Os estudos iniciais datam de 1901. A produção industrial desses polímeros foi iniciada em 1927 por Rohm e Haas.

As lacas acrílicas formam filme por evaporação do solvente, não ocorrendo mudanças de natureza química durante a secagem. Tanto as lacas utilizadas na repintura automotiva, quanto às usadas em equipamento eletrônico em geral, são baseadas no homopolímero de metacrilato de metila (PMMA) (ROSA et al., 2018). O PMMA tem alta temperatura de transição vítrea em torno de 105°C, alta dureza, excelente resistência a intempéries, boa resistência química e física (MAO et al., 2018). Mas, necessita ser plastificado externamente a fim de conferir flexibilidade a película (REZA et al., 2018). A copolimerização do metacrilato de metila (BOUZID et al., 2018) com monômero de acrilato de butila. Esse grupo substituinte confere ao copolímero boa flexibilidade e ausência de trincas, dispensando o uso de plastificantes externos. Estes copolímeros

(MOHAMMED, 2018) são referidos como sendo plastificantes internos e a eles são atribuídas propriedades elevadas quando comparados com os plastificados externos.

Na literatura, é possível ainda encontrar estudos que tratam da adição de cargas ou polímeros, que são incorporados às tintas acrílicas comerciais a fim de se obter propriedades bem características e particulares dessas combinações. A aditivação da tinta acrílica comercial com cargas (condutoras, nanopartículas, reforçantes dentre outras) é realizada por meio de dispersão na emulsão. Para tornar uma tinta condutora de eletricidade é comum a utilização de polímeros condutores ou cargas condutoras como o negro de fumo (SIRQUEIRA et. al. 2014).

O Negro de fumo é usado em diversos ramos da engenharia de materiais. Na área polimérica, dependendo da concentração aplicada, altera as propriedades físicas e químicas dos polímeros. Essas alterações podem retardar a degradação dos polímeros quando expostos a luz, melhorar a resistência à tração, aumentar os módulos de flexão e compressão e outras. Pode ainda apresentar melhoria na resistência à fadiga do material que está sendo combinado, e claro, aumentar a condutividade elétrica como já mencionado.

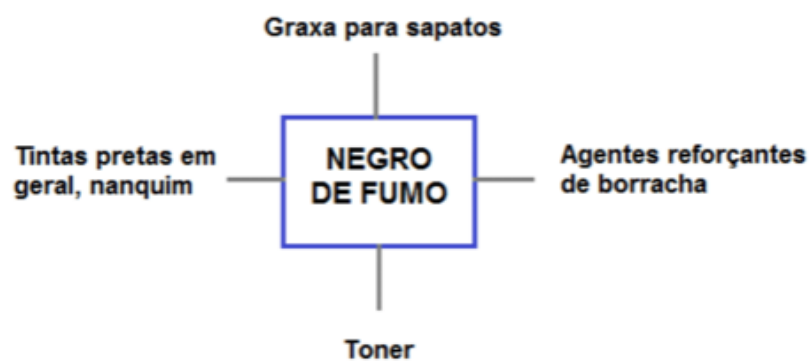


Figura 2. Propriedades que podem ser melhoradas com a combinação do Negro de fumo.

A reologia é ferramenta fundamental para o bom entendimento das propriedades e aplicações das tintas e revestimentos poliméricos (LEE; ROGER; TANNER, 2010; SIRQUEIRA et al., 2016; WU; QUEIROZ; MOHALLEM, 2016). O fenômeno de tixotropia é comum em tintas, sendo uma característica reológica interessante (redução da viscosidade com o tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento).

Diante de todas essas informações que já sabemos sobre as tintas, viu-se a importância e necessidade do presente trabalho ser realizado. Inicialmente foi realizado tratamento estatístico e reológico em duas tintas comerciais disponíveis no mercado brasileiro. Foi realizado estudo comparativo entre as tintas. Após essa avaliação foi realizado testes das curvas de fluxo e tensão constante das tintas, e diante dos dados fornecidos por essas avaliações foi possível mensurar o desempenho das tintas bem como o comportamento reológico das mesmas. Em seguida foi realizada a aditivação da tinta com diferentes teores de negro de fumo condutor.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Duas tintas acrílicas comerciais amplamente utilizadas para pinturas de paredes com características de baixo odor e foscas foram utilizadas neste trabalho. Dois fornecedores líderes do segmento de tintas acrílicas foram escolhidos e classificados como Tinta 1 e Tinta 2. O volume produzido, consumo e valor de venda são superiores da tinta 1. Os critérios de escolha das tintas foram: fosca, baixo odor, produtores nacionais e valores de venda diferenciados. A avaliação reológica foi determinada utilizando viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos (Anton Paar), geometria cilíndrica com 27 mm de diâmetro. A temperatura de análise foi mantida em 20°C utilizando banho termostático (Lauda R-8), acoplado ao viscosímetro. O teor de cinzas foi determinado com auxílio de Mufla (marca EDG), programada com rampa de temperatura de 10 °C/min até 1000 °C, sendo mantida por 30 minutos.

O Negro de Fumo Condutor utilizado foi gentilmente cedido pela empresa Cabot S/A (XC 72). A tinta acrílica tinha pH=9, volume de sólidos = 60 %, viscosidade = 95 UK e densidade = 1,26 g/cm³.

2.2 Metodologia

As duas tintas acrílicas foram catalogadas com as codificações: Tinta 1 e Tinta 2. Antes de utilizar as tintas, ambas foram agitadas manualmente por cerca de 5 minutos com auxílio de misturador mecânico, a temperatura ambiente e rotação de 1000 RPM. Em seguida, alíquotas das tintas foram retiradas para determinação dos teores de sólidos e de cinzas.

O teor de sólidos das tintas foi calculado em razão mássica, cinco alíquotas foram testadas para validação estatística dos resultados.

O teor de cinzas foi determinado após queima do material em mufla. Uma alíquota da tinta foi vertida em um cadinho, que foi aquecido até 1000°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, manteve-se por 30 minutos a temperatura de 1000 °C. Após a queima total do material no cadinho de porcelana, este foi pesado novamente e determinado o percentual de cinzas. O teste foi repetido cinco vezes.

As caracterizações reológicas foram obtidas com auxílio do viscosímetro rotacional. A curva de fluxo foi alcançada variando-se a taxa de cisalhamento de 1 até 1000 s⁻¹. A temperatura de análise foi mantida a 20°C com variação aceitável de 0,1 °C. O ensaio de tensão controlada foi realizado impondo 2Pa de tensão constante nas tintas.

A aditivação da tinta com o negro de fumo foi realizada da seguinte maneira: O negro de fumo condutor foi disperso na tinta acrílica, utilizando duas metodologias: M1 – negro de fumo adicionado na tinta e processado no Hamilton Beach a 10.000 RPM por 10 minutos; e M2 – negro de fumo macerado em graal por cinco minutos e depois

disperso em Hamilton Beach a 10.000 RPM por 10 minutos. Em seguida, as amostras foram armazenadas em recipientes a temperatura de 25 °C. Os teores de negro de fumo avaliados foram 2,5; 5,0 e 7,5 %.

A avaliação reológica das amostras foi realizada em reômetro oscilatório de placas paralelas, fabricado pela Haake, marca MARS III. Os ensaios realizados foram: varredura de tensão (0,01 a 100 Pa).

As concentrações usadas nas misturas do negro de fumo, bem como a metodologia utilizada se encontram na Tabela 2.

Amostras	Negro de Fumo, %	Metodologia 1	Metodologia 2
Tinta Acrílica	0	Sim	Não
M1 2,5	2,5	Sim	Não
M1 5,0	5,0	Sim	Não
M1 7,5	7,5	Sim	Não
M2 2,5	2,5	Não	Sim
M2 5,0	5,0	Não	Sim
M2 7,5	7,5	Não	Sim

Tabela 2. Misturas feitas para a aditivação da Tinta comercial

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta as principais características das tintas comerciais estudadas. Nota-se que o percentual de sólidos na Tinta 1 é superior ao da Tinta 2. A mesma tendência foi observada para o percentual de cinzas.

	Tinta 1	Tinta 2
Teor de Sólidos Calculado, %	51,35	48,88
Teor de Cinzas Calculado, %	32,64	25,67
VOC – Compostos Orgânicos Voláteis (ASTM D 3960-05)	37 – 55	49,7 – 51,7
Sólidos / Massa *, %	37 – 55	49 – 52
Densidade *, g/cm ³	1,19 – 1,39	1,323 – 1,383

Tabela 3. Principais características das Tintas Comerciais Tinta 1 e Tinta 2.

* Informações divulgadas pelos fornecedores em catálogos dos produtos

Com o intuito de avaliar há existência de diferença significativa entre os valores médios. Fez-se o tratamento ANOVA para um fator.

A Tabela 4 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA para os dados de cinzas e sólidos. Nota-se que não há variação estatística entre os valores de teor de sólidos. Entretanto, há diferença estatística entre os valores percentuais

de cinzas. Desta maneira é possível especular que as variações encontradas nas análises podem ser atribuídas as diferenças no teor de cinzas. Ou seja, existe uma maior concentração de material inorgânico na Tinta 1 em relação a Tinta 2.

ANOVA: fator único				Teor de cinzas		
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Tinta 1	4	130,55	32,639	6,3362		
Tinta 2	4	102,69	25,673	0,292		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	97,04623	1	97,04623	29,28125	0,0016	5,987
Dentro dos grupos	19,88567	6	3,314278			
Total	116,9319	7				
ANOVA: fator único				Teor de sólidos		
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Tinta 1	4	205,40	51,35	0,574		
Tinta 2	4	195,55	48,88	2,295		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12,12072	1	12,120	8,446273	0,0271	5,988
Dentro dos grupos	8,610228	6	1,435			
Total	20,73095	7				

Tabela 4. ANOVA para o teor de cinzas e sólidos das tintas acrílicas.

3.3 Análise reológica

As medidas reológicas são consideradas ferramenta analítica por fornecer uma introspecção da organização estrutural dos polímeros (HOLDSWORTH et al., 1971), sendo os dados reológicos essenciais em processos, controle de qualidade, avaliações sensoriais, estabilidade e aceitação dos produtos pelos fornecedores (ABU-JDAYIL et al., 2002; STEFFE, 1996).

Nas avaliações reológicas normalmente são utilizados reômetros. Esses equipamentos têm grande aceitação no controle de qualidade e desenvolvimento de produtos. As vantagens são inúmeras, principalmente por possibilitar a determinação do valor absoluto da viscosidade, pois esses equipamentos dispõem de sensores dentro das normas ISO e adequados para diferentes tipos de problemas (cilindros concêntricos para produtos poucos viscosos e placa/cone para amostras de alta viscosidade ou altas taxas de cisalhamento).

Os reômetros são equipamentos muito práticos de usar, porém é necessária uma

análise crítica dos resultados para que a situação ensaiada não seja avaliada de forma simplista (G., 2006; SILVEIRA, 1991). A descrição do comportamento reológico não-newtoniano é feita através de modelos empíricos que são usados para relacionar os dados de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. O modelo mais prático para uma análise reológica é o modelo de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência), Equação 1.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

A Figura 3 apresenta a curva de fluxo para as duas tintas estudadas. Nota-se que o comportamento não é Newtoniano, pois a relação não é linear (linha reta). Ocorre variação na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o que caracteriza o comportamento de fluidos não-Newtonianos. Vale destacar que em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, em processos de pintura como espalmagem, pincel ou sedimentação, não se observa variação entre as duas tintas. Porém em altas taxas de cisalhamento, aplicação com pistola ou spray, a Tinta 1 apresenta maior valor de tensão de cisalhamento. E conseqüentemente, maior viscosidade. É válido afirmar que a Tinta 1 irá consumir mais energia para pintar uma mesma superfície. Ao tentar explicar este comportamento, pode-se especular que devido o teor de carga ser maior para a Tinta 1, esta irá produzir maior resistência ao fluxo. Em aplicações com pistola, é comum observar a evaporação dos solventes antes do contato com a superfície. Ou seja, a Tinta 1 poderá atingir a superfície do revestimento com menor número de moléculas de água, o que facilitará a secagem, reduzindo o escorrimento da tinta. Porém, a tendência de entupimento da pistola é maior.

Ao ajustar os dados experimentais com o modelo da Lei das Potências, obteve-se os parâmetros da equação 1, o coeficiente de correlação foi de 0,998. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para o ajuste da equação. Nota-se que o índice de consistência, k , é maior para a Tinta 1, confirmando o efeito observado na Figura 3. Este parâmetro pode ser associado com a viscosidade do material. Assim, a Tinta 1 apresenta maior consistência.

O índice das potências, n , classifica o comportamento do material: se $n > 1$ o fluido é dilatante; se $n = 1$ o fluido é Newtoniano e se $n < 1$ o fluido é pseudoplástico. Noventa e sete por cento dos polímeros são pseudoplásticos. Com os resultados obtidos nota-se que a Tinta 1 tem características pseudoplásticas maiores ($n = 0,4843$). E a tinta 2 com valor de $n = 0,6482$, tende a aproximar-se do comportamento Newtoniano. O perfil de um fluido pseudoplástico é parabólico, facilitando a entrada no capilar do dispersor da tinta, durante a aplicação. Assim, embora a Tinta 1 apresente maior viscosidade, o que aumentaria o consumo de energia, o perfil parabólico pode atenuar o consumo de energia.

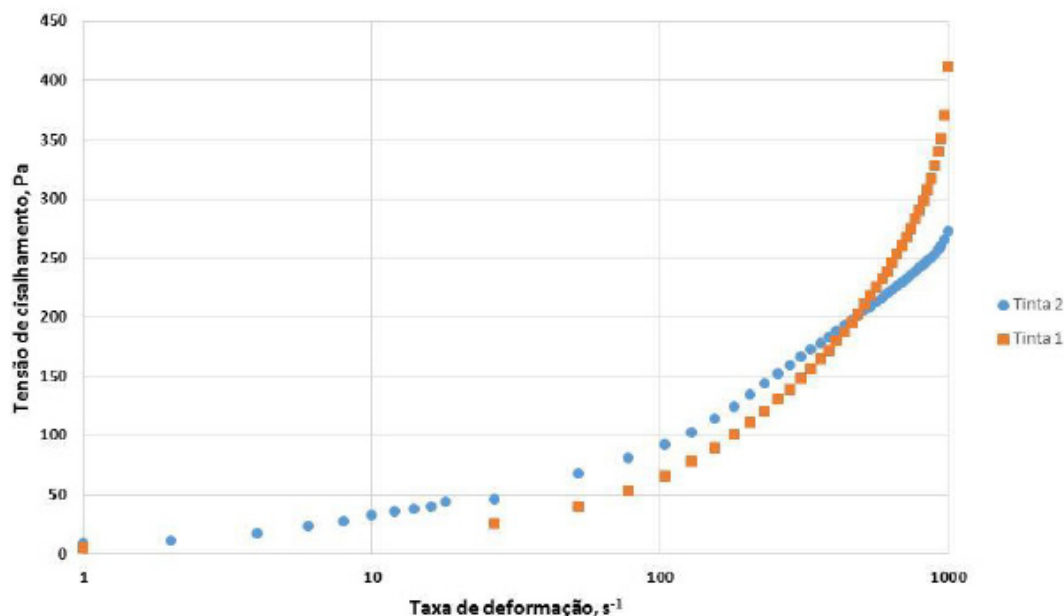


Figura 3. Curva de Fluxo para as tintas acrílicas.

Amostras	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²
Tinta 1	9,88	0,4843	0,998
Tinta 2	3,72	0,6482	0,997

Tabela 4. Ajustes obtidos após tratamento de dados

O ensaio reológico com tensão controlada permite determinar a tensão em que ocorre o fluxo do material. É uma maneira de mensurar o ponto de escoamento do material (YieldPoint). Naccache apresentou recentemente várias maneiras de determinar o ponto de escoamento de fluidos não Newtonianos (NACCACHE, 2018).

A avaliação reológica é um estudo de suma importância para estudar o comportamento da tinta em diferentes aplicações. Alguns materiais apresentam pontos de escoamento (Yield Stress), e os materiais que apresentam esses pontos, tem características particulares, tal como o aumento repentino na taxa de cisalhamento quando submetidos a tensões. A Figura 4, evidencia justamente esse comportamento.

As tintas acrílicas aditivas ou não apresentam este comportamento. É possível verificar nessa análise que a tinta acrílica pura apresenta um ponto de escoamento bem menor, quando comprada com o ponto de escoamento das misturas aditivadas com negro de fumo. Os valores do Yield Stress das demais amostras de 5% e 7,5% de negro de fumo, são maiores que 100 Pa, por isso não são mostradas na Figura 4.

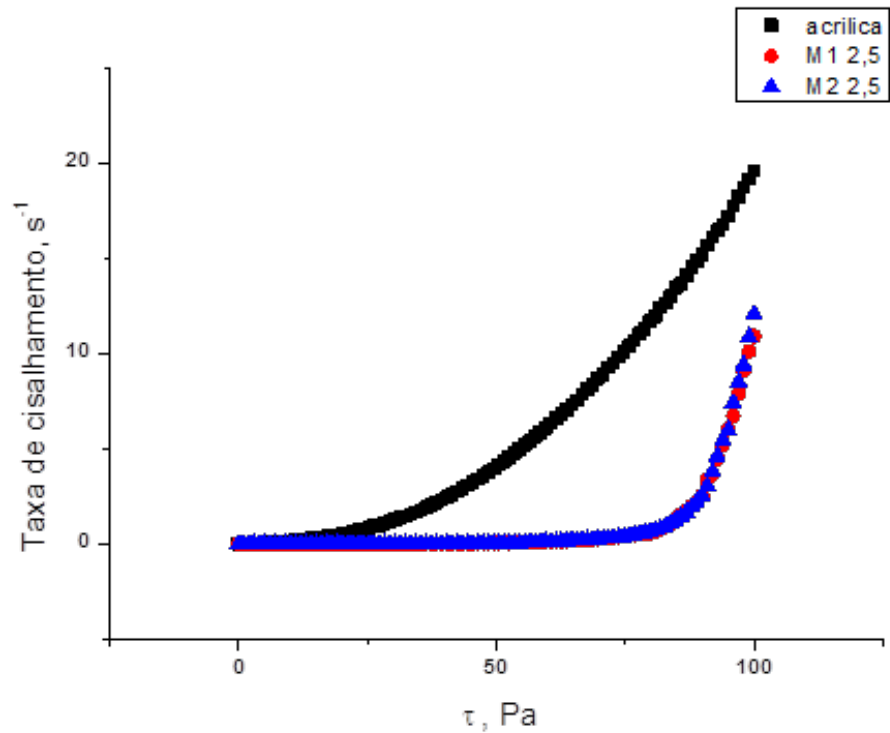


Figura 4. Comportamento da Tinta Acrílica e a mistura de negro de fumo com 2,5% nas duas metodologias usadas.

A Tabela 5, mostra os valores obtidos para o índice de consistência (k), índice de fluxo (n) e o valor do erro obtido para esses cálculos

Amostras	Índice de consistência, k	Índice de fluxo, n	R^2
Tinta Acrílica	33,159	0,4074	0,9753
M1 2,5	65,066	0,2763	0,9980
M1 5,0	52,329	0,3005	0,9971
M1 7,5	66,792	0,2667	0,9999
M2 2,5	56,629	0,2184	0,9649
M2 5,0	69,279	0,3257	0,9841
M2 7,5	59,156	0,3523	0,9748

Tabela 5. Valores obtidos através dos calculos propostos

4 | CONCLUSÕES

A análise reológica de duas tintas acrílicas comerciais foi avaliada com auxílio de viscosímetro rotacional.

A tinta comercial 1 apresenta maior percentual de material inorgânico, e isso pode justificar o seu preço ser maior em relação a tinta 2.

A viscosidade a baixas taxas de deformação são aproximadamente iguais para as duas tintas, porém, quando estão em altas taxas o alto teor de carga eleva a viscosidade da tinta 1.

O modelo da Lei das Potências apresentou uma resposta ajustada ao modelo

proposto, adequando plenamente aos pontos experimentais. Assim, comprovou-se a eficácia do modelo apresentado.

A Tinta 2 apresenta maior valor de índice das potenciais em relação a Tinta 1.

A adição do negro de fumo na tinta acrílica acarretou numa redução do valor inicial do índice de o pseudoplasticidade (n), também conhecido como índice de fluxo, da tinta acrílica pura, tornando a mesma com uma maior característica pseudoplástica. Este resultado favorece a aplicação de tintas aditivadas em equipamentos de pintura com alto teor de carga, como pistola.

É de grande ressalva ainda, dizer que para maiores valores das concentrações do negro de fumo, ou seja, maiores valores de carga aditivada adicionada, o valor de n aumenta. Esse comportamento se deve, ao fato de termos um excesso de carga que foi adicionada na mistura.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo apoio.

REFERÊNCIAS

G., S. **Reologia e reometria: Fundamentos teóricos e práticos**. 1 Edição ed. São Paulo: Artliber, 2006.

HU, H.; ZHOU, H.; LI, P. Lacquer wax coating improves the sensory and quality attributes of kiwifruit during ambient storage. **Scientia Horticulturae**, v. 244, p. 31–41, 2019.

JIANHONG, Y. et al. Effects of polysaccharides on the properties of chinese lacquer sap. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 176–182, 2015.

JIANHONG, Y. et al. Thermal polymerization of lacquer sap and its effects on the properties of lacquer film. **Progress in Organic Coatings**, v. 94, p. 41–48, 2016.

JIANHONG, Y. et al. Promotion by copper (II) modified montmorillonite of the drying property of oriental lacquer sap. **Progress in Organic Coatings**, v. 118, p. 72–81, 2018.

LEE, D.; ROGER, W.; TANNER, I. The impact of blue organic and inorganic pigments on the crystallization and rheological properties of isotactic polypropylene. p. 75–88, 2010.

LIU, L. et al. Lacquering craft of Qing Dynasty lacquered wooden coffins excavated from Shanxi, China - A technical study. **Journal of Cultural Heritage**, v. 20, p. 676–681, 2016.

NACCACHE, M. F. **Determination of yielding stress**. (UNISINOS, Ed.)IV Brazilian Conference on Rheology. **Anais...**São Leopoldo, RS: 2018.

OKAMATO, S. et al. Application of pyrolysis-comprehensive gas chromatography / mass spectrometry for identification of Asian lacquers. **Talanta**, v. 189, p. 315–323, 2018.

SILVEIRA, C. A. Uso do viscosímetro brookfield em determinações reológicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1, 1991.

- SIRQUEIRA, A. DA S. et al. Rheological behavior of acrylic paint blends based on polyaniline. **Polímeros**, 2016.
- SUNG, M. et al. Study of historical Chinese lacquer culture and technology - Analysis of Vhines Qin-Han dynasty lacquerware. **Journal of Cultural Heritage**, v. 21, p. 889–893, 2016.
- WANG, N. et al. Analytical investigation into materials and technique: Carved lacquer decorated panel from Fuwangge in the Forbidden City of Qianlong Period, Qing Dynasty. **Journal of Archaeological Science Reports**, v. 17, p. 529–537, 2018.
- XIAO, Z. et al. Fire retardancy of an aqueous, intumescent, and translucent wood varnish based on guanylurea phosphate and melamine-urea-formaldehyde resin. **Progress in Organic Coatings**, v. 121, p. 64–72, 2018.
- YOSHIDA, T. et al. Specific biological activities of Chinese lacquer polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 1, p. 47–54, 2000.
- PAVLO, B. et al. Adhesion strength of thermally compressed and varnished wood (TCW) substrate. **Progress in Organic Coatings**, v. 125, p. 331-338, 2018.
- ALSHIPLI, M. et al., Measurement of attenuation coefficients and CT numbers of epoxy resin and epoxy-based *Rhizophoraspp* particleboards in computed tomography energy range. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 149, p. 41-48, 2018.
- WALTHER, S. et al., Functionalization of an alkyd resin with (meth)acrylate groups for photoinitiated polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 125, p. 316-324, 2018.
- BEDA, A. et al., Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries. **Carbon**, v. 139, p. 248-257, 2018.
- PROCÓPIO, A. L. F. et al., Antimicrobial and cytotoxic effects of denture base acrylic resin impregnated with cleaning agents after long-term immersion. **Toxicology in Vitro**, v. 52, p. 8-13, 2018.
- ANTONAIA, A. et al., Cool materials for reducing summer energy consumptions in Mediterranean climate: In-lab experiments and numerical analysis of a new coating based on acrylic paint. **Applied Thermal Engineering**, v. 102, p. 91-107, 2016.
- PARVATE, S. et al., Insights into the preparation of water-based acrylic interior decorative paint: tuning binder's properties by self-crosslinking of allyl acetoacetate – hexamethylenediamine. **Progress in Organic Coatings**, v. 126, p. 142-149, 2019.
- ROSA, B. et al., Synthesis and characterization of PMMA and organic modified montmorillonites nanocomposites via in situ polymerization assisted by sonication. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 132-143, 2018.
- MAO, Z. et al., Fabricating sea-island structure and co-continuous structure in PMMA/ASA and PMMA/CPE blends: Correlation between impact property and phase morphology. Available online 10 November 2018, In Press, Accepted Manuscript.
- REZA, M. A. et al., Experimental investigation of tensile strength of friction stir welded butt joints on PMMA. **Materialstoday Communications**, v. 17, p. 238-245, 2018.
- BOUZID, S. et al., Molecular dynamics simulation studies of the miscibility and thermal properties of PMMA/PS polymer blend. **Chinese Journal of Physics**, Available online 19 October 2018.
- MOHAMMED, M. I. et al., Optical properties of ZnO nanoparticles dispersed in PMMA/PVDF blend. **Journal of Molecular Structure**, v. 1169, p. 9-17, 2018.

EFEITO DA ADIÇÃO DA CINZA GASEIFICADA DE CARVÃO PULVERIZADO NA FORMULAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Gabryella Cerri Mendonça

Universidade Federal do Pampa

Bagé – Rio Grande do Sul

Cristiano Corrêa Ferreira

Universidade Federal do Pampa

Bagé – Rio Grande do Sul

A investigação sobre a absorção de água apresentada nessa investigação já foi publicada no Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), que foi realizado em São Carlos - SP no ano de 2017.

RESUMO: O trabalho avalia a fabricação de produtos cerâmicos destinados à construção civil através da adição, na argila, de cinza leve procedente da gaseificação do carvão mineral. A metodologia utilizada para a caracterização consistiu das seguintes etapas: as matérias-primas foram submetidas a testes de caracterização química por fluorescência de raios-X e preparadas em cinco diferentes formulações compostas: de argila in natura (A0), argila in natura mais adição de 5% (CG5), 10% (CG10), 20% (CG20) e 30% (CG30). O processo de fabricação dos corpos de prova ocorreu por prensagem e a secagem foi realizada de modo natural e artificial, ao final desse processo os corpos de prova foram queimados na temperatura de 800°C. A análise de desempenho dos produtos ocorreu através da resistência mecânica, absorção de água,

porosidade aparente e massa específica. Todos os corpos cerâmicos analisados apresentaram valores de resistência mecânica em conformidade com as normas técnicas analisadas. O melhor resultado obtido foi de 7.44MPa para a Formulação CG5. Os valores médios de absorção variaram entre 14,11% (A0) e 26,53% (CG30). Esses índices mostraram que 80% das formulações apresentaram absorção de água dentro das faixas de aceitação da norma. Ao final observou-se que através dos ensaios de resistência mecânica, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente é possível fabricar tijolos maciços e blocos de vedação.

PALAVRAS-CHAVE: carvão mineral, gaseificação, materiais cerâmicos.

ABSTRACT: The work evaluates the manufacture of ceramic products for the construction industry through the addition, in the clay, of light ash from coal gasification. The methodology used for the characterization consisted of the following steps: the raw materials were subjected to X-ray fluorescence chemical characterization tests and prepared in five different composite formulations: fresh clay (A0), fresh clay plus addition of 5% (CG5), 10% (CG10), 20% (CG20) and 30% (CG30). The process of fabrication of the specimens was by pressing and the drying was performed in a

natural and artificial way, at the end of this process the specimens were burned at a temperature of 800°C. The performance analysis of the products occurred through mechanical resistance, water absorption, apparent porosity and specific mass. All the ceramic bodies analyzed presented mechanical strength values in accordance with the technical norms analyzed. The best result was 7.44MPa for Formulation CG5. The mean values of absorption varied between 14.11% (A0) and 26.53% (CG30). These indices showed that 80% of the formulations presented water absorption within the acceptance ranges of the standard. At the end it was observed that through the tests of mechanical strength, water absorption, apparent porosity and apparent specific mass it is possible to manufacture massive bricks and sealing blocks.

KEYWORDS: mineral coal, gasification, ceramic materials.

1 | INTRODUÇÃO

De acordo com Gomes et. al. (1998), a história do carvão fóssil no Brasil tem início em 1975 e o maior consumo de carvão nacional está na termoelectricidade, outros consumidores são a indústria cimenteira, petroquímica, papel e celulose, alimentos e cerâmica.

Segundo Soares *et al.* (2016) a gaseificação é uma alternativa conveniente para a produção de energia a partir de resíduos sólidos. Os coprodutos oriundos da gaseificação podem ser aproveitados para diversos fins, desde síntese de produtos químicos até aditivos para cimentos (PELLEGRINO, 2006).

A gaseificação, quando realizada via leito fluidizado, como ocorre nessa pesquisa, há a desvantagem de se obter uma cinza contendo altos teores de carbono, sendo a cinza leve ou *char* um dos principais resíduos oriundos da gaseificação (HERNÁNDEZ 2016).

A cinza volante (ou leve) é composta por sílica, óxidos metálicos e uma alta quantidade de carbono, este elevado índice está relacionado ao processo de gaseificação que foi realizado via leito fluidizado (DIAS, 2017). De acordo com Barbosa (2016) a gaseificação via leito fluidizado se caracteriza pela formação de um leito de biomassa em suspensão produzido pelo fluxo de ar forçado, sendo vantajoso pela distribuição uniforme da temperatura na região da gaseificação.

A adição de resíduos em materiais cerâmicos é uma prática vantajosa, Guilhon *et al.* (2016) apontam que o maior desafio das indústrias é conciliar a viabilidade econômica da viabilidade ecológica. Dantas (2008), destaca também que a incorporação de resíduos na cerâmica vermelha é capaz de trazer benefícios adicionais na melhoria do processo e nas características do produto final. A absorção de água é uma propriedade muito importante do material cerâmico, pois a partir dela é possível observar o seu comportamento, além dela estar diretamente relacionada com a porosidade aparente e massa específica aparente, atuando também como um parâmetro de qualidade do material cerâmico para a construção civil (PNHEIRO, 2010).

Casos semelhantes são possíveis detectar em trabalhos como: Zacaron et. al. (2015), que fizeram um estudo sobre a utilização do resíduo proveniente do beneficiamento do carvão mineral como matéria-prima alternativa na fabricação de blocos de vedação. Os autores utilizaram diferentes percentuais de carvão formulados nas massas de cerâmica vermelha em percentuais que variaram entre 2, 6 e 10% e dentre as diferentes etapas de análises foram feitas uma comparação entre os valores obtidos para a absorção de água e resistência mecânica.

Trabalho como o do resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico desenvolvido por Garcia et. al (2014) evidencia que a adição de resíduo a cerâmica vermelha poderá se constituir em uma fonte que apresenta demanda emergente por adições minerais que agreguem, além de benefícios técnicos nos seus produtos, maior sustentabilidade à sua cadeia produtiva.

A investigação de Biolo (2005) optou por utilizar a areia de moldagem usada em fundição para ser aplicado na construção civil na forma de blocos cerâmicos. Além disso, nesse estudo foram feitos testes de absorção de água e resistência mecânica.

Diante disso, o objetivo dessa investigação é avaliar a incorporação da cinza volante proveniente da gaseificação do carvão mineral em argila a partir das propriedades mecânicas e físicas de diferentes percentuais de adição de cinza leve de gaseificação na argila, utilizando os teste de resistência mecânica e absorção de água, e conseqüentemente as análises de porosidade aparente e massa específica aparente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada foi coletada em uma pequena olaria localizada na região de Bagé – RS, essa argila tem característica caulinita e não passou pelo processo de sazonalidade, ou seja, contém significativos índices de material orgânico. A amostra de argila coletada foi moída, quarteada e peneirada onde a fração passante na peneira de 100 mesh foi a utilizada na pesquisa. Já a cinza leve gaseificada foi coletada no Laboratório de Energia e Carboquímica da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé – RS. A amostra de cinza foi quarteada e, não houve a necessidade de ser moída e peneirada pois sua granulometria estava análoga a 100 mesh, assemelhando-se assim com a da argila. Aproximadamente 10 g dos dois materiais foram submetidos a caracterização química de fluorescência de raios-X, conforme Tabela 1.

Compostos	Argila (%)	Cinza leve gaseificada (%)
SiO ₂	57.54	51.48
Al ₂ O ₃	12.15	10.88
Fe ₂ O ₃	11.77	2.73
K ₂ O	2.67	1.41

MgO	1.12	0.38
CaO	1.11	1.60
TiO ₂	0.81	0.83
Na ₂ O	0.24	0.43
P ₂ O ₅	0.09	0.43
ZrO ₂	0.07	0.023
SO ₃	0.07	3.83
MnO	0.04	-
SrO	0.03	-
Rb ₂ O	0.03	-
ZnO	0.03	-
C	-	26.8

Tabela 1 – Composição química da argila e cinza gaseificada.

Fonte: (Lacer/UFRGS).

Na Tabela 1, nota-se que a sílica (SiO₂) é um composto dominante na argila e na cinza gaseificada. O óxido de alumínio (Al₂O₃) e o óxido de ferro (Fe₂O₃) indicam que esta argila é caulinita. A cinza leve contém alta porcentagem de carbono (C), por conta de ser transportado juntamente com as cinzas pelo gaseificador.

As amostras de argila *in natura* e resíduo nas proporções pré-determinadas foram misturadas e homogeneizadas.

Após as formulações foram umedificadas até atingir 5% em peso (massa de umidade/massa seca). Em seguida foram armazenadas em sacos plásticos, e permaneceram em repouso por 24 horas para ocorrer a homogeneização da umidade em toda a mistura. As formulações foram pré-determinadas e preparadas com adições de 5, 10, 20 e 30% de cinza leve gaseificada na argila conforme (Tabela 2).

Formulação	Argila	Cinza leve gaseificada
A0	100	0
CG5	95	5
CG10	90	10
CG20	80	20
CG30	70	30

Tabela 1 – Formulações cerâmicas investigadas (% em peso)

Fonte: Os autores, 2018.

As massas cerâmicas foram prensadas em uma prensa Atlas Series Laboratory Hydraulic Press de 5 toneladas. Após a conformação os corpos de prova foram submetidos a secagem natural, em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas e a secagem artificial a 110°C por 24 horas.

Em seguida os corpos de prova foram queimados em um forno elétrico da marca

SANCHIS, com um patamar de 80°C por hora. Ao atingir a temperatura desejada (800°C) permaneceu no forno por 3 horas.

Nos produtos obtidos foram determinados: a resistência mecânica [M-CIENTEC 0-27 (1995)], a absorção de água [M-CIENTEC 0-22 (1995)].

Para a análise de resistência mecânica utilizou-se uma máquina universal EMIC, localizada no laboratório de Engenharia de Produção da Universidade Federal do Pampa, onde inicialmente foram medidos a altura e a largura dos corpos de prova com um paquímetro; após cada um dos corpos de prova foram colocados sobre os apoios com uma distância de 5 cm (Figura 1 A), então o ensaio se iniciou com a aplicação de uma força de 5 kN e terminou quando o corpo de prova havia se rompido. A Figura 1 (A) ilustra o ensaio sendo executado com aplicação de carga no corpo de prova. a Figura 1 (B) os corpos de prova sendo medidos e a Figura 1 (C) mostra a máquina.

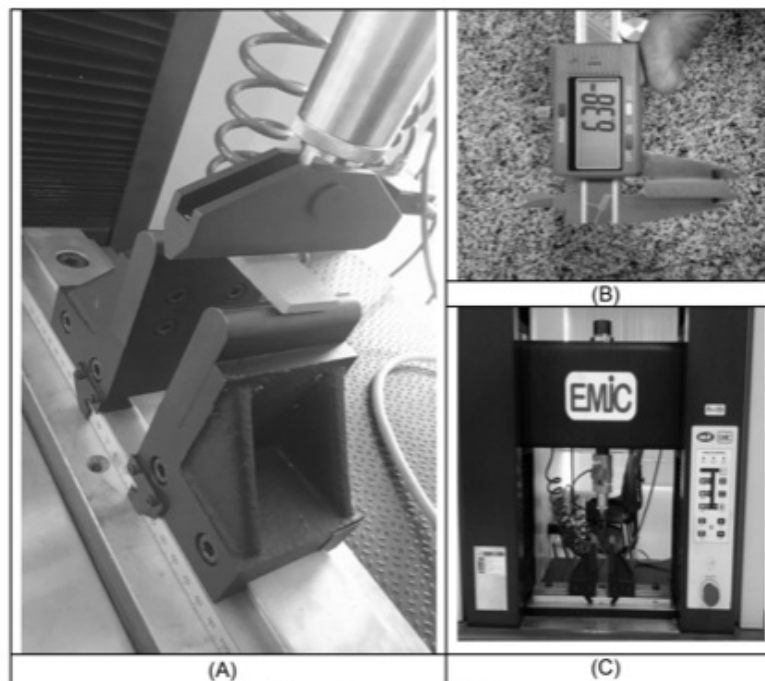


Figura 1 – Teste de resistência mecânica.

Fonte: Os autores, 2018.

A determinação da tensão de ruptura à flexão é efetuada conforme a Equação 1, e suas variáveis são ilustradas na Figura 23.

$$TRF = \frac{3 \times P \times L}{2 \times a^2 \times b} \quad (1)$$

onde TRF é a tensão de ruptura à flexão, P a carga de ruptura, L a distância entre os apoios, a altura do corpo de prova e b largura do corpo de prova (M-Cientec, C-027, 1995).

Para a análise de absorção de água os testes foram feitos da seguinte forma: primeiramente, os corpos de prova foram fervidos por 2 horas e após este período esperou-se atingir a temperatura ambiente Figura 2 (A), em seguida, foram pesados em uma balança hidrostática – Massa imersa Figura 2 (B), nesta etapa eles foram secos com um pano de algodão e pesados em uma balança analítica – Massa úmida Figura 2 (C), por fim foram colocados na estufa a 110°C por, aproximadamente, 15 horas e pesados novamente na balança analítica – Massa seca.

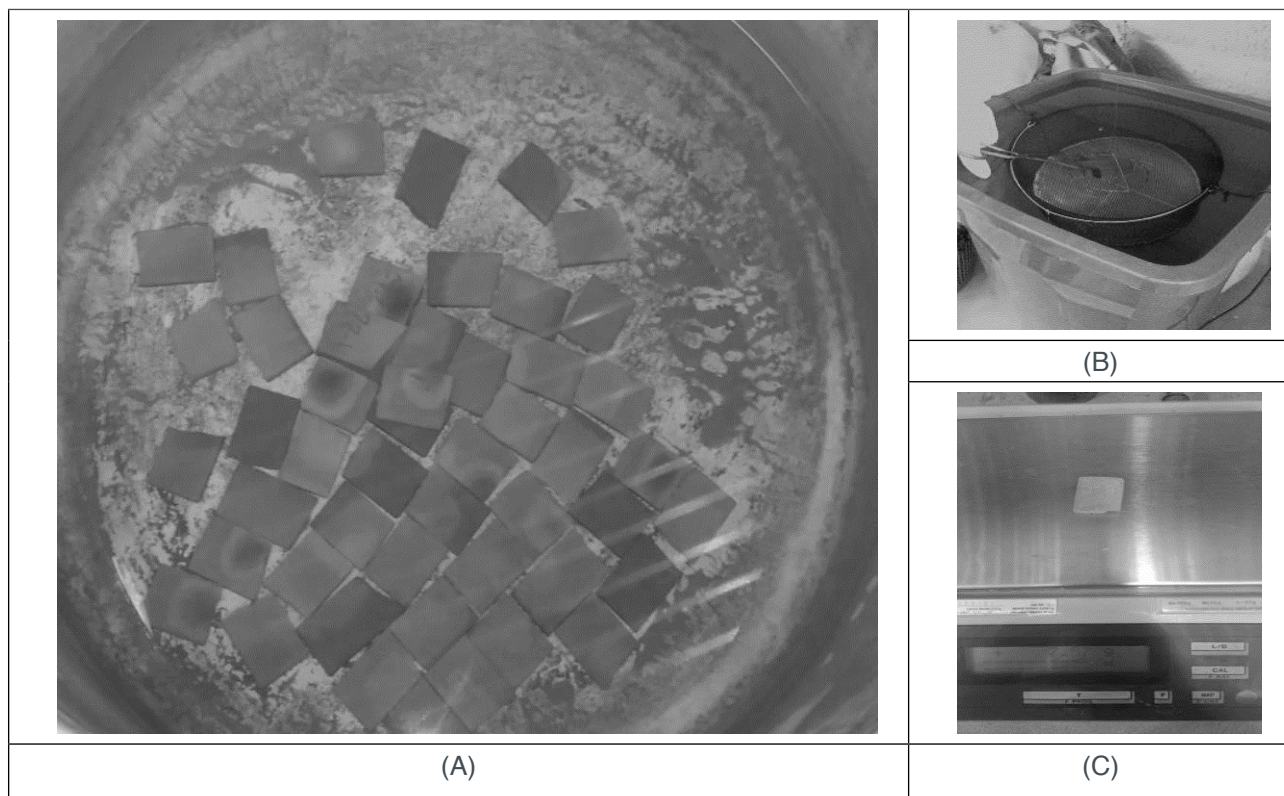


Figura 2 – Teste de absorção de água, porosidade aparente e massa específica em corpos de prova cerâmicos

Fonte: Os autores, 2018.

A absorção de água pode ser calculada de acordo com a Equação 2:

$$AA(\%) = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \quad (2)$$

onde AA é a absorção de água, Pu a massa do corpo de prova saturado e Ps a massa do corpo de prova seco à 110°C (DA SILVA, 2010).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta o resultado obtido da resistência mecânica das formulações.

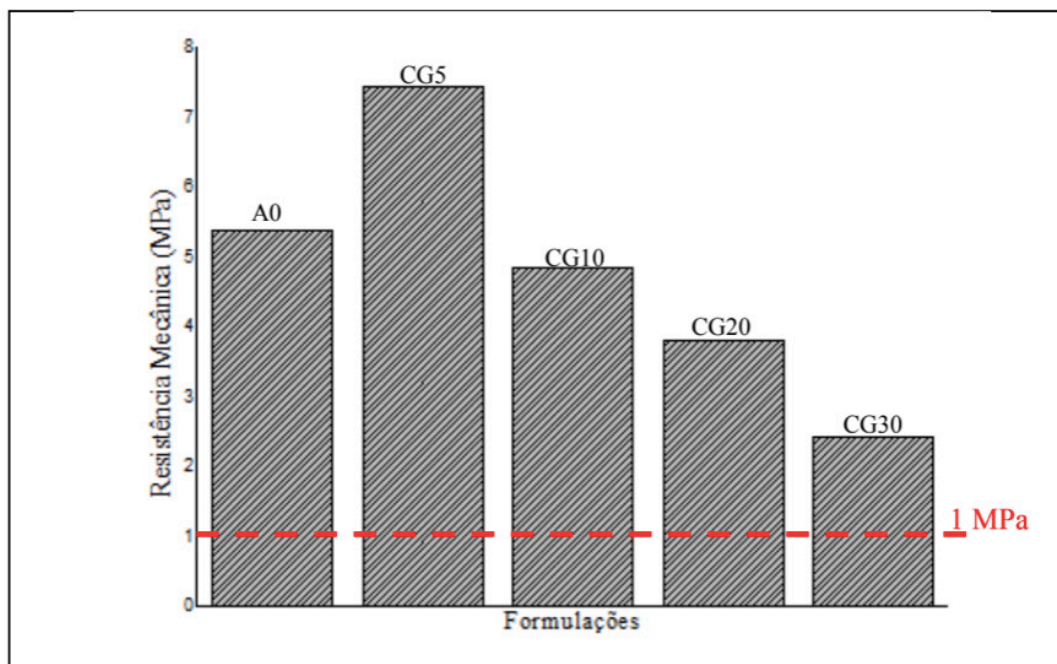


Figura 3 – Gráfico do resultado de resistência mecânica

Fonte: Os autores, 2018.

A partir da análise da Figura 3 pode-se perceber que todas as formulações estão dentro do padrão recomendado pelas normas do INMETRO/ Brasil, que define que para blocos de vedação a resistência mecânica deve estar compreendida entre 1 a 10 MPa, já para telhas a NBR 15310 (2009) estabelece que a resistência mecânica tenha um valor acima de 1 MPa. A análise do gráfico mostra que a formulação CG5 apresentou a maior resistência mecânica 7.44 MPa, e a CG30 a menor 2.44 MPa, podendo afirmar que a adição de 5% de cinza proveniente da gaseificação do carvão mineral foi a melhor formulação diante da análise da resistência mecânica.

Manhães (2009) utilizou um resíduo de rocha ornamental em porcentagem de 10 e 20% e um patamar de queima de 850°C. Na pesquisa de Manhães os valores encontrados de resistência mecânica foram próximos aos encontrados no nosso trabalho assim como, nota-se que com a adição do resíduo diminuiu a resistência mecânica das peças cerâmicas. Manhães explica que isso se deve ao aumento da quantidade de partículas de quartzo, proveniente da adição do resíduo na massa argilosa pura.

A Figura 4 apresenta o resultado obtido da absorção de água das formulações investigadas.

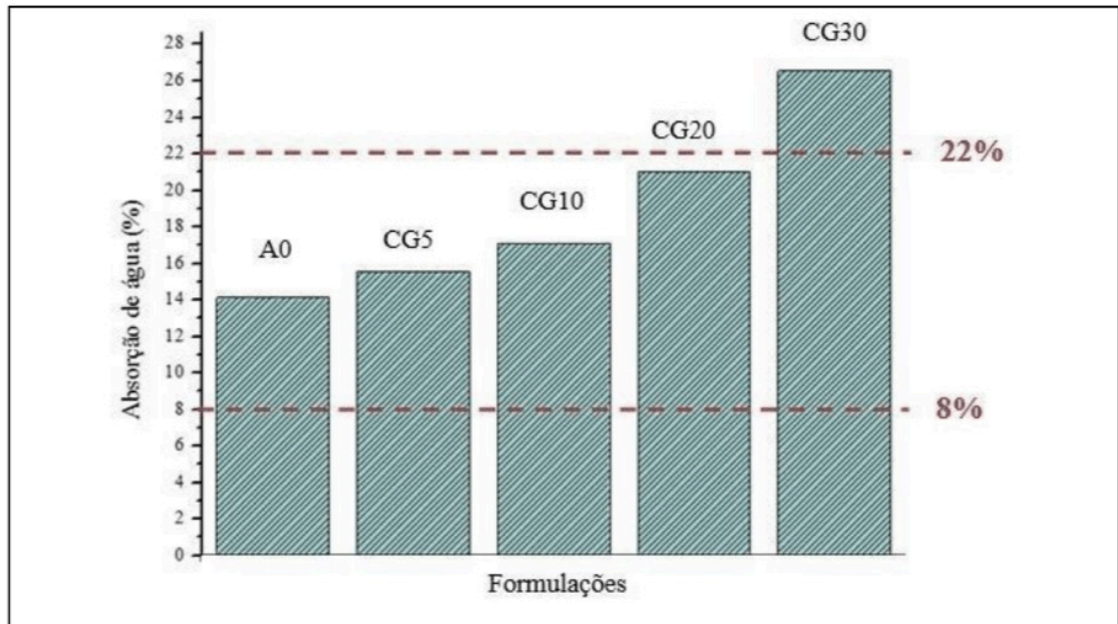


Figura 2 – Gráfico do resultado da absorção de água

Fonte: Os autores, 2017.

Nota-se que ocorreu um aumento da absorção de água a medida em que se acrescentou mais cinza na formulação, além do mais, o teste também revelou que as formulações A0, CG5, CG10 e CG20 podem ser utilizadas para fabricação de tijolos e blocos cerâmicos conforme a norma NBR 15270-1 (2005) ($8\% < \text{absorção de água} < 22\%$), no entanto, a CG30 obteve índice acima do valor recomendado. Também se avaliou a possibilidade de uso para telhas e, nesta, somente as formulações A0, CG5 e CG10 se enquadraram dentro das especificações da norma de ($\text{absorção de água} < 20\%$).

O trabalho de Nicolite (2016) explica que o aumento da absorção de água com a adição de resíduo se deve a elevada presença de poros no material cerâmico. Herek (2009) também encontrou valores de absorção de água dentro do recomendado pela norma NBR 15270 (2005) para as formulações 5, 10 e 20% de lodo de lavanderia incorporado à massa argilosa, assim como um acentuado aumento da porosidade das peças cerâmicas.

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que o resíduo proveniente da gaseificação do carvão mineral pulverizado pode ser incorporado a argila *in natura* com o propósito de fabricar produtos como tijolos e blocos de vedação em relação a análises de resistência mecânica e absorção de água.

Em relação a resistência mecânica todas as formulações se enquadram dentro dos limites estabelecidos pelo INMETRO para blocos cerâmicos e pela NBR 15310 (2009) para telhas. Deve-se considerar também que quanto mais cinza proveniente

da gaseificação foi adicionada na argila, menor foi a resistência mecânica dos corpos cerâmicos, além de que a formulação CG5 foi a que apresentou os maiores índices de resistência quando comparado a formulação A0.

Quanto a análise de absorção de água, as formulações A0, CG5, CG10 e CG20 se enquadraram dentro do recomendado pela norma NBR 15270-1 (2005). Deve-se destacar que quanto maior o percentual de cinza na argila maior será a absorção de água.

REFERÊNCIAS

AMORIM, F. R. **Co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha**. 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

BARBOSA, K.; SILVA, J. D. **Análise Fluidodinâmica da Região de Gaseificação de um Gaseificador de Leite Fluidizado**. Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada, v. 2, n. 1, 2016.

BIOLO, S. M. (2005). **Reuso do resíduo de fundição areia verde na produção de blocos cerâmicos**.

DANTAS, A. P. A. **Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica branca**. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DA SILVA, P. L. B. **Obtenção e caracterização de cerâmica vermelha utilizando na matéria-prima resíduo argiloso do rerrefino**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010

DIAS, Y. R. et al. **Caracterização prévia das cinzas volantes, coproduto da gaseificação do carvão mineral de Candiota**. Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, v. 8, n.2, 2017.

GARCIA, E., CABRAL J., M., QUARCIONI, V., & CHOTOLI, F. F. (2014). **Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico**. *Revista Cerâmica Industrial*, 19(4), 31-38.

GOMES, A. P., FERREIRA, J. A. F., ALBUQUERQUE, L. F. D., & Süffert, T. (1998). **Carvão fóssil**. *Estudos avançados*, 12(33), 89-106.

GUILHON, D.; SANTOS, D. M. S.; FARIAS, J. A. F. **Avaliação da cerâmica vermelha de Rosário (MA) a partir da adição de fino de rochas ornamentais**. *Blucher Design Proceedings* 2.9 (2016): 4176-4187.

HEREK, L. C. S. et al. Incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos (Incorporation of industrial laundry mud in the production of ceramic bricks). **Cerâmica**, v. 55, n. 335, p. 326-331, 2009.

HERNÁNDEZ, J. J., MAGÍN L., ESPERANZA M. **“Characterisation of residual char from biomass gasification: effect of the gasifier operating conditions.”** *Journal of Cleaner Production* 138 (2016): 83-93.

MANHÃES, J. P. V. T.; MOREIRA, J. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental Microstructural variation of red ceramic

incorporated with ornamental rock waste. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 371-378, 2009.

M. CIENTEC 1/C – 022 – Agosto 1976 - MATERIAIS CERÂMICOS: Ensaio de Absorção de Água, 1p.

M. CIENTEC 1/C – 023 – Agosto 1976 - MATERIAIS CERÂMICOS: Determinação Ade Porosidade aparente, 1p.

M. CIENTEC 1/C – 022 – Agosto 1976 - MATERIAIS CERÂMICOS: Massa Específica Aparente, 1p.

NBR 15270-1: blocos cerâmicos para alvenaria de vedação: terminologia e Requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

NBR 15310. Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio, Rio de Janeiro, 2009.

NICOLITE, M. et al. EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DA ETAPA DE PRODUÇÃO DA ALUMINA ELETROFUNDIDA NAS PROPRIEDADES DA CERÂMICA VERMELHA. In: **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. 2016. p. 614-621.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado**. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. **Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 56, n. 339, p. 237- 243, July 2010.

SOARES, D. et al. **Gaseificação de serragem de madeira com vapor de água: estudo cinético**. *Scientia cum Industria* 4.2 (2016): 119-124.

ZACCARON, A., NANDI, V. S., SILVA, D. B., & COMIN, A. B. (2015). **Estudo da Utilização do Resíduo Proveniente do Beneficiamento do Carvão Mineral como Matéria-Prima Alternativa na Fabricação de Blocos de Vedação**. *Revista Cerâmica Industrial*, (20), 38-44.

TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SISTEMAS PARTICULADOS: DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DE FERTILIZANTES GRANULADOS NA ESTAGNAÇÃO DE AR

Hugo Perazzini

perazzini@unifei.edu.br

Maisa Tonon Bitti Perazzini

Rayssa Caroline Ribeiro Bernardes

João Marcos Cardoso Silva

Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais, Itajubá – MG

RESUMO: Neste trabalho, foi determinada a condutividade térmica efetiva na estagnação de um meio poroso não-consolidado de partículas de fertilizante superfosfato simples. A metodologia empregada foi a da sonda linear em regime transiente, a qual consiste em uma fonte de calor infinitesimal, linear e contínua, inserida em um meio infinito e isotrópico. A condutividade térmica efetiva foi estimada para meios porosos constituídos de diferentes tamanhos de partícula e distintos conteúdos de umidade. Os resultados mostraram que a condutividade térmica efetiva diminuiu com o aumento do diâmetro de partícula para um meio poroso saturado de ar, confirmando a expectativa teórica. Por outro lado, mesmo para baixas potências de aquecimento utilizadas neste trabalho, foi verificado um aumento irregular da condutividade térmica efetiva com o conteúdo de umidade, indicando um possível efeito de uma resistência térmica de contato de diferentes magnitudes, a qual pode estar

influenciada pelo grau de compactação do leito. Tais resultados indicam a contribuição de uma condutividade térmica equivalente na condutividade térmica efetiva na estagnação, a qual neste trabalho é sugerida sua associação com a difusividade efetiva de vapor no ar, a fim de considerar os efeitos da propriedade estrutural do meio poroso estudado nos resultados obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Difusividade térmica efetiva; leito fixo; meios porosos; pseudo-homogêneo; sonda linear.

1 | INTRODUÇÃO

O estudo da transferência de calor em um sistema cilíndrico, constituído de uma matriz sólida, porosa e rígida, submetido a um escoamento monofásico ou bifásico de fluidos, tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores ao longo dos anos, principalmente, por estarem estes meios porosos presentes em diversas aplicações da engenharia, tais como em operações que envolvem sistemas catalíticos, operações de adsorção e secagem.

No processo de produção de fertilizantes, a secagem é uma das operações unitárias mais importantes, empregada para se obter um produto final seco dentro das especificações

estipuladas pelo mercado. Nessa operação, ocorre a transferência de calor, simultânea à transferência de massa, entre o ar e as partículas de fertilizantes sob a ação de diferentes mecanismos de transporte. A facilidade com que o transporte de energia é estabelecido entre as fases envolvidas na secagem é representada pela condutividade térmica efetiva, um parâmetro térmico que engloba diferentes mecanismos de transferência de calor, tais como a condução de calor através do sólido, do contato sólido-sólido, convecção sólido-fluido-sólido e radiação, quando a temperatura do sistema for suficientemente alta. A determinação da condutividade térmica efetiva tem sido o principal objetivo dos estudos de transferência de calor em meios porosos, visto que, a partir dela, é possível conhecer o campo de temperatura do corpo, uma vez conhecidas as características físicas do meio poroso. No entanto, este parâmetro também possui significativa importância quando aplicado às operações de separação térmica, sobretudo na secagem de fertilizantes, o qual é empregado em estudos de análise, otimização e projeto de secadores industriais.

A condutividade térmica efetiva é um parâmetro que pode ser determinado em laboratório por meio de diferentes técnicas experimentais (FREIRE, 1979; TSOTSAS e MARTIN, 1987). Muitas dessas técnicas não requerem um aparato experimental sofisticado, entretanto, a simplicidade dos métodos experimentais é apenas aparente, visto que uma estimativa fisicamente consistente da condutividade térmica efetiva é de difícil obtenção, pois há uma dependência muito forte deste parâmetro com as propriedades físicas e estruturais e do grau de saturação do meio poroso. Keey (1992) apresentou em seu trabalho uma série de correlações que indicam um decréscimo da condutividade térmica efetiva com o aumento da porosidade do leito. Maroulis et al. (2002), por sua vez, verificaram que a condutividade térmica efetiva de um total de treze materiais sólidos alimentícios testados aumentou com o aumento do conteúdo de umidade. Resultados semelhantes também foram obtidos por Thoméo, Costa e Lopes Filho (2001), Kocabiyik, Kayisoglu e Tezer (2009) e Mahapatra, Lan e Harris (2011) para grãos de feijão, sementes de abóbora e farinha de arroz, respectivamente. A determinação da condutividade térmica efetiva de materiais particulados porosos, higroscópicos e de natureza inorgânica, é pouco reportada na literatura, sendo que não foram encontrados trabalhos que investigassem o efeito da umidade e do tamanho de partículas na condutividade térmica de fertilizantes granulados.

Como na secagem as partículas de fertilizantes estão parcialmente saturadas de água e podem apresentar uma distribuição irregular de tamanhos, é importante caracterizar a transferência de calor com base nestes dois fatores. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar a transferência de calor em um leito de partículas de fertilizantes com base na determinação da condutividade térmica efetiva e analisar a influência da umidade e do tamanho das partículas neste parâmetro. Os resultados que serão apresentados poderão ser utilizados para compreender melhor o acoplamento da transferência de calor e massa e auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias para a secagem de fertilizantes.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material particulado estudado

O material particulado utilizado foi um fertilizante granulado do tipo superfosfato simples, produzido pela Heringer Fertilizantes S.A. Foram empregados nos experimentos fertilizantes com dois diâmetros médios de partícula: 2,0 mm e 2,36 mm, ambos obtidos a partir de uma análise granulométrica de uma amostra de fertilizantes. Para a primeira etapa do estudo, utilizou-se o material seco em estufa a $103\pm 5^\circ\text{C}$, a fim de garantir um meio poroso saturado de ar. Antes dos experimentos de transferência de calor serem realizados, as amostras foram acomodadas em um dessecador por um período de aproximadamente 1 h para atingirem a temperatura ambiente. Na segunda etapa do estudo, analisou-se a influência da umidade na transferência de calor no meio parcialmente saturado de água. Para isso, foram utilizados dois procedimentos de umidificação. No primeiro, as amostras foram imersas em água por um período de 24 e 48 horas e em seguida realizado um peneiramento para a retirada da água em excesso, obtendo um conteúdo de umidade inicial médio igual a aproximadamente 20% e 23% (base úmida), respectivamente. A umidade em base úmida foi determinada a partir da relação entre a massa de água contida no material pela massa de material úmido. No segundo procedimento, as partículas foram colocadas em peneiras suspensas em água no interior de um recipiente hermeticamente fechado, permanecendo por um período de 24 h. Neste segundo método, o fertilizante foi umidificado sem o contato direto com a água, obtendo-se um conteúdo de umidade médio de aproximadamente 13% em base úmida.

2.2 Aparato experimental

O método experimental de determinação da condutividade térmica efetiva na estagnação foi o método da sonda linear. Dentre as técnicas experimentais disponíveis, utilizou-se esta por ser uma das mais utilizadas, por ser de simples concepção e operação, por ser aplicada tanto para materiais particulados ou soluções poliméricas e por ser ideal para situações nas quais são utilizados meios porosos parcialmente saturados de água, devido à necessidade de um curto tempo de residência do material no interior da célula para que as medidas possam ser realizadas. A variável tempo também será investigada neste trabalho. Dessa forma, foi construído um aparato experimental com base em uma análise das metodologias experimentais apresentadas na literatura, procurando obter a melhor configuração possível da célula de medidas a fim de minimizar os erros associados às medidas de temperatura.

A célula de medidas, de geometria cilíndrica, foi construída a partir de um tubo de aço inox de 5 cm de diâmetro e 30 cm de altura, revestido com espuma de poliuretano de 1,25 cm de espessura em ambas as suas extremidades, com o intuito de minimizar as perdas de calor por essas regiões. O isolante térmico foi revestido

com uma camada de nylon de 0,1 cm de espessura. A fonte de calor consistiu de uma sonda constituída de um cilindro de aço inox de 16 cm de diâmetro e 26,5 cm de comprimento, contendo uma resistência bobinada homogeneamente em seu interior. Para a medida da temperatura média do meio, foi instalado um termopar tipo K junto à superfície da sonda, a qual foi acoplada a uma tampa também construída em nylon, inserida na extremidade superior da célula. Uma fonte elétrica de corrente contínua (Instrutherm, DC Power Supply FA – 3003) foi conectada diretamente à sonda, o que permitiu a escolha da potência de aquecimento desejada. O termopar foi conectado a um sistema de aquisição de dados (Asko, AK176), cuja comunicação foi feita por meio de um *software* (Datalogger linker) instalado em um computador. O intervalo de aquisição dos dados foi de cinco segundos. A Figura 1 apresenta o esquema do sistema experimental utilizado.

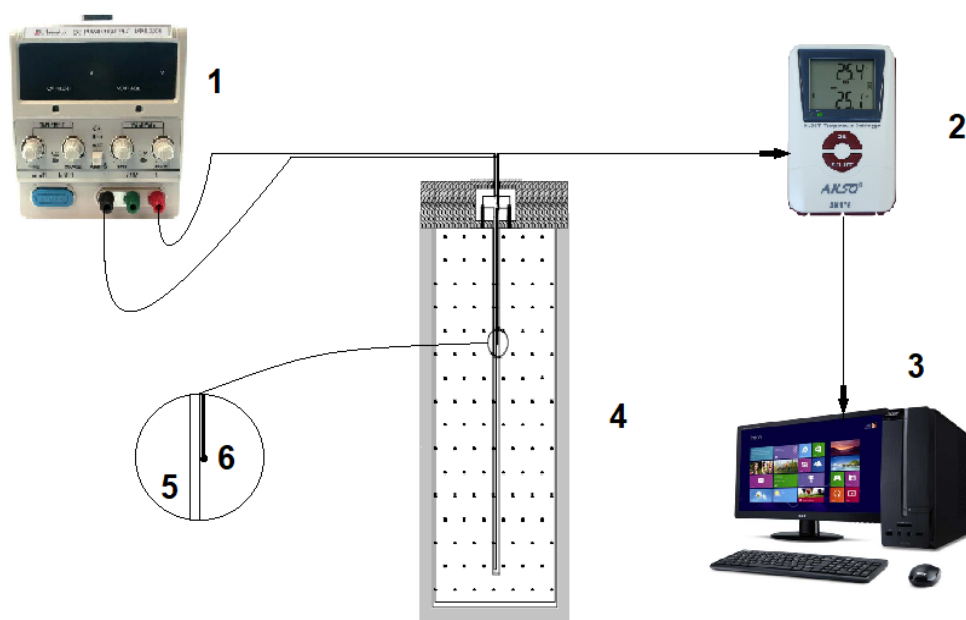


Figura 1: Sistema experimental para a determinação da condutividade térmica na estagnação.

(1) Fonte de aquecimento; (2) Registrador de dados; (3) Computador; (4) Célula de medidas; (5) Sonda linear; (6) Termopar tipo K.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

2.3 Metodologia experimental

Os experimentos tiveram início inserindo as partículas de fertilizante na extremidade superior da célula de medidas, seguido de sucessivas agitações do leito e movimentos intercalados, de modo a preencher todo o seu volume e garantir uma compactação uniforme das partículas. Em seguida, a sonda foi inserida no leito de partículas com o auxílio da tampa. Uma vez constatada a vedação da célula e atingido o equilíbrio térmico entre o sistema particulado e a temperatura ambiente, foi selecionada a intensidade da corrente na fonte elétrica e dado início ao aquecimento

e à aquisição dos dados de temperatura média do material particulado em função do tempo. A fim de verificar a influência do tempo na determinação da condutividade térmica efetiva, os experimentos tiveram duração de 40 minutos, 1h e 4 h. Para garantir um meio poroso com propriedades físicas estruturais constantes durante as repetições dos experimentos, após os tempos de aquecimento estipulados, a fonte elétrica foi desligada e aguardou-se até que a temperatura do meio se igualasse à temperatura inicialmente medida, dando início novamente ao procedimento experimental. Assim, a célula foi preenchida com o material particulado somente no início do primeiro experimento. Os estudos de transferência de calor foram conduzidos para as taxas de aquecimento de $3,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$ (intensidade de corrente de 7,4 V e 0,13 A). A baixa potência utilizada teve o intuito de minimizar os efeitos da transferência de massa pela evaporação de água (para os experimentos realizados com o meio poroso parcialmente saturado de água), da radiação e os efeitos da convecção natural, os quais não são contemplados pelo modelo matemático utilizado neste trabalho para a determinação da condutividade térmica, o qual é apresentado em seguida.

2.4 Considerações teóricas sobre o método da sonda linear

O método da sonda linear é fundamentado na Lei de Fourier da condução de calor, o qual é matematicamente representado pela equação geral da condução de calor para coordenadas cilíndricas e propriedades físicas constantes:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_{eff} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \dot{q}_G \quad (1)$$

A Equação (1) está sujeita às seguintes condições inicial e de contorno, supondo um problema unidimensional (transferência de calor ocorre na direção radial), sem geração de calor pelo meio poroso, potência de aquecimento constante, a sonda é longa e fina e o meio poroso é infinito (SOUZA, PIMENTEL e ORLANDE, 1999):

$$C.I.: t = 0 \text{ e } r > 0: T(r, t) = T_0 \quad (2)$$

$$C.C.1: t > 0 \text{ e } r \rightarrow 0: \lim_{r \rightarrow 0} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\frac{Q}{2\pi k_{eff}} \quad (3)$$

$$C.C.2: t > 0 \text{ e } r \rightarrow \infty: \lim_{r \rightarrow \infty} \Delta T(r, t) = 0 \quad (4)$$

A partir de simplificações da solução analítica, obtida a partir da aplicação das condições anteriormente apresentadas, a condutividade térmica efetiva pode ser

calculada a partir da seguinte equação (SOUZA, PIMENTEL e ORLANDE, 1999):

$$k_{eff} = \frac{Q}{4\pi(d\Delta T/d\ln t)} \quad (5)$$

Com a Equação (5), pode-se determinar a condutividade térmica efetiva na estagnação. Assim, em um gráfico de temperatura em função do tempo linearizado, tem-se uma porção linear cujo coeficiente angular corresponde a $\frac{Q}{4\pi k_{eff}}$, conforme mostra a Equação (6).

$$\alpha = \frac{Q}{4\pi k_{eff}} \quad (6)$$

É oportuno ressaltar que para se obter resultados experimentais representativos, devem ser evitados gradientes de temperatura na amostra até o início do experimento e que o isolamento da parede externa à célula de medição seja eficiente.

3 | APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1 Calibração da célula de medidas

Com o propósito de se obter confiabilidade nos resultados que seriam obtidos, foram inicialmente realizados testes de calibração do equipamento experimental proposto. Para isso, foi escolhido um material de referência, de condutividade térmica conhecida, visando à comparação entre os dados obtidos e aqueles apresentados pela literatura. O material escolhido para a calibração da célula foram esferas de vidro, com diâmetro de partícula entre 0,84 mm e 1,00 mm. Foi realizado um total de dez experimentos. Os dados de temperatura média do meio poroso em função do logaritmo do tempo são apresentados na Figura 2 para o primeiro experimento realizado, a partir dos quais foi possível estimar a condutividade térmica efetiva na estagnação, para cada caso analisado. A Figura 3 mostra, para o mesmo experimento, o trecho linear de dados escolhido para se determinar o coeficiente angular da reta, a fim de se utilizar na Equação (6) para a determinação de k_{eff} .

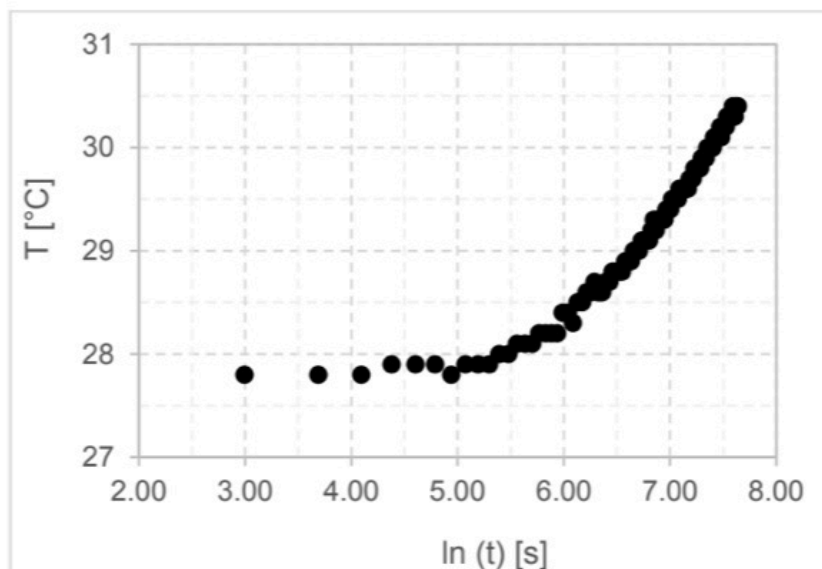


Figura 2: Temperatura do meio poroso em função do tempo para o experimento nº 1.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

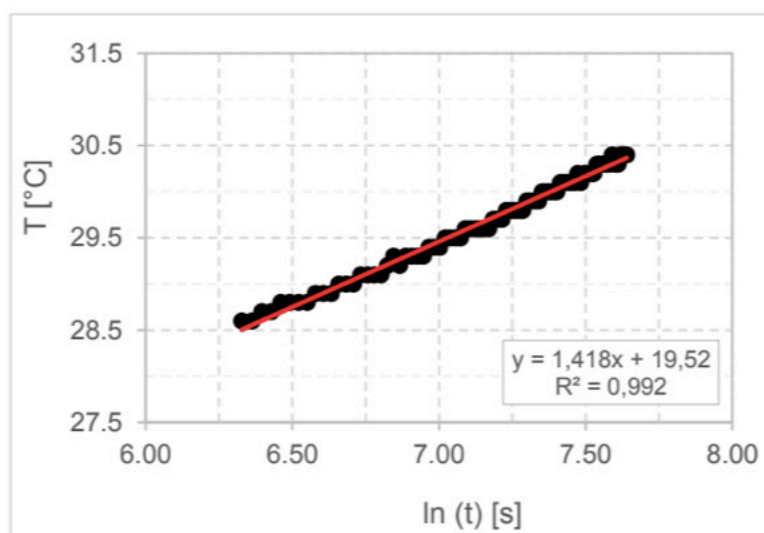


Figura 3: Trecho linear de dados escolhida para o experimento nº 1.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

O critério utilizado para a escolha dos dados apresentados na Figura 3 foi para aqueles conjuntos de dados que forneceria um elevado coeficiente de terminação (neste trabalho, maior do que 0,99), mesma metodologia utilizada por Goedeken, Shah e Tong (1998). A mesma metodologia foi aplicada para os demais experimentos realizados neste trabalho.

Para a condutividade térmica efetiva das esferas de vidro, foi obtido um valor médio igual a $0,213 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($0,030 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}\text{°C}^{-1}$). Sabendo que o desvio padrão expressa o grau de dispersão dos dados individuais em torno de uma média populacional e que é uma das medidas mais comuns de dispersão estatística, calculou-se o mesmo para as estimativas da condutividade térmica efetiva. Assim, foi obtido um desvio padrão de 4,5% e uma variância de 0,2%, o que mostra que os dados são

reprodutíveis. O valor obtido experimentalmente está bem próximo daquele obtido por Freire (1979) para esferas de vidro, que foi de $0,033 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}\text{°C}^{-1}$.

3.2 Influência do diâmetro de partícula

Uma análise da influência do tamanho das partículas na condutividade térmica efetiva do meio poroso saturado de ar pode ser feita com base nos dados apresentados na Tabela 1. Para este conjunto de experimentos, também foi realizado um total de dez experimentos. A metodologia de cálculo de k_{eff} foi a mesma daquela apresentada no item 3.1.

Diâmetro de partícula [mm]	Tempo de aquecimento [h]	k_{eff} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$]	R^2 [-]	Desvio padrão [%]
2,00	1	0,398	0,973	10,7
2,00	4	0,159	0,995	5,3
2,36	1	0,383	0,965	4,4
2,36	4	0,144	0,994	1,9

Tabela 1: Condutividade térmica efetiva para diferentes tamanhos de partícula.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

É possível notar que a condutividade térmica efetiva é menor para aqueles meios porosos não-consolidados com partículas de maior diâmetro, devido a uma maior presença de ar nos poros. Resultados semelhantes também foram verificados para outros materiais particulados (TAVMAN, 1996; GOEDEKEN, SHAH e TONG, 1998; PERAZZINI, 2014; CARSON, 2015).

O tempo do experimento também foi uma variável que influenciou significativamente nos resultados, conforme mostra a Tabela 1. Nota-se que, para todos os diâmetros de partícula estudados, foram obtidos valores distintos de k_{eff} para diferentes tempos de aquecimento, sendo os menores valores obtidos para um tempo total de 4 horas. Dois pontos podem ser levantados para explicar estes resultados. Primeiro, conforme pode ser verificado na Equação (6), o cálculo de k_{eff} é dependente do coeficiente angular do trecho linear escolhido, afetando diretamente a determinação deste parâmetro, mesmo para os casos em que os valores do desvio padrão não foram muito elevados. Os experimentos de menor duração não forneceram uma porção linear representativa para que se fosse possível obter dados com boa confiabilidade. Este fato é confirmado em face aos valores do coeficiente de determinação obtidos para os experimentos de 1 h de duração, cujos valores foram menores. Segundo, a influência da temperatura inicial do meio. Assim, novos experimentos foram realizados para temperaturas iniciais semelhantes, obtendo-se um valor de condutividade térmica efetiva igual a $0,132 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ com um desvio padrão de 1,2%, valor médio próximo daqueles obtidos para os experimentos de 4 h de duração.

3.3 Influência da umidade

A influência da saturação de água na condutividade térmica efetiva pode ser verificada com base nos dados apresentados na Tabela 2 para meios porosos não-consolidados de partículas de fertilizantes de 2,36 mm.

Umidade (base úmida) [%]	Tempo de aquecimento [h]	k_{eff} [$W \cdot m^{-1} K^{-1}$]	R^2 [-]	Desvio padrão [%]
13	1	0,356	0,992	5,1
20	4	0,178	0,995	5,3
23	1	0,276	0,993	5,2

Tabela 2: Condutividade térmica efetiva para diferentes conteúdos de umidade.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

A metodologia de cálculo de k_{eff} foi a mesma daquela apresentada no item 3.1. Foi realizado um total de duas repetições apenas para cada experimento, visando minimizar a evaporação da água no interior da célula. Foi escolhido um valor de umidade (20%) que se situava entre um valor médio dentro o intervalo de umidade estudado para analisar os efeitos do tempo de aquecimento de quatro horas.

Os resultados contrariaram o esperado inicialmente, de que a condutividade térmica efetiva seria maior para casos em que a umidade do meio poroso também seria maior, uma vez que a condutividade térmica da água é muito maior que a do ar. Uma dependência linear da condutividade térmica efetiva com o conteúdo de umidade já foi verificado pela literatura para diferentes materiais particulados (AVIARA e HAQUE, 2001; THOMÉO, COSTA e LOPES FILHO, 2004; CAI et al., 2018), sobretudo para aqueles submetidos à mesma técnica experimental utilizada neste trabalho (DESHPANDE, BAL e OJHA, 1996; IKEGWU e EZEH, 2012). De fato, pode ser constatado um aumento de k_{eff} para um aumento de apenas 3% na umidade das partículas. Entretanto, uma dependência linear da condutividade térmica com a umidade, por sua vez, não pode ser constatada, visto que foi observado um decréscimo neste parâmetro para um aumento ainda maior da umidade, cerca de 7%. O que se obteve foi um aumento irregular da condutividade térmica efetiva com o conteúdo de umidade das partículas, conforme mostra a Figura 4.

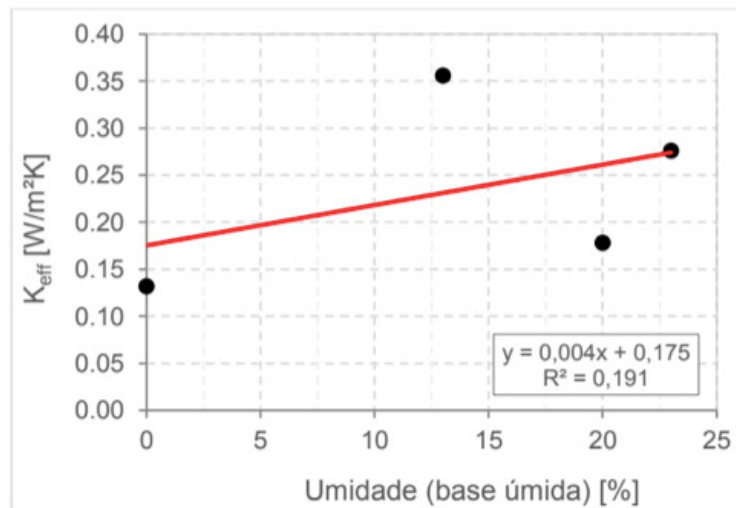


Figura 4: Condutividade térmica efetiva em função do conteúdo de umidade.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

Resultados semelhantes também foram obtidos por Maroulis et al. (2002) para alguns alimentos, por Kwapinski e Tsotsas (2006) para um leito de partículas de zeólitas e por Casciatori et al. (2013) para polpa de laranja e farelo de trigo. Reforçando essas análises, a Figura 4 também apresenta um coeficiente angular da reta distante da unidade e um baixo valor de coeficiente de determinação.

Um ponto importante a ser destacado é que os resultados não foram influenciados significativamente por erros experimentais, face aos baixos valores de desvio padrão obtidos para cada caso analisado. Obtendo-se um limite de resultados possíveis para cada conteúdo de umidade a partir da consideração de um desvio padrão acima e abaixo dos valores de condutividade térmica obtidos para cada conteúdo de umidade (intervalo estatístico), é possível realizar uma interpretação direta da variação do conjunto de dados, que mostra que há uma expectativa de que aproximadamente 95% dos dados observados experimentalmente se localizem dentro do intervalo estatístico, caso as mesmas condições operacionais sejam conseguidas. Isso reforça a qualidade dos experimentos realizados, e mostra que os mesmos são reproduzíveis. O que de fato leva a diferentes valores de condutividade térmica efetiva são os diferentes coeficientes angulares que foram obtidos, os quais estão associados com a inclinação do trecho linear escolhido das curvas de temperatura em função de $\ln(t)$, vide Figura 5.

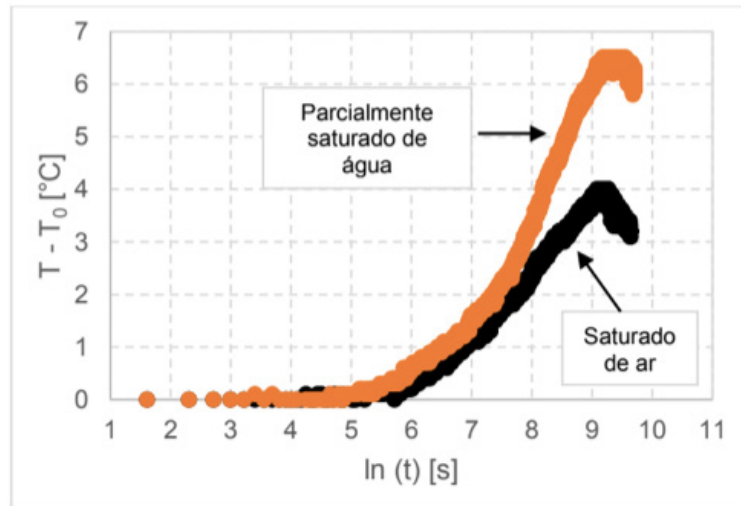


Figura 5: Temperatura em função do tempo para o meio poroso saturado de ar e parcialmente saturado de água.

Fonte: Acervo dos autores (2018).

Conforme mostra a Figura 5, é possível notar que a inclinação do trecho linear da curva para um meio poroso parcialmente saturado de água é mais pronunciado do que para um meio poroso saturado de ar, levando a um coeficiente angular maior e, conseqüentemente, a um menor valor da condutividade térmica efetiva. Por critério comparativo, são apresentados os dados de temperatura em função do tempo corrigidos pelo efeito da temperatura inicial ($T - T_0$).

Tendo em vista que o meio poroso é caracterizado como pseudo-homogêneo e a condutividade térmica como um parâmetro efetivo, isto é, engloba a contribuição da transferência de calor por condução de cada fase característica do sistema analisado, os resultados sugerem que para um meio poroso parcialmente saturado de água, há uma contribuição de outros mecanismos de transferência, além da condução de calor, sobretudo do mecanismos de difusão de umidade, o que indica a presença do efeito de Dufour. Segundo Sakiyama e Yano (1990), em um meio poroso úmido, pode ocorrer uma contribuição do gradiente de concentração de pressão de vapor de água na propagação de calor no interior do corpo que influencia na evolução da temperatura com o tempo. Kwapinski e Tsotsas (2006), por sua vez, afirmaram que a dependência da condutividade térmica efetiva com a umidade pode ser devido a um processo de evaporação, difusão e recondensação do vapor na direção da redução de temperatura. Key (1992) indica que os sucessivos processos de evaporação e condensação que podem ocorrer no interior do corpo poroso, levando a um efeito conhecido como “efeito do tubo quente”, o que pode gerar ambigüidades na interpretação dos dados de condutividade térmica. Por outro lado, alguns resultados apresentados por Kwapinski e Tsotsas (2006) mostraram que, para uma determinada temperatura do sistema, a influência do conteúdo de umidade na condutividade térmica do leito foi muito pequena. Uma diferença um pouco mais expressiva foi constatada apenas para temperaturas mais elevadas (em torno de 80°C) que, segundo Sakiyama e Yano (1990), deve-se

a uma forte dependência da pressão de vapor de água com elevados valores de temperatura. Goedecken, Shah e Tong (1998), em seu trabalho, concluíram que o efeito da porosidade na condutividade térmica efetiva na estagnação foi maior do que o efeito do conteúdo de umidade.

Com base nessas discussões apresentadas pela literatura, um dos fatores que podem ter contribuído com a dispersão dos dados de condutividade térmica efetiva com relação ao conteúdo de umidade, mesmo para baixos valores de temperatura no interior do leito, foi possivelmente a presença de uma resistência térmica de contato finita entre as partículas úmidas e a sonda aquecida, interferindo na condução de calor através dos meios porosos devido aos pontos de contato ser intercalados com espaços preenchidos por ar e por líquido, sendo que, nestes espaços, poderiam ter ocorrido fenômenos sucessivos de condensação e evaporação, sobretudo, influenciados pelo tempo de aquecimento. Como foram realizados experimentos para baixos valores de temperatura, a condutividade térmica efetiva de um meio parcialmente saturado de água também é fortemente dependente do arranjo das partículas que o constitui, o qual pode influenciar a resistência de contato. Melhor será, em estudos futuros, investigar a influência do empacotamento, bem como analisar o efeito da saturação de água para meios não-consolidados de outros diâmetros de partículas.

Fazendo um paralelo com o efeito do tubo quente, uma verificação na Equação (7), apresentada por Sakiyama e Yano (1990), mostra a contribuição da difusão de vapor de água no ar (k_v) em uma condutividade térmica equivalente ($k_{e,v}$) e que a relação entre essas duas variáveis são diretamente proporcionais.

$$k_v = \frac{D_{0,v}}{RT} \frac{P}{P - P_v} L_v \frac{dP_v}{dT} \quad (7)$$

Considerando as discussões anteriormente apresentadas, se as propriedades estruturais do meio poroso forem levadas em consideração (porosidade e tortuosidade), melhor seria escrever $k_{e,v}$ em termos de uma difusividade efetiva de vapor, na forma:

$$D_{eff,v} = D_{0,v} \frac{\varepsilon}{\tau} \delta \quad (8)$$

A Equação proposta por Sakiyama e Yano (1990) fica, assim, escrita em termos de uma condutividade térmica equivalente efetiva:

$$k_{eff,v} = \frac{D_{eff,v}}{RT} \frac{P}{P - P_v} L_v \frac{dP_v}{dT} \quad (9)$$

Deste modo, fica mais claro analisar que, se a presença de uma resistência térmica de contato possuir diferentes magnitudes para cada caso, influenciada pelo grau de empacotamento do leito, uma condutividade térmica efetiva equivalente, que dependerá de um coeficiente efetivo de difusão de vapor, poderá contribuir no valor final da condutividade térmica efetiva na estagnação de um determinado meio poroso. Esta última, por sua vez, estará indiretamente influenciada por uma resistência térmica de contato, o que poderá explicar a dispersão dos dados de k_{eff} para diferentes conteúdos de umidade. Caso a resistência térmica de contato para cada caso analisado possua sua magnitude característica, ela poderá contribuir, em diferentes intensidades, com a pressão de vapor d'água, aumentando ou diminuindo a contribuição de uma condutividade térmica equivalente efetiva.

Convém destacar que, conforme apresentado no item 2.3, não foi realizado um novo empacotamento do leito para cada repetição, sendo as propriedades estruturais do meio poroso mantidas constantes. Assim, além da variável tempo, a resistência térmica de contato também pode ter sua contribuição na dispersão dos dados de condutividade térmica obtidos. Este fato revela que o empacotamento da célula, quando aplicado o método da sonda linear, deve ser realizado com cautela quando se deseja estimar a condutividade térmica efetiva de meios porosos higroscópicos e parcialmente saturados. É conveniente ressaltar também que a descrição da transferência de calor em meios porosos é muito difícil, sobretudo para meios constituídos por partículas higroscópicas e parcialmente saturados, uma vez que a análise da transferência de calor é «mascarada» pela transferência de massa.

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo da transferência de calor visando a determinação da condutividade térmica efetiva na estagnação de fertilizante granulado superfosfato simples, sendo analisada a influência do conteúdo de umidade e do diâmetro de partícula neste parâmetro térmico.

Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que o aparato experimental utilizado e o método da sonda linear oferecem boa reprodutibilidade aos dados observados experimentalmente, sobretudo para os meios saturados de ar, face as baixos valores de desvio padrão obtidos. Por outro lado, nos ensaios realizados com o fertilizante saturado de água, ficou evidente que a metodologia experimental utilizada possui limitações quanto à determinação da condutividade térmica do meio poroso, sendo necessária a realização de estudos com outras técnicas experimentais a critério

comparativo. Os resultados obtidos mostraram que um procedimento experimental relativamente simples pode apresentar resultados inesperados, dificultando assim, interpretações acerca dos fenômenos envolvidos no problema.

O tamanho da partícula influenciou na condutividade térmica na estagnação, indicando uma influência das propriedades estruturais do meio poroso neste parâmetro térmico. Por outro lado, a condutividade térmica efetiva teve um aumento irregular com a umidade. Este resultado pode ser atribuído ao tempo de experimento realizado, o qual pode ter favorecido o efeito de Dufour e os sucessivos mecanismos de condensação e evaporação, e a uma condutividade térmica equivalente, que por sua vez, é influenciada pelas propriedades estruturais do meio poroso. Assim, é possível concluir que há uma contribuição de uma condutividade térmica equivalente efetiva na condutividade térmica efetiva dos meios porosos, sugerindo uma possível presença de uma resistência térmica de contato estabelecida entre a sonda e as partículas úmidas de fertilizantes, podendo caracterizar diferentes áreas de contato, a depender da maneira em que o leito de partículas é empacotado.

No contexto de engenharia, entretanto, pode-se dizer que qualquer progresso na área de fenômenos de transporte se torna válido e necessário para otimizar processos industriais, especialmente o processo de secagem, operação esta que está estritamente relacionado aos fenômenos de transferência de calor que ocorrem no meio poroso, caracterizados pela condutividade térmica efetiva.

NOMENCLATURA

C_p	Calor específico	[J/kg·K]
$D_{o,v}$	Difusividade de vapor no ar	[m ² /s]
$D_{eef,v}$	Difusividade efetiva de vapor	[m ² /s]
$K_{eef,v}$	Condutividade térmica efetiva	[W/m ² ·K]
$K_{eef,v}$	Condutividade térmica efetiva equivalente	[W/m ² ·K]
K_v	Condutividade térmica equivalente	[W/m ² ·K]
L_v	Calor latente de vaporização da água	[J/mol]
P	Pressão total do sistema	[Pa]
P_v	Pressão de vapor d'água	[Pa]
\dot{q}_G	Geração de energia por unidade de volume	[W/m ³]
Q	Taxa de aquecimento por unidade de comprimento	[W/m]
r	Coordenada radial	[-]
R	Constante dos gases ideais	[J/mol·K]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[K]
T_0	Temperatura inicial	[K]
z	Coordenada axial	[-]
δ	Fator constrictividade	[-]
ε	Porosidade	[-]
τ	Tortuosidade	[-]

ρ	Massa específica	[kg/m ³]
φ	Coordenada angular	[-]

REFERÊNCIAS

AVIARA, N.A.; HAQUE, M.A. Moisture dependence of thermal properties of sheanut kernel. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 109–113, 2001.

CAI, S.; ZHANG, B.; CUI, T.; GUO, H.; HUXFORD, J. Mesoscopic study of the effective thermal conductivity of dry and moist soil. **International Journal of Refrigeration** (2018) doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.10.023>.

CARSON, J. K. Thermal conductivity measurement and prediction of particulate foods. **International Journal of Food Properties**, v. 18, p. 2840–2849, 2015.

CASCIATORI, F. P. C.; LAURENTINO, C. L.; LOPES, K. C. M.; SOUZA, A. G.; THOMÉO, J. C. Stagnant effective thermal conductivity of agro-industrial residues for solid-state fermentation. **International Journal of Food Properties**, v. 16, p. 1578–1593, 2013.

DESHPANDE, S. D.; BAL, S.; OJHA, T.P. Bulk thermal conductivity and diffusivity of soybean. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 20, p. 177–189, 1996.

FREIRE, J. T. **Transferência de calor em meios porosos**. 1979. 223p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1979.

GOEDEKEN, D.L.; SHAH, K.K.; TONG, C.K. True thermal conductivity determination of moist porous food materials at elevated temperatures. **Journal of Food Science**, v. 63, p. 1062–1063, 1998.

IKEGWU, O. J.; EZEH, C. Q. Thermal properties of *kerstingiella geocarpa* seeds as influenced by moisture content. **Nigerian Journal of Food**, v. 30, p.100–105, 2012.

KEEY, R. B. **Drying of Loose and Particulate Materials**. 1. ed. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992. 504 p.

KOCABIYIK, H.; KAYISOGLU, B.; TEZER, D. Effect of moisture content on thermal properties of pumpkin seed. **International Journal of Food Properties**, v. 12, p. 277–285, 2009.

KWAPINSKI, W.; TSOTSAS, E. Characterization of particulate materials in respect to drying. **Drying Technology**, v. 24, p. 1083–1092, 2006.

MAHAPATRA, A.K.; LAN, Y.; HARRIS, D.L. Influence of moisture content and temperature on thermal conductivity and thermal diffusivity of rice flours. **International Journal of Food Properties**, v. 14, p. 675–683, 2011.

MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D.; KROKIDA, M. K.; PANAGIOTOU, N. M. Thermal conductivity prediction for foodstuffs: effect of moisture content and temperature. **International Journal of Food Properties**, v. 5, p. 231–245, 2002.

PERAZZINI, H. **Secagem de sólidos porosos granulares**. 2014. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

SAKIYAMA, T.; YANO, T. Effects of air and water contents on the effective thermal conductivity of air impregnated gels. **Agricultural Biology and Chemistry**, v. 54, p. 1375–1380, 1990.

SOUZA, R.; PIMENTEL, L. C. G.; ORLANDE, H. R. B. **Determinação da condutividade térmica utilizando o método da sonda linear.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15., 1999, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: FEM/UNICAMP, 1999.

TAVMAN, I. H. Effective thermal conductivity of granular porous materials. **International Communications of Heat and Mass Transfer**, v. 23, p. 169–176, 1996.

THOMÉO, J. C.; COSTA, M. V. A.; LOPES FILHO, J. F. Effective thermal conductivity of beans via a steady-state method. **International Journal of Food Properties**, v. 7, p. 129–138, 2004.

TSOTSAS, E.; MARTIN, H. Thermal conductivity of packed beds: a review. **Chemical Engineering and Processing**, v. 22, p. 19–37, 1997.

DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETANOL

Raquel de Oliveira Silva

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

Ana Paula Silva Capuci

Universidade de Uberaba, Departamento de
Engenharia Química
Uberaba – MG

Raíssa Araújo de Oliveira Campos

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

Ricardo Amâncio Malagoni

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

RESUMO: A ureia, produzida a partir de amônia e dióxido de carbono, possui 46% de nitrogênio em sua composição, sendo assim, classificada como uma carbamida. Devido ao seu alto teor de nitrogênio essa substância é um dos fertilizantes mais produzidos no mundo, no entanto, pouco foi realizado para caracterizar seu comportamento em solução. Neste trabalho, foram realizados ensaios de solubilidade de ureia em mistura de etanol+água, com porcentagem mássica de etanol 0% a 100%, em temperaturas que variam entre 278,2 e 333,2 K. Cada experimento foi realizado em pressão atmosférica e temperatura

constante com a solução contida dentro de uma célula de equilíbrio e agitada através de um agitador eletromagnético por um período de 2 h, seguidas de 2 h de repouso. Após a coleta dos dados, fizeram-se os cálculos da solubilidade da ureia, os quais são baseados no método gravimétrico. Os resultados experimentais de solubilidade foram correlacionados em função da temperatura usando equações empíricas.

PALAVRAS-CHAVE: Solubilidade. Ureia. Etanol. Equilíbrio sólido-líquido.

ABSTRACT: Urea, produced from ammonia and carbon dioxide, has 46% nitrogen in its composition and is thus classified as a carbamide. Due to its high nitrogen content this substance is one of the most produced fertilizers in the world, however, little has been done to characterize its behavior in solution. In this work, urea solubility tests were performed in a mixture of ethanol + water, with a mass percentage of 0% to 100% ethanol, at temperatures ranging from 278.2 to 333.2 K. Each experiment was carried out at atmospheric pressure and constant temperature with the solution contained within an equilibration cell and agitated through an electromagnetic stirrer for a period of 2 h, followed by 2 h at rest. After the data were collected, the urea solubility calculations were made, which are based on the gravimetric method. The experimental results of solubility were correlated as a function of

temperature using empirical equations.

KEYWORDS: Solubility. Urea. Ethanol. Solid-liquid balance.

1 | INTRODUÇÃO

A ureia é um composto sólido, orgânico e cristalino, cor branca, inodoro, tóxico, higroscópico e de fórmula $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, pertencente quimicamente ao grupo de amidas. Com massa molar de $60,06 \text{ kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$, densidade de $1.330 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e ponto de fusão de $406,15 \text{ K}$ (Carvalho et al., 2012). A ureia é empregada em vários outros campos como produção de melaminas, plástico, resinas sintéticas e impermeabilizantes, além de fabricar resinas ureia-formaldeído. Pode-se citar também a alimentação de gado, estabilização de explosivos e a produção de resinas, polímeros e medicamentos.

A solubilidade é medida pela quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente produzindo uma solução saturada, isto é, que não permite a dissolução de mais soluto (Shiver, 2003). Para Ran et al. (2002), dados de solubilidade de compostos químicos em água e em misturas de solventes são fundamentais no projeto de equipamentos industriais de separação, como: cristalizadores, extratores, evaporadores, lixiviadores e unidade de absorção. A falta de dados experimentais de solubilidade de solutos em solventes limita os estudos de desenvolvimento de modelos preditivos (Bernades et al., 2004).

O objetivo desse trabalho foi determinar a solubilidade da ureia em solução aquosa de etanol em concentrações de 0% a 100% (m/m) para uma faixa de temperatura de $278,2$ a $333,2 \text{ K}$. Os valores de solubilidade foram determinados (por gravimetria) e comparados com os valores preditos pelas equações empíricas.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Nos ensaios de solubilidade foram utilizados etanol PA (Proquímicos, pureza: 99,8%), ureia (Nuclear, pureza: 99,5%) e água bidestilada e deionizada (Marte, D50).

2.2 Unidade Experimental

A unidade experimental, Figura 1, constituiu-se de uma célula de vidro borossilicato de 70 mL, encamisada, em que a entrada e a saída da camisa foram conectadas por mangueira de látex a um banho termostatizado (Tecnal, TE-184), que promoveu o equilíbrio na temperatura desejada. Já na parte superior da célula, inseriu-se um termopar FullGage (Tic-17RGTi) acoplado a uma rolha de tecnyl para vedação da célula. A célula foi apoiada em um agitador eletromagnético (Tecnal, TE0851) contendo uma barra magnética revestida com teflon (comprimento: $105,02 \text{ mm}$; diâmetro: $4,18 \text{ mm}$), a fim de promover a agitação da solução contida no interior da célula.



Figura 1 – Unidade experimental.

2.3 Procedimento Experimental

As soluções aquosas de etanol, nas concentrações de 20% e 80%, foram preparadas em balões volumétricos de 250 mL. Adicionou-se no interior da célula, a solução previamente preparada e a ureia, em excesso. Na parte superior da célula foi acoplada uma rolha de borracha contendo um termopar. Este sistema foi colocado sobre um agitador eletromagnético, no qual a mistura permaneceu em agitação com auxílio de uma barra magnética durante 2 h, seguidas de 2 h de repouso, conforme proposto por Silva (2015). As amostras de solução saturada foram retiradas da célula utilizando-se uma seringa de vidro de 10 mL, que permaneceu em banho-maria na mesma temperatura do experimento. Encerrado o repouso, foram amostradas quatro alíquotas de volume igual à 4 mL cada, e adicionadas em quatro béqueres previamente lavados, secos, pesados e devidamente identificados. As amostras foram secas à 333,15 K por um período de 24 h em uma estufa (Sterlifer, SX 1.3 DTME). Na sequência, os béqueres foram resfriados até temperatura ambiente em dessecador contendo sílica. Com a massa de cada béquer contendo os cristais de ureia, calculou-se a solubilidade média.

Os valores da solubilidade em fração molar foram calculados usando a Equação (1).

$$x = \frac{\frac{m_{ureia}}{M_{ureia}}}{\frac{m_{etanol}}{M_{etanol}} + \frac{m_{\acute{a}gua}}{M_{\acute{a}gua}} + \frac{m_{ureia}}{M_{ureia}}} \quad (1)$$

sendo: m_{ureia} a massa de ureia, m_{etanol} a massa de etanol e $m_{\acute{a}gua}$ a massa de água, M_{ureia} a massa molecular da ureia, M_{etanol} a massa molecular do etano e $M_{\acute{a}gua}$ a massa molecular da água.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais de solubilidade foram correlacionados em função da temperatura usando as equações de Lee e Lahti (1972) e Yaws *et al.* (1993), Equações (2) e (3), respectivamente.

$$\ln x = A + BT \quad (2)$$

$$\log x = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \quad (3)$$

sendo: A , B , A' , B' e C' os parâmetros das equações e T a temperatura em Kelvin.

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros e os seus desvios, para cada uma das equações utilizadas, nas concentrações de etanol em água de 20 e 80%. Os ajustes foram realizados usando o software Statistica com um nível de significância de 5%.

Nota-se pelas Figuras 2 e 3, que o aumento da concentração de etanol diminui a solubilidade da ureia, considerando a faixa de temperatura estudada. Calculando-se o desvio relativo entre o valor experimental de solubilidade e o valor predito pela equação, verifica-se que a equação de Lee e Lahti é a que melhor representa os dados experimentais. Os desvios relativos médios foram iguais a 0,31% para a concentração de 20% de etanol em água e 0,32% para a concentração de 80% de etanol.

0% de etanol em água				20% de etanol em água			
Lee e Lahti		Yaws <i>et al.</i>		Lee e Lahti		Yaws <i>et al.</i>	
Parâmetros	Desvios	Parâmetros	Desvios	Parâmetros	Desvios	Parâmetros	Desvios
$A =$ -5,71931	0,159518	$A = -1$	0,45	$A =$ -6,68154	0,2838	$A' = -0,43126$	1,9
$B = 0,01467$	0,0005	$B = 673$	275,67	$B = 0,01763$	0,0009	$B' = 667,1040$	1190,5
		$C = -196660$	42353,85			$C' = -214800$	183056,3
$R^2=0,9946$		$R^2= 0,99946$		$R^2=0,9779$		$R^2= 0,9865$	
80% etanol em água				100% etanol em água			
Lee e Lahti		Yaws <i>et al.</i>		Lee e Lahti		Yaws <i>et al.</i>	
Parâmetros	Desvios	Parâmetros	Desvios	Parâmetros	Desvios	Parâmetros	Desvios
$A =$ -7,73807	0,20239	$A' = 3,76271$	1,73083	$A = -9,7077$	0,13879	$A' = 3,7$	1,1
$B = 0,01987$	0,00064	$B' = -1925,1$	1069,3	$B = 0,0221$	0,0004	$B' = -2164,7$	706
		$C' =$ 169537,6	164784			$C' =$ 191970,5	109055,1
$R^2= 0,9911$		$R^2= 0,9913$		$R^2= 0,9984$		$R^2= 0,9985$	

Tabela 1 – Valores dos parâmetros e seus desvios para as equações empíricas utilizadas.

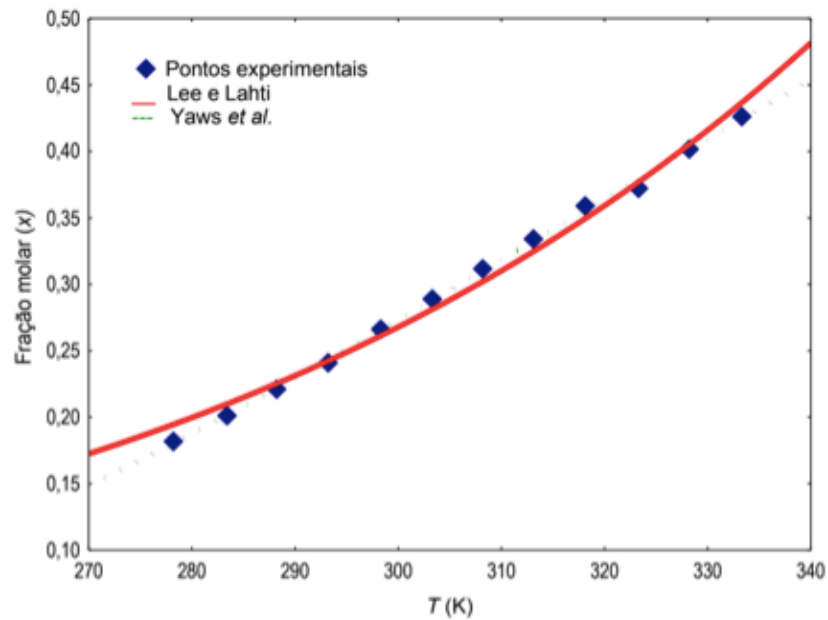


Figura 2 – Solubilidade da ureia em função da temperatura – 0% de etanol (100% água).

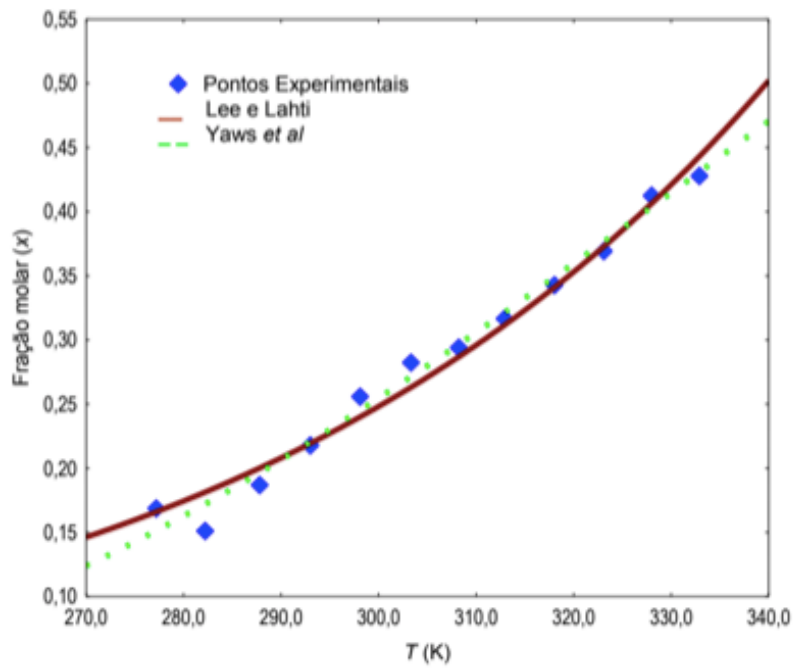


Figura 3 – Solubilidade em função da temperatura - 20% de etanol.

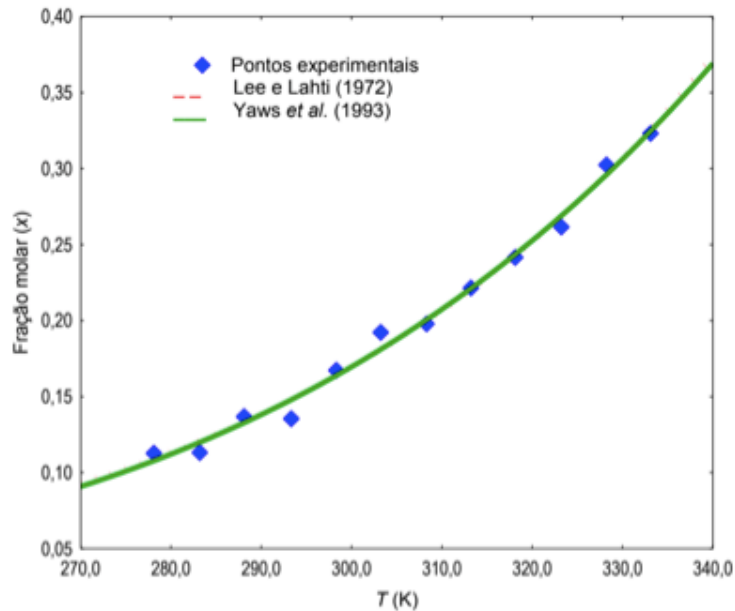


Figura 4 – Solubilidade em função da temperatura - 80% de etanol

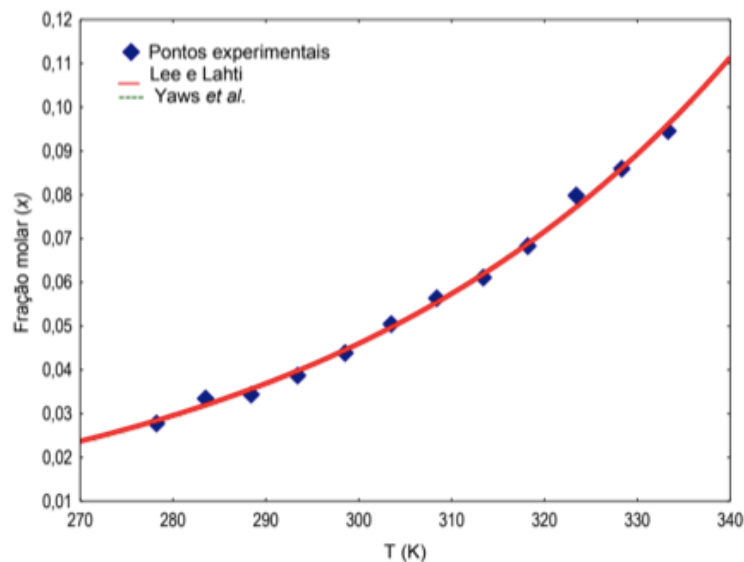


Figura 5 – Solubilidade da ureia em função da temperatura – 100% etanol

4 | CONCLUSÃO

Considerando a variável temperatura, nota-se a influência positiva desta sobre a solubilidade, isto é, o aumento da temperatura do sistema resulta em acréscimo nos valores da solubilidade da ureia. Com relação à concentração de etanol, obtiveram-se maiores valores de solubilidade no sistema com menor quantidade de etanol. A equação proposta por Lee e Lahti foi a que melhor correlacionou os dados experimentais, apresentando menores desvios relativos.

REFERÊNCIAS

BERNARDES, E.A.; BRUNETTO, R.S.; FRANCO Jr., M.R. **Coeficientes de atividade a diluição infinita aplicados ao estudo da poluição aquática**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15º, 2004, Curitiba: UFPR. *Anais do XV COBEQ*. Curitiba, 2004.

CARVALHO, N.D.; CASTRO, C.C.; LOBATO, F.S.; MALAGONI, R.A. **Solubilidade da ureia em etanol +água**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19º, 2012, Búzios. *Anais do XIX COBEQ*. Búzios: UFRJ, 2012.

LEE, F.M.; LAHTI, L.E. **Solubility of urea in water-alcohol mixtures**. *J. Chem. and Eng. Data*, 17, 304-306, 1972.

RAN, Y.; HE, Y.; YANG, G.; JOHNSON, J.L.H.; YALKOWSKY, S.H. **Estimation of aqueous solubility of organics compounds by using the general solubility equation**. *Chemosphere*, v. 48, p. 487-509, 2002.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química inorgânica**. 3ª edição. São Paulo: Ed. Bookman, 2003.

SILVA, A.P. **Determinação da solubilidade do fertilizante ureia em solventes puros e em misturas hidroalcolicas**. 2015. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

YAWS, C.L.; LIN, X.; BU, L. **The water solubility of naphthenes**. *Chem. Eng.*, v. 10, p. 122-123, 1993.

CALIBRAÇÃO DE MEDIDORES DE VAZÃO COM ALTAS VAZÕES E VISCOSIDADES ELEVADAS: UMA ALTERNATIVA TÉCNICA À LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE ROYALTIES E PARTICIPAÇÕES ESPECIAIS

Carlos Eduardo Ribeiro de Barros Barateiro

Universidade Estácio de Sá
Macaé - RJ

Romulo Carlos da Silva Emerik

Emerson Process Automation
Macaé – RJ

RESUMO: Com a criação da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o mercado brasileiro de óleo e gás passou a ser regulamentado com uma legislação cujo foco principal é proteger os interesses da sociedade em relação à esses bens públicos. Dentre os vários regulamentos e instruções desenvolvidos consta a Portaria Conjunta entre a ANP e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) sob nº 001, publicada em 19 de Junho de 2000, cujo objetivo principal é estabelecer as condições e requisitos mínimos que deveriam ser atendidos pelos sistemas de medição de petróleo e gás natural com vistas a garantir resultados acurados e completos. A confiabilidade com que devem ser realizadas essas medições é de fundamental importância, uma vez que o pagamento dos royalties e participações especiais por parte das empresas produtoras está diretamente ligado ao grau de incerteza dos montantes medidos. Um dos importantes requisitos que constam dessa

portaria é a necessidade de calibração dos medidores da vazão escoada que deve ser efetuada com as condições mais próximas possíveis das encontradas nas unidades de produção. Essas condições são extremamente impactantes em função das condições existentes nos campos de produção de óleo no Brasil que normalmente possuem altas viscosidades. Essa condição de óleo pesado aliado à necessidade de escoamentos com alta vazão por vazões econômicas, principalmente nas aplicações de transferência das unidades de produção offshore para os navios aliviadores, obrigam a utilização de uma solução técnica não encontrada nos laboratórios de calibração existentes no mundo. Assim, o objetivo principal desse trabalho é a elaboração do projeto conceitual de um laboratório destinado à calibração desses medidores de hidrocarbonetos líquidos que reúna condições de operar com altas vazões e fluidos de alta viscosidade e para tanto, foi realizado uma ampla pesquisa bibliográfica e entrevistas com potenciais fornecedores de soluções, garantindo a viabilidade técnica de implementação desse empreendimento.

PALAVRAS-CHAVE: Medição Fiscal; Calibração; Medição de Vazão

ABSTRACT: With the ANP (National Agency of Petroleum) creation, Brazilian market for oil and gas has to be regulated with a law whose

main focus is to protect the society interests in relation to these public goods. Among the various regulations and instructions developed contains the Joint Rule between ANP and INMETRO (National Institute of Metrology, Quality and Technology) under No. 001, published on 19 June 2000, whose main objective is to establish the minimum conditions and requirements that should be met by oil metering systems and natural gas in order to ensure accurate and complete results. The reliability with which these measurements should be carried out is of fundamental importance, since the royalties and special participation payments by the producers are directly linked to the uncertainty degree of the measured amounts. One of the important requirements contained in this ordinance is the need for flow calibration carried out with the closest possible conditions from those found in production units. These conditions are extremely impactful in line with the conditions in oil producing fields in Brazil, which typically have high viscosities. This heavy oil condition coupled with the need to flow with high flow for economic reasons, especially in transfer applications of offshore production units for shuttle tankers, require the use of a technical solution cannot be found in existing calibration laboratories in the world. Thus, the main objective of this work is the preparation of the conceptual design of a laboratory for the calibration of these liquid hydrocarbons meters has the wherewithal to operate at high flow rates and high viscosity fluids and for that, a broad literature search and interviews was conducted with potential solution providers, ensuring the technical feasibility of implementing this project.

KEYWORDS: Fiscal Measurement; Calibration; Flow Measurement.

1 | INTRODUÇÃO

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) aprovado pela Portaria Inmetro 029 (INMETRO, 1995), calibração é o conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição ou valores representados por uma medida materializada ou um material de referência, e os valores correspondentes das grandezas estabelecidas por padrões. As observações constantes na referida definição também esclarecem que o resultado da calibração permite estabelecer os valores dos mensurados, determinar as correções a serem feitas ou determinar outras propriedades ou efeitos de grandezas de influência. Ou seja, através da calibração, fica estabelecido uma ligação entre os resultados da medição executadas em um dado processo nas suas respectivas definições e às referências nacionais ou internacionais (rastreadabilidade).

Neste contexto, fica evidenciada a importância do adequado controle metrológico dos equipamentos e instrumentos no âmbito do Sistema da Qualidade de qualquer atividade cujos resultados das medições afetem direta ou indiretamente a qualidade do produto, processo ou serviço. E nesse caso, é obvio que os sistemas de medição instalados nas unidades de produção de óleo e gás natural estão inseridos uma vez

que afetam diretamente os volumes apurados para efeito de pagamento de royalties e participações especiais.

A norma ABNT NBR ISO 10012 (ABNT, 2004), “Sistemas de Gestão da Medição – Requisitos para os processos de medição e equipamentos de medição”, recomenda que os processos de medição sejam considerados como processos específicos que objetivem dar suporte à qualidade dos produtos produzidos pela organização. Os requisitos estabelecidos na citada norma servem de base para o cumprimento dos requisitos para medições e controle do processo de medição especificado em outras normas, por exemplo, a ABNT NBR ISO 9001 (ABNT, 2000) e ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005).

Dentro de uma visão genérica, esse processo de comprovação metrológica compreende três subprocessos:

- a. Identificação dos equipamentos e mensurando a serem objeto de controle (o que calibrar, identificação e quantificação das características de desempenho requeridas para o uso pretendido do processo de medição);
- b. Levantamento de provedores com adequadas relações de incerteza e que atendam aos respectivos requisitos (onde calibrar);
- c. Adequação dos procedimentos de calibração (como calibrar, se calibrados na própria instituição) e a definição do adequado ciclo de calibração (quando calibrar).

A norma ABNT NBR ISO 9001 (ABNT, 2000) recomenda o emprego da ABNT NBR ISO/IEC 10012 (ABNT, 2004) como orientação no controle de dispositivos de medição e monitoramento. Por sua vez, esta última norma recomenda que o esforço dedicado ao controle do processo de medição seja compatível com a importância das medições para a qualidade do produto final da organização. A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005) estabelece que deverá ser calibrado todo equipamento utilizado em ensaios e/ou calibrações (incluindo equipamentos de medições auxiliares, por exemplo, de condições ambientais), e que tenha efeito significativo sobre a exatidão ou validade do resultado do ensaio.

Nesse contexto, a ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia), regulamentaram o mercado de produção de óleo e gás natural no Brasil e ao publicaram o Regulamento Técnico de Medição, através de uma Portaria Conjunta (ANP/INMETRO, 2000), definiram os equipamentos, instrumentos e medidores que deveriam ser periodicamente calibrados:

- a. Medidores de vazão (tipo turbina, deslocamento positivo, por efeito Coriollis e ultrassônicos) e elementos primários (placas de orifício, flanges de orifício, Venturis, v-cones);
- b. Instrumentação secundária (transmissores e sensores de pressão e tempe-

ratura);

- c. Computadores de vazão;
- d. Instrumentação analítica (BSW, cromatografia).

A atual versão dessa legislação (ANP/INMETRO, 2013), define as periodicidades máximas que devem ser consideradas para a calibração desses dispositivos, conforme pode ser visualizado nas Tabela 1 aplicável respectivamente para sistemas de medição de hidrocarbonetos líquidos. Podemos observar na tabela citada que periodicidades de calibração que variam de 3 (três) a 12 (doze) meses, dependendo da tecnologia de medição considerada. Esses intervalos são os considerados “adequados” para condições normais de operação e podem até mesmo ser ainda menores em casos de manutenção não previstas ou situações de anormalidades operacionais.

A sustentação para a definição desses intervalos é fundamentada em modelos de inferência estatística, envolvendo distribuições normais, de Poisson, teste Chi-quadrado, análise de Weibull e estatística Bayesiana. O objetivo principal do estabelecimento desses intervalos é o aumento da confiabilidade dos sistemas de medição que pode ser definido como a probabilidade que o mesmo irá obter performance satisfatório, sob condições ambientais especificadas e por um período de tempo prescrito, ou para o número de ciclos de operação requerido para a sua missão ou tarefa (SARAIVA e COUTINHO, 2006).

A confiabilidade de um sistema de medição envolve, portanto, três conceitos distintos:

- a. Enquadramento em um nível específico de desempenho;
- b. Probabilidade de obtenção daquele nível;
- c. Manutenção daquele nível por um determinado tempo.

Sob o ponto de vista prático, a calibração periódica não previne a ocorrência de uso de equipamentos fora de tolerância. Embora seja virtualmente impossível prever o período de tempo no qual haverá a transição de um item da condição “dentro das especificações” para “fora das especificações”, tem se buscado, na prática, encontrar um intervalo de tempo entre calibrações que mantenha a percentagem de itens em uso, em um nível aceitável de confiança que assegure sua opção dentro das especificações ou tolerâncias (SARAIVA e COUTINHO, 2006).

Instrumento de Medição	Tipos de Aplicações			
	Fiscal	Apropriação	Transferência de Custódia	
			Produzido	Processado
Medidor Padrão de trabalho tipo deslocamento positivo, rotativo ou turbina	6 meses	12 meses	18 meses	24 meses*
Medidor Padrão de trabalho tipo Coriolis	12 meses	12 meses	12 meses	24 meses
Medidor Padrão de trabalho tipo ultrassônico	12 meses	12 meses	12 meses	30 meses
Medidor Padrão de trabalho com outras tecnologias	6 meses	12 meses	12 meses	12 meses
Medidor em operação tipo deslocamento positivo, rotativo ou turbina	3 meses	6 meses	18 meses	24 meses*
Medidor em operação tipo Coriolis	6 meses	12 meses	12 meses	24 meses
Medidor em operação tipo ultrassônico	6 meses	12 meses	12 meses	30 meses
Medidor em operação com outras tecnologias	3 meses	6 meses	12 meses	12 meses
Temperatura	3 meses	6 meses	6 meses	6 meses
Pressão	3 meses	6 meses	6 meses	6 meses
Trenas e termômetros associados aos tanques de GNL	na	na	na	12 meses
Sistemas de medição automático de nível em tanque de GNL	na	na	na	12 meses
Analizador em linha	6 meses	12 meses	12 meses	12 meses

* Medidores rotativos e de gas natural queimado ou ventilador devem ter o teste de desempenho semestral

Tabela 1: Periodicidades de Calibração para Sistemas de Hidrocarbonetos Líquidos

Fonte: ANP/INMETRO (2013)

Um outro aspecto que deve ser considerado são os requisitos para a realização dessa calibração. De acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005) e do Regulamento Técnico de Medição da ANP/INMETRO (ANP/INMETRO, 2013), os laboratórios que podem executar esse serviço devem demonstrar competência, capacidade de medição e rastreabilidade. O reconhecimento formal da competência de um laboratório de calibração ou ensaio é definido pela sua acreditação que, no Brasil, é somente realizada pelo INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). O conjunto de laboratórios acreditados no país constitui a Rede Brasileira de Calibração (RBC) e o Regulamento Técnico de Medição da ANP/INMETRO (ANP/INMETRO, 2013) obriga que as calibrações, a serem realizadas nos sistemas de medição de óleo e gás, sejam obrigatoriamente realizadas em laboratórios da RBC ou então em laboratórios que sejam signatários do Acordo de Reconhecimento Mútuo da ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) ou da IAAC (InterAmerican Accreditation Cooperation). No tocante a capacidade de calibração, os laboratórios brasileiros e internacionais têm faixas de operação bem definidas. A Tabela 2 sumariza os principais laboratórios internacionais e a Tabela 3 apresenta os existentes no país para uso com hidrocarbonetos líquidos que são o objeto principal deste trabalho. Pode-se verificar que os laboratórios nacionais são limitados a faixas de operação de até 1200 m³/h e mesmo os internacionais não operam com valores superiores a 1260 m³/h.

País	Instituto de Metrologia Vinculado	Faixa de vazão (m ³ /h)	Incerteza (%)	Líquido de teste	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Viscosidade (mm ² /s)	Método de calibração	Padrão
Austria	BEV	0,0018 a 90	0,07 a 0,1	Gasolina, óleo leve	14 a 17	0,05 a 0,6		volumétrico	tanque calibrado
Taiwan	CMS	18 a 360	0,05	Óleo leve	10 a 45	<0,5	2,5 a 150	gravimétrico	tanque pesado
Cuba	INMET	3 a 300	0,1 a 0,2	gasolina, querosene, óleo leve	amb	<0,8		volumétrico	tanque calibrado
Rep Checa	CMI	0,29 a 396	0,15 a 0,30	querosene, óleo leve	0 a 85	0,1 a 3,5		volumétrico	pipe prover
Dinamarca	FORCE	0,4 a 400	0,03	derivados de petróleo				volumétrico	pipe prover
Alemanha	PTB	0,6 a 250	0,1	derivados de petróleo	amb	0,35	0,77	volumétrico	tanque calibrado
Italia	IMGC	0,0036 a 3,5	0,1	querosene, óleo leve	amb	0,15		volumétrico	pipe prover
Japão	NMI	15 a 300	0,03	querosene, óleo leve	15 a 35	0,1 a 0,7	1,4 a 1,9; 4,4 a 7,8	gravimétrico	tanque pesado
Coreia	KRISS	1 a 14,8	0,11	óleo mineral	15 a 30	0,1 a 0,3	600 a 2200	gravimétrico	tanque pesado
México	CENAM	0,002 a 340	0,06 a 0,08	derivados de petróleo	0 a 82	0,1 a 0,4	0,5 a 10	volumétrico	pipe prover
Polônia	GUM	0,4 a 400	0,1	óleo leve	amb		0,3 a 300	volumétrico	pipe prover
Suécia	SP	0,36 a 1260	0,1	óleo leve	20 a 120		300	volumétrico	pipe prover
Holanda	NMI	0,001 a 250	0,04	gasolina, querosene, óleo leve		0,4	0,7 a 8,5	volumétrico	tanque calibrado
UK	NEL	0,00012 a 720	0,03 a 0,08	querosene, óleo leve, óleo pesado	5 a 50	0,8	22 a 30	gravimétrico	tanque pesado

Tabela 2: Laboratórios Internacionais para Calibração com Hidrocarbonetos Líquidos

Fonte: Shimada *et al* (2010)

Mas há ainda uma outra limitação em termos de capacidade dos laboratórios destinados a calibração de medidores de vazão: a possibilidade de operação com óleos de diferentes viscosidades. Shimada *et al* (2010) efetuaram uma análise sobre as operações das principais instalações existentes e que foi sumarizado na Figura 1: Observa-se que tipicamente esses laboratórios conseguem operar com fluidos na faixa de 1 a 8 mPas e escoamentos de até 500 m³/h.

Laboratório	Acreditação INMETRO	Fluido	Faixas	Incerteza
CONAUT	419 de 23/03/2016	Hidrocarbonetos Líquidos	0,5 até 40m ³ /h	0,19%
			>40 até 700 m ³ /h	0,16%
			>700 até 1200 m ³ /h	0,12%
METROVAL	247 de 29/07/2015	Hidrocarbonetos Líquidos	de 2 L/min até 100 L/min	0,04%
			>100 L/min até 10000 L/min	0,10%
			>514 L/min até 10000 L/min	0,10%
			de 1 L/min até <25 L/min	0,09%
			de 25 L/min até <50 L/min	0,04%
			de 50 L/min até 10000 L/min	0,04%
			> 20000 L/min até 25000 L/min	0,10%
IPT	162 de 08/12/2015	Hidrocarbonetos Líquidos	(0,004 até 0,09) m ³ /h	0,08%
			(>0,09 até 0,8) m ³ /h	0,05%
			(>0,8 a 800) m ³ /h	0,03%

Tabela 3: Laboratórios Brasileiros para Calibração com Hidrocarbonetos Líquidos

Fonte: INMETRO (2016)

A conjugação de vazão e viscosidade simultaneamente limitam o uso das instalações principalmente porque o Regulamento Técnico de Medição vigente no Brasil (ANP/INMETRO, 2013) define condições bem estreitas para a realização dessas calibrações:

- a massa específica e viscosidade do fluido de teste não pode variar mais que 20%;
- a sua temperatura também deve ser mantida dentro de um limite de +/- 5°C;
- a pressão do escoamento deve ser mantida em +/- 10% e;
- a vazão do teste deve ser mantida em +/- 10% da vazão operacional.

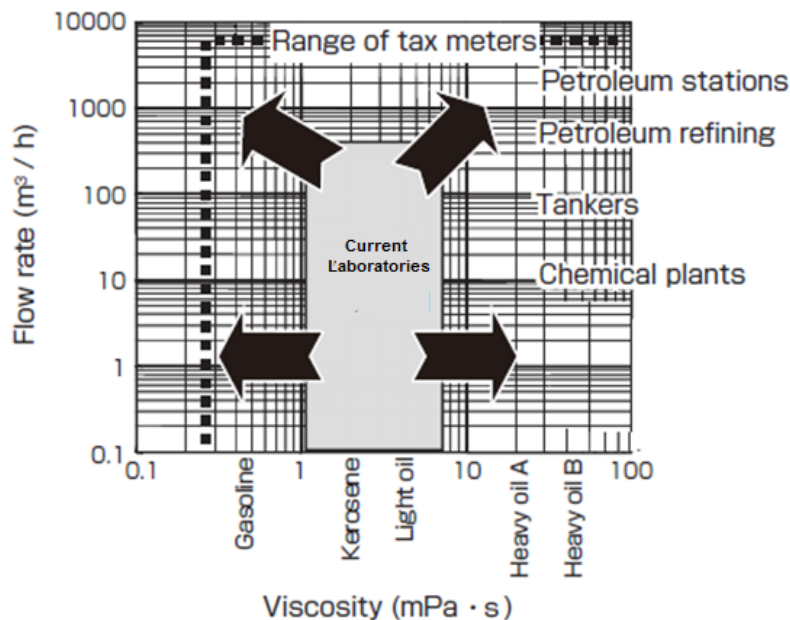


Figura 1: Limites de Aplicação dos Laboratórios em Termos de Vazão e Viscosidade

Fonte: Shimada *et al* (2010)

Essas condições definidas pela legislação brasileira tornam-se um desafio uma vez que o tipo de óleo encontrado no Brasil é do tipo médio/pesado. A Tabela 4 apresenta os tipos de óleo produzidos no país para cada um dos campos de produção. A American Petroleum Institute (API, 1994) define os petróleos em três tipos básicos:

- a. Petróleos Leves: acima de 30 °API ($< 0,72 \text{ g/cm}^3$) - tipo parafínico;
- b. Petróleos Médios: entre 21 e 30°AP – tipo naftênico;
- c. Petróleos Pesados: abaixo de 21°API ($> 0,92 \text{ g/cm}^3$) tipo aromático.

Observa-se que os tipos aromáticos são os mais encontrados e não raro esses campos operam com viscosidades da ordem de 10 a 200 mPas. Barateiro (2014) resumiu as principais aplicações existentes no Brasil e que são apresentadas na Tabela 5. Pode-se verificar que são comuns sistemas operando com faixas de vazão de 500 m³/h porém com altas viscosidades (óleo pesado). E a exploração das áreas do Pre-Sal terão condições ainda mais críticas porque o modelo de produção a ser utilizado é baseado na descarga em navios aliviadores onde encontram-se altas vazões de transferência (até 3000 m³/h).

Tipo de Óleo	Grau API	% Sulfurosos	Frações Leves	Frações Médias	Frações Pesadas
Alagoano	37,4	0,08	27,33% (<210°C)	50,44% (210 a 500°C)	27,23% (>500°C)
Albacora	28,3	0,44	31,88% (<270°C)	28,46% (270 a 450°C)	39,66% (>450°C)
Baiano Mistura	36,7	0,08	20,58% (<210°C)	48,82% (210 a 500°C)	30,60% (>500°C)
Barracuda	25,0	0,52	30,30% (<290°C)	14,57% (290 a 380°C)	55,13% (>380°C)
Urucu	45,6	0,05	45,06% (<210°C)	38,48% (210 a 500°C)	16,46% (>500°C)
Carauína	22,3	1,05	22,33% (<290°C)	12,58% (290 a 380°C)	65,09% (>380°C)
Caravela	40,1	0,07	38,70% (<210°C)	52,70% (210 a 500°C)	8,73% (>500°C)
Ceará Mar	29,5	0,39	31,16% (<270°C)	28,34% (270 a 450°C)	40,50% (>450°C)
Sergipano Terra	25,2	0,4	28,00% (<290°C)	14,50% (290 a 380°C)	57,50% (>380°C)
Condensado Merluza	58,8	0,04	79,13% (<210°C)	20,37% (210 a 500°C)	0,50% (>500°C)
Espadarta	27,0	0,4	32,08% (<270°C)	30,02% (270 a 450°C)	37,90% (>450°C)
Espírito Santo	20,2	0,27	21,32% (<290°C)	13,10% (290 a 380°C)	65,58% (>380°C)
Marlim	19,2	0,78	24,84% (<290°C)	11,85% (290 a 380°C)	63,31% (>380°C)
Sergipano Mar	40,0	0,12	35,10% (<210°C)	48,62% (210 a 500°C)	16,28% (>500°C)
Roncador	21,8	0,76	30,70% (<290°C)	15,40% (290 a 380°C)	53,90% (>380°C)
Piloto 1-ESS-100	17,1	0,57	16,10% (<290°C)	15,10% (270 a 450°C)	68,8% (>450°C)
RGN Mistura	29,5	0,33	28,20% (<270°C)	29,00% (210 a 500°C)	42,80% (>500°C)

Tabela 4: Tipos de Óleo Produzidos no Brasil

Fonte: ANP (2014)

Condições de Operação	Limites de Viscosidades (cP)	Limites de Densidade	Faixas de Vazão (m ³ /h)	Faixas de Pressão (Kg _f /cm ²)	Limites de Viscosidade Dinâmicas (cSt)
Condições Normais	5 a 200	0,88 a 0,92	5 a 500	5 a 30	6 a 227
Piores casos em termos de densidade do óleo	700	0,95	1000	4	750
Piores casos em termos de vazão	140	0,95	3000	5	150

Tabela 5: Características dos Principais Sistemas de Medição de Óleo no Brasil

Fonte: Barateiro (2014)

2 | CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DO LABORATÓRIO

O estudo permitiu elaborar o conceitual do laboratório subdividindo o projeto nos seguintes subsistemas:

- Tanques de armazenamento de óleo: onde ficarão armazenados os óleos minerais que serão utilizados para cobrir toda a faixa de densidade necessária para atender as diversas aplicações;
- Tanque Buffer: onde será efetuado o controle de temperatura do óleo escolhido para a calibração e com isso ajustar-se a viscosidade necessária para o ensaio;
- Medidores Padrão: medidores que serão utilizados para a calibração do medidor a ser ensaiado e que deverão cobrir a faixa necessária, sendo escolhido o conceito de calibração por *master-meter*;
- Calibradores dos padrões: conjunto de provadores que farão a calibração

- periódica dos medidores padrão nas condições mais próximas da operação;
- Bombas de escoamento: conjunto de bombas que farão todo o escoamento do laboratório;
 - Controle de pressão: sistema composto de uma válvula de controle que irá permitir fazer o controle da pressão da linha de teste;
 - Limpeza das linhas: sistema que permite a limpeza das linhas entre ensaios eliminando a possibilidade de contaminação dos óleos armazenados;
 - Automação e Medição: conjunto de instrumentos e sistema de controle operacional do laboratório.

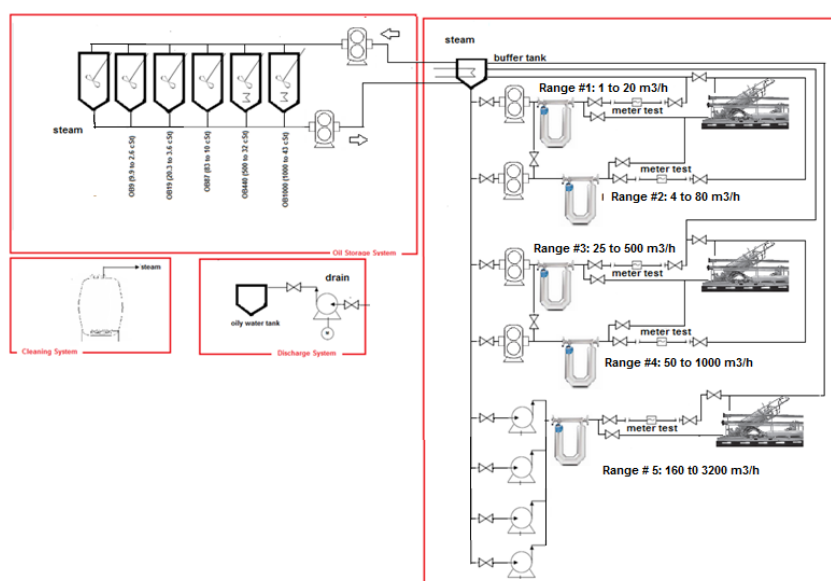


Figura 2: Esquemático básico do laboratório

2.1 Tanques de Armazenamento

O projeto considerou a necessidade de seis tanques de armazenamento com 25.000 litros sendo que cinco conterão óleos básicos e um será destinado como reserva e com isso possibilitar o uso de um óleo específico atendendo as condições específicas de uma determinada aplicação. Foram especificados óleos fabricados pela Petrobras Distribuidora S.A, marca Lubrax com as seguintes características:

- Óleo # 1: Lubrax OB9, código BR0118, tipo mineral naftênico com densidade de 0,8537 @ 20/4 °C, viscosidade 9,90 cSt @ 40 °C e 2,61 cSt @ 100 °C;
- Óleo # 2: Lubrax OB19, código BR0119, tipo mineral naftênico com densidade de 0,9017 @ 20/4 °C, viscosidade de 20,38 cSt @ 40 °C e 3,59 cSt @ 100 °C;
- Óleo # 3: Lubrax OB87, código BR0123, tipo mineral parafínico com densidade de 0,8765 @ 20/4 °C, viscosidade de 83,95 cSt @ 40 °C e 10,23 cSt @ 100 °C;

@ 100 °C;

- d. Óleo # 4: Lubrax OB440, código BR0126, tipo mineral parafínico com densidade 0,9023 @ 20/4 °C, e viscosidade 502,1 cSt @ 40 °C e 32,46 cSt @ 100 °C.
- e. Óleo # 5: Lubrax OB1000, código Pb-0051, tipo mineral parafínico com densidade de 0,9340 @ 20/4 °C, e viscosidade de 1000 cSt @ 40 °C e 43 cSt @ 100 °C.

A Figura 3 sumariza as faixas de operação desses óleos em termos da viscosidade que varia com a temperatura. Observa-se que se consegue cobrir a faixa de 2,61 a 1000 cSt.

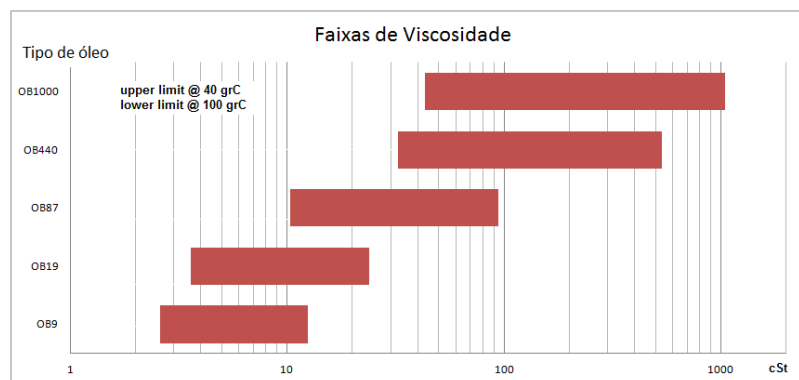


Figura 3: Faixas de viscosidade do laboratório

2.2 Tanque Buffer

A solução considerou o uso de um tanque buffer que será responsável pelo preenchimento das linhas de teste e controle da temperatura do óleo escolhido. Esse tanque foi projetado com uma capacidade de 20.000 litros e para o sistema de aquecimento foi considerado uma malha de injeção de vapor. O projeto considerou uma variação na temperatura do óleo de 40 a 100°C que permite o controle da viscosidade do óleo de teste. A Figura 4 sumariza como irá variar a viscosidade de cada tipo de óleo com essa temperatura mostrando a possibilidade de uso na faixa de 2,61 a 1000 cSt.

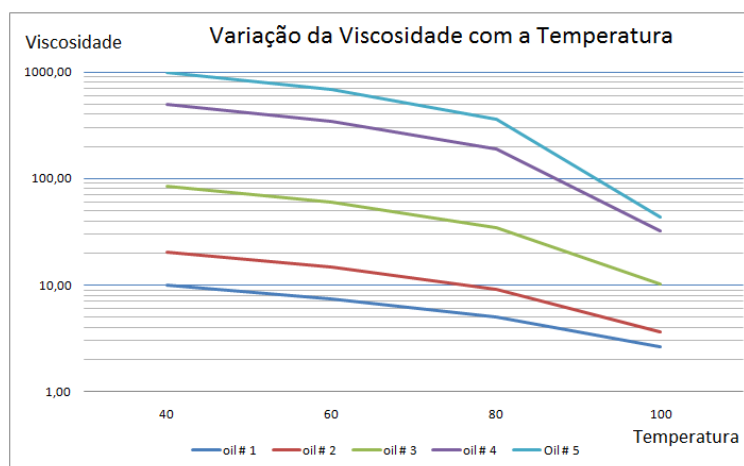


Figura 4: Controle de viscosidade do laboratório

2.3 Medidores Padrão

Para o atendimento das faixas de calibração foram especificados medidores mássicos por princípio Coriolis uma vez que os mesmos apresentam classes de incertezas baixas ($\pm 0,05\%$ da vazão) e não sofrem a influência das variações de viscosidade que serão encontradas no laboratório. Foram consideradas para o laboratório cinco faixas de operação cobrindo de 1 até 3200 m³/h. A Figura 5 sumariza as cinco faixas especificadas sendo que:

- Faixa # 1: especificado um medidor mássico com diâmetro de 1”;
- Faixa # 2: especificado um medidor mássico com diâmetro de 2”;
- Faixa # 3: especificado um medidor mássico com diâmetro de 6”;
- Faixa # 4: especificado um medidor mássico com diâmetro de 8”;
- Faixa # 5: especificado um medidor mássico com diâmetro de 12”.

2.4 Calibradores dos Padrões

Foram especificados provadores compactos que irão calibrar os medidores mássicos Coriolis. Para tanto o projeto considerada a possibilidade de alinhamento dos medidores mássicos com os provadores e utilizando o fluido de processo de teste. Foram especificados três provadores que possuem capacidade para a calibração dos cinco medidores mássicos padrões:

- Provador # 1: capacidade de 227 l/h a 227 m³/h que pode calibrar os medidores mássicos de 1 e 2”;
- Provador # 2: capacidade de 1,5 a 1.595 m³/h que pode calibrar os medidores mássicos de 6 e 8”;
- Provador # 3: capacidade de 3,9 a 3.972 m³/h que pode calibrar o medidor mássico de 12”.

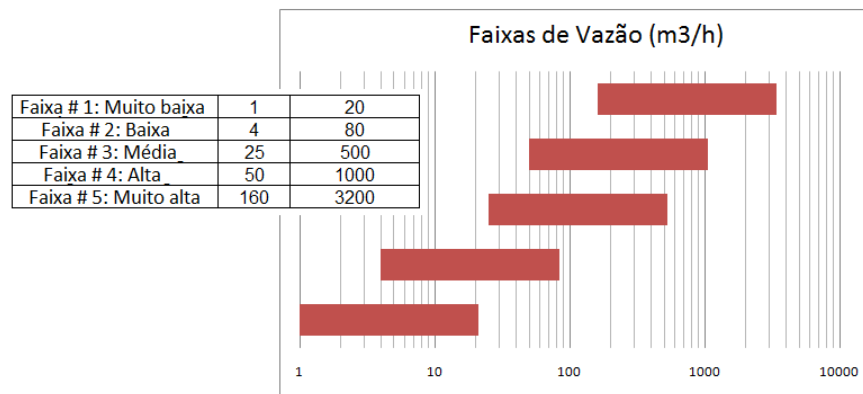


Figura 5: Faixas de Vazão do Laboratório

2.5 Bombas de Escoamento

Como serão escoados óleo com alta viscosidade, foram escolhidas bombas de engrenagens para as linhas de escoamento de muito baixo (29 m³/h @ 1 g/cm³), baixo (210 m³/h @ 1 g/cm³), médio (600 m³/h @ 1 g/cm³), e alta vazão (duas de 600 m³/h @ 1 g/cm³), e centrífugas para a linha de muito alta vazão (quatro bombas de 1400 m³/h @ 1 g/cm³). O fato de usarmos bombas centrífugas para a a linha de muito alta vazão irá fazer a limitação da viscosidade em 40 cSt nesse escoamento. Para os demais escoamentos (dos tanques para o tanque buffer e limpeza das linhas foram especificadas bombas de engrenagens de 20 m³/h @ 1 g/cm³).

A capacidade dessas bombas e as condições do escoamento levaram ao dimensionamento dos motores elétricos para seu acionamento. Assim as bombas de 29 m³/h irão utilizar motores de 20 kW, as bombas de 210 m³/h irão usar motores de 112 kW, as bombas de 90 m³/h irão usar 80 kW, as bombas de 600 m³/h irão usar motores de 600 kW e as bombas de 1400 m³/h irão utilizar motores de 600 kW (potência igual as bombas das faixas média e alta porque haverá limitação da viscosidade para essa linha).

2.6 Controle de Pressão

O controle de pressão é efetuado através da instalação de uma válvula de controle na linha de retorno de cada uma das linhas de vazão de teste. Serão utilizadas válvulas de controle nas linhas de 2" (vazão muito baixa), 4" (vazão baixa), 8" (vazão média), 12" (vazão alta) e 20" (vazão muito alta). As válvulas de controle foram dimensionadas para permitir o controle da pressão entre 3 e 20 kgf/cm² e essa limitação é dada pela classe de pressão do mangote de conexão entre o o piso dos medidores e a linha de retorno conforme mostrado na Figura 6.

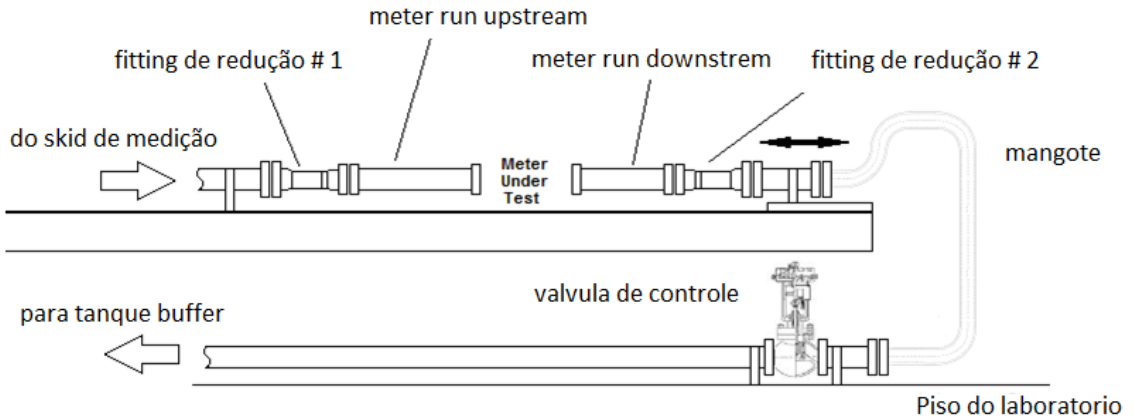


Figura 6: Detalhe do Controle de Vazão do Laboratório

2.7 Limpeza das Linhas

Para a limpeza das linhas estamos considerando a utilização de um sistema de injeção de vapor que irá drenar os resíduos de água oleosa para um tanque de descarte com capacidade de 15.000 litros conforme pode ver visualizado na Figura 7. Também está previsto um sistema de inertização das linhas com nitrogênio após o processo de limpeza.

2.8 Sistema de Automação e Instrumentação

O projeto prevê um sistema de automação completo com toda a instrumentação necessária para a automatização de todas as atividades do laboratório incluindo a seleção do óleo a ser utilizado, preenchimento da linha de teste, rotinas de calibração dos medidores padrão, rotinas de calibração dos medidores a serem ensaiados, controle de temperatura no tanque buffer, controle de pressão da linha de teste, retorno do óleo da linha testada ao tanque original, limpeza das linhas e inertização.

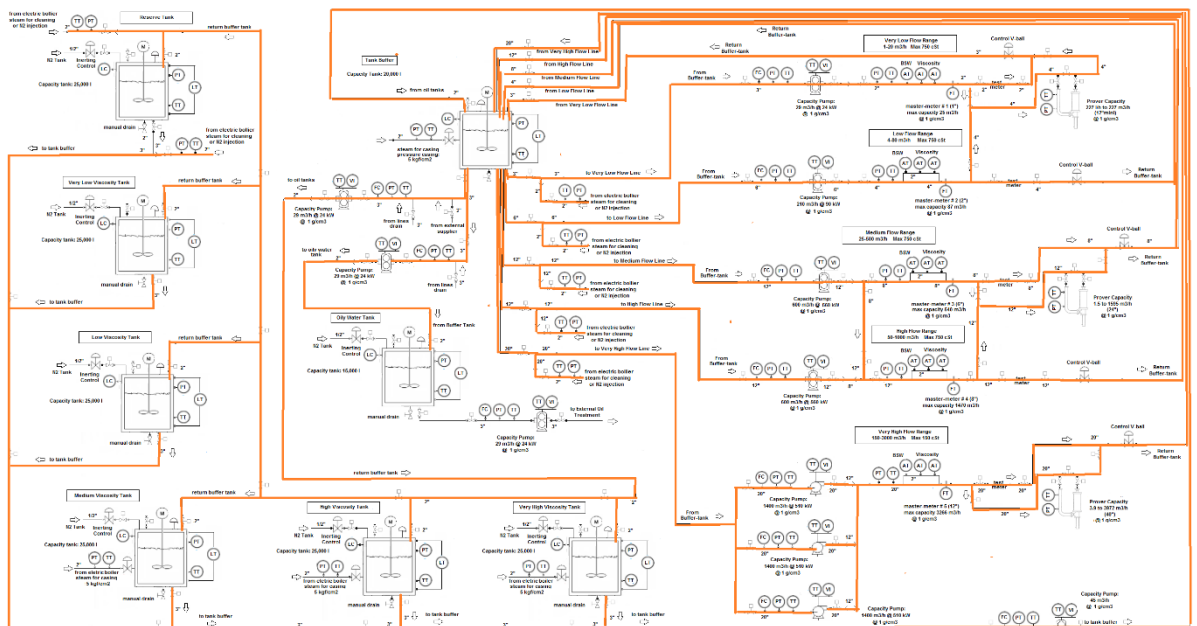


Figura 7: Detalhe do Sistema de Limpeza com Vapor e Tanque de Descarte

3 | CONCLUSÃO

Anualmente cerca de USD 15 M com calibrações de medidores de óleo realizadas no Brasil e no exterior e após a entrada dos campos de produção do Pre-Sal, estima-se chegar a valores que superam USD 25 M. Grande parte desse montante (cerca de 70%) são gastos com calibrações realizadas principalmente em laboratórios da França e USA, o que já garante a demanda de um grande laboratório no país. Esse fato por si já é importante, porém fica mais crítico quando se sabe que essas calibrações atualmente não estão atendendo a todos os requisitos previstos no Regulamento Técnico de Medição. A importância de a realização das calibrações com condições similares as da operação do medidor foi estudado por Lunde, Frøysa e Folkestad (2007), que encontraram impactos da ordem de 0,262% em medidores ultrassônicos e que pode gerar diferenças de alguns milhões de dólares no recolhimento dos royalties e participações especiais. O projeto concluído permite uma operação com faixas de até 3200 m³/h e viscosidade de até 1000 cSt, com controle de temperatura de até 100°C e pressão de até 20 kgf/cm²: esses limites são suficientes para atender a grande maioria das aplicações encontradas no Brasil e poderia ser inclusive referência para outros países que tivessem condições semelhantes às aqui encontradas.

REFERENCIAS

ABNT NBR ISO 10012, “Sistemas de gestão de medição” – Requisitos para os processos de medição e equipamentos de medição; Rio de Janeiro: ABNT, 2004

ABNT NBR ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração”, Rio de Janeiro: ABNT, 2005

ABNT NBR ISO 9001, “Sistemas de gestão da qualidade” – Requisitos; Rio de Janeiro: ABNT, 2000

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO / INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA - Portaria conjunta n° 1 - Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro, 2000

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO / INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA - Portaria conjunta n° 1 - Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro, 2013

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Manual of Petroleum Measurements Standards. Washington (USA): API, 1994

BARATEIRO, Carlos E. R. B., A Automação para o Controle de Processos Industriais em Projetos Complexos, 2014, Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói: 2014.

INMETRO. Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia - VIM Duque de Caxias (RJ):1995

LUNDE, Per; FROYSA, Kjell-Eivind; FOLESTAD, Trond. Pressure and Temperature Effects for Ormen Lange Ultrasonic Gas Flow Meters. In: 25th International North Sea Flow Measurement Workshop, 2007, Anais...Gardermoen (Noruega), 2007

SARAIVA, Celso Pinto; COUTINHO, Maria Angélica de Oliveira; O que, Quando, Como e Onde Calibrar Equipamentos. In: Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia, 2006, Anais...São Paulo: Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, 2006

SHIMADA, Takashi; DOIHARA, Ryouji; YOSHIYA, Tera; TAKAMOTO, Masaki. Development of Primary Standard for Hydrocarbon Flow and Traceability System of Measurement in Japan. Synthesiology, v.3, n.1, p.26-35, 2010

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-237-1

