

Remoção da Acidez Presente em Óleo Diesel Utilizando $MgNiO_3$ em Unidade Piloto

Rogério Lopes da Silva, José Celso da Silva Lima, Guilherme Cardim Gouveia de Lima, Alex Elton de Moura, Ailton Cesar Gomes Baptista.

Resumo – O trabalho aqui descrito teve o propósito de desenvolver, construir, instalar e operacionalizar uma unidade piloto que foi usada no tratamento e remoção da acidez presente no óleo diesel via adsorção. Para prevenir tal degradação natural do óleo diesel armazenado por longos períodos de tempo, foi sintetizado e utilizado o óxido misto $MgNiO_3$, que tem a propriedade de remover em 45% esses ácidos presentes no óleo. A unidade piloto (UP) permitiu prolongar o período de armazenamento do óleo, devido à remoção de sua acidez, reduzindo custos operacionais com substituição e descarte de óleo. O uso do Sistema também traz como benefício o aumento da vida útil dos motores, que trabalharão com óleo menos ácido, pois a cada 20% de diminuição da acidez no óleo, prolonga-se a vida útil do motor em um ano. A queima do óleo diesel menos ácido também acarreta em uma redução das emissões de poluentes.

Palavras-chave – Óleo Diesel, Perovskita, Adsorção.

I. INTRODUÇÃO

Financiado pela Termopernambuco S.A. e executado pelo Centro de Gestão de Tecnologia e Inovação – CGTI-NE, o projeto de pesquisa, “TPE 49 - Desenvolvimento de um protótipo ou unidade piloto (UP) (Equipamento + Software (Simulação+Supervisor)+Tratamento dos dados) para remoção de acidez presente em óleo diesel”, concluído, código ANEEL PD-2290-0049/2012, dedica-se a mitigar a acidez nascente no óleo diesel estagnado através de uma unidade de tratamento piloto, automatizada, com uso do óxido misto $MgNiO_3$.

Mesmo sendo uma planta que opera a gás natural, a Termopernambuco possui 4 (quatro) tanques de 2.000 Litros cada com óleo diesel, que são utilizados para a geração de eletricidade em momentos de backup.

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, isto é, um composto formado por átomos de carbono, hidrogênio, e em baixas concentrações, por enxofre, nitrogênio e oxigênio, e é

utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel e otto), empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, ônibus, caminhões e geração de energia elétrica [1].

Desde a adição obrigatória do biodiesel ao diesel, o mercado tem relatado uma série de problemas relacionados à mistura, que se intensificaram com a adição de 5% de biodiesel ao diesel (B5). Estudos demonstram que quanto maior o teor de biodiesel, maior será a biodegradabilidade, que ocasionará alteração nas propriedades físicas e químicas, com a produção de sólidos visíveis [17], [32].

Dentre os principais problemas estão o entupimento de filtros, o surgimento de borras, a proliferação de bactérias e a necessidade de manutenções mais frequentes, além da rápida degradação do combustível.

Segundo a resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012, o certificado de garantia do diesel será questionado após 30 dias de estagnação. Após esse período as alterações físicas e químicas serão intensificadas devido ao processo natural de acidificação do óleo (que ocorre de forma exponencial), sendo preferido pelas concessionárias fazer uso do diesel mesmo sem a real necessidade [29].

Para prevenir tal degradação natural, foi desenvolvido o óxido misto $MgNiO_3$, que tem a propriedade de remover um percentual bastante favorável desses ácidos [2], [3], [9], [31].

Houve, portanto, a necessidade de dividir este projeto em duas grandes partes: 1- Ampliação da escala de síntese do óxido misto $MgNiO_3$ já desenvolvido na fase anterior dessa pesquisa, no projeto de P&D TPE 37; 2- Desenvolvimento, construção e operacionalização de uma unidade piloto, que possa ser usada no tratamento e remoção da acidez presente no óleo diesel, projeto de P&D TPE 49.

Uma vez atingidos estes objetivos, foi possível retornar as características do diesel a algum ponto próximo ao início da sua degradação, e, portanto, prolongar seu período de estagnação mantendo a qualidade do combustível.

Por fim, o tratamento do óleo diesel com o óxido misto na unidade piloto teve como principal objeto a redução da necessidade de compra de óleo, potencial redução de custos de manutenção, redução de impactos ambientais. Indiretamente cita-se a redução da emissão de gases poluentes e consequentemente geração de créditos de carbono, além da geração de valor agregado com os coprodutos derivados da remoção dos ácidos.

A Unidade Piloto (U.P.) é um sistema composto de diversos equipamentos e componentes, elétricos, eletrônicos, hidráulicos que juntos compõem o sistema de tratamento do

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do VII Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (VIII CITENEL), realizado na Costa do Sauípe/BA, no período de 17 a 19 de agosto de 2015.

R. L. Silva, J. C. S. Lima, A. Moura, estudam na ‘Universidade federal de Pernambuco’ (e-mails: rogerio.lopes@buenomak.com.br; eng.celsolima@gmail.com; alexelton@gmail.com).

G. C. G. Lima trabalha no ‘Centro de Gestão de Tecnologia e Inovação (CGTI-NE)’ (e-mail: guilherme@buenomak.com.br).

A. C. G. Baptista, trabalha na Termopernambuco S.A. (e-mail: abaptista@neoenergia.com).

óleo diesel. Capaz de remover de 25 % – 45% da acidez presente no óleo diesel armazenado e usado nos motores de back-up.

O produto principal do projeto visou a construção de um Sistema de Tratamento de óleo diesel. O sistema visa a remoção da acidez presente em óleo estagnado por longos períodos via adsorção. De acordo com a literatura, a técnica de adsorção utilizando óxido misto é a que apresenta a melhor relação custo benefício para essa aplicação em comparação com outras técnicas existentes, como microondas, eletroquímica, etc. Além disso, é o método que apresenta melhor rendimento e controle do processo [7], [11], [21] e [27].

Nas fases anteriores do projeto, foi desenvolvido o óxido misto (TPE 37) e a unidade piloto que permitirá sua aplicação nas usinas (TPE 49). Atualmente, de acordo com as informações coletadas pela equipe, as usinas termelétricas descartam o óleo diesel após o seu período de validade, não se utilizando de nenhuma técnica ou meio de recuperação desse combustível.

II. DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

A. Estado da Arte

A necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, de racionalizar as formas de utilização da energia e de desenvolver os métodos de obtenção de produtos com o impacto menos agressivo ao meio ambiente, tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos materiais [32].

No presente, a produção de novos óxidos mistos podem ser considerados como uma tecnologia estratégica para o século XXI. A teoria de adsorção iniciou-se com o trabalho fundamental de Langmuir e tem sido extensivamente estudada durante os últimos setenta anos e hoje constitui um dos assuntos mais importantes da química moderna de superfície [4].

A adsorção é um dos processos mais eficientes no tratamento de efluentes, empregados pelas indústrias para reduzir a concentração de compostos poluentes, tanto orgânicos como inorgânicos. Os processos de adsorção para a purificação de vinho e óleos têm sido utilizados por séculos.

Na indústria alimentícia com processos fermentativos, a adsorção é utilizada em processos de remoção de moléculas indesejáveis. Exemplos como esses serão mais frequentes à medida que a diminuição dos custos de produção se der via novos processos, ou complementação dos mesmos, e à medida que a legislação de controle ambiental se torne mais rigorosa [17].

Levando-se em consideração a utilização crescente dos derivados do petróleo, como a gasolina, a emissão de enxofre e de outros compostos nocivos para a atmosfera constitui, assim, um dos grandes problemas ambientais da atualidade.

Este problema poderá agravar-se ainda, se não forem tomadas as devidas precauções, uma vez que reservas de combustíveis com baixo teor de enxofre e ácidos naftênicos atualmente são raros.

Além de problemas ambientais, a presença de ácidos or-

gânicos e compostos naftênicos nas frações de petróleo é altamente indesejável uma vez que resultam na corrosão dos equipamentos e unidades. Estes compostos são também responsáveis por reduzir o desempenho dos motores usando tais combustíveis [17] e [32].

O novo desafio é usar o processo de adsorção para remover seletivamente estes compostos naftênicos dos combustíveis líquidos, pois a adsorção pode ser realizada a temperatura e pressão de 28 °C e 1,0 atmosfera, respectivamente.

A adsorção pode ser descrita como fenômeno de acúmulo de espécies (adsorbato) sobre uma superfície (adsorvente). Portanto, a adsorção ocorre em interfaces sólido/gás, sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/líquido, cada caso dispondo de métodos experimentais e aplicações industriais próprias e diversas [11].

A correta seleção do óxido misto é muito importante para o procedimento adsorativo em que será utilizado.

Um processo que contribui para o avanço da síntese de materiais homogêneos em escala atômica foi descrito em 1967 por Maggio P. Pechini, no qual descreve a rota de obtenção de cerâmicas por reações entre um ácido alfa carboxílico e um glicol, em quantidades estequiométricas, com isso, uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas se tornou possível [18] e [42].

Segundo Cristiane, 2010 e colaboradores, o método desenvolvido por Pechini, com inúmeras variações tem sido amplamente utilizado para a obtenção de diversos tipos de filmes finos e cerâmicas, como as perovskitas, por exemplo.

Perovskitas são óxidos caracterizados por possuírem uma única estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos e por exibirem propriedade do estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar mediante trocas na composição química, dando lugar a interessantes propriedades catalíticas e adsorativas [19].

Estes sólidos são fortemente resistentes a altas temperaturas, estáveis mecânica e quimicamente em condições de reação e apresentam interessantes propriedades condutoras elétricas.

B. Metodologia de Síntese do Óxido misto $MgNiO_3$

PECHINI, (1967) que desenvolveu uma síntese química baseada em poliésteres a partir de citratos baseada na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado, usando ácidos hidro carboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico), e um álcool polihidróxi, como o etileno glicol.

O mérito maior desse processo é obter um precursor polimérico homogêneo, compostos de moléculas poliméricas ramificadas em que os cátions se encontram uniformemente distribuídos e com a mesma estequiometria dos metais constituintes nos óxidos finais [42].

A Figura 1 mostra a reação entre o íon metálico (M^{2+}) e o ácido cítrico:

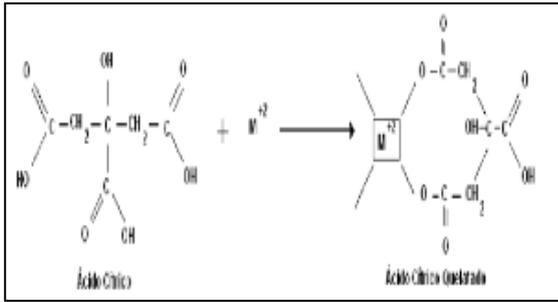


Figura 1: Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico).

A reação química entre o ácido cítrico quelatado e o etileno glicol provocam reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. A Figura 2 mostra uma representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação [N].

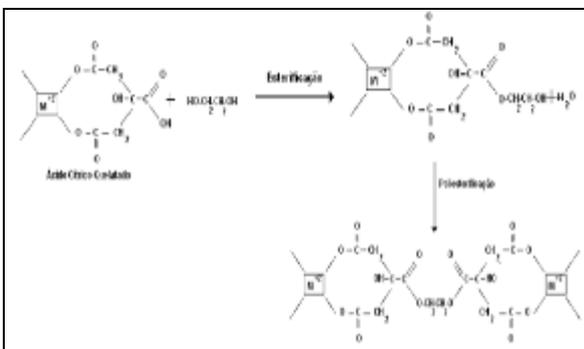


Figura 2: Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação.

O óxido misto foi sintetizado no reator de síntese (Figura 3) e as amostras policristalinas de composição nominal da perovskita do tipo $MgNiO_3$, utilizando como precursores: acetato de magnésio tetrahidratado $C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$, nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ácido cítrico, etileno glicol (direcionador estrutural) e água destilada.

Para a obtenção do gel foi adicionada a 20 L de água destilada a massa de ácido cítrico em um reator, com volume nominal de 50 L, em agitação moderada por 20 minutos a temperatura na faixa de $(60 - 70)^\circ C$, em seguida foi adicionada a massa de nitrato de níquel à solução permanecendo mais 40 minutos sob mesma faixa de temperatura. Sequencialmente foi adicionada a massa de acetato de magnésio e durante mais 20 minutos manteve-se a mesma faixa de temperatura.

Após essa primeira etapa, a temperatura da solução foi elevada para uma faixa entre $(85 - 90)^\circ C$, e em seguida foi adicionado o volume de etileno glicol à solução (com uma relação estequiométrica de 1:3) em relação ao ácido cítrico, permanecendo sob agitação por 60 minutos.

Foi realizado um tratamento térmico em um forno tipo mufla, submetendo-se o gel (solução) a uma temperatura de $300^\circ C$ por 120 minutos e em seguida, submetendo o pó resultante a uma temperatura de $900^\circ C$ por 240 minutos.



Figura 3: Reator de síntese e/ou preparação do óxido misto.

C. Montagem Hidráulica

A fim de verificar a existência de vazamentos nas tubulações, o óleo foi bombeado de um tanque para o outro passando pelo filtro prensa (Figura 4) repetidas vezes e variando a vazão de óleo diesel, sem o tratamento do catalisador. As vazões empregadas no teste foram as respectivas: 100 a 1000 Litros/h.

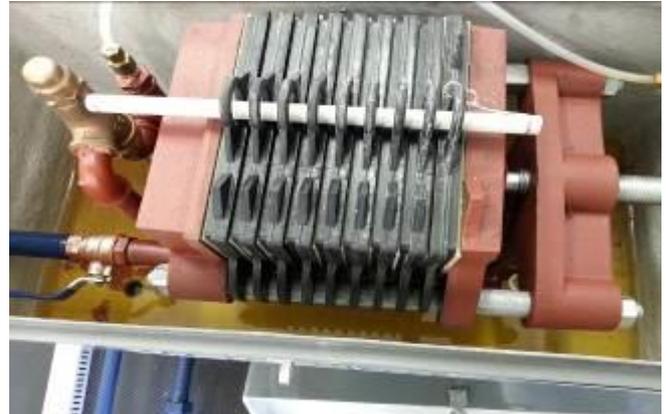


Figura 4: Filtro prensa.

A maior perda de carga encontrada no sistema equivale a 0,3 m.c.a.

Em paralelo foram testados o sistema de agitação, fazendo variações de 100 a 220 rpm e de estanqueidade do sistema de tubulações.

Todos os testes supracitados foram realizados operando a unidade piloto em sistema manual, e automático (via supervisorio). Todo o controle e operação foram feitos no supervisorio como pode ser visto nas Figuras 5 e 6.



Figura 5: Sistema de controle da U.P. (Supervisório).



Figura 6: Unidade Piloto (U.P.).

D. Automação da Unidade Piloto

O sistema elétrico é a base de todo o funcionamento da U. P. uma vez que qualquer operação de tratamento ou transferência do óleo não pode ser realizada sem o mesmo. Muitos componentes fazem parte da malha elétrica do sistema.

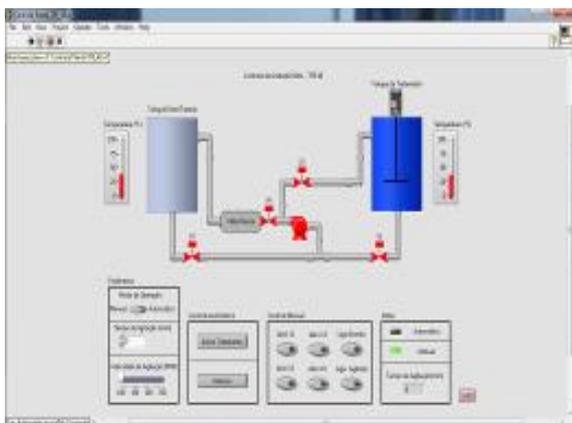


Figura 7: Sistema de controle da U.P. (Supervisório).

Na tela do supervisório (Figura 7) o usuário pode controlar qualquer ação do sistema através de cada componente, por exemplo, abrir e fechar válvulas, ligar e desligar a bomba e agitador. Existem também dois indicadores de temperatura, tempo transcorrido e o ajuste da rotação do motor.

E. Metodologia de Uso do Óxido misto

Foram preparados quatro volumes de 1 Litro do óleo diesel, o primeiro seguiu diretamente para o laboratório de combustíveis credenciado da ANP a fim de se aferir as condições iniciais do diesel. Nas três alíquotas restantes, cada uma com volume de 1 Litro, foram adicionados 10g do óxido misto $MgNiO_3$ sob agitação.



Figura 8: Oxido misto $MgNiO_3$ (Na forma de gel) antes do tratamento térmico e calcinação.

Cerca de 8 horas (tempo de saturação do óxido misto) após a adição do material o mesmo foi retirado do óleo por meio de filtração e em seguida encaminhado para análise. Este tempo foi empregado para se garantir que o sistema havia alcançado o equilíbrio de adsorção.



Figura 9: Oxido misto $MgNiO_3$ (Na forma de gel), após o tratamento térmico a 300 °C e posterior calcinação a 900 °C.

III. RESULTADOS

A. Síntese do Adsorvente $MgNiO_3$

- Caracterização Textural (adsorção - dessorção de N_2 por BET)

A área superficial específica para o material (óxido misto) $MgNiO_3$ (Figura 7) foi determinada usando o método de BET (*MultiPoint*) com valor de 6,52 m^2/g de adsorvente, cujo tamanho da área superficial específica varia de 5 – 20 m^2/g de adsorvente.

O volume do microporo ou volume poroso do material óxido misto foi $2,16 \text{ cm}^3 / \text{g}$ de adsorvente usando o método NLDFT (*method cumulative pore volume*).



Figura 7: Óxido misto com tratamento térmico a 300 °C (esquerda), calcinado a 900 °C (direita).

- Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 9 pode-se observar a formação da estrutura do óxido misto (MgNiO_3), desde os sais percursores até a completa formação do cristal, que corresponde a linha azul, calcinado a 900°C por 4 horas e em preto (o primeiro de baixo para cima) o material não-calcinado (submetido apenas ao tratamento térmico a 300°C por 4 horas).

Observa-se que no material submetido apenas ao tratamento térmico de 300°C por 4 horas apresentou amorfismo considerável, justificado pela presença de impurezas (matéria orgânica e metais) que não foram evaporadas durante o tratamento térmico a 300°C.

Tais impurezas serão identificadas nas análises de espectroscopia na região do infravermelho.

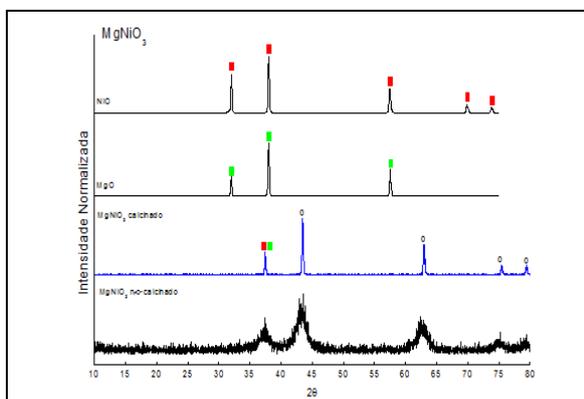


Figura 9: Difratogramas **■**: NiO (Óxido de Níquel); **■** MgO (Óxido de Magnésio); e **■** MgNiO_3 (Óxido misto de Magnésio e Níquel).

Cita-se, ainda, como estrutura do tipo perovsquita com picos característicos da estrutura formada entre 40 – 45 graus e entre 60 – 65 graus. Observa-se a formação do óxido misto tipo perovsquita.

- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho FTIR médio.

Comparando-se as amostras calcinadas e não calcinadas é possível dispor os sinais de absorção no infravermelho observados nos espectros de cada amostra são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Sinais de absorção observados na região do infravermelho

MgNiO_3	
Não Calcinada	Calcinada
3.422 cm^{-1}	3.440 cm^{-1}
1.632 cm^{-1}	--- x --
1.419 cm^{-1}	---
1.325 cm^{-1}	--- x --

Com base na Tabela 1, pode-se então concluir que:

- Os espectros das amostras nas formas NÃO CALCINADAS apresentaram sinais de absorção entre 2000 - 600 cm^{-1} , indicando presença de material orgânico;

- Embora o processo de preparação das amostras NÃO CALCINADAS envolvesse tratamento térmico a 300 °C, as mesmas apresentaram a absorção em torno de 3.480 cm^{-1} atribuída à presença de moléculas de água e/ou compostos orgânicos de partida com grupos hidroxilas;

- Os espectros das amostras CALCINADAS não apresentaram sinais significativos de absorção na região entre 2.000 – 600 cm^{-1} , indicando eliminação de material orgânico devido à calcinação;

- As bandas de absorção em torno de 3.480 cm^{-1} (estiramento O-H) também se apresentaram mais intensas nos espectros das amostras NÃO CALCINADAS. Esta observação pode ser atribuída ao processo de calcinação que promove uma melhor desidratação dos óxidos sintetizados.

- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A micrografia do material calcinado é apresentada na Figura 10.

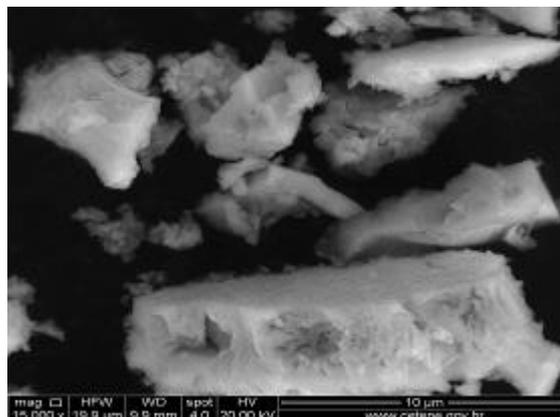


Figura 10: Microscopia Eletrônica de Varredura do óxido misto MgNiO_3 com ampliação de 15.000.

- Análises Termogravimétricas (TG/ATD)

O resultado da análise termogravimétrica da amostra na forma não calcinada é apresentado nas Figura 11. De modo geral, foram observados 03 processos de perda de massa para as amostras na forma não calcinada.

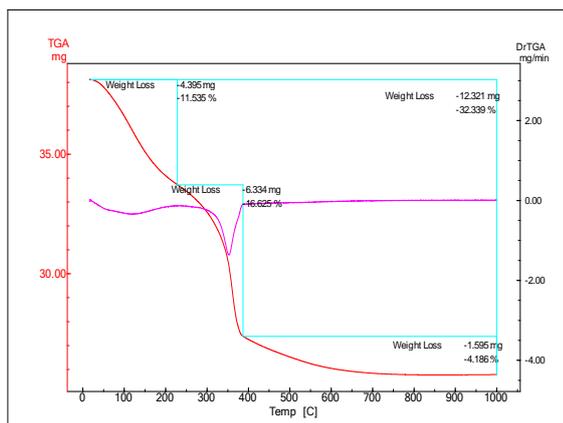


Figura 11: Termogramas (TG) da amostra $MgNiO_3$ na forma não calcinada.

A Tabela 2 a seguir apresenta os principais resultados das análises termogravimétricas.

Tabela 2: Principais resultados das análises termogravimétricas.

Amostra	1º Processo		2º Processo		3º Processo	
	% perda de massa total	% Perda de massa total				
$MgNiO_3$	11,395 %	16,625 %	4,186 %		32,339 %	

Podemos, então, concluir que:

- As amostras não calcinadas apresentaram 03 estágios de perda de massa que ocorrem nos intervalos de 0 – 150 °C; 150 – 400 °C; e 400 – 750 °C;
- Os processos de perda de massa das amostras não calcinadas podem envolver perda de umidade, água de hidratação dos sais e moléculas orgânicas (etilenoglicol, acetatos); análises termogravimétricas acopladas com FTIR podem definir estes mecanismos;

B. Comissionamento da Unidade Piloto

Óleo diesel foi colocado inicialmente no tanque de tratamento e o sistema foi testado. Na Figura 13, as válvulas em verde indicam que o componente está acionado e as linhas em azul representam as possibilidades de fluxo nas tubulações. Desta forma o usuário pode identificar visualmente o que acontece na UP Figura 12.

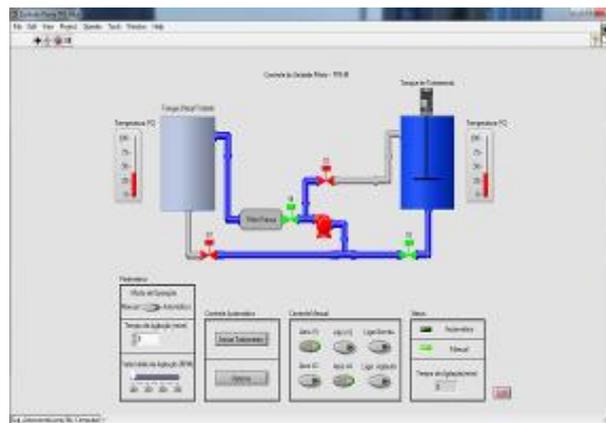


Figura 12: Sistema de controle da U.P. (Supervisório).

Verificou-se que o sistema não possui vazamentos, e que a agitação inferior ou equivalente a 250 rpm é suficiente para promover a homogeneização do diesel.

Figura 13: Testes de vazamentos na unidade piloto.



C. Operação Total do Sistema

A operação do sistema de remoção ou unidade piloto de remoção de acidez presente no óleo diesel se faz de duas maneiras:

Manual – Usada para manutenção, troca de papel de filtro, reparos na unidade piloto, além de faz funcionar a unidade e,

Para o controle do sistema podemos selecionar o modo de operação, manual ou automático. No modo automático, todo o tratamento de óleo é feito sem a interferência do usuário, sendo mostrado pelo programa à etapa que está sendo feita (através de cores nas linhas do sistema).

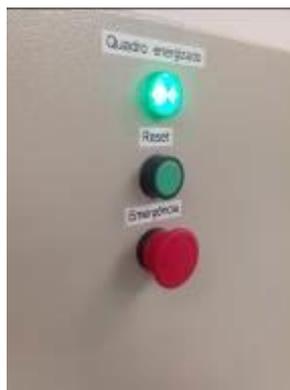


Figura 14: Sistema de controle da U.P. (Supervisório).

No modo manual de boas práticas (Figura 15) o usuário tem a possibilidade de controlar separadamente quaisquer umas das válvulas do sistema, agitador e bomba, sendo aconselhável usar apenas para manutenção e/ou possível troca do papel de celulose do filtro pressa.

Para isso transferindo o curso do fluxo de um tanque para o outro sem passar pelo filtro pressa.

Foi elaborado um Guia de Referência (Manual de boas práticas da UP) apresentando critérios mínimos de segurança recomendados para o sistema de tratamento do óleo diesel a serem aplicados pela equipe de comissionamento, operação e manutenção do sistema da UP.

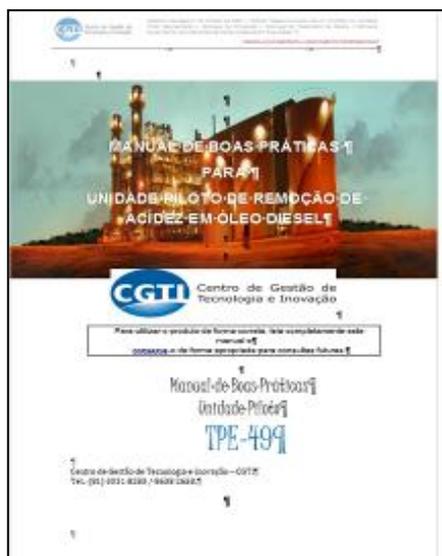


Figura 15: Manual de Boas Práticas (U.P. – TPE-49).

Este Guia de Referência abrange os aspectos de segurança a serem considerados, desde o período de comissionamento e “Start-Up” da instalação até o uso final do combustível, incluindo serviços de manutenção, revisões e inspeções periódicas dos vários componentes e equipamentos da UP.

Este documento não tem função de norma nem substitui as obrigações necessárias requeridas por autoridades locais, estaduais ou federais quanto aos aspectos de segurança a serem cumpridos para obtenção de licenças de instalação e/ou funcionamento de um sistema de tratamento de óleo diesel com o material adsorvente.

Este documento deve ser utilizado por pessoal qualificado, com conhecimento teórico e prático sobre sistemas de

tratamento de óleo diesel e experiência adequada em operação e manutenção dos vários componentes do sistema.

A construção da unidade piloto (Figuras 16 e 17) envolveu muitos desafios para os pesquisadores que buscam constantemente otimizar o projeto.

Inicialmente com os estudos da fluidodinâmica computacional, simulados o processo de adsorção e chegou-se a uma geometria de tanque otimizada.



Figura 16: Construção da Unidade Piloto.

Além dos tanques de adsorção a unidade possui bombas, agitadores, válvulas, filtros, tanque para óleo tratado, sensores de nível, transmissores de pressão e temperatura.

Para que todos estes equipamentos funcionem em conjunto e o processo de adsorção aconteça automaticamente, será implementado um algoritmo de controle otimizado. Este código de controle será desenvolvido na plataforma gráfica do *LabVIEW*, juntamente com *LabVIEW Datalogging and Supervisory Control (DSC) Module* como facilitador da interface com o hardware.

O módulo DSC possui ferramentas para criação de Interfaces Homem Máquina (IHM)/Sistema de Supervisão e Aquisição de dados (SCADA).



Figura 17: Unidade Piloto montada.

A utilização do *LabVIEW* (Figura 18) faz parte de uma escolha estratégica, pois este software é bastante flexível no que concerne a compatibilidade com diferentes protocolos e linguagens de programação.

Rotinas em *MATLAB*, utilizados no projeto da UP, podem

ser incorporadas no código gráfico e utilizadas no controle da planta.

A compatibilidade do sistema de automação com o hardware de diferentes fabricantes facilitará o trabalho de automação.

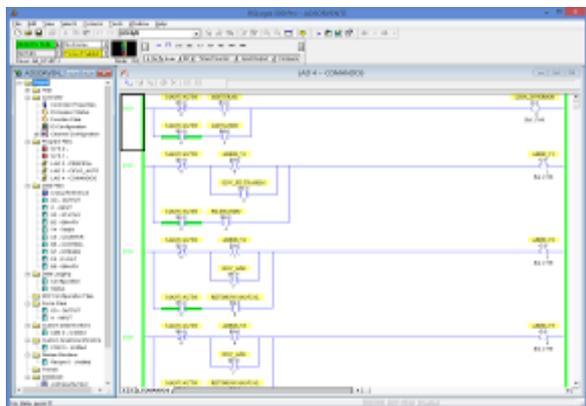


Figura 18: Criação do diagrama Ladder no RSLogix 500.

O desenvolvimento do sistema de supervisão é de vital importância, pois o processo de tratamento do óleo dependerá deste controle.

Na remoção da acidez do óleo diesel a primeira etapa é o processo de adsorção. Nesta fase o óleo misturado com os pelets de adsorvente é agitado, com rotação controlada, por um longo período de tempo. Na adsorção a velocidade de rotação dos agitadores varia para otimizar a remoção da acidez.

Posteriormente, o óleo tratado é bombeado para um filtro tipo prensa (Figura 19) onde os particulados são removidos. Em seguida o óleo é bombeado para um tanque de armazenagem. Se o nível final de acidez não for satisfatório todo o óleo poderá ser direcionado para o tratamento novamente.



Figura 19: Retirada do papel de filtro para troca.

Todo este processo é automaticamente controlado. No supervisão (Figura 20) é definido o tempo necessário para adsorção, a velocidade de agitação, acionamento de bombas, abertura/fechamento de válvulas e a leitura de dados de sensores de temperatura e pressão.

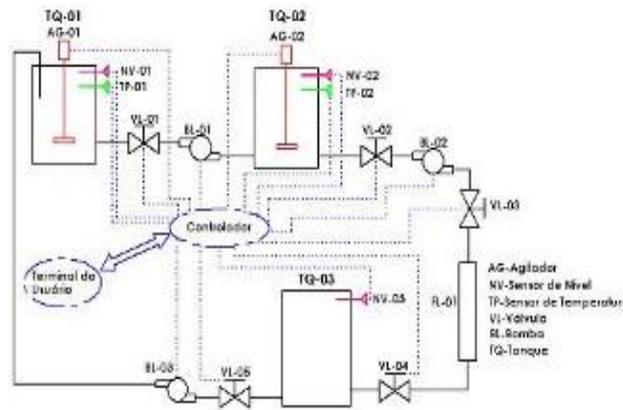


Figura 20: Esquema da Unidade Piloto.

D. Dificuldades Encontradas

As principais dificuldades encontradas foram:

1. Reduzir a perda de carga na U.P. causada por vazamentos com a redução de conexões na construção e montagem da Unidade;

IV. CONCLUSÕES

O produto principal do presente projeto, o Sistema de Tratamento de Óleo Diesel com a utilização do óxido misto poderá ser utilizado por diversos segmentos industriais, empresariais e comerciais que se utilizam de óleo diesel em motores do ciclo Diesel e do ciclo Otto.

Nesse sentido, o âmbito de aplicação da solução e o potencial de mercado da mesma é bastante amplo, englobando desde usinas termelétricas, passando por postos de combustível até centros hospitalares e hoteleiros que mantenham motores à óleo para garantir sua operação.

Segundo a ANP, o consumo de óleo diesel cresceu 4,6% na comparação entre 2012 e 2013, passando de 55,9 bilhões para 58,4 bilhões de litros. Diversos são os setores da economia, os segmentos industriais e os estabelecimentos comerciais que demandam diesel.

Diante desse cenário e da quantidade de óleo diesel comercializado no país, é bastante amplo o potencial de aplicação e de mercado da solução proposta.

Para o setor elétrico em específico, o uso da solução proposta traz benefícios para o meio ambiente, para a redução de custos operacionais e para aumento da disponibilidade da geração.

Cita-se ainda a grande vantagem da utilização do método adsorvente, que é a possibilidade da utilização dos ácidos removidos do óleo diesel por outro segmento de indústria (tintas, por exemplo) e a reutilização posterior do óxido misto (100% de regeneração).

A solução proposta traz contribuições para diversos segmentos de atividades que demandam óleo diesel. Para o setor elétrico em específico, o uso da solução proposta traz benefícios para a saúde, para o meio ambiente, impactos técnicos, impactos econômicos e sociais, visto que a redução da acidez presente no óleo permite:

- a) Aumento considerável do período entre as paradas para

manutenção;

- b) Aumento do tempo de vida útil do motor;
- c) Redução da emissão de poluentes (CO_x, NO_x, SO_x etc);
- d) Aumento do tempo de armazenamento do óleo diesel em condições próprias para uso;
- e) Redução de descarte de óleo diesel;
- f) Regeneração do óxido misto, evitando resíduos contaminantes ao meio ambiente;
- g) Geração de valor agregado com a utilização em outras indústrias dos ácidos removidos do óleo diesel

Para a entidade executora e a comunidade científica em geral, o projeto traz diversos benefícios devido às capacidades profissionais envolvidas em seu desenvolvimento, assim como o apoio à infraestrutura de pesquisa da instituição.

A continuidade de presente projeto, visando a instalação e operação do Sistema de Tratamento de Diesel (UP) em escala de cabeça de série em Usinas Termelétricas permitirá prolongar o período de armazenamento do óleo, devido à remoção de sua acidez, reduzindo custos operacionais com substituição e descarte de óleo.

O uso do Sistema também traz como benefício o aumento da vida útil dos motores, que trabalharão com óleo menos ácido, pois a cada 20% de diminuição da acidez no óleo, prolonga-se a vida útil do motor em um ano. A queima do óleo diesel menos ácido também acarreta em uma redução das emissões de poluentes.

Além disso, a fabricação de unidades do sistema representa um avanço na cadeia de inovação, uma vez que na fase atual do projeto foi construído um protótipo laboratorial em escala piloto.

O Sistema permitirá também fazer uso do óxido misto, desenvolvido em fase anterior do projeto, o que também representa um avanço na cadeia de inovação e uma efetiva utilização das soluções desenvolvidas nessa linha de pesquisa.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à TERMOPERNAMBUCO S.A. e ao Grupo Neenergia pela oportunidade em desenvolver o presente trabalho, que se configura como uma continuidade de projeto de pesquisa anterior, intitulado “Remoção da Acidez Presente em Óleo Diesel Utilizando MgNiO₃ em Unidade Piloto” também regulado pela Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL.

Os autores agradecem também ao Centro de Gestão e Inovação (CGTI-NE) pela oportunidade e apoio no desenvolvimento e gestão deste projeto.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Periódicos:

- [1] AMIT, K.; YADAV, K.L.; HEMANT, S.; RATNAKAR, P.; RAVINDER, P. R.; Structural, magnetic and dielectric properties of $x\text{CrFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BiFeO}_3$ multiferroic nanocomposites *Physic B: Condensed Matter*, Volume 405, Issue 10, 15 May, p. 2362 – 2366, 2010;

- [2] ANGELA, C. S.; RANDY, M. W.; PHILLIP, M. F. O carvão é uma fonte potencial de ácidos naftênicos em ciência das águas subterrâneas do Meio Ambiente Total, Volume 407, Issue 7, 15 March, p. 2451 – 2459, 2009;
- [3] ANGELA, C. S.; ROZLYN, F. Y.; PHILLIP, M. F.; Comparação de GC-MS e métodos FTIR para quantificação de ácidos naftênicos em amostras de água, Volume 73, Issue 8, November, p. 1258 – 1264, 2008;
- [4] FUJIWARA, M.; SAKAMOTO, A.; SHIOKAWA, K.; PATRA, A. K.; BHAUMIK, A.; *Mesoporous MFI zeolite material from silica – alumina/epoxy-resin composite material and its catalytic activity. Microporous and Mesoporous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online, 7 January 2011;
- [5] HENGYONG, T.; XIN, L.; QINGCHUN, Y.; *Synthesis and characterization of scandia ceria stabilized zirconia powders prepared by polymeric precursor method for integration into anode - supported solid oxide fuel cells Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 6, 15 March, p. 3109 – 3113, 2011;
- [6] HERVE, P. T. N.; BHALAWANE, N. *Chemical vapor deposition and electric characterization of perovskite oxides LaMO₃ (M=Co, Fe, Cr and Mn) thin films Journal of Solid State Chemistry*, Volume 182, Issue 4, April, p. 849 – 854, 2009;

Livros:

- [7] CHUNZHI, S.; CARLOS, A. G.; PING, L.; JIANGUO, Y.; ALIRIO, E. R.; Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂ and N₂ on activated carbon beads. *Chemical Engineering Journal*, Volume 160, Issue 2, 1 June, p. 398 – 407, 2010;
- [8] CRISTIANE, G. A.; HELOYSA, M. C. A.; MASCARENHAS, A. J. S.; LUCIANA, A. S.; Síntese de nano-β BiTaO₄ pelo método dos precursores poliméricos, Volume 64, Issue 9, 15 May, p. 1088 – 1090, 2010;
- [9] DERUNGS, W.A. Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry, *Corrosion*, v.12, n.02, p. 41, 1956;
- [10] FOGLER, H. C. et al. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3ª ed. Rio de Janeiro: RJ, 2002. 892 p;
- [11] FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling adsorption isotherms systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2 – 10, 2010;
- [12] FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F.; *Quim. Nova*, 31, 1553, 2008;
- [13] GENTIL, Vicente. *Corrosão. Livros Técnicos e Científicos*, 4ª ed. Rio de Janeiro, 341 p, 2003;
- [14] KIEL, J.H.A.; PRINS, W. and VAN SWAAL, W.P.M. J; *MASS TRANSFER BETWEEN GAS AND PARTICLES IN A GAS-SOLID TRICKLE FLOW REACTOR*; *Chemical Engineering Science*, Vol. 48, No. 1, pp. 117-125, 1993;

Relatórios Técnicos:

- [15] ECB - EUROPEAN CHEMICALS BUREAU. Diretiva 67/548/EEC (substâncias) e Diretiva 1999/45/EC (preparações). Disponível em: <http://ecb.jrc.it/>. Acesso em: outubro de 2013;

Artigos Apresentados em Conferências (Não publicados):

- [16] MELO, D. M. A.; MARTINELLI, DANIELE DE M. H.; MELO, MARCUS A. F.; MARTINELLI, ANTONIO E.; PEDROSA, ANNE M. G.; SOARES, SIBELLE F. C. X.; ROJAS, LEOPOLDO O. A.; BITENCOURT, ROBERTO C., “Síntese de LaNiO₃ para obtenção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do metano”, 14º Congresso Brasileiro de Catálise - Anais do Congresso Brasileiro de Catálise – 2007;

Artigos em Anais de Conferências (Publicados):

- [17] AVILA, P. O refino de óleos pesados na produção de diesel e seu impacto no diferencial leve-pesado dos preços do petróleo. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE 2010, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: IBP, 2010;
- [18] BITENCOURT, J. F. S.; VENTIERI, A.; GONÇALVES, K. A.; PIRES, E. L.; MITTANI, J. C.; TATUMI, S. H.; *A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol – gel methods using thermo - stimulated luminescence and SEM. Journal of Non - Crystalline Solids*, Volume 356, Issues 52-54, December, p. 2956 – 2959, 2010;

- [19] CRISTINA, J.; BERGER, D.; MATEI, C.; SORIN, J.; ECATERINA, A.; *Caracterização de BaMg_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O₃ cerâmica obtido pelo método de Pechini modificado. Journal of Alloys and Compounds, Volume 497, Issues 1 - 2, 14 May, p. 239 – 243, 2010;*
- [20] EMILY, M. R.; Alexandre M. T.; CRISTINA A. *Pore-scale modeling of competitive adsorption in porous Journal of Contaminant Hydrology, In Press, Corrected Proof, Available online 30 June 2010;*
- [21] FISHER, B.; GENOSSAR, J.; CHASHKA, K. B.; KNIZHNIK, A.; PATLAGAN, L.; REISNER, G. M. *Variable Range Hopping in A₂MnReO₆ (A = Ca, Sr, Ba). Journal of Applied Physics, v.104, n. 3, p. 033716, Jun 2008;*
- [22] IVANOVA, S.; SENYSHYN, A.; ZHECHEVA, E.; TENCHEV, K.; STOYANOVA, R.; FUESS, H.; *Crystal structure, microstructure and reducibility of La Ni_x Co_{1-x} O₃ and La Fe_x Co_{1-x} O₃. Perovskites (0 < x ≤ 0.5). Original Research Article Journal of Solid State Chemistry, Volume 183, Issue 4, April, p. 940 – 950, 2010;*
- [23] ZHANG, G.; ZHAO, Z.; LIU, J.; XU, J.; JING, Y.; DUAN, A.; JIANG, G.; *Macroporous perovskite-type complex oxide catalysts of La_{1-x}K_xCo_{1-y}Fe_yO₃ for diesel soot combustion Journal of Rare Earths, Volume 27, Issue 6, December, p. 955-960, 2009;*
- [38] UOP Method 565-92, Acid Number and Naphthenic Acids by Potentiometric Titration, UOP, Des Plaines, Illinois, 1992;
- [39] UOP Method 587-92, Acid Number and Naphthenic Acids by colorimetric Titration, UOP, Des Plaines, Illinois, 1992;

Patentes:

- [40] LOK, C. MESSINA, R. PATON, R. GAJEK, T. CANNAN, E. FLANIGEN, US Patent 4.440.871, 1984;
- [41] MAGGIO P.; ADAMS, NORTH. Method of Preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent N°. 3330697 July 11, 1967;
- [42] TRACHTE; KENNETH L.; ANGELO; JACOB B.; ALDOUS; KEITH K. U.S. Patente N°5.871.636 de 16 de fevereiro de 1999;

Dissertações e Teses:

- [24] BARQUETTE, A. V. Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008;
- [25] CAVALCANTE JR, C. L.; Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, T CAVA. Sepa R 0001, 188p, 1998;
- [26] CORREA, J. S. Parque Industrial de Refino no Brasil – Características Atuais e Perspectivas Futuras. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009;
- [27] SILVA, G. A., Dissertação de Mestrado, "Remoção de ácidos naftênicos por adsorção utilizando peneiras moleculares do tipo MCM-41", Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, abril de 2007;
- [28] SILVA, R. L., Dissertação de Mestrado, "Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipos perovskitas modificadas", Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, abril de 2009;

Normas:

- [29] Agência Nacional do Petróleo (ANP). RESOLUÇÃO ANP N° 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011. Disponível em http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_resolucoes_anp/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml, acessado em Janeiro de 2015;
- [30] American Society for Testing - ASTM, Method D664, Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01, 2011;
- [31] American Society for Testing - ASTM, Method D974, Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicating Titration, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01, 2011;
- [32] CHEVRON TEXACO. Aviation Fuels Technical Review (FTR-3), 2010;
- [33] IPCS - International Programme on chemical safety – INCHEM. Disponível em: <http://www.inchem.org/>. Acesso em: outubro de 2010;
- [34] IPIECA - International Petroleum Industry Environmental Conservation Association. Guidance on the application of Globally Harmonized System (GHS) criteria to petroleum substances. Version 1. June 17th. Disponível em: http://www.ipieca.org/system/files/publications/ghs_guidance_17_june_2010.pdf. Acesso em: outubro de 2012;
- [35] IUCLID - International Uniform Chemical Information Database. [s.l.]: European chemical Bureau. Disponível em: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu>. Access in: outubro de 2010;
- [36] IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, criada em março, em Genebra, 1919;
- [37] JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards: International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, 1995;