

Dissertação de Mestrado

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE
RESÍDUOS DE VÁCUO GERADOS NO
REFINO DE PETRÓLEO**

Regineide de Oliveira Lima

Natal, fevereiro de 2012

Pirólise Térmica e Catalítica de Resíduos de Vácuo Gerados no Refino de Petróleo

Regineide de Oliveira Lima

Natal / RN, Dezembro de 2011

Seção de Informação e Referência

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Lima, Regineide de Oliveira.

Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerados no refino de petróleo /
Regineide de Oliveira Lima. – Natal, RN, 2011.

127 f. : il.

Orientador: Antonio Souza de Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro
de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.

1. Pirólise – Dissertação. 2. Resíduos de vácuo – Dissertação. 3. AIMCM-41–
Dissertação. I. Araújo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande
do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.09

Regineide de Oliveira Lima

**Pirólise Térmica e Catalítica de Resíduos de Vácuo Gerados no Refino de
Petróleo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

APROVADA EM 17 DE Febrero DE 2011.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Orientador – UFRN



Prof.ª Dra. Ana Paula de Melo Alves

Membro Interno - UFRN



Dr. Glauber José Turolla Fernandes

Membro Externo – CTGAS-ER



Prof.ª Dra. Ana Catarina Fernandes Coriolano

Membro Externo – UNP

LIMA, R.O. - Pirólise Térmica e Catalítica de Resíduos de Vácuo Gerados no Refino de Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

RESUMO

No presente trabalho, foi utilizada uma técnica bastante promissora denominada de pirólise, a qual pode ser usada para obtenção de produtos com maior valor agregado. Partindo de óleos e resíduos, visto que a contribuição desses petróleos mais pesados e resíduos tem se intensificado para o mundo da indústria do refino, em virtude da crescente demanda por combustíveis, como por exemplo, hidrocarbonetos líquidos na faixa de gasolina e óleo diesel. Os resíduos de vácuo (RV'S) que são produtos de fundo da torre de destilação a vácuo utilizados neste trabalho, foram provenientes de diferentes petróleos (regiões do Ceará e Rio de Janeiro). Estes resíduos foram previamente caracterizados por várias técnicas como: FTIR, viscosidade, densidade, SARA, análise elementar e termogravimetria, pela qual foi realizada a degradação térmica e catalítica dos resíduos de vácuo. A pirólise catalítica dos resíduos de vácuo foi realizada com a utilização de um material mesoporoso pertencente à família M41S, que foi descoberto no início dos anos 90 por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, possibilitando assim novas perspectivas no ramo da catálise. Um dos mais importantes membros desta família é o MCM-41, que possui um arranjo hexagonal de mesoporos com diâmetros de poros entre 2 a 10 nm e uma alta área específica, tornando-o bastante promissor para ser utilizado como catalisador no refino do petróleo para o craqueamento catalítico, já que seus mesoporos facilitam o acesso de moléculas grandes de hidrocarbonetos. A incorporação do alumínio na rede do material MCM-41 proporciona a acidez ao material, possibilitando sua aplicação na indústria petroquímica. O material mesoporoso do tipo Al-MCM41 (razão Si/Al=50) foi sintetizado através do método hidrotérmico partindo da Sílica gel, NaOH e água destilada, acrescentado de pseudobohemita no gel de síntese. O efeito do AlMCM-41 foi satisfatório, pois promoveu uma diminuição de determinadas faixas de temperatura requeridas no processo de conversões dos hidrocarbonetos, como também promoveu uma diminuição na energia necessária do processo. Possibilitando assim, menos custos relacionados ao gasto de energia para a degradação durante o processamento desses resíduos. Como direcionador estrutural foi utilizado CTMABr. A remoção do direcionador orgânico (CTMABr) foi verificado por TG/DTG e FTIR, como também este material foi caracterizado por DRX, o qual foi constatado a formação dos principais picos característicos dos materiais mesoporosos. Pela análise de adsorção/dessorção de nitrogênio deste material foram determinados os parâmetros texturais.

Palavras-Chaves: Pirólise, resíduos de vácuo, AlMCM-41

ABSTRACT

In this study, was used a very promising technique called of pyrolysis, which can be used for obtaining products with higher added value. From oils and residues, since the contribution of heavier oils and residues has intensified to the world refining industry, due to the growing demand for fuel, for example, liquid hydrocarbons in the range of gasoline and diesel. The catalytic pyrolysis of vacuum residues was performed with the use of a mesoporous material belonging the M41S family, which was discovered in the early 90s by researchers Mobil Oil Corporation, allowing new perspectives in the field of catalysis. One of the most important members of this family is the MCM-41, which has a hexagonal arrangement of mesopores with pore diameters between 2 and 10 nm and a high specific surface area, making it very promising for use as a catalyst in petroleum refining for catalytic cracking, and their mesopores facilitate the access of large hydrocarbon molecules. The addition of aluminum in the structure of MCM-41 increases the acidity of the material, making it more positive for application in the petrochemical industry. The mesoporous material of the type Al-MCM41 (ratio Si / Al = 50) was synthesized by hydrothermal method starting from the silica gel, NaOH and distilled water added to the gel pseudoboehemita synthesis. Driver was used as structural CTMABr. Removal of organic driver (CTMABr) was observed by TG / DTG and FTIR, but this material was characterized by XRD, which was observed the formation of the main peaks characteristic of mesoporous materials. The analysis of adsorption / desorption of nitrogen this material textural parameters were determined. The vacuum residues (VR's) that are products of the bottom of the vacuum distillation tower used in this study are different from oil fields (regions of Ceará and Rio de Janeiro). Previously characterized by various techniques such as FTIR, viscosity, density, SARA, elemental analysis and thermogravimetry, which was performed by thermal and catalytic degradation of vacuum residues. The effect of AIMCM-41 was satisfactory, since promoted a decrease in certain ranges of temperature required in the process of conversion of hydrocarbons, but also promoted a decrease in energy required in the process. Thus enabling lower costs related to energy expenditure from degradation during processing of the waste.

Keywords: Pyrolysis, vacuum residues, AIMCM-41

“Por que nos torna tão pouco felizes esta maravilhosa ciência aplicada, que economiza trabalho e torna a vida mais fácil? A resposta é simples: porque ainda não aprendemos a servir dela com bom senso.”

(Albert Einstein)

Dedicatória.

*À Deus meu supremo Senhor, Salvador e Criador
(Criador do mais pequenino ser ao grandioso e vasto
universo).*

AGRADECIMENTOS

A Deus supremo criador, mantenedor e benfeitor da minha vida.

Aos meus amados pais, Reginaldo e Francisca pelo apoio constante, pelo intenso amor e cuidado para comigo. Agradeço a Deus por tê-los como minha base alicerçada, fonte de inspiração e admiração.

Ao meu amado esposo, Marcos pela companhia, pelo extremo apoio que tanto me ajudou na formatação deste trabalho, como também esteve sempre ao meu lado com muito carinho e com tamanha paciência auxiliando-me nos momentos de preocupação. E não poderia deixar de agradecer pela presença do meu pequenino, Vinícius na minha vida.

A minha vovó materna, Maria pelo imenso carinho e fonte de lição de vida.

A toda minha família que sempre foi presente, no incentivo. Especialmente, minhas irmãs e irmão, Robeilza, Rozileide, Rosana, e Emanuel, com também a minha cunhada, Adriana e minhas lindas sobrinhas Thaís Emanuele e Maria Letícia.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo pela amizade, pela confiabilidade, pelo apoio durante a minha vida acadêmica, pelos ensinamentos que certamente servirão como verdadeiros tesouros para minha vida profissional.

Ao Senhor Dr. Glauber José Turolla Fernandes (CTGAS-ER) por ter aceitado participar tanto na banca de qualificação como na banca de defesa contribuindo com suas sugestões e correções.

A Profa. Dra. Sibele Berenice Castellã Pergher (UFRN) por ter aceitado fazer parte da banca de qualificação contribuindo com suas correções.

As professoras Dra. Ana Catarina Fernandes Coriolano (UNP) e Dra Ana Paula de Melo Alves (UFRN) por terem aceitado participar da banca de defesa.

Aos professores do Departamento de Ciência e Engenharia de Petróleo/UFRN que contribuíram nesta trajetória.

Ao PRH-14, Agência Nacional do Petróleo – ANP/Petrobras pela concessão da bolsa de estudos e apoio financeiro.

À Petrobras pelas amostras cedidas para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e amigas do LCP pela amizade, pelas palavras de incentivo, pela disponibilidade em ajudar em alguns procedimentos experimentais, e pelos ensinamentos para esta dissertação. Saibam que vocês ajudaram-me em diversos momentos: Aruzza, Késia, Edjane, Larissa, Vinícius, Cícero, Renê, Letícia, Aline, Patrícia, Marcela, Marcílio, Maria, Mirna, Amanda, Profa Ana Paula.

A todos os demais integrantes do LCP: João Paulo, Tarcísio, Daliane, Lydiane, Taisa, Anne Gabrielle, Bia, Diego, Júlio, Camila, Hellyda, Ana Adalgisa, Ernesto, Iria.

Ao Charlom pela amizade e execução da análise de densidade dos resíduos.

Aos técnicos Érico e Artejose pela realização das análises de DRX e MEV no Laboratório Institucional.

Ao laboratório central analítica-UFPE pela realização das análises CG-MS e análise elementar.

A todos que de alguma forma contribuíram diretamente ou indiretamente para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
AGRADECIMENTOS	ix
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xviii
1 INTRODUÇÃO GERAL	2
2 OBJETIVOS.....	6
2.1 GERAL.....	6
2.2 ESPECÍFICO.....	6
3 ASPECTOS TEÓRICOS	8
3.1 O REFINO DE PETRÓLEO.....	8
3.1.1 Alguns dos principais processos de refino	8
3.1.1.1 Destilação de petróleo	9
3.1.1.2 Processos de Conversão	14
3.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE PETRÓLEO.....	27
3.3 A PIRÓLISE.....	31
3.3.1 Técnica e subprodutos	32
3.3.2 Sistemas pirolíticos	33
3.3.3 Aplicação da pirólise.....	34
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE VÁCUO.....	35
3.4.1 Análise elementar.....	35
3.4.2 Análise dos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos	36
3.4.3 Viscosidade	37
3.4.4 Densidade.....	39
3.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho	41
3.4.6 Estudo cinético através da termogravimetria	43
3.5 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE.....	45
3.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	45
3.6 MATERIAL MESOPOROSO DA FAMÍLIA M41S.	47

3.6.1	Mecanismo de formação do MCM-41	49
3.6.2	Aplicação do MCM-41	51
3.7	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO ALMCM-41	52
3.7.1.1	Difração de Raios-X.....	52
3.7.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	56
3.7.1.3	Adsorção e dessorção em Nitrogênio	56
3.7.1.4	Espectroscopia na região do Infravermelho	58
3.7.1.5	Análise térmica.....	59
4	ESTADO DA ARTE	62
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	67
5.1	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE VÁCUO	67
5.1.1	Análise elementar	67
5.1.2	Caracterização de saturados, aromáticos, resina e asfaltenos	68
5.1.3	Viscosidade	70
5.1.4	Densidade	71
5.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho	72
5.1.6	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	72
5.2	ESTUDO CINÉTICO DOS RESÍDUOS DE VÁCUO	72
5.3	A PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA	73
5.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	75
5.4.1	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	75
5.5	MATERIAL MESOPOROSO ALMCM-41	76
5.5.1	Síntese do AIMCM-41	76
5.5.2	Calcinação do AIMCM-41	77
5.5.3	Difração de raios-X	78
5.5.4	Microscopia eletrônica de varredura	79
5.5.5	Determinação da área específica via adsorção de Nitrogênio	80
5.5.6	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	81
5.5.7	Análise térmica	82
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL MESOPOROSO	85
6.1.1	Difração de raios-X	85

6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	87
6.1.3	Adsorção e dessorção de Nitrogênio.....	88
6.1.4	Infravermelho.....	91
6.1.5	Análise térmica.....	93
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE VÁCUO	94
6.2.1	Análise elementar.....	94
6.2.2	Caracterização de saturados, aromáticos, resinas e asfáltênicos	96
6.2.3	Viscosidade	97
6.2.4	Massa específica	98
6.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho	98
6.2.6	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	99
6.3	ESTUDO CINÉTICO DOS RESÍDUOS DE VÁCUO	106
6.4	A PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA	107
6.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	107
6.5.1	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	107
7	CONCLUSÃO	114
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Esquema de separação na Destilação Atmosférica.....	10
Figura 3.2 - Fracionamento realizado na Torre de Destilação Atmosférica.....	12
Figura 3.3 - Fluxograma da Destilação à Vácuo.	13
Figura 3.4 - Entradas e saídas de uma unidade de coqueamento retardado.	16
Figura 3.5 - Entradas e saídas do FCC e rendimentos mássicos aproximados das correntes...24	
Figura 3.6 - Representação do carbocation no sítio ativo do catalisador.	24
Figura 3.7 - Reações Primárias do craqueamento catalítico.....	25
Figura 3.8 - Reações secundárias de olefinas.....	25
Figura 3.9 - Fig. 1. Diagrama esquemático de um reator experimental: (1) caixa de temperatura constante, (2) forno a vapor, (3) alimentação; (4) balança eletrônica; (5) bomba de óleo; (6) reservatório de água (7); bomba de água; (8) pré-aquecedor; (9) forno reator (10) termopar; (11) reator; (12) entrada de catalisador; (13) filtro; (14) condensador; (15) coletor para produtos líquidos; (16) tanque de gás de coleta; (17) becker (18); bolsa coletora de gás.	34
Figura 3.10 - Reações ocorridas na análise elementar.....	36
Figura 3.11 - Diagrama esquemático do processo de cromatografia em camada fina.	37
Figura 3.12 - Corte transversal do tubo de viscosidade “Saybolt”.....	38
Figura 3.13 - Frasco receptor	39
Figura 3.14 - Descrição do uso do princípio de Arquimedes para medir densidade.....	39
Figura 3.15 - Tipos de vibrações moleculares.....	42
Figura 3.16 – Esquema de cromatógrafo a gás acoplado ao MS: 1: fonte do gás de arraste; 2: controlador da vazão e regulador de pressão; 3: sistema de injeção da amostra; 4: coluna cromatográfica; 5: sistema de detecção; 6: sistema de registro e tratamento dos dados.....	47
Figura 3.17 - Representação das estruturas, (A) hexagonal, (B) cúbica, e (C) lamelar.	48

Figura 3.18 - Esquema estrutural dos poros do MCM-41.	48
Figura 3.19 - Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas.	50
Figura 3.20 - Etapas de formação da MCM-41.	51
Figura 3.21 - Esquema representativo de um plano cristalino.	53
Figura 3.22 - Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da MCM-41 antes e após a calcinação. Onde: T, temperatura; t, tempo; d (100), distância interplanar no plano (100), w, espessura da parede de sílica e a_0 parâmetro mesoporoso. Fonte: Beck et al, 1992.	54
Figura 3.23 - Classificação das isotermas de adsorção segundo a (IUPAC).	57
Figura 5.1 - Amostras dos resíduos de vácuo utilizadas neste trabalho.	67
Figura 5.2 - (a) Cápsula de estanho; (b) amostrador automático; (c) Equipamento utilizado EACHNS-O 1110 series da Thermo Quest CE Instruments; (d) Tubo de quartzo.	68
Figura 5.3 - Processo de filtração com filtros miliporosos.	69
Figura 5.4 - Suporte metálico para spotção das amostras.	69
Figura 5.5 - (a) Cubas de Hexano, (b) Tolueno, (c) Diclorometano com Metanol.	69
Figura 5.6 - Analisador de TLC-FID (Thin Layer Chromatography – FID) (Iatroscan).	70
Figura 5.7 - Ensaio de viscosidade utilizando o viscosímetro Saybolt (Pavitest Novus N480D).	71
Figura 5.8 - Balança analítica da Mettler Toledo, modelo XS204.	71
Figura 5.9 - Sistema utilizado para a pirólise térmica e catalítica dos resíduos de vácuo.	73
Figura 5.10 - Equipamento CG/EM, modelo CG/MS-QP5050 da Shimadzu.	75
Figura 5.11 - Forno utilizado para manter as autoclaves durante o processo de síntese.	77
Figura 5.12 - Esquema representativo da síntese do AlMCM-41.	77
Figura 5.13 - Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural do catalisador Al-MCM-41.	78
Figura 5.14 - Difratorômetro de Raios X.	79

Figura 5.15 - Microscópio Eletrônico de Varredura.....	80
Figura 5.16 - Equipamento utilizado para análise das propriedades superficiais.....	81
Figura 5.17 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.	82
Figura 5.18 - Termobalança utilizada para as análises termogravimétricas.....	83
Figura 6.1 - Difratoograma de Raios-X do material Al-MCM-41 não calcinado.	86
Figura 6.2 - Difratoograma de Raios-X do material Al-MCM-41 calcinado.....	86
Figura 6.3 - Difratoograma de Raios-X do AlMCM-41 e do alumino-silicato.....	87
Figura 6.4 - Microscopia eletrônica de varredura para o material Al-MCM-41 calcinado.....	88
Figura 6.5 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do AlMCM-41 calcinado.	89
Figura 6.6 - Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41 não-calcinado e calcinado.....	92
Figura 6.7 - Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 não calcinado a 10o C/ min-1.	93
Figura 6.8 - Valores dos Teores de C, H, O, N e relação H/C dos resíduos de vácuo (RV'S). 96	
Figura 6.9 - Infravermelho dos resíduos de vácuo.	99
Figura 6.10 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-A na razão de 10°C/min.....	100
Figura 6.11 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-A com AlMCM-41 na razão de 10°C/min.	101
Figura 6.12 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-B na razão de 10°C/min.	101
Figura 6.13 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-B com AlMCM-41 na razão de 10°C/min.	102
Figura 6.14 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-C na razão de 10°C/min.	102
Figura 6.15 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-C com AlMCM-41 na razão de 10°C/min.	103
Figura 6.16 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-D na razão de 10°C/min.....	104
Figura 6.17 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-D com AlMCM-41 na razão de 10°C/min.	104

Figura 6.18 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-A sem AIMCM-41.....	109
Figura 6.19 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-A com AIMCM-41.	109
Figura 6.20 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-B sem AIMCM-41	110
Figura 6.21 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-B com AIMCM-41.....	110
Figura 6.22 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-C sem AIMCM-41	111
Figura 6.23 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-C com AIMCM-41.....	111
Figura 6.24 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-D sem AIMCM-41.....	112
Figura 6.25 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-D com AIMCM-41	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Reações principais no craqueamento conforme as famílias dos hidrocarbonetos.	26
Tabela 3.2 - Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo.....	29
Tabela 3.3 - Principais resíduos sólidos gerados por refinaria.....	31
Tabela 5.1 - Condições programadas para os resíduos de vácuo sem catalisador.	74
Tabela 5.2 - Condições programadas para os resíduos de vácuo com catalisador.....	74
Tabela 6.1- Resultados de parâmetros cristalográficos obtido via Difração de Raios-X do AlMCM-41 calcinado.....	87
Tabela 6.2 - Propriedades texturais do AlMCM-41 calcinado.....	90
Tabela 6.3 - Resumo das atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho dos materiais não calcinados.....	92
Tabela 6.4 - Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa do AlMCM-41 sintetizado.....	94
Tabela 6.5 - Análise elementar dos resíduos de vácuo.....	95
Tabela 6.6 - Dados de SARA referentes aos resíduos de vácuo.....	97
Tabela 6.7 - Viscosidade em Segundo Saybolt Furol dos resíduos de vácuo a 135°C	98
Tabela 6.8 - Massa específica dos resíduos de vácuo medida a 20°C.....	98
Tabela 6.9 – Perda de massa por faixas de temperaturas dos resíduos de vácuo puro e com AlMCM-41	105
Tabela 6.10 - Temperatura dos principais picos das transições físico-químicas obtidas por DTA para os resíduos de vácuo	105
Tabela 6.11 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica obtidos para os resíduos de vácuo puro e com AlMCM-41.....	106
Tabela 6.12 - Rendimento dos produtos da pirólise térmica e catalítica dos resíduos de vácuo	107

Tabela 6.13 - Faixas de hidrocarbonetos presentes nos craqueados dos resíduos de vácuo .. 108

Capítulo 1

Introdução Geral

1 Introdução geral

Apesar da descoberta de óleos leves na camada do pré-sal no Brasil, ainda assim, continua o grande desafio para a indústria de petróleo em refinar grandes quantidades de óleos pesados, presentes em abundância não só no restante das jazidas brasileiras como em boa parte do mundo, transformando-os em produtos mais leves e nobres.

O processo de refino tem como principal objetivo transformar petróleos de diferentes localidades e especificações, em produtos refinados, em quantidades e qualidades que atendam as necessidades do mercado. Desta forma, as refinarias são sistemas muito complexos, com múltiplas operações que dependem das propriedades do insumo e dos produtos desejados. As etapas de refino em linhas gerais podem ser enumeradas da seguinte forma:

1) O petróleo é aquecido em uma fornalha e abastecido na unidade de destilação atmosférica, na qual são separados em butano e gases leves, nafta leve, nafta pesada, querosene, gasóleo atmosférico e os resíduos de vácuo e atmosférico;

2) O resíduo da destilação atmosférica é enviado para uma coluna de destilação a vácuo na qual se separa a corrente de gasóleo de vácuo do resíduo de vácuo;

3) O produto proveniente da destilação a vácuo, gasóleo de vácuo, é normalmente enviado para a unidade de craqueamento catalítico, onde são produzidos a gasolina e o óleo diesel;

4) O fundo da destilação a vácuo (resíduo de vácuo) é normalmente enviado a uma unidade de coqueamento retardado, na qual ocorre produção de gasolina de coqueador, gasóleo de coqueador e coque;

5) Em algumas refinarias, o resíduo de vácuo é enviado para uma unidade de desasfaltação, na qual é processado, e as frações mais leves são incorporadas ao gasóleo de vácuo;

O produto residual da destilação a vácuo é conhecido como resíduo de vácuo, o qual é constituído de hidrocarbonetos de elevadíssimas massas molares, além de contar com uma

razoável concentração de impurezas, e conforme as suas especificações, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto.

A refinaria de petróleo emprega usualmente a destilação à vácuo em dois casos: produção de óleos lubrificantes ou produção de gasóleos para carga da unidade de craqueamento catalítico.

Frações lubrificantes de alta viscosidade, de grande valor comercial, encontram-se presentes no resíduo da destilação a vácuo, em conjunto com resinas e betume asfáltico. As condições necessárias para a recuperação dos lubrificantes deste resíduo por meio da destilação tornam o processo antieconômico. A destilação a vácuo retira do petróleo boa parte das frações lubrificantes, porém não consegue recuperar os cortes mais pesados. Atualmente o método empregado pela indústria de petróleo é o processo de extração líquido-líquido, este envolve a recuperação de extrato e recuperação de refinado, porém esse método apresenta alguns problemas na recuperação de solventes presentes nas correntes de óleo.

Com isso a indústria do petróleo é impulsionada a pesquisar e desenvolver novas rotas aplicadas ao refino dos óleos crus e resíduos pesados, objetivando produtos finais de refino mais desejados.

A pirólise é uma técnica bastante promissora, a qual pode ser usada para obtenção de produtos de maior valor agregado, como por exemplo, hidrocarbonetos líquidos na faixa de gasolina e óleo diesel. A pirólise também pode gerar compostos com novas estruturas que sejam de grande importância econômica.

O Processo de pirólise ou craqueamento (térmico e catalítico) é usado principalmente para reduzir os intervalos da destilação de petróleo e resíduos pesados, em que a maioria da carga é convertida em produtos com faixas de ponto de ebulição menor do que a carga alimentadora (Siddiqui, 2010). Atualmente, a indústria de petróleo emprega em seus processos de craqueamento catalítico as zeólitas, sendo estes materiais microporosos, os quais apresentam uma variação de diâmetros de poros entre 0,3 nm - 0,9 nm. Devido a isto seus diâmetros de poros são facilmente obstruídos por moléculas grandes presentes nos petróleos pesados e resíduos, possibilitando assim, a formação de coque.

Com a descoberta de materiais nanoestruturados do tipo MCM-41, abriu-se novas perspectivas no campo da indústria de petróleo devido esses materiais apresentarem estruturas organizadas e tamanho de poros na faixa de 2 a 10 nm como é apresentado em Araujo et al.,

(2010). Possibilitando assim, a aplicação destes materiais nos processos que envolvem a quebra de grandes moléculas, as quais estão presentes na composição dos resíduos de petróleo.

Capítulo 2

Objetivos

2 Objetivos

2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo geral preparar e avaliar o catalisador heterogêneo mesoporoso, AlMCM-41 com o intuito de usá-lo na pirólise catalítica de resíduos de vácuo, visando avaliar as faixas de hidrocarbonetos obtidos, como também caracterizar as amostras de resíduos de vácuo provenientes de óleos de diferentes campos petrolíferos.

2.2 Específico

- Preparar e caracterizar o material nanoestruturado do tipo, AlMCM-41 por DRX, MEV, IV, adsorção em N₂, TG/DTG para utilização deste na pirólise catalítica;
- Caracterizar os resíduos de vácuo através da densidade, viscosidade, análise elementar, SARA, IV, TG/DTG e DTA;
- Realizar a pirólise térmica e catalítica dos resíduos (RV'S);
- Aplicar o modelo cinético via termogravimetria nas amostras de resíduos a vácuo puros e com AlMCM-41;
- Identificar as faixas de hidrocarbonetos presentes nos produtos obtidos a partir da pirólise térmica e catalítica dos resíduos de vácuo por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

3 Aspectos teóricos

3.1 O refino de petróleo

Sendo o petróleo uma mistura complexa de diversos compostos, petróleos extraídos de campos distintos são diferentes, logo, ao serem separados, suas frações apresentam diferentes rendimentos. Assim, as características de um petróleo são determinantes na escolha das estruturas que serão montadas para o seu refino, e irão estabelecer quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos. Isso ocorre porque os processos de refino visam à obtenção da maior quantidade de derivados de alto valor comercial com o menor custo, obtendo então o maior lucro.

Este é um fato de grande relevância para se entender o processo de refino, pois não existe uma única técnica de refino para toda espécie de óleo bruto e nem se pode produzir de forma economicamente viável qualquer derivado a partir de qualquer tipo de petróleo.

A sincronia com o mercado (que deve ser atendido em qualidade e volume adequados) também deve ser considerada na formulação de uma refinaria. A determinação dos variados tipos de derivados a serem fornecidos para um determinado mercado, mais o tipo de petróleo disponível para processamento, determinarão o arranjo de unidades que irão compor uma refinaria. Esse arranjo (tipo, número, ordem e tamanho de cada unidade) é o Esquema de Refino.

Podem existir os mais diversos tipos de Esquemas de Refino, adaptados a diferentes tipos de óleo e a diferentes mercados e que também podem ser modificados com o passar do tempo, onde mudam as exigências do mercado, mudam as fontes de petróleo e surgem novos processos. Exigindo então que o Esquema de Refino seja revisto para que a refinaria mantenha-se eficiente e lucrativa (Petrobras, 2011).

3.1.1 Alguns dos principais processos de refino

3.1.1.1 Destilação de petróleo

A destilação consiste na operação unitária de separação mais amplamente utilizada na indústria química/petroquímica. É também conhecida como fracionamento ou destilação fracionada. O processo de separação é baseado na diferença de volatilidade dos constituintes. Embora a princípio possa parecer uma operação simples e de fácil definição “separação pela diferença de volatilidade” não se pode esquecer de que existe em cada fase, uma resistência associada ao movimento do soluto, a qual, numericamente relaciona-se com o inverso do coeficiente de transferência de massa, e entre as duas fases existe uma interface. O que governa esta interface é o equilíbrio termodinâmico, e este equilíbrio é peça fundamental para a transferência de massa entre as fases, já que delimita regiões de transporte. Em virtude desta transferência de fase envolvida no processo, grandes quantidades de energia são necessárias para sua realização (Caldas, et al. 2007).

- **Destilação à pressão atmosférica**

A unidade de Destilação atmosférica é a principal torre em uma refinaria onde se consegue retirar a maior parte dos produtos.

As etapas do processo englobam duas etapas: primeiro um pré-aquecimento em forno de 120°C a 160°C. Antes do acesso à coluna da destilação atmosférica, o petróleo é aquecido em fornos tubulares com queima de óleo e/ou gás até a temperatura de 700°F (371°C), evitando que ocorra a decomposição térmica (Fernandes & Gomes, 2002). A operação é na pressão próxima a atmosfera, em torno de 118 kPa no topo da torre e 178 kPa na zona *flash*, e uma segunda etapa com aquecimento até 400°C, que é a máxima temperatura que se pode aquecer o petróleo sem que haja degradação térmica e então é destinado para unidade de destilação vertical à pressão atmosférica, sendo esse o processo básico que envolve a separação de hidrocarbonetos em uma refinaria, contudo sem transformação química.

A destilação atmosférica inclui a vaporização de grande parte da carga, a qual se fraciona em diferentes pratos, seguida de uma posterior condensação das frações leves no

topo da coluna, ao passo que as pesadas podem não ser vaporizadas, sendo assim coletadas no fundo da coluna de destilação, sob a forma de asfaltos ou óleo cru. Isso acontece devido à ação de temperatura e pressão sobre os componentes do óleo cru reduzido, baseado na diferença dos seus pontos de ebulição. Devido a esta diferença pode-se separá-los facilmente pela destilação fracionada. (Szklo & Uller, 2008).

As torres de destilação atmosférica são torres cilíndricas contendo um conjunto de bandejas horizontais de borbulhamento (Silva, 2001). A figura 3.1 mostra um esquema da separação que ocorre na destilação atmosférica.



Figura 3.1- Esquema de separação na Destilação Atmosférica.

Fonte: Quelhas et al, 2011

O aquecimento costuma ser feito com vapor de alta pressão e a mistura entra em ebulição formando vapor (gases) e a maior parte das substâncias passam para a fase vapor. O vapor entra no fundo de uma coluna longa (coluna de destilação fracionada), cheia de bandejas, ou placas que possuem muitos orifícios ou proteções para bolhas a fim de permitir a passagem do vapor. As placas aumentam o tempo de contato entre o vapor e os líquidos na coluna e ajudam a coletar os líquidos que se formam nos diferentes pontos da coluna. Há uma diferença de temperatura pela coluna, onde a parte mais quente fica embaixo e a parte mais fria em cima. O vapor sobe pelas placas da coluna se esfriando ao longo do percurso. As frações com alto ponto de ebulição se condensam nas bandejas inferiores. As frações não vaporizadas são depositadas no fundo da torre, e logo são extraídas para processamento nas unidades de destilação a vácuo (Silva, 2001).

Quando a substância na forma de vapor atinge uma altura em que a temperatura da coluna é igual ao ponto de ebulição da substância, ela condensa e forma um líquido. A substância com o menor ponto de ebulição irá se condensar no ponto mais alto da coluna, já as substâncias com pontos de ebulição maiores condensarão em partes inferiores da coluna. As placas recolhem as diferentes frações líquidas e as frações líquidas recolhidas podem: passar por condensadores, onde serão resfriadas ainda mais, e depois seguem para tanques de armazenamento, ou para outras áreas para passar por outros processos químicos, térmicos ou catalíticos (Almeida, 2004).

A destilação atmosférica é muito útil para separar uma mistura de substâncias com diferenças pequenas em seus pontos de ebulição sendo uma etapa muito importante no processo de refino.

A grande maioria dos compostos que são separados na coluna de destilação não podem ser logo comercializados, pois muitos deles precisam ser processados quimicamente para gerar outras frações. Como por exemplo, pode-se citar a gasolina, onde apenas 40% do petróleo bruto destilado é gasolina.

No entanto, a gasolina é um dos principais produtos fabricados pelas empresas de petróleo. Em vez de destilar continuamente grandes quantidades de petróleo bruto, essas empresas utilizam processos químicos para produzir gasolina a partir de outras frações que saem da coluna de destilação. É este processo que garante uma porção maior de gasolina em cada barril de petróleo bruto.

A separação do petróleo em frações é realizada por destilação que pode ser conduzida em pressões super atmosféricas, atmosféricas e subatmosféricas. A necessidade de pressões subatmosféricas se deve ao fato de que de uma determinada temperatura (360 °C) começam a ocorrer às reações de craqueamento térmico. Uma vez que nas frações pesadas ainda estão presentes componentes de valor comercial, como diesel e gasóleo, para recuperá-los do resíduo atmosférico torna-se necessário proceder à destilação à vácuo, a qual permite a separação em temperaturas até 360 °C, tais como nafta pesada, querosene e gasóleos atmosféricos. (Abadie, 2003). A figura 3.2 mostra o fracionamento realizado em uma torre de destilação atmosférica e seus principais produtos.

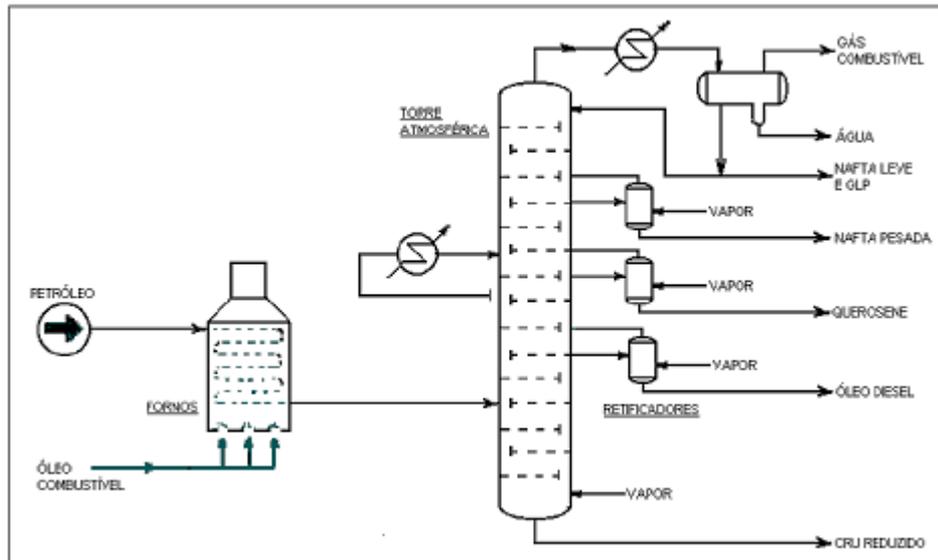


Figura 3.2 - Fracionamento realizado na Torre de Destilação Atmosférica.

Fonte: Fernandes, 2002

No fracionamento atmosférico como pode ser observado na figura 3.2 remove - se no topo da coluna de destilação atmosférica, compostos como o GLP (Gás Liquefeito do Petróleo), utilizado como combustível doméstico, e a nafta leve, usada como combustível para a aviação. O produto restante desta redução, chamado de produto de fundo da torre, ou “cru reduzido” e com ponto de ebulição mais elevado, segue para a próxima etapa do fracionamento, que é a destilação a vácuo.

As frações mais pesadas provenientes do fundo da torre da destilação atmosférica são denominadas de resíduo atmosférico (Baptista et al., 2006).

- **Destilação a Vácuo**

A torre de destilação a vácuo recebe como carga a corrente de resíduo atmosférico (RAT) proveniente da destilação atmosférica (Moreira et al; 2007). A Destilação à Vácuo é usada para retirar do petróleo as frações mais pesadas, conseguindo fracionar o resíduo atmosférico.

Este processo utiliza ejetores de vapor ou bombas mecânicas como fonte de vácuo e a carga que processa é precisamente o resíduo da torre de destilação atmosférica aquecido a

400°C (750°F) (Silva, 2001; Mariano, 2005). Esta destilação separa as frações restantes que não puderam ser destiladas a pressão atmosférica, como gásóleo leve de vácuo, gásóleo pesado de vácuo, o qual pode ser utilizado como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise, o resíduo de vácuo, óleo combustível, ou asfalto.

A coluna de destilação a vácuo, opera com uma pressão de 100 mmHg (ou 2 psia). A redução na pressão permite que sejam separados ainda outros componentes do petróleo, os que não puderam ser removidos na etapa anterior, sem que para isso se tenha que promover aquecimento excessivo e assim provocar decomposição térmica dos componentes (Fernandes, 2002).

A Figura 3.3 mostra um fluxograma de projeto de uma destilação à vácuo e suas respectivas frações.

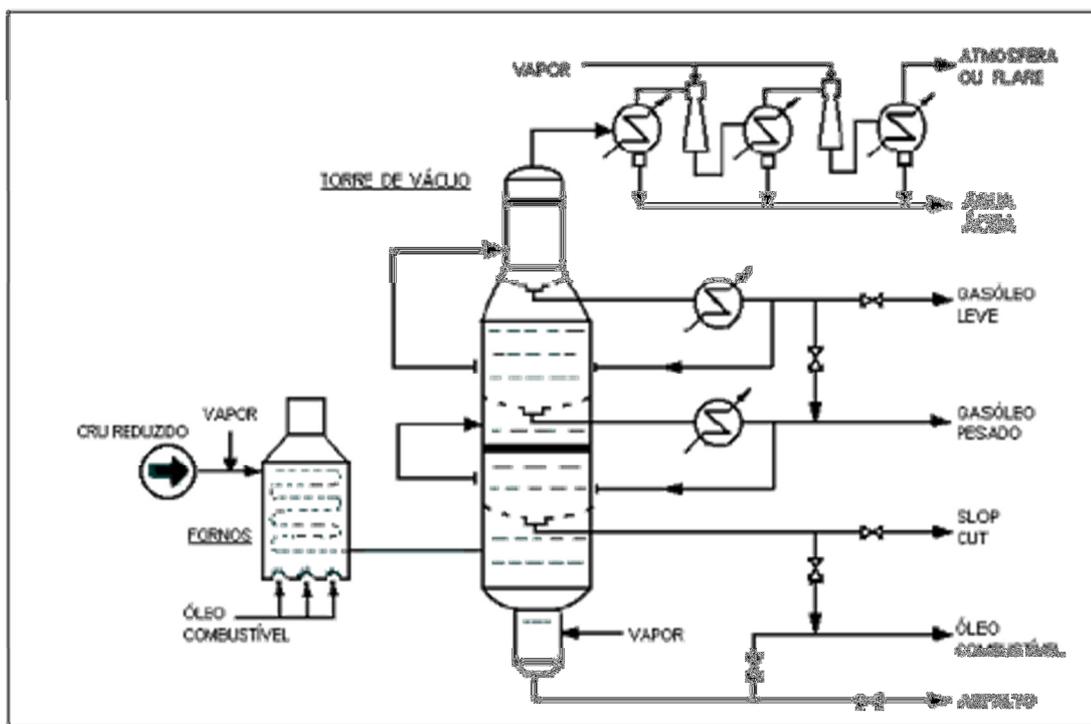


Figura 3.3 - Fluxograma da Destilação à Vácuo.

Fonte: Fernandes, 2002

Os resíduos de vácuo que não conseguiram ser processados nesta etapa seguem para o processo de coqueamento retardado para serem transformados em produtos mais leves produzindo o coque.

O resíduo da destilação a vácuo pode ser usado para fazer asfalto de elevada impureza, ou pode servir de carga para a coqueria ou ser craqueado.

Tanto a torre de destilação atmosférica quanto a torre de destilação à vácuo produzem um gás de vácuo que é a carga para o craqueamento catalítico de gasolina e uma ou mais correntes de destilados pesados para estoques de óleo lubrificante (Silva, 2001).

3.1.1.2 Processos de Conversão

Os processos de conversão usados no refino são aqueles que têm a capacidade de transformar frações do petróleo. Diferente da separação, onde se evita temperaturas maiores que 400 °C para que não ocorra a alteração das moléculas; aqui, a alteração controlada é o objetivo. A conversão é de natureza química e provoca reações de quebra ou reestruturação molecular. A rentabilidade dos processos de conversão deve ser elevada, para que consiga transformar frações “pobres” como o resíduo de vácuo, em naftas de maior valor comercial mantendo competitividade com a nafta da destilação atmosférica (Abadie,1999).

Nesses processos, as moléculas dos hidrocarbonetos sofrem mudanças estruturais através da quebra das mesmas em moléculas menores e da sua junção para a formação de moléculas maiores. Para muitas das operações, usa-se um grande número de técnicas na indústria. As principais são brevemente comentadas a seguir.

- **Craqueamento Térmico**

É o processo de refino que utiliza temperatura e pressão para quebrar moléculas grandes de hidrocarbonetos em moléculas menores. As correntes de alimentação no craqueamento térmico são normalmente, gasóleos pesados e o resíduo do processo de destilação a vácuo. Dentro do reator, a carga é submetida a uma pressão próxima de 40 kg/cm² e tem sua temperatura elevada a mais de 500 °C. Depois de passar pelo reator, as reações de craqueamento são interrompidas com a ajuda de uma corrente de reciclo que provoca seu resfriamento. Em seguida, em outra câmara, a pressão é reduzida, o que provoca a vaporização dos materiais mais leves que então podem ser separados e direcionados a uma

torre de fracionamento, onde diversos produtos são obtidos. Já a parte pesada, ou resíduo de “fundo”, é novamente colocada no reator ou misturada a outros óleos combustíveis.

Se comparados, o craqueamento térmico e o catalítico, a primeira diferença são as pressões de trabalho, 25 a 70 kg/cm² para o térmico e 1 a 3 kg/cm² para o catalítico, o que caracteriza-se como uma vantagem para o segundo. Outra diferença é o rendimento dos produtos obtidos, enquanto o processo catalítico tem maior rendimento em nafta e GLP (mais valorizados), o processo térmico apresenta um maior rendimento de coque e gás combustível (Abadie, 1999).

Exatamente pelos fatores apresentados e outros de natureza operacional e econômica, o craqueamento térmico tornou-se obsoleto frente ao processo catalítico, e por esse motivo ele tem sido amplamente substituído (Petrobras, 2005).

- **Coqueamento Retardado**

Diferentes processos são utilizados nas refinarias para a produção de coque; o mais usado atualmente é o “coqueamento retardado”. Seu princípio de funcionamento é semelhante ao do craqueamento térmico, a diferença está na corrente de alimentação que permanece reagindo por um maior tempo, sem ser resfriada. Primeiramente essa corrente é introduzida em uma torre onde os materiais residuais mais leves são removidos. O restante é então condensado, retirado da torre e aquecido até cerca de 480 – 540°C, alimentando um vaso integrante de uma bateria denominada “bateria de coque” e é onde o coque se forma. Quando um vaso é totalmente preenchido, a corrente de alimentação é enviada para um outro vaso da bateria, paralelo ao anterior (Abadie, 1999).

A unidade de coqueamento retardado (UCR) tem o objetivo de converter termicamente resíduos de petróleo em correntes líquidas de maior valor agregado, com destaque para aquelas que irão compor a produção de óleo diesel. Nesse processo, também é formado coque, cujo rendimento e qualidade dependem da qualidade da carga processada e das variáveis de processo da unidade. O coque, apesar de ter menor valor de mercado em comparação com outros produtos da unidade, encontra mercado no Brasil e no exterior em uma série de aplicações, dependendo da sua qualidade: combustível para a indústria

cimenteira; produção de anodo para indústrias de fabricação de alumínio e de produção de eletrodos de grafite para a siderurgia.

As principais vantagens desse processo são: aumento da conversão dos petróleos pesados, agregando valor a petróleos nacionais;

- aumento da produção de óleo diesel;
- consumo de resíduo de vácuo, base para a formulação do óleo combustível, cuja demanda tende a se reduzir cada vez mais;
- aumento da margem de refino das refinarias;

Os produtos da unidade são: gás combustível, GLP, naftas, gasóleos e coque. O coque produzido na UCR por ser originário de resíduo de vácuo, apresenta altos teores de contaminantes: enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (Quelhas et al, 2011).

Na Figura 3.4 estão mostradas as possíveis correntes de entrada e as correntes de saída típicas de uma unidade de coqueamento, com seus rendimentos médios aproximados, expressos em percentagem em massa.

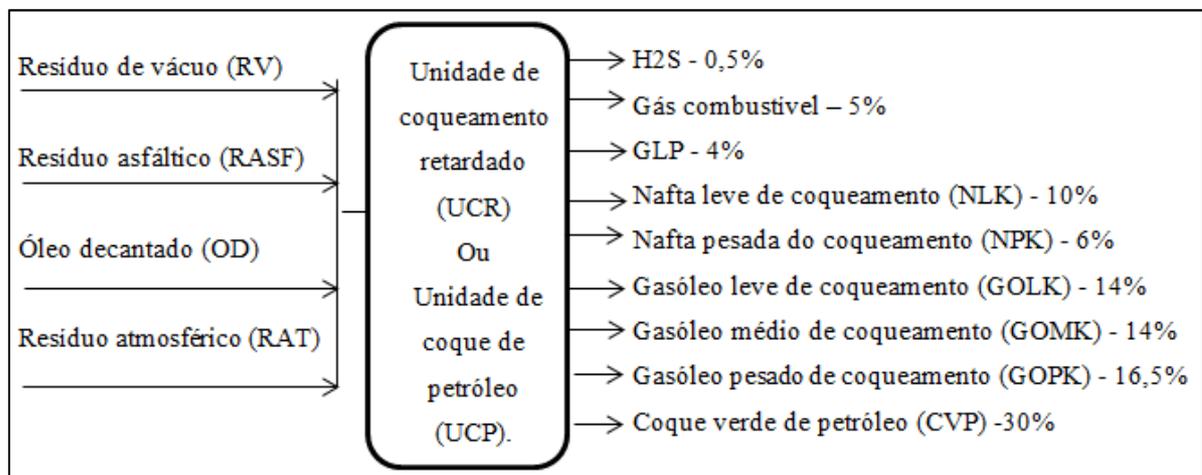


Figura 3.4 - Entradas e saídas de uma unidade de coqueamento retardado.

Fonte: Quelhas et al, 2011

– FUNDAMENTOS DO PROCESSO

O processo de coqueamento retardado envolve a decomposição térmica dos hidrocarbonetos, ou seja, o seu craqueamento térmico, pela exposição a alta temperatura, em

curto intervalo de tempo, no qual ocorrem reações em cadeia que levam à formação de coque. Este é um processo típico de rejeição de carbono: como a carga é pesada e, portanto, deficitária em hidrogênio (razão molar C/H = 0,73) e ocorre o enriquecimento em produtos mais leves (razão molar C/H = 0,66), obrigatoriamente, existirá um produto com teor de carbono maior do que a carga, o coque (razão molar C/H= 2,11).

O mecanismo global das reações de craqueamento térmico envolve três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação (Quelhas et al, 2011).

Iniciação

Esta etapa consiste no choque e na quebra, cisão homolítica, das moléculas, gerando radicais livres (espécies reativas com par de elétrons desemparelhados), conforme a Equação 3.1.



Propagação

Os radicais formados na etapa de iniciação podem continuar reagindo com outras moléculas, gerando moléculas menores, por meio da reação de abstração de um átomo de hidrogênio, Equação (3.2), ou pela decomposição do radical, Equação (3.3), formando um hidrocarboneto olefínico e um novo radical (cisão da cadeia na posição β). Enquanto a abstração de hidrogênio é favorecida por altas pressões, a decomposição do radical é beneficiada por baixas pressões.



Terminação

Os radicais podem também se combinar formando moléculas de maior tamanho de cadeia, Equação (3.4), ou formando duas outras moléculas, uma olefínica e outra parafínica, Equação (3.5), na reação conhecida como desproporcionalização.



– Principais Reações de Craqueamento Térmico

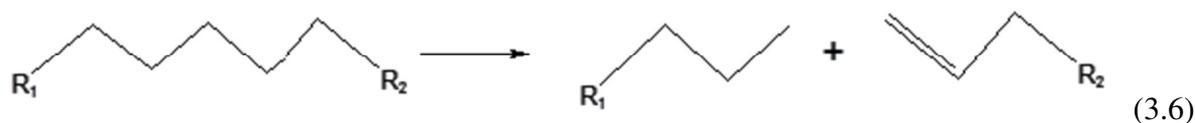
A tendência ao craqueamento térmico é maior para os hidrocarbonetos parafínicos, seguidos dos olefínicos, dos naftênicos e finalmente dos aromáticos. As reações envolvidas, para cada família de hidrocarbonetos, serão discutidas a seguir e envolvem as três etapas do mecanismo geral apresentado. Tais reações são endotérmicas, isto é, para que ocorram, é necessário um fornecimento externo de energia, ou seja, a entalpia dos reagentes é menor que a entalpia dos produtos.

– Hidrocarbonetos parafínicos

Os hidrocarbonetos parafínicos sofrem, principalmente, as seguintes reações: decomposição homolítica e desidrogenação.

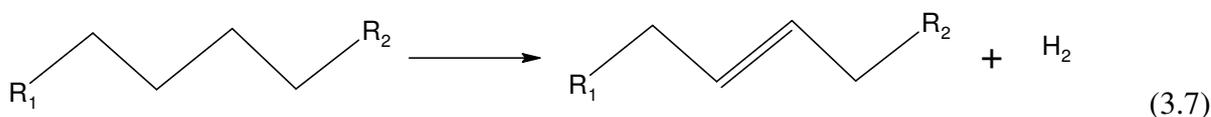
Decomposição homolítica

A simples quebra de hidrocarbonetos parafínicos resulta em dois novos compostos: um parafínico e um olefínico, Equação (3.6).



Desidrogenação

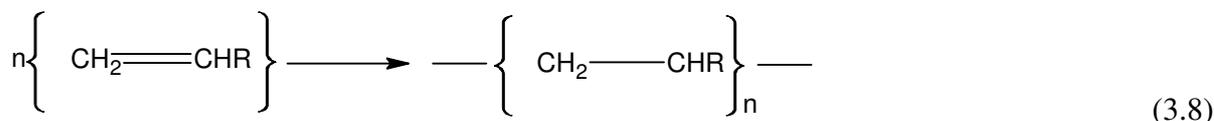
A desidrogenação produz moléculas olefínicas com o mesmo comprimento de cadeia original Equação (3.7). A probabilidade de ocorrerem reações de desidrogenação de parafínicos diminui à medida que a massa molar aumenta.



Pode-se esperar a formação de coque devido às reações secundárias (polimerização) envolvendo os olefínicos formados no craqueamento primário (Equações (3.6) e (3.7)). É pouco provável que ocorra isomerização de parafínicos.

- Hidrocarbonetos olefínicos

No caso dos hidrocarbonetos olefínicos, as reações de polimerização, Equação (3.8), são as que ocorrem em maior extensão.

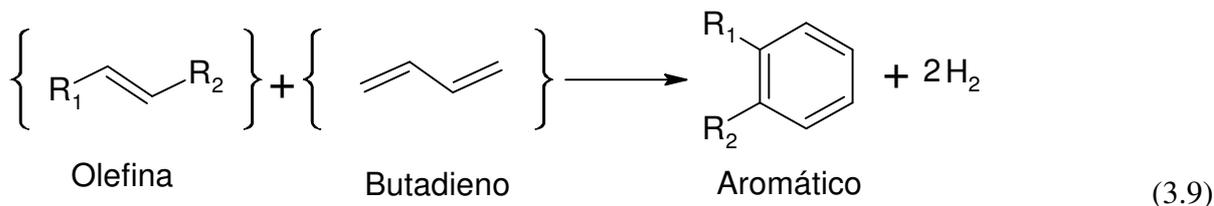


Quando as condições de craqueamento são muito severas (pressão e temperatura altas), pode-se esperar:

- a formação de dienos através da desidrogenação e decomposição de olefínicos;
- a reação secundária entre dienos e olefínicos, produzindo ciclo-olefínicos ou, em pressões mais altas, naftênicos;

- reações de alquilação de olefínicos com parafínicos.

Além disso, pode ocorrer também a formação de compostos aromáticos, por mecanismos reacionais que utilizam moléculas de dienos como intermediário, como exemplificado na Equação (3.9) para o butadieno.

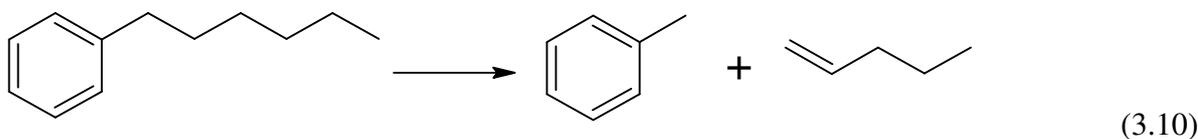


- Hidrocarbonetos naftênicos

As principais reações dos hidrocarbonetos naftênicos são as de desalquilação (remoção de grupamento alquila) e de desidrogenação. Em condições severas, temperatura e pressão altas, ocorrem também reações de decomposição homolítica.

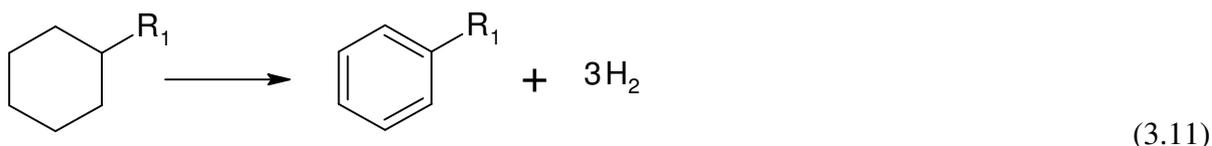
Desalquilação

As cadeias laterais dos anéis são quebradas (desalquilação), formando hidrocarbonetos olefínicos e pequenos radicais alquilas, Equação (3.10), ligados ao anel naftênico (grupos etila e metila).



Desidrogenação

Remoção de hidrogênio, formando compostos aromáticos, Equação (3.11).



Decomposição homolítica

Consiste no rompimento de anéis naftênicos em temperaturas na faixa de 520°C a 650°C, formando moléculas olefínicas com cadeias curtas, tais como eteno, propeno e butadieno, com liberação de hidrogênio.

– Hidrocarbonetos aromáticos

As principais reações a que estão sujeitos os compostos aromáticos durante os processos de craqueamento térmico são a desalquilação e a condensação. A desalquilação dos compostos aromáticos produz hidrocarbonetos olefínicos, parafínicos e aromáticos com ramificações curtas. A condensação ocorre entre moléculas de aromáticos ou entre aromáticos e insaturados (olefinas e diolefinas), formando hidrocarbonetos aromáticos polinucleados que, por sua vez, podem, posteriormente, sofrer novas reações de condensação, ou seja, policondensação.

– Mecanismos de Formação do Coque

O coque de petróleo consiste em uma variedade de estruturas formadas a partir de hidrocarbonetos aromáticos altamente condensados. Essas estruturas formam camadas que podem apresentar diferentes arranjos e orientações espaciais, compondo um mosaico tridimensional. Do ponto de vista físico, o coque de petróleo é um sistema disperso, composto de pequenos cristais embebidos na matriz formada por compostos poliaromáticos. Esses cristais com características de grafite aumentam o seu tamanho à medida que a matéria volátil é eliminada durante o aquecimento.

Existem, basicamente, dois mecanismos distintos de formação do coque de petróleo, que dependem da qualidade da carga e das variáveis de processo, principalmente do par tempo-temperatura.

O primeiro mecanismo é conhecido por precipitação dos asfaltenos, presentes na carga líquida do processo (RV), de acordo com o seguinte mecanismo: as moléculas que estabilizam os asfaltenos em solução (aromáticos, naftênicos e parafínicos) sofrem craqueamento, se transformando em moléculas menores que se vaporizam, reduzindo a solubilidade dos asfaltenos; e, quando a concentração dos asfaltenos chega a um ponto tal que atinge o seu limite de solubilidade, forma-se uma segunda fase líquida, concentrada em asfaltenos e resinas, que rapidamente se ligam de uma forma desordenada, carbonizando-se. Uma contribuição adicional das resinas na formação do coque é devida à sua condensação, que ocorre em alta temperatura, gerando mais asfaltenos.

Em consequência do mecanismo descrito, o coque formado possuirá um alto grau de desorganização e uma estrutura irregular amorfa, com um grande número de ligações cruzadas. Quanto maior for o teor de asfaltenos e de resinas na carga, maior será a relevância desse mecanismo na qualidade do coque, que será amorfo, além de ter potencialmente maior concentração de metais.

No segundo mecanismo, as reações de policondensação de aromáticos e de polimerização de olefinas são as responsáveis pela formação do coque. Essa condensação ocorre basicamente via desidrogenação e desalquilação, com subsequente polimerização dos radicais livres formados. Os anéis aromáticos condensados formam lamelas que se empilham, formando uma estrutura que se assemelha ao grafite. O coque formado a partir dessas estruturas contém poucas ligações cruzadas e possui uma rede cristalina ordenada. O processo de carbonização se desenvolve mais lentamente do que na precipitação de asfaltenos, permitindo a formação da estrutura cristalina.

– Carga do Processo

A principal carga do processo de coqueamento é o resíduo de vácuo (RV), podendo-se processar também o resíduo asfáltico da unidade de desasfaltação (RASf), o óleo decantado da UFCC e o resíduo da unidade de destilação atmosférica (RAT); neste último caso, a unidade possui um projeto específico para tal fim.

A qualidade da carga é o principal fator para a definição do tipo de coque a ser produzido, e as características mais relevantes são: o resíduo de carbono (RC); o teor de

asfaltenos e o caráter aromático; os teores de metais (Ni e V) e de enxofre; a densidade e a curva de destilação (Quelhas *et al*, 2011).

- **Craqueamento Catalítico**

O craqueamento catalítico é o mais utilizado processo de refino para converter frações pesadas em derivados mais nobres, como a gasolina e o GLP. Processos em leito móvel de catalisador, como o Thermafor Catalytic Cracking (TCC), foram utilizados até recentemente, no entanto, o Fluid Catalytic Cracking (FCC) predomina nas refinarias atuais. Essa denominação é decorrente do emprego de um catalisador, na forma de um pó muito fino, que se comporta como um fluido quando "aerado" por uma corrente na fase vapor.

Ao entrar em contato com o catalisador em temperatura elevada, a carga do processo, constituída de frações pesadas do petróleo, se vaporiza e sofre decomposição, gerando uma mistura de faixa de destilação muito mais ampla do que a carga original e, portanto, mais rica em componentes leves. Paralelamente à produção de nafta e GLP, são também formados gás combustível e produtos mais pesados do que a nafta, que são o óleo leve de reciclo (LCO) e o óleo decantado (OD), como mostrado na Figura 3.5. Além disso, em decorrência das reações de craqueamento, ocorrem também a formação e a deposição de coque sobre o catalisador, o que torna necessária a sua remoção, por combustão, para que a ação catalítica seja restaurada a cada passagem do catalisador pela etapa de reação.

Para permitir a alternância das etapas de reação e de regeneração do catalisador, o esquema de processo é concebido de tal forma que o catalisador, após passar pelo equipamento onde ocorre a reação, conhecido como *riser* é separado dos produtos da reação, no vaso separador, é regenerado no regenerador e, finalmente, retorna ao *riser* para iniciar um novo ciclo de reação-regeneração. Além de retornar ao *riser* com atividade catalítica recuperada, o catalisador regenerado atua como um veículo de transferência de calor do regenerador para a carga e o reator (Quelhas *et al*, 2011).

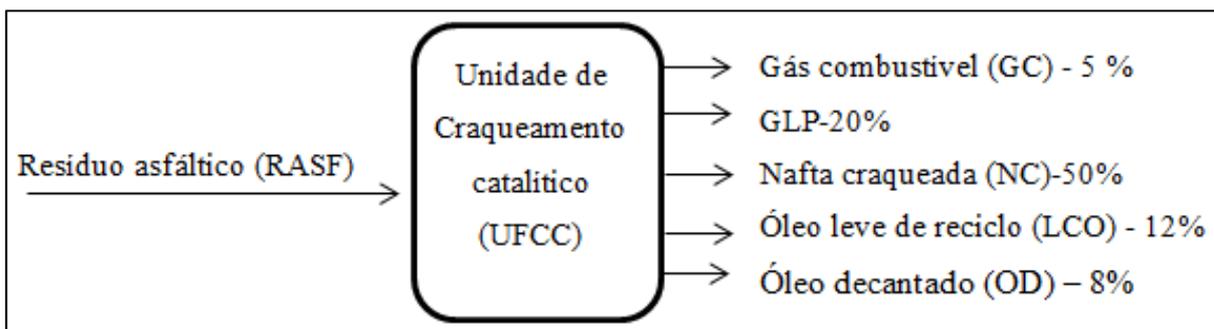


Figura 3.5 - Entradas e saídas do FCC e rendimentos mássicos aproximados das correntes.

Fonte: Quelhas et al, 2011.

Enquanto no craqueamento térmico o mecanismo de quebra de moléculas envolve a formação de radicais livres, no craqueamento catalítico o composto intermediário formado no sítio ativo do catalisador é um íon positivamente carregado, conhecido como carbocátion (Figura 3.6), que é muito reativo. Os sítios ativos do catalisador são sítios ácidos, pois são ávidos por doar prótons H^+ , e estão espalhados na superfície interna dos poros do catalisador.

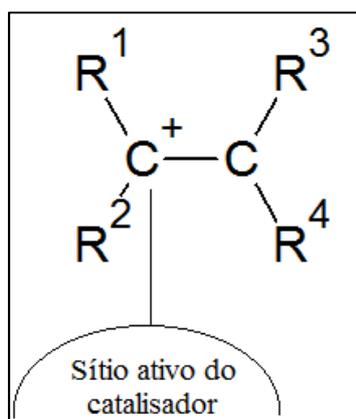


Figura 3.6 - Representação do carbocátion no sítio ativo do catalisador.

As reações do craqueamento catalítico são muito complexas, mas sempre passam pela formação de carbocátion podendo ser classificadas como primárias e secundárias. As reações primárias, todas endotérmicas, são: craqueamento de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e olefínicos e a desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos (Figura 3.7).

Parafina	→	Parafina + Olefina
Naftênico	→	Olefina + Olefina
Alquill-aromático ou alquil naftênico	→	Aromático ou Naftênico + Olefina
Olefina	→	Olefina + Olefina
Aromático	→	Não sofre reação

Figura 3.7 - Reações Primárias do craqueamento catalítico.

Fonte: Quelhas *et al*, 2011

Conforme as reações primárias avançam, a temperatura do meio reacional diminui e se iniciam as reações mais lentas e de caráter exotérmico, conhecidas como reações secundárias, resumidas na Figura 3.8, que são: a isomerização, a transferência de hidrogênio, a hidrogenação, a alquilação, a ciclização e a condensação molecular, que dá origem ao coque.

N-olefina	→	Olefinas ramificadas
Naftênico + Olefina	→	Aromático+ Parafina
Hidrogênio + olefina	→	Parafina
Olefina + Olefina	→	Olefina de cadeia mais longa
Aromático + Olefina	→	Alquil-aromático → ciclização
Aromáticos com múltiplos anéis (coque)	←	Desidrogenação ←

Figura 3.8 - Reações secundárias de olefinas.

Fonte: Quelhas *et al*, 2011

Além das reações catalíticas, inevitavelmente ocorre também o craqueamento térmico, somente pela disponibilidade de energia térmica no meio reacional, e, nesse caso, o catalisador não participa diretamente das reações. Embora o mecanismo básico do craqueamento catalítico seja essencialmente o mesmo, isto é, via carbocátion, o caminho e a intensidade de quebra variam dependendo dos hidrocarbonetos presentes: parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos. As principais reações químicas do processo de FCC estão mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Reações principais no craqueamento conforme as famílias dos hidrocarbonetos.

Família de hidrocarbonetos	Reações primárias e secundárias	Produtos formados
Parafínicos	Craqueamento	Parafínicos + olefinas
	Isomerização	Parafínicos ramificados
Olefínicos	Craqueamento	Olefínicos leves
	Ciclização	Naftênicos
	Isomerização	Olefínicos ramificados
	Transferência de hidrogênio	Parafínicos
	Ciclização, condensação e desidrogenação	Coque
Naftênicos	Craqueamento	Olefínicos
	Desidrogenação	Ciclo-olefínicos, aromáticos
	Isomerização e transalquilação (transferência de radicais alquil)	Naftênicos com diferentes tamanhos de anéis.
Aromáticos	Craqueamento da cadeia lateral	Aromáticos não substituídos + olefínicos
	Transalquilação (transferência de radicais alquil)	Alquil-aromáticos diferentes
	Condensação e desidrogenação	Poliaromáticos
	Alquilação, condensação e desidrogenação	Coque

Fonte: Quelhas *et al*, 2011

A carga típica da UFCC é o gasóleo pesado da destilação a vácuo (GOP), uma fração constituída de moléculas com mais de 25 átomos de carbono, com faixa de destilação mais alta do que a do óleo diesel e, portanto, de menor valor de mercado. Devido às longas cadeias das suas moléculas, o GOP sofre fácil decomposição no ambiente do craqueamento catalítico, e assim é a carga ideal para a UFCC.

Além do gasóleo de vácuo, outras correntes que também podem ser processadas são: o óleo desasfaltado (ODES): que é uma corrente mais pesada do que o gasóleo de vácuo e com teores de contaminantes e resíduo de carbono intermediários ao gasóleo de vácuo e o RAT; o resíduo atmosférico (RAT): corrente mais pesada do que o gasóleo de vácuo,

possuindo maior teor de contaminantes (S, N e metais) e maior resíduo de carbono. O FCC pode ser projetado para receber 100% de RAT; o gasóleo pesado do coqueamento retardado (GOPK): fração líquida mais pesada da unidade de coqueamento retardado (UCR), possuindo características aromáticas e também alto teor de contaminantes; a nafta pesada de coqueamento retardado (NPK): comumente enviada à UFCC nas refinarias que não possuem uma unidade de hidrotratamento adequada para essa carga; os gasóleos de vácuo das unidades de lubrificantes: correntes de faixa de destilação semelhante à do gasóleo de vácuo para combustíveis, processadas na UFCC quando produzidos fora da especificação para lubrificantes.

A tendência mundial é o aumento do craqueamento de cargas mais pesadas, com maior conversão em produtos de maior valor agregado.

As principais propriedades da carga que influem no processo são: resíduo de carbono: indicativo da tendência à formação de coque na superfície do catalisador; faixa de destilação: indicativo da refratariedade da carga ao craqueamento catalítico; contaminantes: os metais contaminantes mais prejudiciais à atividade do catalisador de FCC são o sódio, o vanádio e o níquel.

3.2 Geração de resíduos de petróleo

A poluição ambiental por derivados de petróleo, óleos e graxas é um problema de escala mundial e a cada ano, a quantidade de resíduos oleosos emitidos por indústrias de diversos ramos aumenta bruscamente.

A partir da II guerra mundial, a mudança da base do carvão para o petróleo como matriz energética associada ao rápido avanço na tecnologia de sínteses químicas e de processos industriais, possibilitou o aumento no número e na capacidade de reprodução das refinarias de petróleo, que ofereceram inúmeros e graves riscos em todas as suas atividades (Fasanella, 2005).

As indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (Guimarães, 2007).

Os resíduos sólidos tipicamente gerados na indústria de refino de petróleo incluem a lama dos separadores de água e óleo, a lama dos flutuadores a ar dissolvido e a ar induzido, os sedimentos do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, borras oleosas, as argilas de tratamento, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além de sólidos emulsionados em óleo.

Os resíduos gerados durante as operações de refino variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que os gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos. Os constituintes típicos incluem elementos químicos tóxicos tais como arsênio, cádmio, cromo, chumbo, bário, mercúrio, selênio e prata, compostos orgânicos como as bifenilas policloradas (BPC's), hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) e compostos inorgânicos como amônia e ácido sulfídrico.

Se nenhum tratamento é efetuado antes da disposição desses resíduos, as suas características tóxicas, nos pontos de geração e disposição, irão permanecer mais ou menos as mesmas. Se não há nenhum tipo de tratamento dos resíduos antes do seu armazenamento por longos períodos, então ocorrerá o aumento das suas concentrações de óleo e sólidos. A Tabela 3.2 apresenta os impactos ambientais envolvidos nos processos de uma refinaria.

Tabela 3.2 - Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo.

Processo/unidade funcional	Aspectos ambientais			
	Emissões gasosas	Água residual	Resíduos sólidos	Ruído
Áreas funcionais				
Unidades de mistura	XXX	XXX	X	0
Estocagem	XXX	X	XXX	0
Carregamento	XXX	0	0	XXX
Expedição	0	0	0	X
Processos de separação				
Separação de gases (UPGN)	XXX	X	X	X
Destilação atmosférica	XXX	XXX	X	X
Destilação a vácuo	XXX	XXX	X	X
Extração líquido-líquido	XXX	X	X	0
Produção de óleos básicos lubrificantes	XXX	XXX	XXX	X
Processos de conversão				
Coqueamento retardado	XXX	XXX	XXX	XXX
FCC	XXX	XXX	XXX	X
Hidrocraqueamento	XXX	XXX	XXX	X
Reforma	XXX	XXX	XXX	X
Isomerização	XXX	XXX	XXX	X
Alquilação	XXX	X	XXX	X
Processos de acabamento				
HDT	XXX	XXX	XXX	X
Adoçamento	XXX	XXX	XXX	X
Processos auxiliares				
Adsorção com peneiras moleculares	XXX	0	XXX	0
Unidade de recuperação de enxofre	XXX	XXX	X	X
Tratamento de água residual	XXX	XXX	XXX	0
Outros processos				
Tocha	XXX	XXX	X	XXX
Torre de resfriamento	X	XXX	X	X

XXX: alta contribuição; X: baixa contribuição; 0: contribuição muito baixa ou nenhuma.

IPP – Integrated Pollution and Control

As medidas de minimização da geração de resíduos sólidos das refinarias de petróleo envolvem os seguintes princípios básicos: redução na fonte de geração, que inclui o uso de equipamentos mais eficientes e o uso de tecnologias mais “limpas”, reciclagem e reutilização de materiais, economia no uso de produtos e práticas de gerenciamento, que incluem procedimentos apropriados de operação e manutenção, controle de inventários e treinamento dos operadores e manuseio adequado dos resíduos (Mariano, 2005).

Os resíduos são classificados como: perigosos (classe I), não perigosos (classe II), não inertes (classe II A) e inertes (classe II B). Os resíduos perigosos possuem pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, conforme definido na norma NBR 10004.

A quantidade de resíduos gerados por uma refinaria de petróleo é usualmente pequena se comparada à quantidade de matérias-primas e produtos que ela processa, situando-se na faixa de 0,01 kg a 2 kg por tonelada de petróleo processado (antes do tratamento do resíduo). No entanto, essa quantidade pode ser alta em números absolutos, e o problema é agravado pelo fato de que cerca de 80 % desses resíduos são potencialmente perigosos devido à presença de compostos orgânicos tóxicos e de metais.

Os tratamentos desses resíduos incluem: incineração, disposição em aterros dentro ou fora da instalação (aterros industriais, landfarmings etc.) e neutralização. Na Tabela 3.3 mostra-se um sumário dos principais tipos de resíduos gerados em uma refinaria e suas fontes.

Tabela 3.3 - Principais resíduos sólidos gerados por refinaria.

Tipo de resíduo	Fonte
Materiais oleosos (borras)	Borras de dessalgadoras e de fundos de tanques, borras de tratamento de águas residuais e solos contaminados por óleo.
Materiais oleosos (sólidos)	Solos contaminados, carepas, argilas gastas de feltros contaminadas com óleo, recheios de filtros de carvão.
Materiais não oleosos	Catalisadores de processos de conversão e de hidrotratamento, * resinas de troca iônica, iodios do tratamento de água de caldeiras, adsorventes, iodios neutralizados de unidades de Alquilação.
Recipientes contaminados	Recipientes (metais, plásticos, vidros) de produtos químicos e insumos para manutenção industrial e predial, e para limpeza em geral.
Resíduos radioativos	Detectores usados oriundos de equipamentos de análise diversa classificados como fontes de baixa radioatividade.
Carepas*	Produtos de corrosão de tanques e linhas, Ferrugem principalmente, que pode conter outros metais da constituição da chapa (chumbo, estanho, titânio etc.).
Óleos usados	Óleos lubrificantes, graxas e óleos de transformador.
Entulhos de construção/demolição	Fragmentos de metais, concreto, asfalto, solo, amianto, fibras minerais, plástico, madeira.
Resíduos de produtos químicos	Resíduos de laboratório e de tratamentos industriais (soda e amins, por exemplo).

* Podem ser pirofóricos.

IPP – Integrated Pollution and Control

3.3 A pirólise

A utilização do processo como fonte de energia, foi desenvolvida pelos alemães, ao final da Segunda Guerra Mundial, que a partir dos estudos de Winkler obtiveram do lixo gases combustíveis como o metano e o isobutano (Aires *et al*, 2009).

Após 1973, com a crise de energia, a pirólise passou a ser exaustivamente estudada, pois permite a recuperação de energia através da decomposição térmica dos resíduos em atmosfera controlada. Entretanto, apesar dos esforços empreendidos, muitas eram as dificuldades encontradas para a adoção do processo em escala comercial. Por volta da década de 80, nos Estados Unidos, a pirólise saiu do campo da pesquisa para a construção de protótipos com o objetivo principal de converter o lixo com reaproveitamento energético, gerando subprodutos líquidos ou gasosos facilmente transportáveis e estocáveis (Aisse, 1981).

Com o avanço da tecnologia, a técnica de pirólise vem se tornando um instrumento de grande utilidade para o combate aos impactos ambientais, advindos da disposição inadequada de resíduos. Atualmente, vários países desenvolvidos vêm empregando o processo pirolítico, tendo como principal objetivo a obtenção de produtos líquidos de elevado potencial energéticos.

3.3.1 Técnica e subprodutos

O tratamento térmico por pirólise é definido como a degradação dos resíduos sólidos com aquecimento em atmosfera deficiente de oxigênio (Ojolo *et al*, 2004). Os processos pirolíticos ocorrem em temperaturas na faixa de 150°C até 1600°C (Aires *et al*, 2009; Andrietta, 2009), por meio de conversão catalítica ou não, dependendo do tipo de resíduo a ser tratado e do tipo de equipamento utilizado. Os resíduos quando submetidos a processos pirolíticos de forma geral são convertidos em três grupos de subprodutos (Menezes, 2009):

- gases, constituídos principalmente de hidrogênio, metano e monóxido de carbono;
- combustível líquido, composto principalmente por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos;
- resíduos constituídos por carbono quase puro, metais e outros materiais inertes (escórias).

Quando o processo de tratamento é aplicado a resíduos plásticos, a pirólise dos polímeros orgânicos se inicia em torno de 150-200°C, e acelera com o aumento da temperatura. Pode ocorrer através de reações de despolimerização e de cisão aleatória das cadeias, gerando subprodutos de alto valor energético (Menezes *et al*, 2009).

Os processos de pirólise ou craqueamento quando aplicados no refino de petróleo são usados principalmente para reduzir o intervalo de destilação dos resíduos oriundos de petróleos pesados de forma que a maioria da carga seja convertida em produtos com faixas de ponto de ebulição inferiores aos de entrada (Siddiqui , 2010).

De acordo com os estudos Siddiqui (2010) a pirólise catalítica aplicada a resíduos pesados de petróleo utilizando alguns catalisadores, os quais podem ser seletivos nas reações de conversões. Foi apresentada uma distribuição de peso molecular médio para os resíduos e uma diminuição de asfaltenos, após as reações de pirólise, indicando a quebra das grandes moléculas presentes. Além do mais, foi observado neste estudo que a taxa de conversão da reação da pirólise dependia da composição química e de cada catalisador de forma particular.

3.3.2 Sistemas pirolíticos

Existem vários tipos de sistemas pirolíticos, com tecnologias diversas em função do tipo de subprodutos que se deseja obter no processamento dos resíduos. Alguns sistemas desenvolvidos para a recuperação de gases utilizam o calor dos gases para produzir vapor através de trocadores de calor e caldeiras; outros aproveitam os gases diretamente, fazendo movimentar turbinas e máquinas térmicas que produzem potência (Oliveira, 2006).

Em Meng et al. (2004); Meng et al. (2009) desenvolveram sistemas experimentais, conforme é descrito na Figura 3.9 para a pirólise catalítica de óleos pesados com o intuito de verificar a influencia de vários catalisadores na obtenção dos produtos gás/óleo, bem como para a pirólise térmica e catalítica de resíduo atmosférico (RAT).

Esse sistema consiste em cinco seções: mecanismos de óleo e vapor de entrada, uma zona de reação, sistema de controle de temperatura, separação de produtos e sistema de coleta.

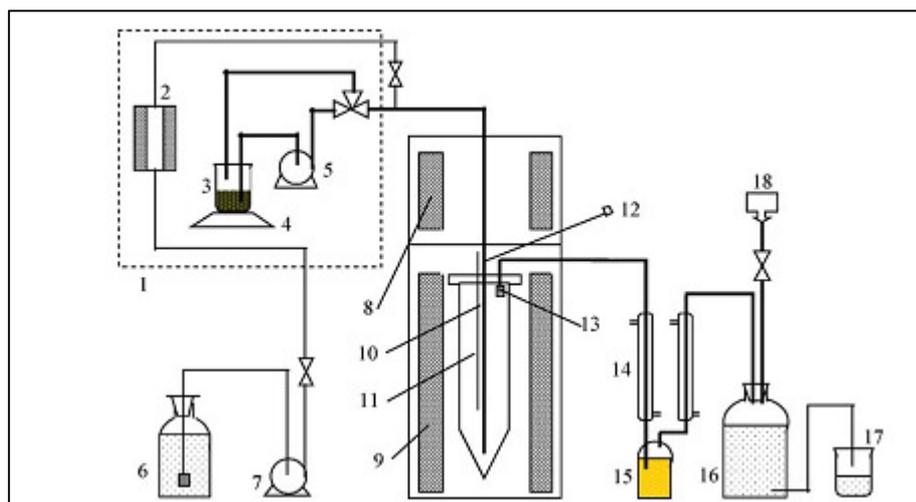


Figura 3.9 - Fig. 1. Diagrama esquemático de um reator experimental: (1) caixa de temperatura constante, (2) forno a vapor, (3) alimentação; (4) balança eletrônica; (5) bomba de óleo; (6) reservatório de água; (7) bomba de água; (8) pré-aquecedor; (9) forno reator; (10) termopar; (11) reator; (12) entrada de catalisador; (13) filtro; (14) condensador; (15) coletor para produtos líquidos; (16) tanque de gás de coleta; (17) becker; (18) bolsa coletora de gás.

Fonte: Meng *et al.* (2004)

3.3.3 Aplicação da pirólise

O sistema de tratamento por pirólise tem sido aplicado em vários países para reduzir o resíduo sólido urbano. Os resíduos sólidos urbanos podem ter mais de 90% de seu peso convertido em resíduo de carbono puro (*char*), observando-se a conversão de 80% em peso para o plástico e 65% para o resíduo industrial. Além disso, o produto obtido pela conversão pode ser reaproveitado energeticamente. Muitos equipamentos de pirólise têm sido usados industrialmente para a produção de carvão de madeira, coque a partir de carvão e gás combustível a partir de frações pesadas de petróleo (Ojolo *et al.*, 2004).

A pirólise de resíduos, com elevado índice de hidrocarbonetos, é bastante favorecida devido às elevadas taxas de conversão em produto líquido (óleo pirolítico), que pode ser utilizado como combustível ou como insumo (*feedstock*) nas refinarias (Bhaskar *et al.* 2003). Os produtos gasosos obtidos pelo processo também podem ser utilizados como combustível por causa do seu elevado poder calorífico.

O aproveitamento energético de resíduo utilizando a técnica de pirólise pode ser dividido em: reaproveitamento direto via conversão térmica dos vapores e gases obtidos no processo e reaproveitamento indireto, promovido através de reciclagem ou reutilização dos

produtos formados. O balanço energético do sistema de pirólise é sempre positivo, pois produz mais energia do que consome (Aires *et al*, 2009). O combustível líquido, também denominado óleo pirolítico, obtido nesse processo é utilizado como:

- combustível direto;
- fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos químicos específicos;
- fonte de matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos como o diesel ou a gasolina, mediante o seu melhoramento através de processos de hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeólitas.

A pirólise é o melhor método para reduzir o descarte de recursos não degradáveis dispostos no meio ambiente (Bhaskar *et al*, 2003). A utilização do óleo pirolítico, do tratamento de resíduos plásticos como *feedstock* em refinarias, tem apresentado bons resultados em escala piloto e semicomercial e tem representado uma das maiores mudanças na reciclagem de plásticos (Kaminsky *et al*, 2004). O processo de tratamento por pirólise converte os resíduos plásticos em hidrocarbonetos, incluindo as parafinas, as olefinas e os aromáticos (Demirbas, 2004).

3.4 Métodos de caracterização dos resíduos de vácuo

3.4.1 Análise elementar

A determinação dos teores de CHNS ocorre pela combustão da substância orgânica na presença de ar (que entra no reator no momento da injeção da amostra no mesmo). O reator contendo óxido de cobre finaliza a combustão do material. São gerados gases como NO_x, CO₂, e H₂O e gases ácidos, caso a substância analisada contenha halogênios e enxofre (SO₂, etc). Os gases gerados passam então pelo cobre reduzido (Cu⁰) e o NO_x, é reduzido à N₂ e, assim como o excesso de O₂, não é usado na combustão (Figura 3.10).

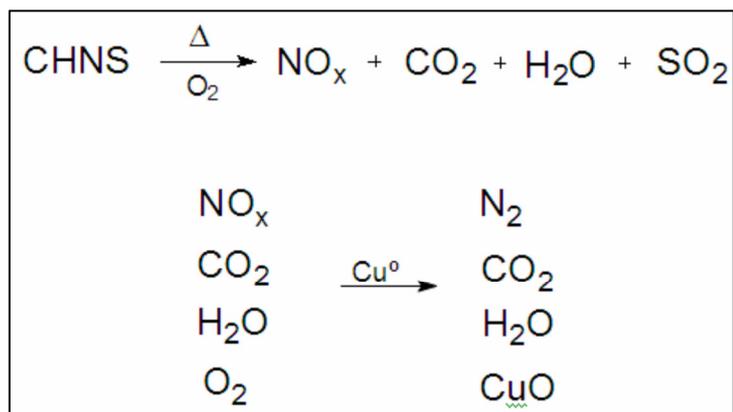


Figura 3.10 - Reações ocorridas na análise elementar.

O O_2 entra no reator apenas para efetuar a combustão e seu excesso é retido pelo cobre metálico que se transforma em óxido de cobre. O óxido de tungstênio seguram os gases ácidos produzidos na combustão. Na coluna cromatográfica, o N_2 , CO_2 , SO_2 e H_2O são separados e quantificados como N, C, S e O.

3.4.2 Análise dos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos

A cromatografia em camada fina (*TLC-FID*) é um caso particular da cromatografia líquida, que é uma técnica de separação de substâncias em função da afinidade diferenciada por uma fase sólida estacionária e uma fase líquida móvel. Tradicionalmente, as análises de *TLC-FID* (*TLC: thin layer chromatography - FID: flame ionization detector*) são conduzidas sobre placas de alumínio ou vidro recobertas por uma fina camada de um sólido poroso, frequentemente sílica. A cromatografia em camada fina, quando aplicada a petróleo, é uma ferramenta que tem como objetivo a determinação semiquantitativa das proporções de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

A separação é efetuada colocando-se uma gota de solução contendo a amostra (soluto) a cerca de 1 cm da base da placa (Figura 3.11 (1)). Após a evaporação do solvente, a placa é colocada em contato com a fase móvel que está contida em uma cuba cromatográfica (Figura 3.11 (2)). A cromatografia se desenvolve com a fase móvel migrando através da fase estacionária por ação da capilaridade; a este processo chama-se corrida. Como a amostra interage com a fase móvel e a fase estacionária, à medida que o solvente vai ascendendo na placa, a amostra vai sendo “arrastada” pelo solvente numa velocidade que depende da atração

do soluto pela fase estacionária. Assim, os diferentes solutos se comportam de maneira diferente na sua interação com a fase estacionária e as fases móveis. Desta forma, a partir de uma única mancha, seria obtido um cromatograma com várias manchas tantas quanto forem os componentes da mistura (Figura 3.11 (2)) (Radke *et al.*, 1985; Aquino & Nunes, 2003).

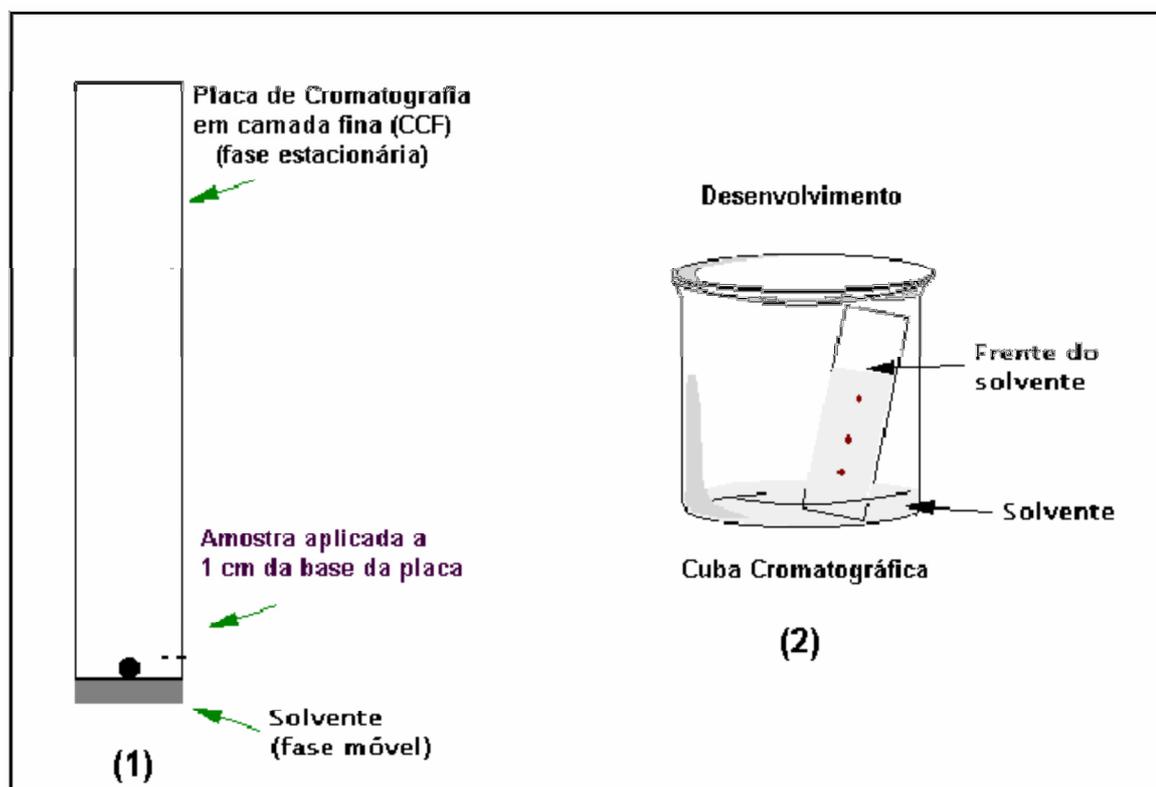


Figura 3.11 - Diagrama esquemático do processo de cromatografia em camada fina.

Fonte: Collins, 1997

3.4.3 Viscosidade

A Viscosidade “Saybolt-Furol” é o tempo em segundos em que 60 mL de amostra fluem através do orifício “Saybolt-Furol” numa determinada temperatura. O ensaio é realizado conforme a MB-326 da ABNT – Método de ensaio para a determinação da viscosidade “Saybolt” de produtos de petróleo. E o resultado deste ensaio é comparável ao obtido pelo método ASTM E-102/69.

Este ensaio consiste de um tubo de viscosidade “Saybolt” (Figura 3.12), o qual deve ser feito inteiramente de metal resistente à corrosão, com ou sem revestimento e com as dimensões e tolerâncias constantes. A extremidade inferior do tubo deve possuir uma rosca

para assentá-lo em posição no banho. Deve-se usar uma rolha ou tampão para vedar a saída do tubo e evitar o fluxo de amostra antes do início do ensaio. Para facilitar a rápida remoção da rolha é conveniente provê-la de uma corrente conforme MB-326 da ABNT.

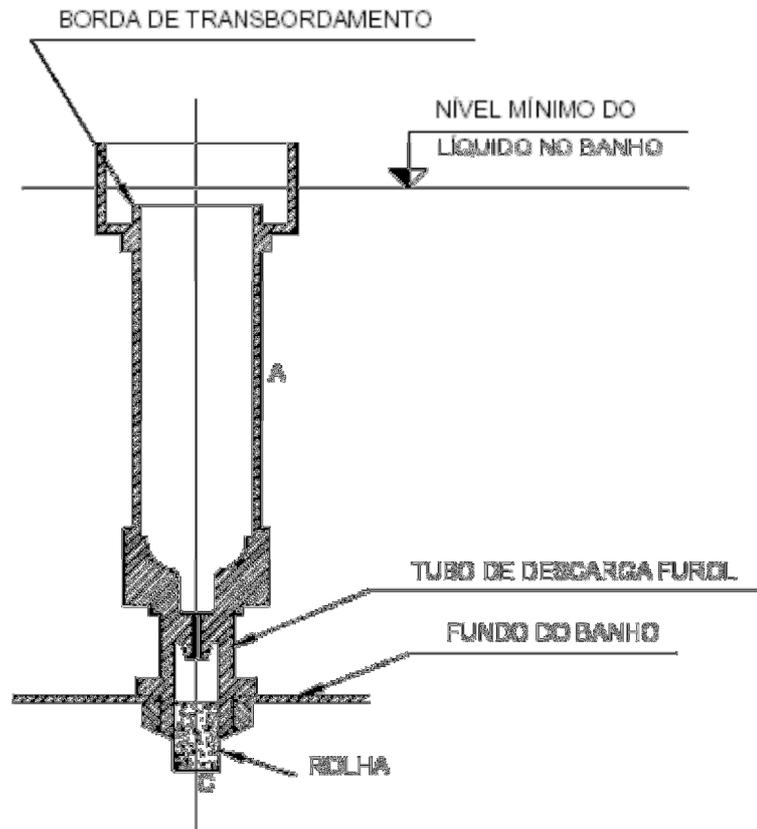


Figura 3.12 - Corte transversal do tubo de viscosidade "Saybolt".

O frasco receptor (Figura 3.13) deve ser feito de vidro com uma capacidade de $60 \pm 0,05$ mL, marcada por um traço no gargalo. Na altura deste traço, o diâmetro interno do gargalo será de $1,0 \pm 0,1$ cm. O trecho cilíndrico do gargalo deve-se estender no mínimo 0,3 cm, acima e abaixo do traço de referência. O comprimento do gargalo acima do traço de referência não deve ultrapassar 1,1 cm de acordo com a MB-326 da ABNT.

O valor da massa do fluído medido pela balança é m_1 . A massa é percebida pela balança devido à força peso P . O corpo de prova imerso no fluído dentro do recipiente exerce no líquido, e por consequência na balança, uma força igual ao empuxo exercido pelo líquido sobre o corpo de prova. Com isso, o valor da massa aparente medida pela balança m_2 , maior que a massa real do fluído m_1 .

O peso aparente é a força resultante da soma vetorial da força peso do fluído e do empuxo exercido pelo líquido sobre o corpo de prova. O empuxo E é escrito como:

$$E = \mu_1 \cdot g \cdot V \quad (3.12)$$

Sendo μ_1 a densidade do fluído dentro do recipiente, g a aceleração da gravidade, e V o volume de água deslocado pelo corpo de prova.

Considerando que a força peso P age de cima para baixo e o empuxo do líquido sobre o corpo de prova empuxo age de baixo para cima, a partir do equilíbrio de forças, o peso aparente P' é escrito como:

$$P' = P + E \quad (3.13)$$

$$(m_2) \cdot g = m_1 \cdot g + \mu_1 \cdot g \cdot V_S \quad (3.14)$$

Sendo m_1 a massa real do fluído e m_2 a massa aparente do fluído, g a aceleração da gravidade, μ_1 a densidade do fluído, V_S o volume do fluído deslocado que pelo corpo de prova imerso.

Rearranjando a expressão anterior temos:

$$V_S = \frac{m_2 - m_1}{\mu_1} \quad (3.15)$$

A densidade absoluta do corpo de prova é escrita como:

$$\mu_s = \frac{m}{V_s} \rightarrow \mu_s = \frac{m}{\left(\frac{m_2 - m_1}{\mu_1}\right)} \quad (3.16)$$

A densidade relativa do corpo de prova e do líquido é escrita como:

$$\frac{\mu_s}{\mu_1} = \frac{m}{m_2 - m_1} \quad (3.17)$$

Sendo, μ_s a densidade do corpo de prova, μ_1 a densidade do fluído, m a massa do corpo de prova, m_1 da massa do fluído, e m_2 a massa do fluído com o corpo de prova imerso neste (Toginho, 2009).

3.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho

A radiação infravermelha (IV) não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem (Skoog et al., 2002). Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro. Portanto, para que uma molécula absorva radiação no infravermelho é necessário que exista alteração do momento de dipolo elétrico como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional resultando em absorção da energia radiante (Silverstein *et al.*, 1979).

Os tipos de vibração são classificados em duas categorias descritas como estiramentos (deformações axiais) e deformações angulares. As vibrações de estiramento envolve uma

mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre os dois átomos, aumentando e diminuindo alternadamente, podendo ser de dois tipos: estiramento simétrico (vs) que provoca um movimento harmônico da distância interatômica e o estiramento assimétrico (vas) que provoca movimento desarmônico da distância interatômica. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do ângulo entre duas ligações e podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula. São comuns quatro tipos de vibrações fundamentais descritas como tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) (Skoog *et al.*, 2002), demonstradas na Figura 3.15.

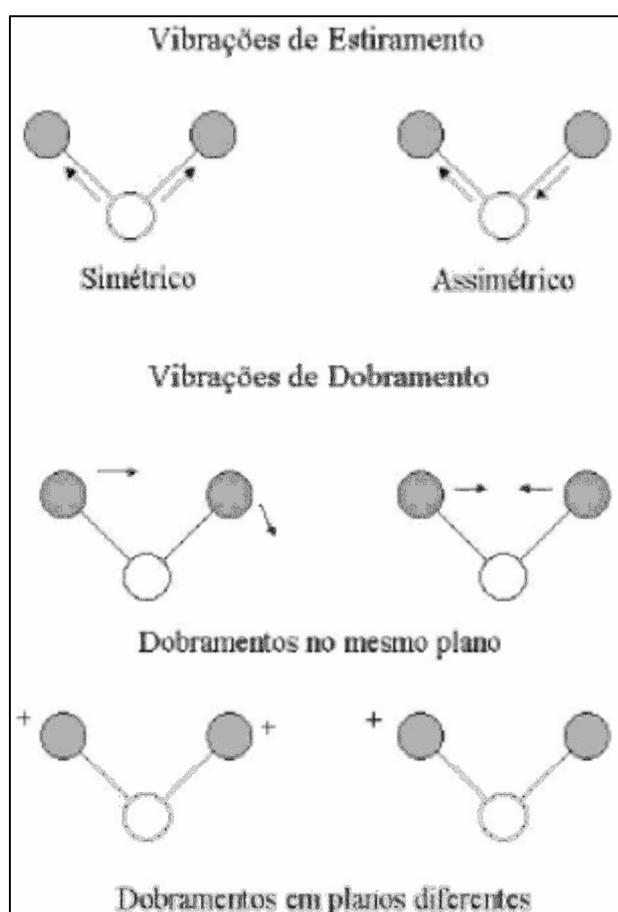


Figura 3.15 - Tipos de vibrações moleculares.
(BUENO, 2003).

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta poderosa na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro

vibracional completo da molécula. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, estudando a transição das vibrações normais moleculares. É uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, com bandas bem características para esses compostos, que fazem parte da composição química do ligante asfáltico (Lamontagne *et al.*, 2001).

3.4.6 Estudo cinético através da termogravimetria

A cinética de uma reação de decomposição térmica pode ser caracterizada pelos valores dos seguintes parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial, calculados para uma determinada reação.

Métodos cinéticos tradicionais aplicados para reações de primeira ou segunda ordem não são frequentemente aplicáveis em reações complexas e de interesse prático envolvendo, por ex., degradação térmica de combustíveis, óleos pesados e resíduos. Conseqüentemente, uma variedade de modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para realização dos cálculos desses parâmetros a partir de dados de uma curva termogravimétrica (Chen & Laik, 2004; Leiva *et al.*, 2006).

Pode-se citar os modelos cinéticos de Arrhenius, Coats e Redfern, Flynn e Wall, Ozawa e “Model-free kinetics” (Liu, *et al.*, 2009; Vyazovkin & Wright, 1999; Gonçalves *et al.*, 2008; Castro, 2009; Ribeiro, 2009).

Os modelos de decomposição cinética são usualmente baseados na Equação 3.18.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.18)$$

Em que, t é o tempo (s), T é a temperatura reacional (K), α é a fração decomposta e $f(\alpha)$ é o modelo reacional. A dependência da constante cinética k pode ser expressa pela Equação 3.19 proposta por Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} \quad (3.19)$$

Na qual, A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação (kJ mol) e R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}$). O modelo reacional $f(\alpha)$ é expresso como uma função da concentração do material avaliado,

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)}(1 - \alpha)^n \quad (3.20)$$

Onde, $(1 - \alpha)$ refere-se à quantidade do material reativo remanescente e n à ordem da reação. Nos modelos integrais a equação 3.20 é utilizada na forma, Equação 3.21:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} dT \quad (3.21)$$

em que, β é a razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}$). Integrando da condição inicial ($\alpha = 0$) até dado ponto da reação $T = T$, tem-se:

$$F(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} dT \quad (3.22)$$

O método integral proposto por Coats-Redfern utiliza uma aproximação assintótica para resolver a Equação 3.22, na qual a seguinte equação pode ser obtida Equação 3.23. Este é um dos métodos mais utilizados para o cálculo dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos (Coats et al., 1964; Kahrizsangi R. E.; Abbasi, M. H., 2008).

$$\ln \frac{F(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (3.23)$$

3.5 Método de caracterização dos produtos da pirólise

3.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A cromatografia é um poderoso método de separação de componentes semelhantes de misturas químicas complexas. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel (gasosa ou líquida) através de uma fase estacionária imiscível fixa.

Nos equipamentos de cromatografia a amostra é injetada em um ponto específico (injetor) na entrada da coluna onde ocorrem as separações, a coluna é um tubo preenchido ou revestido internamente pela fase estacionária, existe uma infinidade de modelos de coluna, cada uma específica a determinadas aplicações (Aquino, 2003).

Na passagem da amostra (que está sendo arrastada pela fase móvel) através da coluna, os componentes da amostra presentes na mistura interagem (quimicamente e fisicamente) com a fase estacionária de maneiras diferentes, de modo que alguns componentes fluem mais facilmente que outros, sendo separados por tempo de retenção na coluna. Na saída da coluna existe um analisador para detectar a presença destes componentes. Esses equipamentos possuem uma interface computadorizada que através de um software próprio controlam os diversos parâmetros necessários para o seu funcionamento, bem como a captura dos sinais do detector para gerar o cromatograma (Harris, 2005), conforme é mostrado na Figura 3.16.

O cromatograma é a assinatura da mistura de componentes que foi separada na coluna e apresenta os picos de cada elemento em função do tempo de retenção (t) da substância. Existem vários tipos de detectores sendo que no CG-MS o detector é um espectrômetro de massas.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) é uma ferramenta muito utilizada para identificar centenas de componentes em misturas orgânicas ou bioquímicas complexas (Collins et al., 2006).

O espectrômetro de massas usado como detector na GC, faz a caracterização dos compostos orgânicos através dos fragmentos iônicos produzidos pelo bombardeio das moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de energia. Este modo de ionização é denominado impacto eletrônico (EI), cuja energia de bombardeamento pode variar de 12 a 100 eV.

Imediatamente após a ionização da amostra, as moléculas ou os seus fragmentos ionizados entram no setor de análise do espectrômetro de massas, onde serão separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). A velocidade de varredura é grande o suficiente para permitir a obtenção de diversos espectros de massas por pico eluído no cromatógrafo (Braithwaite, 1999; Silverstein, 1994).

Wang e colaboradores (1997) utilizaram a técnica de GC/MS para identificar e quantificar hidrocarbonetos em amostras de óleo bruto, de óleo biodegradável, amostra ambientais de derramamento de petróleo, com diferentes concentrações, composições e natureza. Os compostos analisados incluem alcanos normais (C8-C40), isoprenóides, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), alquil benzeno, HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e os seus homólogos alquilados, e biomarcadores triterpanos e esteranos. Os autores relatam que GC/MS é a técnica mais apropriada para estudo detalhado da composição, uma vez que cada tipo de óleo apresenta uma distribuição diferente de componentes.

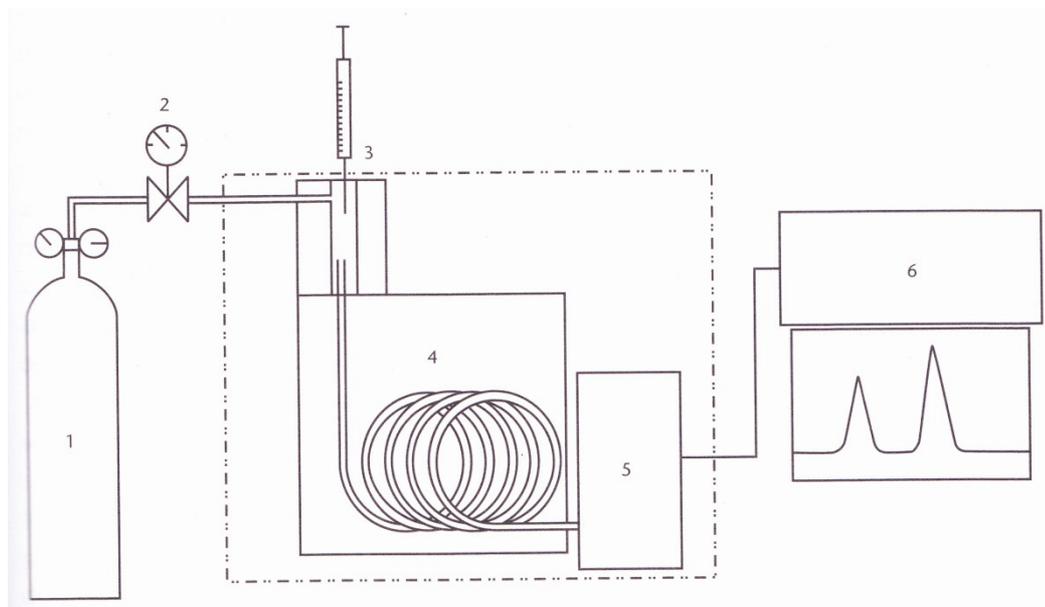


Figura 3.16 – Esquema de cromatógrafo a gás acoplado ao MS: 1: fonte do gás de arraste; 2: controlador da vazão e regulador de pressão; 3: sistema de injeção da amostra; 4: coluna cromatográfica; 5: sistema de detecção; 6: sistema de registro e tratamento dos dados.

Fonte: Collins et al., 2006.

3.6 Material mesoporoso da família M41S.

Vistas de um aspecto histórico, as peneiras moleculares microporosas, em geral, as zeólitas, eram importantes catalisadores e adsorventes. Mesmo ainda sendo um material utilizado em larga escala, sua utilização, no entanto, estava restrita a processos em que moléculas pequenas estavam envolvidas devido ao tamanho de seus poros, de até cerca de 16Å (Gerces, 1996). Esse tamanho de poros era suficiente para acomodar um grande número de moléculas pequenas de grande interesse tecnológico. Contudo, a necessidade de materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como os hidrocarbonetos de alto peso molecular ou os polímeros, ainda era grande. Essa barreira foi quebrada em 1992 com a descoberta por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil (Kresg et. al., 1992) de uma família de materiais que possuíam propriedades peculiares em relação à peneiras moleculares sintetizadas até aquele momento. Essa família ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*) e contém silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros descritos na Figura 3.17: MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal de poros; MCM-48, que possui um sistema cúbico com seus canais interconectados; e MCM-50, que possuía característica laminar (Biz, et al., 1998).

Dentre os membros da família M41S a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada devido à sua estabilidade térmica e à sua facilidade de síntese (Kresg et al, 1992; Beck et al, 1992).

Dentre as suas características, a área específica acima de 700 m²/g e os tamanhos de poros de 20 a 100 Angstrom, foram os principais elementos inovadores, abrindo, assim, uma nova classe de materiais, as peneiras moleculares mesoporosas.

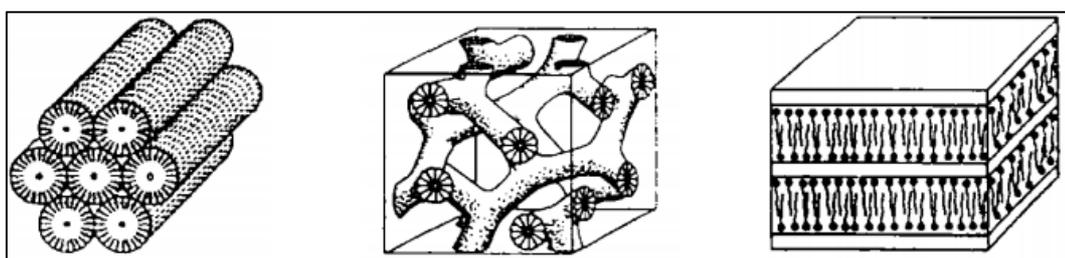


Figura 3.17 - Representação das estruturas, (A) hexagonal, (B) cúbica, e (C) lamelar.

Fonte: Corma (1997).

A unidade básica estrutural do MCM-41, Figura 3.18, caracterizada pela difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, é o empacotamento hexagonal de poros cilíndricos (Schuth, 1995). As paredes entre os poros, com espessura de aproximadamente 1 nm, são estruturalmente similares às da sílica amorfa, e as reflexões apresentadas nos difratogramas de raios-X estão abaixo de 2θ igual a 7. Os planos cristalográficos são (100), (110), (200), (210) e (300) segundo os índices de Miller (hkl).

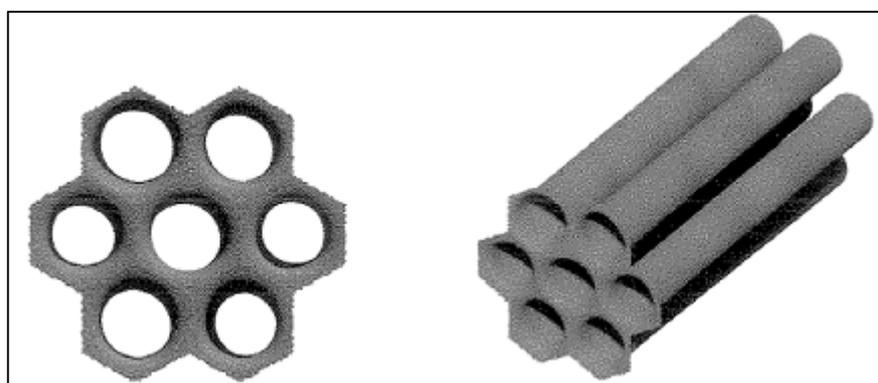


Figura 3.18 - Esquema estrutural dos poros do MCM-41.

Fonte: Schuth (1995).

As principais propriedades destes materiais são:

- Elevada área específica. Os valores de área específica obtidos por fisissorção de nitrogênio estão na faixa de 700 a 1000 m²g⁻¹;
- Distribuição uniforme de tamanho de poros. O diâmetro de poros destes materiais atinge 4 nm, podendo aumentar através de alterações nos procedimentos de síntese;
- Elevada capacidade de troca iônica. A presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas.

O AIMCM-41, devido à sua deficiência de carga, o que faz com que sua acidez seja controlável pela relação Si/Al, é amplamente utilizada como catalisador para craqueamento e seletividade de C₁₆ em olefinas mais leves, tipo C₄ (Roos et al, 1994). Na preparação do MCM-41 utilizam-se basicamente: um solvente, uma base, uma fonte de sílica, onde também podem ser utilizadas fontes alternativas de silício (Schwanke et al., 2010) e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é peça chave para a formação desse material.

3.6.1 Mecanismo de formação do MCM-41

A formação das estruturas por direcionamento via cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções monodispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica, que consiste de compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos, e outra parte hidrofílica, polar, que interage fortemente com a água e são constituídos geralmente por grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos (Corma, 1997).

Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas.

Quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (First Critical Micelle Concentration), formando-se micelas esféricas, onde do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a

formação das micelas existe outra fase denominada CMC2 (Second Critical Micelle Concentration), que corresponde a uma agregação adicional das micelas esféricas formando barras cilíndricas (Sayari, 1996). Esta transformação é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante (Biz & Ocelli, 1998). A Figura 3.19 apresenta as formas de organização das micelas.

O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia alquílica para minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação.

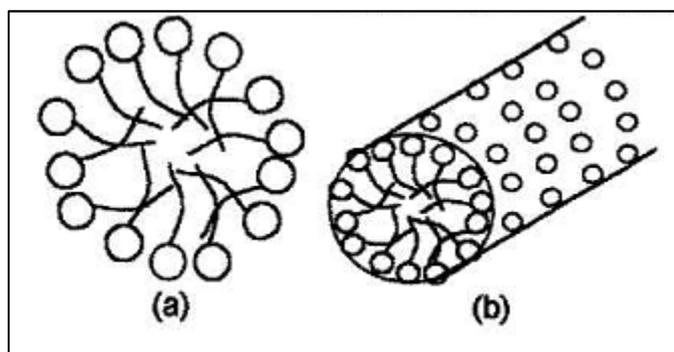


Figura 3.19 - Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas.

Fonte: Sayari (1996).

Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato, interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro, Figura 3.20. De acordo com o trabalho original, a mesofase formada depende da razão molar direcionador/sílica: se esta for menor que a unidade (<1) a fase obtida é hexagonal, MCM-41; se estiver entre 1,0 e 1,5, a fase formada é a cúbica, MCM-48; com razão direcionador/sílica entre 1,2 e 2,0, os materiais são termicamente instáveis e a fase formada é lamelar, e na razão direcionador/sílica acima de 2,0, forma-se o octâmero cúbico ou silicato de cetiltrimetilamônio, $[(CTA)SiO_{2,5}]_8$ (Schuth, 1995).

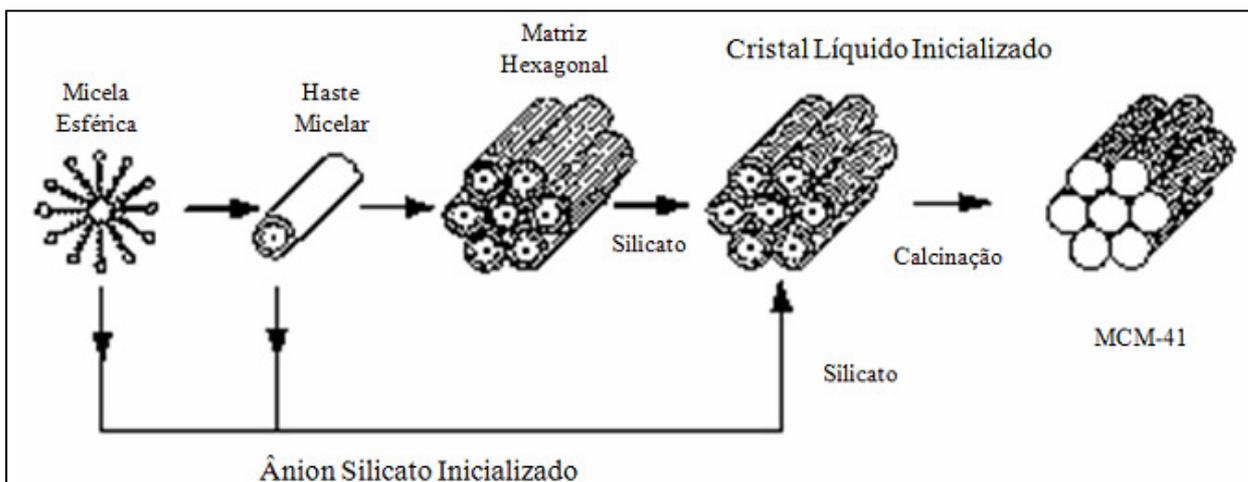


Figura 3.20 - Etapas de formação da MCM-41.

Fonte: Schuth (1995).

3.6.2 Aplicação do MCM-41

A maioria das aplicações catalíticas para craqueamento e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41, e foram patenteados pela Mobil Oil. Embora, MCM-41 (sílica pura) tenha atividade catalítica e estabilidade térmica limitadas, podendo ser gerados sítios ácidos/básicos, durante ou após a síntese, os sítios ácidos/básicos em silicatos mesoporosos podem ser gerados tanto por substituição isomórfica quanto por impregnação de heteroátomos ao MCM-41.

A incorporação de alumínio, metais de terras raras e de transição, por exemplo, La, Ce, Fe, Zn, Ti, V, Cu, Ni, W, Mn em MCM-41, produz um tipo novo de catalisadores (Jiang et al, 2008; Zhang et al, 2008; Chen et al, 2007; Li et al, 2008; Chaliha et al, 2008) que são ativos em diferentes reações tais como a oxidação de materiais orgânicos (Parida et al, 2008), isomerização de alcanos/alcenos (Wang & Mou, 2008; Nieminen et al, 2004), desidrogenação (Qiao et al, 2009; Michorczyk et al, 2008), craqueamento (Xie et al, 2008; Habib et al, 2008).

Em termos de craqueamento de gásóleo, AIMCM-41 produz uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e poucos gases e coque, em relação a sílica/alumina amorfa. Entretanto, comparado com a zeólita, o AIMCM-41 mostrou uma maior seletividade à formação de diesel (Chen et al, 1997).

A degradação de polímeros plásticos é particularmente um assunto de grande interesse mundial e tem sido objeto de várias pesquisas nos últimos anos, com o objetivo de reduzir a poluição, minimizar o efeito estufa e recuperar o conteúdo energético dos resíduos. Diferentes métodos têm sido utilizados para o tratamento catalítico de plásticos devido às temperaturas relativamente altas necessárias para a degradação térmica e ao fato de que os produtos da degradação térmica exigem tratamentos posteriores, onde a degradação catalítica de resíduos plásticos oferece vantagens consideráveis por se tratar de reações que não produzem CO₂ (De Stefanis et al, 2007).

3.7 Métodos de caracterização do AIMCM-41

3.7.1.1 Difração de Raios-X

Os raios-X são pequenas radiações eletromagnéticas produzidas pela desaceleração de elétrons altamente energéticos ou por transições eletrônicas de elétrons nos orbitais internos dos átomos. A variação dos comprimentos de onda dos Raios-X variam de 0,1Å a 100 Å (Skoog & Leary, 1998). A difração é essencialmente um fenômeno de dispersão no qual um grande número de átomos interagem entre si. Uma vez que os átomos estão periodicamente entrelaçados, os raios são dispersos pelos elétrons sem mudanças no comprimento de onda, ou seja, espalham-se através de relações de fase definidas. Estas relações de fase são tais que proporcionam uma interferência destrutiva em muitas direções da dispersão, mas em poucas direções ocorre uma interferência construtiva e os feixes de difração são formados (Cullity, 1956). A técnica de difração de Raios-X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material. Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar:

- Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- Identificação e análise quantitativa de fases;
- Determinação de parâmetros de cela unitária;
- Determinação da textura e tamanho dos cristalitos.

O material pode ser analisado na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. As amostras consistem em monocristais de 0,1 a 0,5nm de lado e pós (da

ordem gramas). É bastante empregada em catálise, principalmente na determinação da estrutura cristalina de zeólitas e peneiras moleculares. A equação básica da difração descrita pela lei de Bragg (Santos, 1988) é apresentada como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.24)$$

Onde n é a ordem de reflexão [$n = (1, 2, 3, \dots)$], λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados. A equação 3.24 pode ser obtida pela análise matemática da Figura 3.21 que representa um plano cristalino.

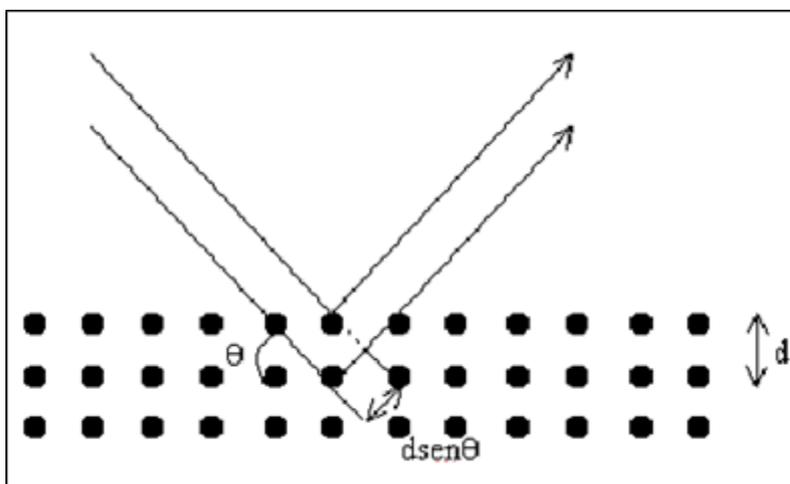


Figura 3.21 - Esquema representativo de um plano cristalino.

Fonte: Santos, 1988.

Uma técnica bastante utilizada para a análise de raios-X é o método do pó (Settle, 1997). O método baseia-se em uniformizar a amostra de modo a obter um pó fino e homogêneo, desta forma quando um feixe de raios-X atravessar a amostra, um número significativo de partículas podem ser orientadas em todas as possíveis direções, obedecendo assim a condição de Bragg para reflexão de cada distância interplanar (Skoog & Leary, 1998).

O difratograma padrão de raios-X para materiais mesoporosos do tipo MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão entre 2° e 8° . As reflexões são devido ao arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos e chamados essas reflexões de: (100), (110),

(200), (210) e (300). A Figura 3.22 mostra um diagrama esquemático do arranjo mesoporoso do material MCM-41.

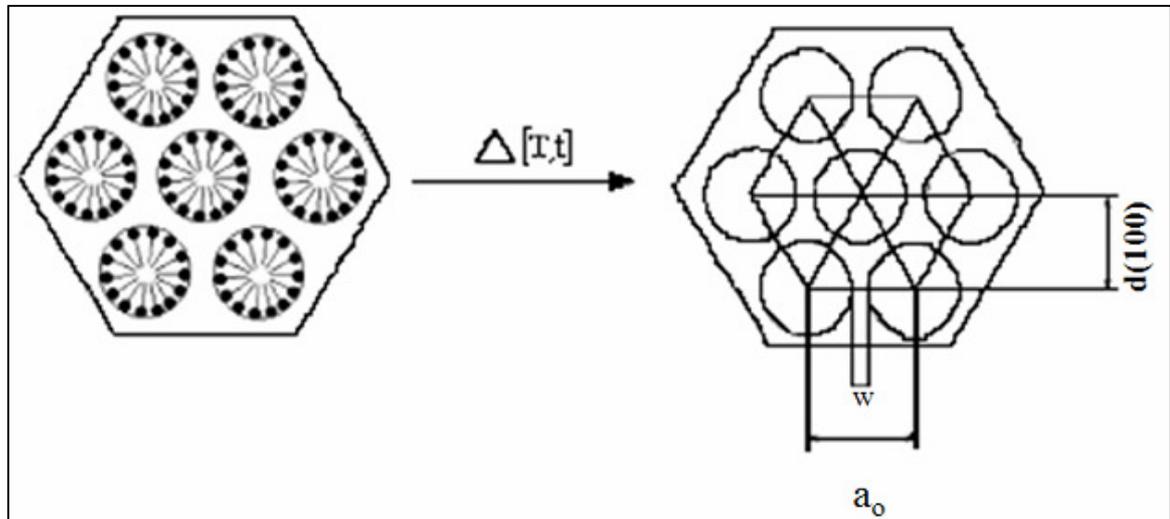


Figura 3.22 - Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da MCM-41 antes e após a calcinação. Onde: T, temperatura; t, tempo; d (100), distância interplanar no plano (100), w, espessura da parede de sílica e a_0 , parâmetro mesoporoso. Fonte: Beck et al, 1992.

O parâmetro da estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (w) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar do plano (100), o qual é o mais intenso no difratograma de raios-X, o qual correlaciona às distâncias interplanares no plano (100) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa (a_0) sendo calculado pelas seguintes equações (Beck et al., 1992).

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + kh + 1^2)}{3a_0^2} + \frac{1^2}{c} \quad (3.25)$$

para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (3.26)$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (3.27)$$

onde:

$d(hkl)$ = distância interplanar relativa ao plano (100)

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação:

$$\lambda_{CuK\alpha} = 2d_{(100)} \sin \theta \quad (3.28)$$

Onde:

$\lambda_{CuK\alpha}$ = comprimento de onda para o $CuK\alpha = 1,5418$ (CULLITY, 1956).

θ = é ângulo de Bragg para o pico de maior intensidade no plano (100).

A espessura da parede (w) é calculada através da equação 4.5.

$$w = a_0 - D_p \quad (3.29)$$

Onde:

D_p é o diâmetro do poro.

3.7.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

O método clássico para se obter informação sobre a natureza física das superfícies de sólidos era a microscopia óptica, que ainda é uma técnica importante para a caracterização de superfícies. A finalidade do microscópio eletrônico de varredura é promover informações morfológicas e topográficas sobre as superfícies dos sólidos que são geralmente necessárias para a sua interpretação.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície do sólido é varrida por um feixe de elétrons focalizado, e as interações deste feixe com o sólido em análise geram uma variedade de sinais que são coletados em uma tela de raios catódicos. A varredura desta tela é sincronizada com a varredura da amostra. Os tipos de sinais produzidos em um microscópio eletrônico de varredura normal são os elétrons secundários, que são emitidos como resultado das interações entre o feixe energético de elétrons e a fraca ligação na condução dos elétrons no sólido. O feixe de elétrons tem energia variável de até 50 keV e os elétrons secundários podem ser produzidos de uma profundidade de 5 até 50 nm. (Castro, 2009)

3.7.1.3 Adsorção e dessorção em Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio em sólidos ocorre espontaneamente ($\Delta G < 0$). Nesse processo, as moléculas do adsorbato ao serem adsorvidas na superfície do sólido liberam energia, como num processo exotérmico. Assim, de acordo com o princípio de L^e ChatelierVan't Hoff, a quantidade do gás adsorvido diminuirá com o aumento da temperatura (Ciola, 1981). Em outras palavras, a adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida.

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção, adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente e adsortivo o fluido em contato com o adsorvente. Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície

sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação é um fenômeno reversível, onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas. O fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como área específica, volume e distribuição de poros.

Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (Everett, 1988; Roqueiro et al., 1994). A Figura 3.23 mostra os quatro tipos de isotermas.

Isotermas do tipo IV são de grande interesse neste trabalho, visto que os materiais mesoporosos da família MCM-41 apresentam essa isoterma ao adsorver nitrogênio a 77 K. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Este fenômeno foi estudado por muitos anos por Kelvin (Bond, 1987) que propôs a Equação 3.30 para explicar esse fenômeno. Onde V_m é o volume molar do líquido, γ a tensão superficial do gás adsorvido no ponto de ebulição, r é o raio do poro, p/p_0 é a pressão relativa do gás adsorvido, T = temperatura de adsorção (77 K para o Nitrogênio) e R = constante de gás ($8,314 \times 10^7$ ergs deg⁻¹ mol⁻¹).

$$r = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (3.30)$$

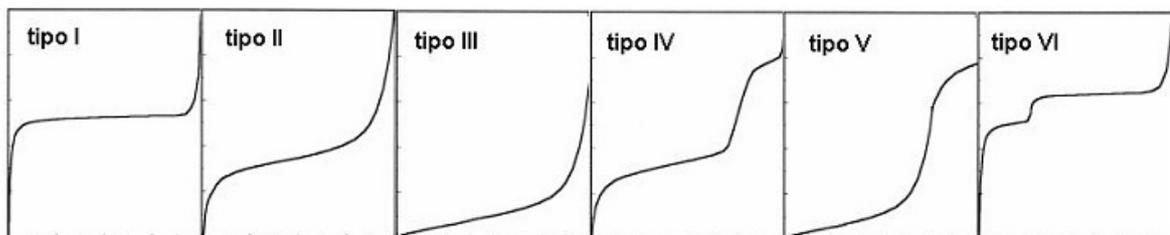


Figura 3.23 - Classificação das isotermas de adsorção segundo a (IUPAC).

Fonte: Everett et al., 1988.

A área específica de um sólido irregular é de difícil estimativa por inspeção visual através do microscópio ótico ou eletrônico, sendo por esse motivo determinada pela fisissorção de gases. Este princípio consiste em determinar o número de moléculas necessárias para recobrir a superfície do sólido em uma camada do adsorbato.

Através do método BET elaborado por Brunauer et al., em 1938, baseado na adsorção física, pode-se determinar a área específica de um sólido. Cada espécie é adsorvida em uma monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas. Além da área específica pode-se obter através do método BET a distribuição do tamanho dos poros de um determinado sólido. Este parâmetro é calculado pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barret et al., 1951).

3.7.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas. A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

Esta técnica permite caracterizar uma larga faixa de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo analisar tanto amostras sólidas, líquidas quanto gasosas.

As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de ondas típicos que variam de 0,78 a 1000 μm e números de ondas variando de 13000 a 10 cm^{-1} . Do ponto de vista de aplicação e instrumentação, o espectro de infravermelho é dividido em radiações infravermelhas próxima, média e distante. O segmento mais frequentemente utilizado pelos

químicos está situado entre 2,5 e 25 μm (4000 a 400 cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frequência (600 a 200 cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo. O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (Settle,1997).

A caracterização de materiais mesoporosos é uma técnica complementar que nos fornece informações que podem solucionar uma variedade de problemas estruturais. Estas informações estão relacionadas quanto ao tipo de estrutura, a razão Si/Al, ao tipo de cátion incorporado e sua localização, as mudanças decorrentes do tratamento térmico e a natureza dos grupos estruturais superficiais (grupos hidroxilas). No caso de materiais tipo MCM-41, onde, ao final de sua síntese requer uma etapa de calcinação para remoção do direcionador orgânico presente em seus poros, os espectros de infravermelho nos possibilita saber se o composto orgânico foi removido de seus poros ou não. Esta observação pode ser notada através de bandas de absorção presentes nos espectros.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância como mostra a equação 3.31 (Silverstein et al. 1995).

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (3.31)$$

3.7.1.5 Análise térmica

A análise térmica é um termo utilizado para definir um grupo de técnicas em que a propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a um programa controlado de temperatura (Mackenzie, 1984). As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação dos teores de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação; diagrama de fases; determinação de calor específico entre outras. Uma grande vantagem é a utilização de quantidades mínimas de amostras, ou seja, estas técnicas permitem que se trabalhe com unidades de miligramas de amostras. Possuem também

uma variedade de resultados em um único gráfico e pode ser aplicada em diversas áreas: alimentícia, farmacêuticas, petroquímica, polímeros, dentre outras.

As técnicas termogravimétricas mais utilizadas são:

- Termogravimetria (TG), que mede a perda ou o ganho de massa de uma substância em função da temperatura.
- Derivada da termogravimetria (DTG), que dá uma idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo.
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC), que mede a quantidade de energia envolvida nos processos físicos ou químicos de uma amostra que é submetida a um programa de temperatura controlada juntamente com um material de referência termicamente inerte.
- Análise térmica diferencial (DTA), que mede a variação de temperatura de uma amostra em relação a uma referência quando esta é submetida a uma programação de aquecimento ou resfriamento controlado.

A análise térmica através da TG é um experimento que consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (Keatch; Dollimore, 1975). O equipamento onde este experimento é realizado é denominado de termobalança e os resultados obtidos são apresentados nas formas de curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá ideia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

Capítulo 4

Estado da Arte

4 Estado da arte

Resíduo de vácuo (RV) é muitas vezes definido como a fração de petróleo que não destila sob vácuo. Em uma refinaria, o RV é produzido como produto de fundo de uma coluna de destilação de vácuo.

Park e Kim (2006) tem apresentado que o RV tem sido normalmente utilizado para a fabricação de asfalto para a estrada. Às vezes, ele tem sido usado como combustível para gaseificação integrada de ciclo combinado (IGCC) em algumas plantas do mundo. Além disso, tem havido várias tentativas de usá-lo como combustível para combustão direta em caldeiras de utilidade.

O recente aumento abrupto do preço do petróleo provoca grandes preocupações no RV para utilização na indústria, uma vez que o preço do RV é estimada em um pouco menos do que o de óleo pesado.

As características do RV como combustível podem ser resumidas como um combustível extremamente viscoso, com altas porcentagens de resíduo de carbono, nitrogênio, enxofre e metais pesados. A temperatura do RV deve ser aumentada até certo nível, a fim de fornecer uma viscosidade eficiente. A presença de nitrogênio e enxofre nos combustíveis afetam diretamente ao meio ambiente através das emissões de gases poluentes, as quantidades destes elementos são fatores cruciais no processo de refino.

Bianco et al.(1993); Baisley et al. (1991); Itoh et al. (1983); Tokarska et al. (1996); abordaram a pirólise de RV nos aspectos da cinética e rendimento dos produtos gerados pela pirólise de RV, como também, os estudos de pirólise foram relacionados ao processo de craqueamento térmico para conversão eficiente do resíduo de vácuo em produtos mais leves. Do ponto de vista de combustão, o processo de pirólise é muito importante, já que ele controla a ignição, temperatura e estabilidade da chama, e estes, em última análise, afetam o carbono sólido.

A pirólise catalítica tem atraído grande interesse nos últimos anos comparado com o método convencional (pirólise térmica). A pirólise catalítica tem um potencial de reduzir os custos energéticos e o método operacional é realizado em faixas de temperatura inferiores,

usando uma variedade de alimentação (*feedstocks*). Os óleos pesados (*feedstocks*) apresentam valores relativamente baixos em uma refinaria. O desafio é agregar valor a este tipo de óleo.

O processo de pirólise catalítica de óleos pesados apresenta alguns fatores complicados, e muitos têm uma influência sobre o rendimento do produto e distribuição. Um dos aspectos mais importantes de compreender a pirólise catalítica de óleo pesado é o seu mecanismo de reação, mas, infelizmente, não tem havido uma ponto de vista uniforme para o mecanismo de pirólise catalítica de óleos pesados até agora.

Alguns pesquisadores consideram que a pirólise catalítica de hidrocarbonetos segue o mecanismo dos radicais livres (Erofeev *et al.*, 2001). Outros consideram que a pirólise catalítica em ácido da peneira molecular catalítica procede pelo mecanismo do íon carbônio (Li, 1999; Wang & Jiang, 1994). E ainda outro grupo de pesquisadores acredita que a pirólise catalítica em ácidos da peneira molecular catalítica resulta tanto dos íons carbônio, quanto pelo mecanismo dos radicais livres (Xie, 2000)

Meng *et al.* (2009) estudaram a pirólise térmica e catalítica de resíduo atmosférico comparando o desempenho entre catalisadores comerciais, utilizando a temperatura como parâmetro principal. Foi observado que para o uso de determinados catalisadores o aumento da temperatura de reação, aumentou o rendimento de gás seco e coque, enquanto os de GLP e gasolina mais diesel foram diminuídos. Como também apresentou a vantagem para um determinado catalisador comercial para a produção de olefinas leves com a diminuição da temperatura de reação. Mostrando assim que a pirólise catalítica direcionou o desempenho da reação para um maior rendimento total de olefinas leves. O uso de catalisadores acelera não só a reação de craqueamento, mas também a transferência de hidrogênio e reações de isomerização.

Escandell *et al.* (1999) examinaram a pirólise de três resíduos de campos de petróleo diferentes, (R1), (R2) e (R3), variando os parâmetros experimentais de pressão, temperatura e tempo de absorção durante o andamento de cada pirólise. Foi observado o rendimento dos gases, líquidos e semicoque. Para o semicoque de R1, os rendimentos são predominantemente em função da pressão, com pouca influência da temperatura e do tempo de absorção. Para semicoque de R2, a produção é predominantemente em função da pressão e temperatura, com pouca influência do tempo de absorção. Para semicoque de R3, a produção é

predominantemente em função da temperatura e do tempo de absorção, com pouca influência de pressão. O R1 (mais constituído de aromáticos) produz semicokes com uma elevada aromaticidade, enquanto o R3 mais alifático produz semicoques com menor aromaticidade. Para o líquido foi permitido verificar uma diferenciação provenientes da destilação, (*feedstock* original) ou a partir de reações de craqueamento. Por exemplo, apenas 5% dos líquidos do R1 sofreram reações de craqueamento, enquanto 22% de líquidos de R2, R3 derivam de reações de craqueamento.

Gorlov *et al.* (2009) determinaram o processo termocatalítico para resíduos de petróleo como por exemplo o RAT e RV na presença das zeólitas, utilizando condições otimizadas de (415–425°C). Foi possível a obtenção de frações leves na faixa da gasolina e diesel apresentando um rendimento de 60% m/m a partir dos resíduos de vácuo e atmosférico. Neste trabalho, foi mostrado que a deposição do coque formado pelas partículas sólidas da zeólita ou porção do xisto betuminoso em conjunto com o resíduo não convertido poderia ser usado para a fabricação de alta qualidade do asfalto de estrada.

A termogravimetria não pode ser usado para elucidar o mecanismo de pirólise de resíduo de óleo pesado, mas pode ser útil para dar informações confiáveis sobre energia de ativação da reação global. Existem diferentes métodos para determinar parâmetros cinéticos por TG e software comerciais podem ser usados para esse fim.

Em Gonçalves *et al.* (2005), a termogravimetria foi aplicada para avaliar o comportamento térmico de cinco resíduos atmosféricos de destilação (RAT), obtidos de diferentes óleos crus brasileiros. Os asfaltenos foram extraídos de cada amostra e sua influência na formação de coque foi estudada. Foi observado que eles têm uma grande contribuição na formação de resíduos de carbono durante a pirólise e que quanto mais pesado for o RAT (menor °API), maior é a contribuição de outros componentes pesados nas amostras. A decomposição térmica de asfaltenos extraídos de amostras de 12 a 19°API é analisada. O asfaltenos extraídos da amostra mais leve (28°API) apresentam perda de massa na região de baixa temperatura (200-350°C) devido à volatilização de parafina que co-precipitaram com os asfaltenos. A pequena quantidade de asfaltenos (0.2%) é o responsável por este evento.

Gonçalves *et al.* (2006) aplicaram a termogravimetria para analisar o comportamento de resíduos pesados de destilação de diferentes óleos brasileiros. As amostras foram

submetidas a um aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 35 a 1000°C. Foram observadas correlações lineares entre os resultados obtidos por TG e outras metodologias já empregadas na caracterização de petróleos. Além disso, foi possível antecipar informações dos materiais voláteis e do coque formado durante o craqueamento térmico em um curto período de tempo. Em Gonçalves *et al.* (2008), amostras de um determinado petróleo brasileiro (19°API)

Em Gonçalves *et al.* (2008), amostras de diferentes frações de um determinado petróleo brasileiro (19°API) em diferentes momentos de sua destilação, como também amostras de resíduos de petróleo como: RAT, RV e o gasóleo pesado (HGO) foram selecionadas para estudo. Sendo estas analisadas por termogravimetria, bem como foram calculados os parâmetros cinéticos pelo modelo de Ozawa–Flynn–Wall. As energias de ativação aparentes encontradas para as frações leves e medianas estavam na faixa de 62–74 kJ/mol e para resíduos de destilação pesados estavam na faixa de 80–100 kJ/mol para conversões mais baixas e de 100–240 kJ/mol para conversões mais altas. Os valores de energia de ativação encontrados estavam dentro um nível constante para frações leves. Para uma fração pesada, como resíduo de vácuo, ocorreu uma variação contínua devido possivelmente às diferenças nas tendências de formação entre os componentes desta fração pesada. Já os valores de energia de ativação para a fração de resíduo atmosférico (RAT), houve uma inflexão clara a aproximadamente 50% de perda de massa indicando a ocorrência de fenômenos diferentes.

Capítulo 5

Metodologia Experimental

5 Metodologia experimental

5.1 Métodos de caracterização dos resíduos de vácuo

As amostras de resíduos de vácuo denominadas como: RV-A, RV-B, RV-C e RV-D mostradas na Figura 5.1 foram fornecidas pela Petrobras e são provenientes de petróleos de diversos graus API, como também estes resíduos são de diferentes campos (regiões do Ceará e Rio de Janeiro).



Figura 5.1 - Amostras dos resíduos de vácuo utilizadas neste trabalho.

5.1.1 Análise elementar

A análise elementar foi realizada para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio nas amostras dos resíduos RV-A, RV-B, RV-C e RV-D. Para a realização desta análise foi pesado cerca de 2,5 a 3 mg em uma capsula de estanho de cada amostra de resíduo e em seguida foi colocada no amostrador automático do equipamento. O equipamento utilizado (Figura 5.2) foi um analisador modelo EACHNS-O 1110 series, da marca Thermo Quest CE Instruments nas seguintes condições:

- Gás de arraste: He – 130ml/mim;
- Gás de queima: O₂ – 300ml/mim;
- Temperatura do reator: 1000°C;
- Tempo de corrida: 420 segundos;
- Ar sintético

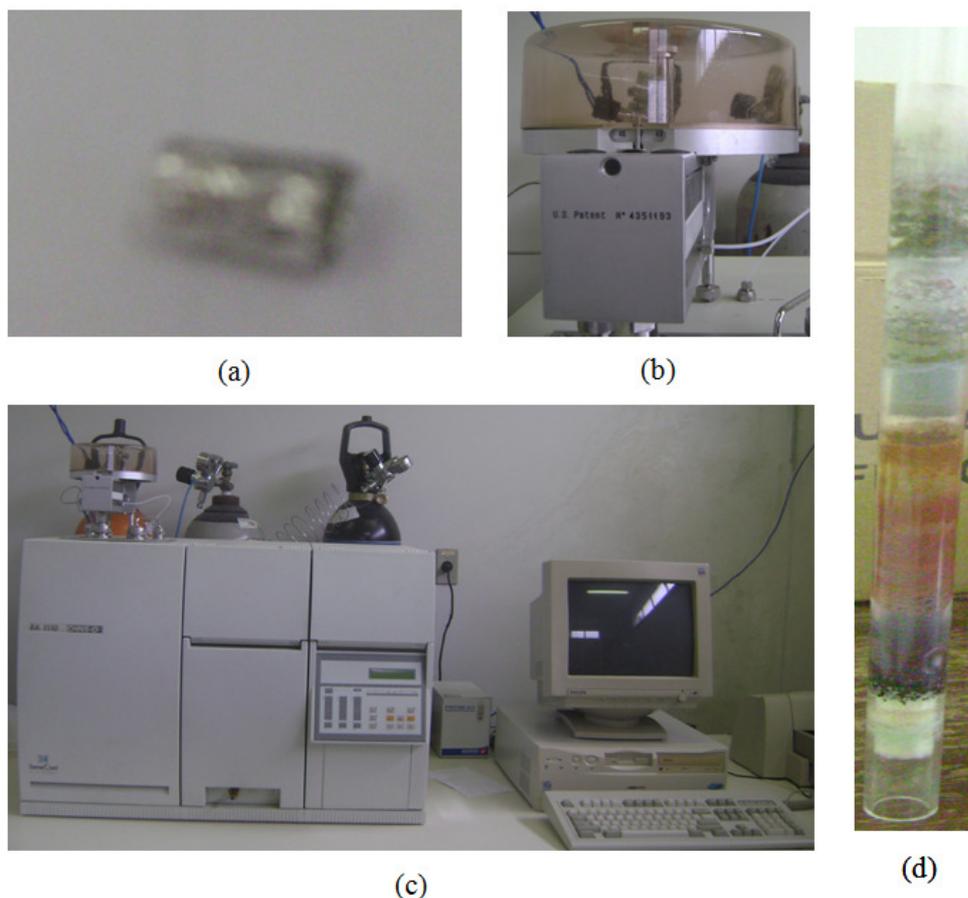


Figura 5.2 - (a) Cápsula de estanho; (b) amostrador automático; (c) Equipamento utilizado ECHNS-O 1110 series da Thermo Quest CE Instruments; (d) Tubo de quartzo.

5.1.2 Caracterização de saturados, aromáticos, resina e asfaltenos

A Cromatografia em camada fina com detector de ionização de chama (TLC/FID), isto é, o Iatroscan combina as técnicas de cromatografia em camada delgada (CCD), uma técnica estabelecida para a separação de compostos orgânicos (Jiang et al., 2008; Bennett et al., 2007). Foi pesado 0,1 g da amostra e diluído em 10 mL de diclorometano, logo em seguida com auxílio de uma seringa as amostras diluídas foram filtradas (Figura 5.3) em filtros miliporosos (0,45 μ m). O *spot* das amostras filtradas foram realizadas com uma quantidade de 1 μ L e a linha de base foi definida pela linha branca do suporte de acrílico (Figura 5.4). Depois foi lavado a seringa 6 vezes antes de utilizar outra amostra.



Figura 5.3 - Processo de filtração com filtros miliporosos.



Figura 5.4 - Suporte metálico para colocar as amostras.

Em diferentes cubas (Figura 5.5) foram colocados 60 mL de cada um dos solventes nas cubas de eluição (cuba 1- hexano; cuba 2 – tolueno). Foram colocados também 60mL do solvente da terceira cuba, sendo uma mistura de solventes com proporções (diclorometano e metanol - 57:3). O suporte metálico com os rods foi colocado dentro da cuba 1 (Hexano) e deixou-se eluir por 40 minutos (Figura 5.5). O suporte metálico com os rods é retirado da cuba e colocado em um forno com uma temperatura de 175°C durante 2 minutos. O suporte metálico com os *rods* foi colocado na cuba 2 (Tolueno) e deixou-se eluir até 60cm (escala de medida no suporte metálico) em seguida foi levado até o forno por 2 minutos. Por último, o suporte metálico com *rods* é colocado na cuba 3, deixou-se eluir até 25 cm, levou-se para o forno e em seguida para o Iatronscan da Marca Mitsubishi Kagaku Iatron modelo MK-6s (Figura 5.6). O equipamento funciona com uma chama formada pelo gás hidrogênio (H₂) e com uma vazão de 160-170 mL/min.

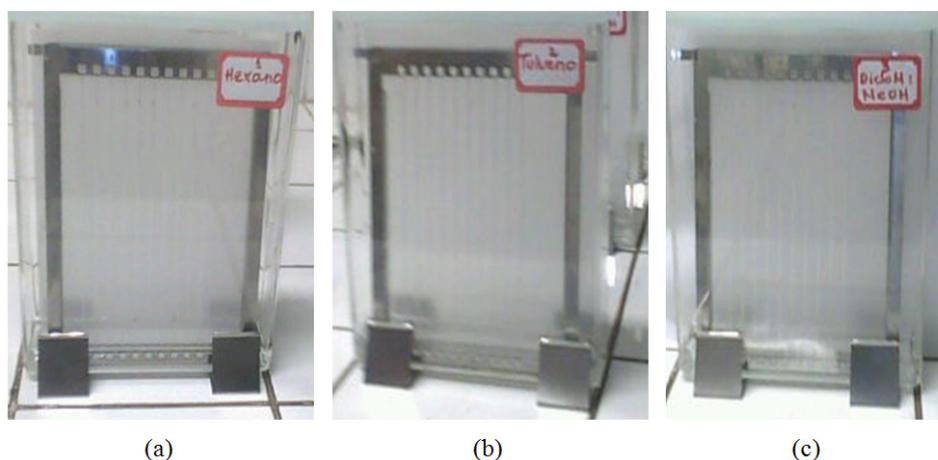


Figura 5.5 - (a) Cubas de Hexano, (b)Tolueno, (c)Diclorometano com Metanol.



Figura 5.6 - Analisador de TLC-FID (Thin Layer Chromatography – FID) (Iatroscan).

5.1.3 Viscosidade

Este ensaio foi realizado de forma adaptada para os resíduos de vácuo (RV-A, RV-B, RV-C e RV-D) seguindo a ABNT NBR 14950/2003, a qual é voltada para determinar a consistência do asfalto, através do tempo, em segundos, necessário para escoar 60 mL da amostra em fluxo contínuo, através do orifício Furol, sob condições específicas. A viscosidade pode ser definida como a resistência ao escoamento de um fluido. A viscosidade Saybolt Furol é um método empírico onde a unidade é expressa em Segundo Saybolt Furol (SSF) e a temperatura mais comum para a realização deste ensaio com material asfáltico é a 135°C.

O teste de viscosidade dos resíduos foi realizado em um viscosímetro da Contenco, como é mostrado na Figura 5.7. Utilizou-se um óleo monoviscoso, SAE-40 para manter o aquecimento do capilar constante. As amostras de resíduos foram inicialmente colocadas em uma chapa aquecedora até atingir 300°C para torná-las fluidas. Em seguida diminuiu-se a temperatura da chapa para 135°C, e em seguida transferiu-se a amostra de resíduo para o viscosímetro programado a 135°C para a realização da medida em Saybolt Furol. Seguiu-se a MB-326 da ABNT – Método de ensaio para a determinação da viscosidade “Saybolt” de produtos de petróleo;



Figura 5.7 - Ensaio de viscosidade utilizando o viscosímetro Saybolt (Pavitest Novus N480D).

5.1.4 Densidade

A massa específica dos resíduos foram determinadas a partir do princípio de Arquimedes em uma balança analítica da Mettler Toledo, modelo XS204 (Figura 5.8), utilizando cerca de 25 g de amostra, utilizando um recipiente contendo 150 mL de água destilada a 20°C. A leitura foi efetuada de maneira digital.



Figura 5.8 - Balança analítica da Mettler Toledo, modelo XS204.

5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise feita por espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier, FT-IR Bomem MB. Sendo utilizado o KBr como agente dispersante. Utilizando a mesma metodologia aplicada ao material mesoporoso na preparação das pastilhas. Apenas foi diferenciado na pesagem cerca de 5% em m/m de cada resíduo foi homogeneizado com o KBr.

5.1.6 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

A análise de TG e DTA foi utilizada com intuito de avaliar a degradação térmica e catalítica dos resíduos de vácuo. Os resíduos a vácuo foram analisados sem catalisador e com catalisador. Foi utilizada uma proporção de 12% m/m catalisador/resíduo, a mesma foi adicionada e realizada a mistura mecânica. O equipamento utilizado foi uma termobalança DTG-60H – SHIMADZU, modelo Simultâneos DTA-TG Apparatus, em uma faixa de temperatura de 30 a 900°C, na razão de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio a 25 ml/min. As análises foram feitas utilizando cadinhos de alumina aberto com uma quantidade de amostra de aproximadamente 10 mg.

5.2 Estudo cinético dos resíduos de vácuo

A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando as curvas termogravimétricas dos resíduos de vácuo na razão de aquecimento de 10°C/min, em que os valores de energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e ordem de reação (n) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (r) foram obtidos com base no modelo não-isotérmico proposto por Coats-Redfern (CR). O estudo cinético aplicado aos resíduos de vácuo foi realizado com o auxílio do programa computacional desenvolvido no Laboratório de Combustíveis (LACOM) da UFPB.

5.3 A pirólise térmica e catalítica

O sistema de pirólise mostrado na Figura 5.9 utilizado para a pirólise térmica e catalítica nos resíduos de vácuo em atmosfera inerte consiste basicamente de um forno contendo um reator e bargueta, condensador para o sistema de refluxo e um receptor que neste caso foi um balão de três bocas tomado por um sistema de refrigeração.

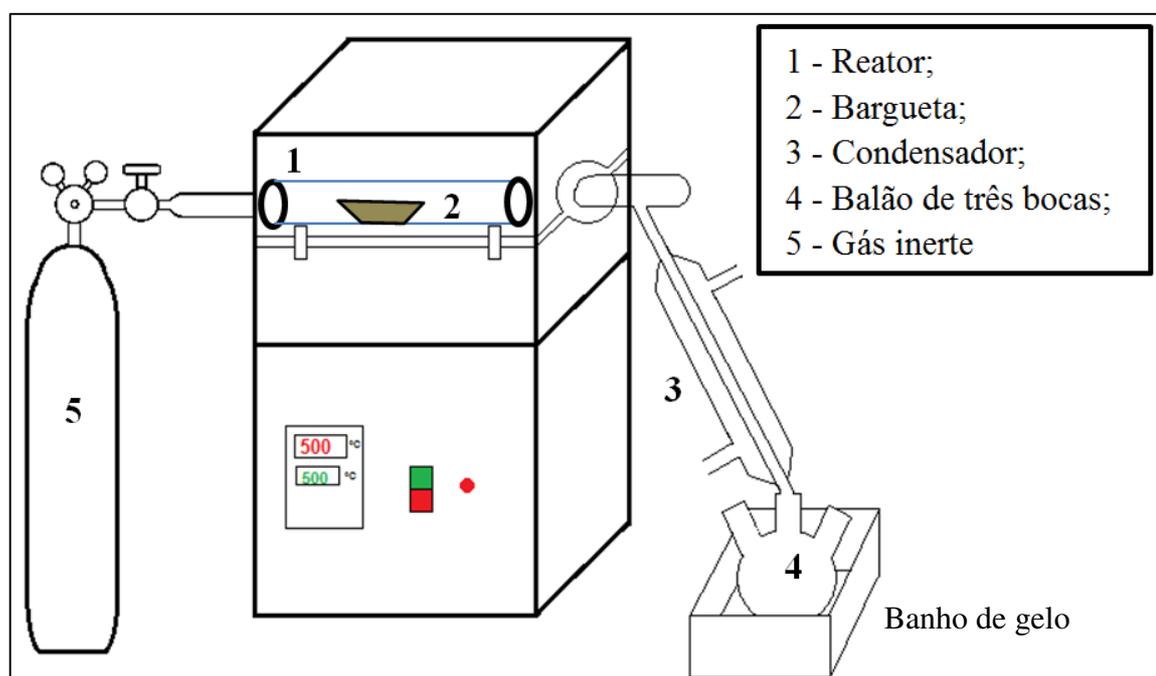


Figura 5.9 - Sistema utilizado para a pirólise térmica e catalítica dos resíduos de vácuo.

O processo de pirólise catalítica foi realizado com as amostras de resíduos de vácuo bruto, o AIMCM-41 foi adicionado aos resíduos através de uma mistura mecânica, em uma razão de 12% em massa. Dessa forma a degradação térmica e catalítica dos resíduos foram realizadas, em uma faixa de temperatura de 350-525°C, sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min) e razão de aquecimento de 15°C/min.

O forno foi programado nas condições de temperatura, rampa de aquecimento e tempo de permanência conforme é mostrado nas tabelas 1 e 2 para os resíduos puros e com catalisador respectivamente.

Tabela 5.1 - Condições programadas para os resíduos de vácuo sem catalisador.

T (°C)	Rampa - Hp (°C/min)	Permanência - PE (min)
350	15	5
375	15	5
400	15	5
425	15	5
450	15	5
475	15	5
500	15	5
525	15	5

Tabela 5.2 - Condições programadas para os resíduos de vácuo com catalisador.

T (°C)	Rampa - Hp (°C/min)	Permanência - PE (min)
350	15	3
375	15	3
400	15	3
425	15	3
450	15	3
475	15	3
500	15	3
525	15	3

5.4 Métodos de caracterização dos produtos da pirólise

5.4.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

As análises foram realizadas no equipamento de CG/EM, modelo CG/MS-QP5050 da Shimadzu (Figura 5.10) usando uma coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm; di = 0,25 µm, PONA, DB) com dimetilsiloxano como fase estacionária. O gás hélio foi usado como gás de arraste com fluxo de 1 mL/min. Alíquotas de 1 µL das amostras de resíduos, as quais foram injetadas de maneira manual no modo Split (1:48). A coluna foi mantida a uma pressão de 56,7KPa, numa velocidade linear de 36,5 cm/s, com fluxo total de 50ml/min.

A identificação dos diversos constituintes presentes nas amostras foi realizada através do banco de dados da biblioteca NIST (National Institute of Standards of Technology) através do software acoplado ao sistema de análise CG/EM. Além disso, os padrões de fragmentação e os cromatogramas de massas dos diversos constituintes também foram utilizados.

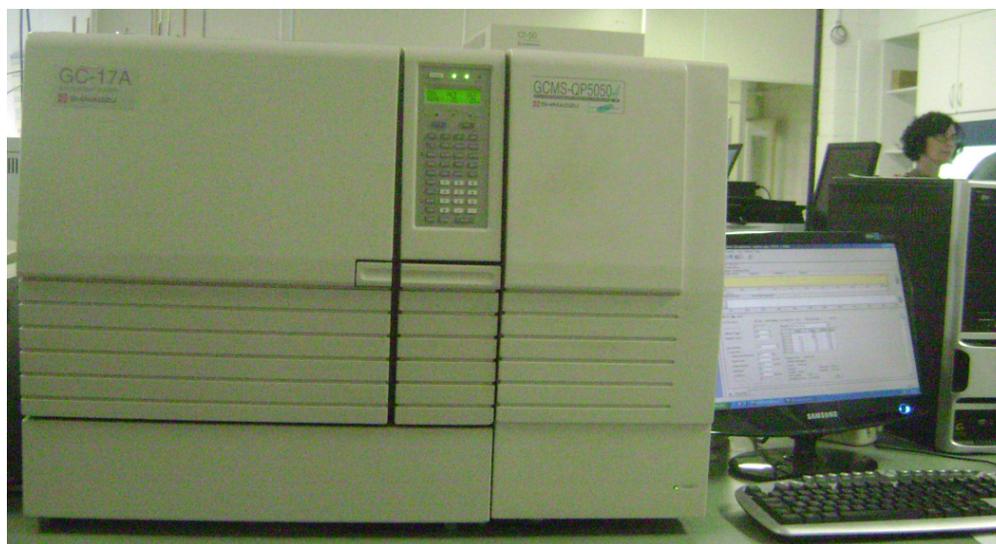


Figura 5.10 - Equipamento CG/EM, modelo CG/MS-QP5050 da Shimadzu.

5.5 Material mesoporoso AIMCM-41

5.5.1 Síntese do AIMCM-41

A síntese do AIMCM-41 na razão Si/Al=50 foi realizada partindo do hidróxido de sódio como fonte de sódio, sílica gel como fonte de silício, pseudobohemita como fonte de alumínio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural e água destilada como solvente. Os géis de síntese foram preparados a partir de uma mistura reacional com composição molar: 1CTMABr: 2 NaOH: 4 SiO₂: 200 H₂O: 0,04 Al₂O₃. Foram aplicados os cálculos estequiométricos para esta reação e a composição em massa foi a seguinte: 17,1 CTMABr. 3,7 NaOH. 11,1 SiO₂ 165H₂O. 0,263 Al₂O₃. Desta forma, inicialmente foi preparada a primeira solução contendo a fonte de sílica, fonte de sódio, fonte de alumínio (Pseudobohemita) e a metade da água destilada. Esta ficou em agitação constante a 60°C durante 2 horas.

Posteriormente foi preparada a segunda solução contendo o direcionador estrutural e a outra metade da água destilada. Esta solução ficou sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Após esse período adicionou-se a esta, a primeira solução, ficando sob agitação por mais 30 minutos a temperatura ambiente.

A solução obtida foi então transferida conforme é mostrado na Figura 5.11 para um recipiente de teflon (autoclave) e levada ao reator de aço inoxidável (forno) à 100°C durante 5 dias, sendo corrigido a cada 24 horas o pH do gel de síntese na faixa entre 9-10 com uma solução de ácido acético a 30%. Ao final desse período o material foi filtrado a vácuo, lavado com cerca de 100 mL de água destilada, seco em estufa a 100°C e seguida calcinado. O procedimento de síntese do Al-MCM-41 está representado esquematicamente na Figura 5.12.

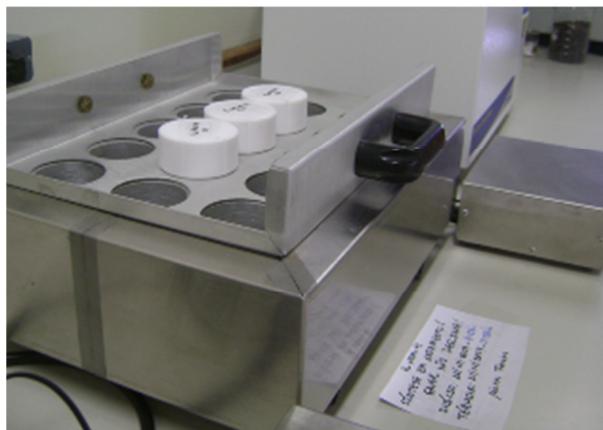


Figura 5.11 - Forno utilizado para manter as autoclaves durante o processo de síntese.

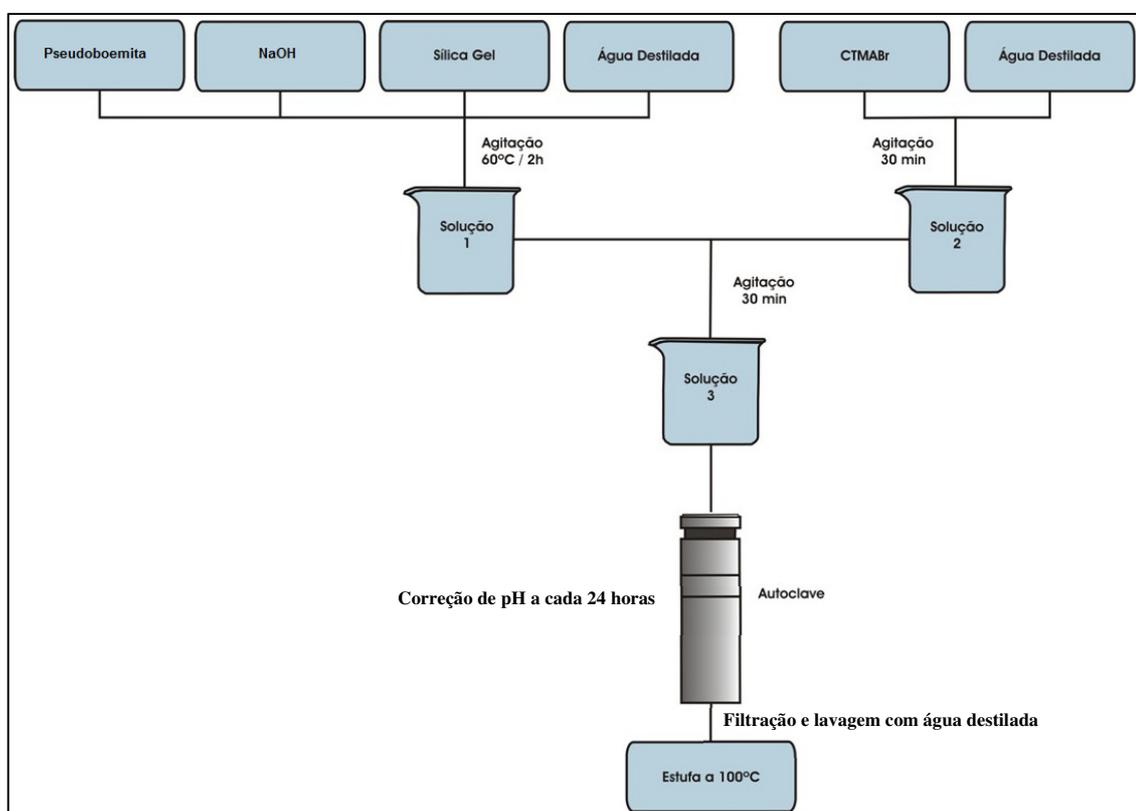


Figura 5.12 - Esquema representativo da síntese do AIMCM-41.

5.5.2 Calcinação do AIMCM-41

A etapa de calcinação é extremamente necessária para a remoção do material orgânico presente nos canais mesoporosos das amostras sintetizadas, assim como para obter o material

final desejado. Durante a etapa de filtração e lavagem com água destilada os possíveis íons de bromo e sódio residuais são removidos do material. Porém, o íon CTMA⁺, referente aos compostos orgânicos (CTMABr) só serão completamente removidos dos poros através da técnica de calcinação, já que, a uma determinada temperatura esses compostos são degradados e conseqüentemente removidos do material.

Neste procedimento de calcinação, a amostra foi submetida ao aquecimento da temperatura ambiente até 450°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Ao chegar a 450°C, o material permaneceu por uma hora sob o fluxo de nitrogênio. Completado esse tempo o gás foi trocado para ar sintético, ficando a amostra por mais uma hora a 450°C com fluxo de 100 mL min⁻¹, obtendo-se assim o Al-MCM-41. O sistema utilizado para este processo está representado na Figura 5.13.

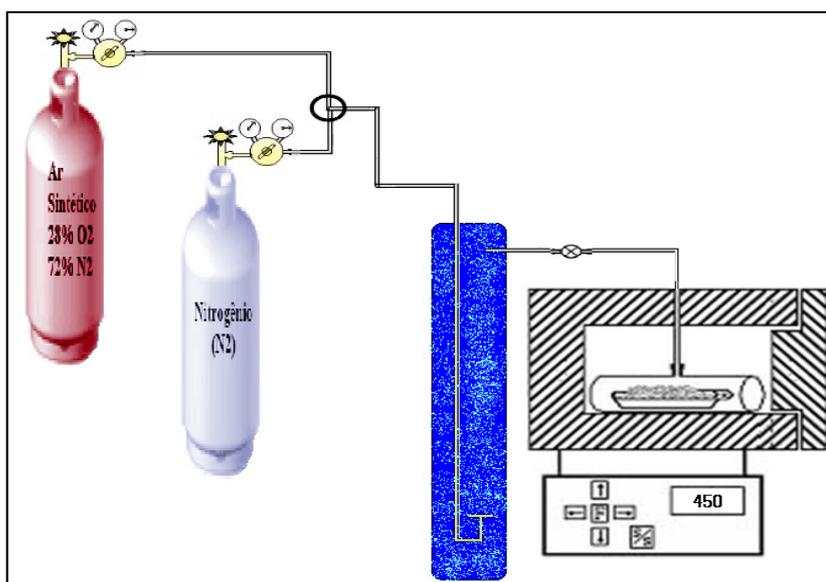


Figura 5.13 - Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural do catalisador Al-MCM-41.

5.5.3 Difração de raios-X

Esta técnica foi utilizada com a finalidade de confirmar a formação da estrutura do material mesoestruturado sintetizado, foi utilizado um equipamento da Shimadzu modelo

XRD 6000 apresentado na Figura 5.14. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de CuK α e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1-10 graus com uma velocidade de varredura de 2°min^{-1} .

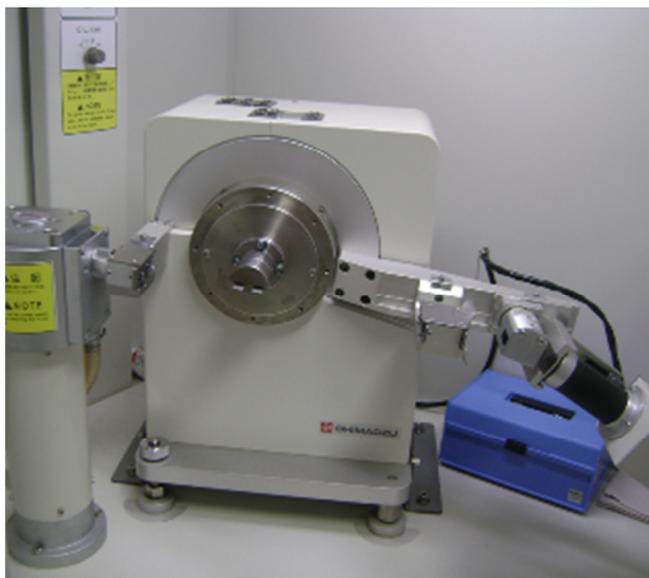


Figura 5.14 - Difratorômetro de Raios X.

5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura do material foi realizada em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM (Figura 5.15). Antes da realização da análise a amostra foi aderida à porta amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetida a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder dar uma boa qualidade e resolução de imagem.



Figura 5.15 - Microscópio Eletrônico de Varredura

5.5.5 Determinação da área específica via adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção do material, bem como as suas propriedades superficiais foram obtidas através da adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA-1200 como mostra a Figura 5.16. Para isso, cerca de 30 mg de amostra foi previamente secada a uma temperatura de 300°C sob vácuo durante 3 horas. Esse procedimento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N₂ para as amostras foram obtidas na faixa de p/po de 0,05 - 0,95. A área específica foi calculada pelo método de BET; O volume de poros foi obtido pelo método BJH; O diâmetro de poros foi obtido pelo método BJH.



Figura 5.16 - Equipamento utilizado para análise das propriedades superficiais.

5.5.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise feita por espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier, FT-IR Bomem MB (Figura 5.17), sendo utilizado o KBr como agente dispersante. Antes da análise o KBr foi previamente seco na estufa a 105°C por 3 horas e, posteriormente, foi pesado cerca de 50 mg ou (0,05g) de KBr e 10% em massa para o material, AIMCM-41 e em seguida foi homogeneizado em um almofariz com o agente dispersante (KBr). A mistura obtida foi prensada a uma pressão de 4,5 ton por 3 minutos formando assim uma pastilha extremamente fina que foi encaminhada ao equipamento, para obtenção do espectro (transmitância x frequência).



Figura 5.17 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

5.5.7 Análise térmica

A termogravimetria tem sido amplamente usada para caracterização de catalisadores, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura. A análise térmica foi realizada em uma termobalança Mettler Toledo, modelo 851, da temperatura ambiente até 900°C, num razão de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de He a 25 mL/min. As análises foram realizadas utilizando cadinhos de alumina com uma quantidade de aproximadamente 12 mg da amostra analisada. A Figura 5.18 mostra o equipamento utilizado.



Figura 5.18 - Termobalança utilizada para as análises termogravimétricas.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6 Resultados e discussão

6.1 Caracterização do material mesoporoso

6.1.1 Difração de raios-X

Os padrões de DRX do AlMCM-41 não calcinado e do AlMCM-41 calcinado apresentam de três a cinco picos de reflexão dos planos (100), (110), (200), (210) e (300). A presença de um único pico de reflexão do plano (100) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa, mas de forma desordenada. No entanto, a presença dos cinco picos nos fornece a obtenção de um material de alta qualidade e de estrutura bem definida de mesoporos. Estes picos são característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development (Beck et al, 1992), comprovando que a remoção do direcionador não afetou a estrutura da AlMCM-41. A presença de estruturas formadas por canais hexagonais ordenados fornece um difratograma com mais picos que as estruturas onde os canais estão dispostos desordenadamente (Beck & Vartuli, 1996).

As Figuras 6.1e 6.2 mostram os difratogramas de Raios-X do AlMCM-41 antes e após a calcinação.

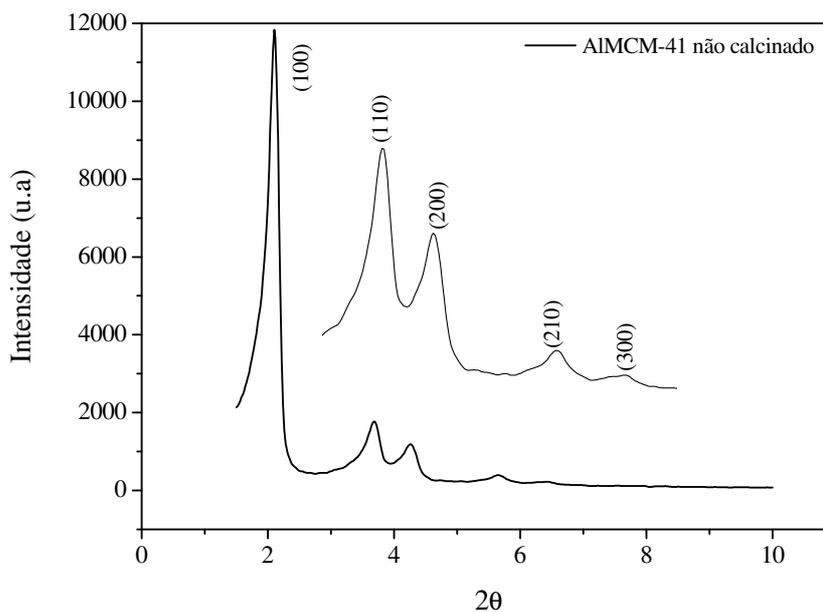


Figura 6.1 - Difratoograma de Raios-X do material Al-MCM-41 não calcinado.

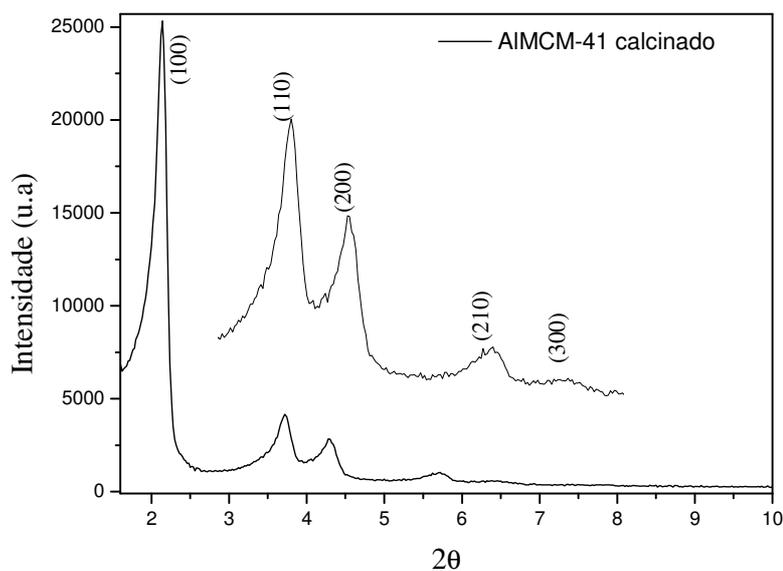


Figura 6.2 - Difratoograma de Raios-X do material Al-MCM-41 calcinado.

Os parâmetros cristalográficos obtidos a partir da difração de raios-X encontram-se na Tabela 6.1.

Para o cálculo foram utilizadas as equações 3.27 e 3.28 mencionadas no capítulo 3 deste trabalho.

Tabela 6.1- Resultados de parâmetros cristalográficos obtido via Difração de Raios-X do AIMCM-41 calcinado

Propriedade	AIMCM-41
2θ	2,11
$d_{(100)}$ (nm)	4,19
a_0 (nm)	4,84

2θ : ângulo da difração de raios-X na distância interplanar $d_{(100)}$ referente ao primeiro pico do AIMCM-41 calcinado; a_0 : parâmetro da estrutura mesoporosa.

A Figura 6.3 mostra os difratogramas no intervalo de 10 a 80 ° para o aluminossilicato, usado como fonte de alumínio, e para o AIMCM-41, onde se observa a destruição da estrutura do alumino-silicato quando formada a fase AIMCM-41 o que indica que o alumínio se encontra na rede do AIMCM-41.

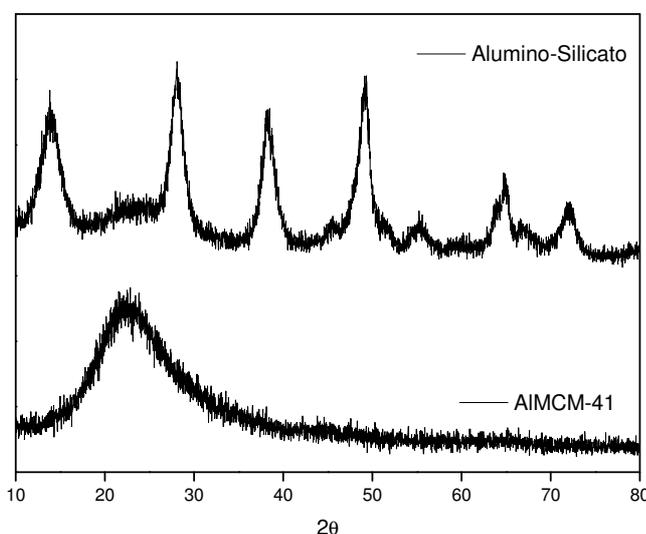


Figura 6.3 - Difratograma de Raios-X do AIMCM-41 e do alumino-silicato.

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o material mesoporoso Al-MCM-41 está apresentada na Figura 6.4. Esta técnica foi utilizada com a finalidade de

observar a morfologia do material obtido. De acordo com a micrografia do material mesoporoso observou-se que os mesmos são formados pela aglomeração de partículas geralmente arredondadas. A estrutura hexagonal do tipo MCM-41 não pode ser observada através desta técnica de análise, pois a mesma não fornece uma resolução de imagem que nos revela visualmente os canais mesoporosos hexagonais, assim como, seus tubos de sílica laterais. A técnica que nos mostra exatamente a estrutura para esse tipo de material (MCM-41), é a de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MEV, portanto, apenas complementa os resultados de caracterização do material obtido.

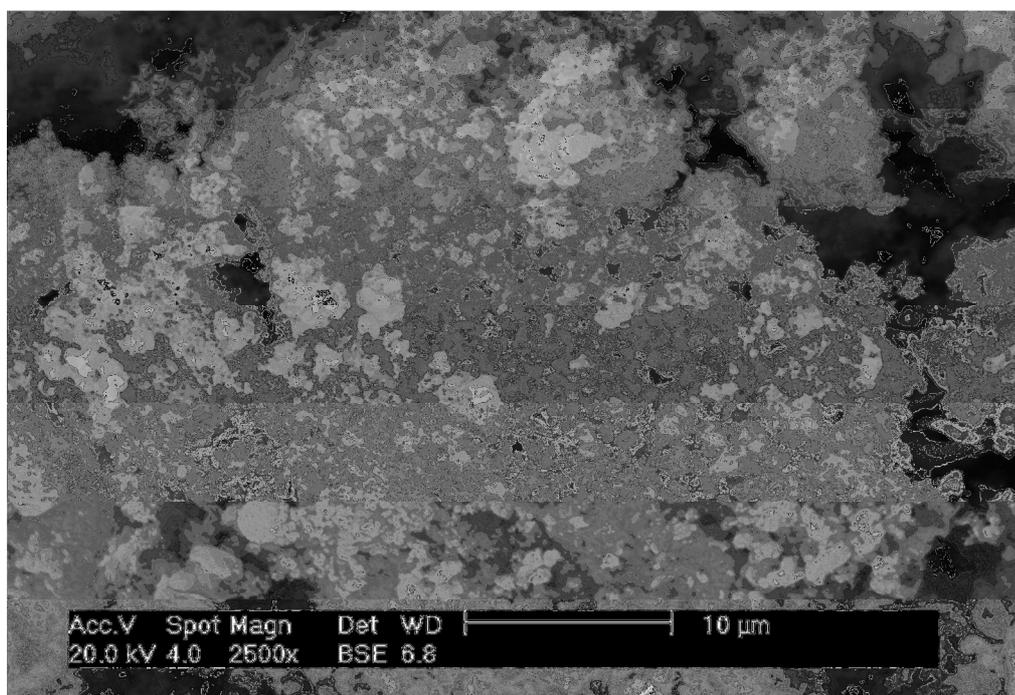


Figura 6.4 - Microscopia eletrônica de varredura para o material Al-MCM-41 calcinado.

6.1.3 Adsorção e dessorção de Nitrogênio

A Figura 6.5 apresenta isotermas de adsorção e dessorção do material mesoporoso Al-MCM-41 calcinado. Seguindo as recomendações da IUPAC (Sing, 1970), o AlMCM-41, apresenta isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e evaporação (dessorção),

ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes.

A isoterma apresenta três regiões bem distintas (Schmidt et al, 1995), o processo inicial de adsorção ocorre em monocamada a baixas pressões, (região A), seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de p/p_0 igual a 0,3 (Storck et al, 1998). Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor em mesoporos primários, (região B). Quando o adsorbato no estado líquido preenche todos mesoporos primários a inclinação da curva diminui e forma-se um patamar tendendo a horizontal associado à adsorção em multicamadas na superfície externa do sólido, (região C). (Biz et al, 1998). Acima de p/p_0 igual a 0,9 as curvas se tornam assintóticas, comportamento característico de condensação capilar em mesoporos secundários (Greg et al, 1982; Ghosh et al, 2003).

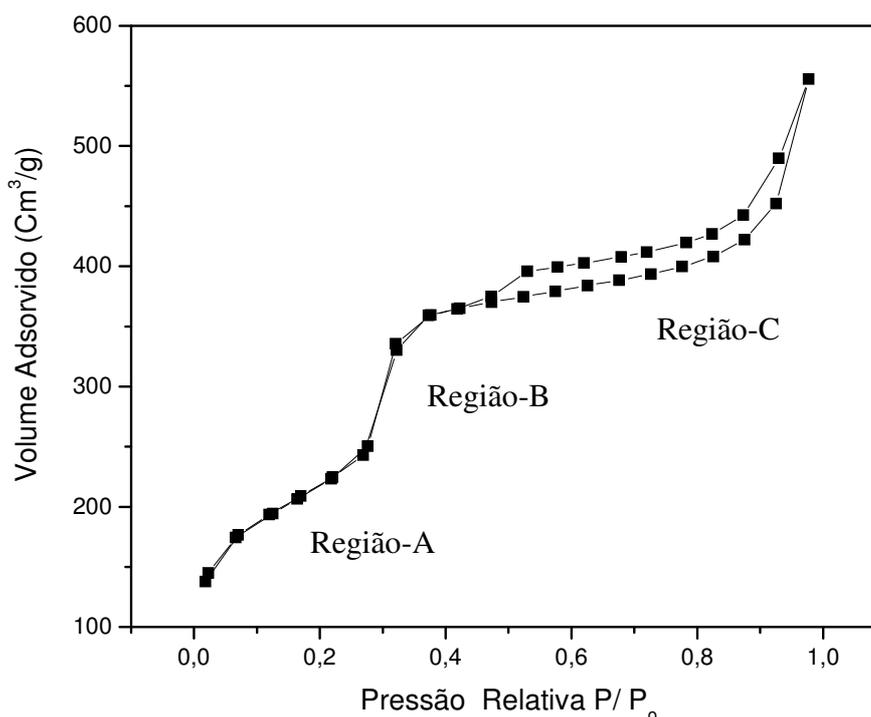


Figura 6.5 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do AlMCM-41 calcinado.

Através desta técnica podemos obter informações referentes aos valores da área específica, volume de poros e diâmetro de poros do sólido mesoporoso. A determinação da área específica do Al-MCM-41 foi obtida correlacionando os dados da isoterma de adsorção

de nitrogênio a 77K pelo modelo de BET (Brunauer, 1945). As distribuições de diâmetro de poros foram obtidas correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (p/p_0) por BJH (Brunauer, 1945).

A Tabela 6.2 mostra os valores obtidos por essa técnica de caracterização, bem como o valor relacionado à espessura da parede de sílica do material (W_t), sendo calculada partindo da da equação 6.1, onde $\sin \Theta$ é o ângulo referente ao plano cujo índice (100), e λ_{Cuka} é uma constante de valor 1, 5418 Å.

$$\lambda_{Cuka} = 2d_{(100)} \sin \theta \quad (6.1)$$

Em seguida utilizou-se a equação 6.2:

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (6.2)$$

A espessura da parede de sílica foi calculada pela equação 6.3

$$W_t = a_0 - D_p \quad (6.3)$$

Tabela 6.2 - Propriedades texturais do AIMCM-41 calcinado.

Propriedade	a_0 (nm)	D_p (nm)	W_t (nm)	V_p (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
AIMCM-41	4,84	1,54	3,52	0,11	854

a_0 = Parâmetro de rede; D_p = Diâmetro do poro; W_t = Espessura da parede de sílica; V_p = Volume de poros; S_{BET} = área específica através do método de BET.

6.1.4 Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr. Na Figura 6.6 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de Al-MCM-41 calcinado e não calcinado.

Para a amostra não-calcinada foi observada uma absorção alargada de frequência 3425 cm^{-1} referente ao grupo silanol e/ou ligação O-H da água. Nas regiões de absorções próximas a 2918- 2850 cm^{-1} são relativas a deformação axial de C-H de metila e estiramentos das ligações C-H de metileno dos íons surfactantes CTMA⁺, no qual essas absorções desaparecem no espectro do AlMCM-41 após o processo de calcinação, sendo assim um forte indicativo da liberação dos surfactantes, resultando na formação das cavidades porosas (Silverstein *et al.* 2007; Ng *et al.* 2007).

As absorções nas regiões próximas a 1481 cm^{-1} se mostram relativas a deformação C=C. Próximo a 1228- 1071 cm^{-1} observam-se estiramentos assimétricos Al-O-Si (Castro, 2009; Souza, 2005). Alguns trabalhos encontrados na literatura citaram que a absorção próxima de 1070 cm^{-1} poderia estar relacionada com a incorporação do metal Al na rede de materiais silico-porosos (Selvaraj *et al.* 2003).

Nas regiões próximas a 786 cm^{-1} , podem ser observadas absorções relativas aos estiramentos simétricos dos grupos Si-O. Em regiões próximas a 455 cm^{-1} , observa-se o modo vibracional de ligação Si-O tetraedral (Silverstein *et al.* 2007).

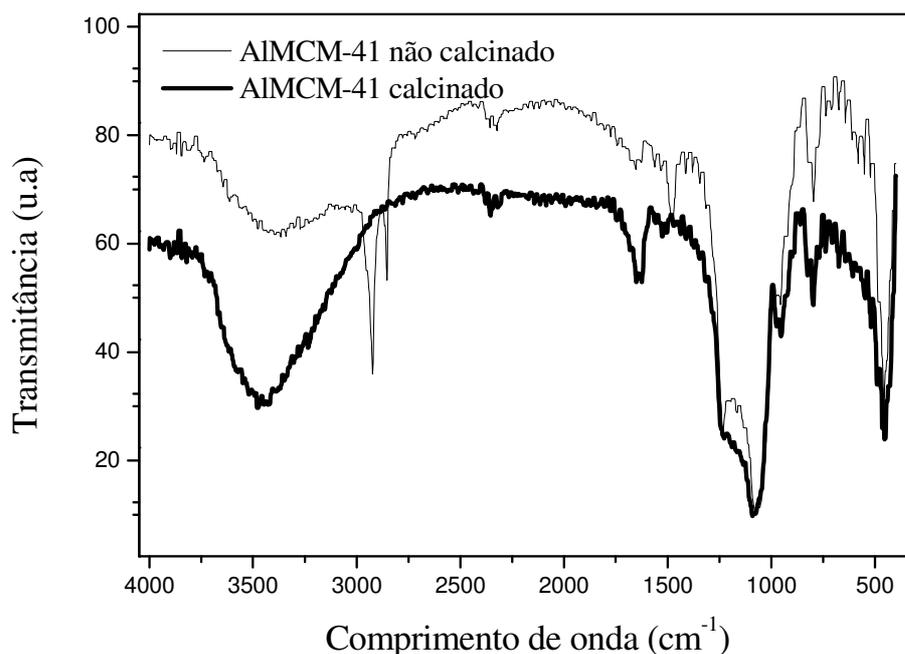


Figura 6.6 - Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41 não-calcinado e calcinado.

Na Tabela 6.3 estão apresentados um resumo dos dados obtidos para os espectros na região do infravermelho do material sintetizado não calcinado.

Tabela 6.3 - Resumo das atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho dos materiais não calcinados.

Amostra	Faixa de Absorção (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais
Al-MCM-41	3425	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida
	2918- 2850	Moléculas do surfactante (estiramentos entre o C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃ do CTMA ⁺)
	1481	Vibração deformacional de moléculas C=C
	1228- 1071	Estiramento assimétrico Al-O-Si
	968	Vibração =Si-OH ou =Si-O
	786	Estiramento simétrico das ligações T-O (T=Si, Al)
	455	Vibração da ligação Si-O tetraedral

6.1.5 Análise térmica

Através da análise termogravimétrica observam-se três eventos de perda de massa para o material mostrado na Figura 6.7, que podem ser atribuídos a: a) Na faixa de 50,18-127,41°C referente a dessorção de água fisiossorvida (fisicamente adsorvida) nos poros do material; b) Na faixa de 127,41- 349,69°C atribuído a remoção dos íons direcionadores (CTMA⁺) e c) Na faixa de 349,69- 409,13°C devido a remoção residual do CTMA⁺ e liberação de água que é proveniente da condensação secundária dos grupos silanóis.

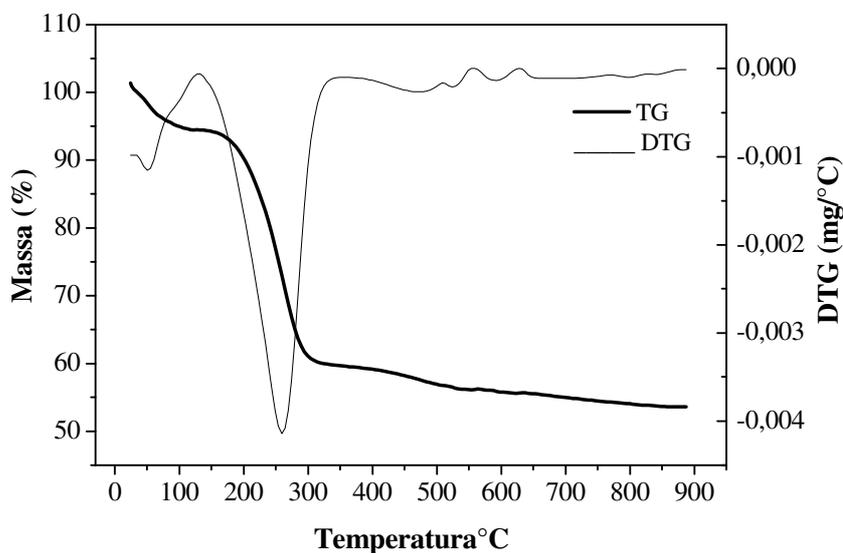


Figura 6.7 - Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 não calcinado a 100 C/ min-1.

A Tabela 2 mostra as faixas de temperatura nas quais ocorrem os eventos de perda de massa para do material, bem como a quantidade de material que sofreu decomposição.

Tabela 6.4 - Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa do AIMCM-41 sintetizado

Amostra	Faixas de Temperatura °C	Perdas de Massas (%)
AIMCM-41	50,18 - 127,41	3,93
	127,41 - 349,69	34,82
	349,69 - 409,13	2,92

De acordo com os dados da Tabela 6.4, observa-se diferença na faixa de temperatura na qual ocorreu remoção de moléculas de água, bem como para a decomposição do surfactante. A diferença do percentual de perda de massa entre os materiais, relativa ao primeiro evento, pode ser atribuída à umidade inevitável à qual cada amostra foi exposta antes da análise termogravimétrica, já que quando se trata de água fisicamente adsorvida e materiais mesoporosos à base de sílica, que são extremamente susceptíveis à umidade (Barros, 2005). Com relação ao segundo evento de perda de massa, observa-se que houve um aumento na quantidade do material orgânico removido da amostra Al-MCM-41, isso pode ser explicado em função da forte interação entre o composto orgânico e a estrutura mesoporosa, atribuída a geração de carga negativa que o alumínio proporciona.

6.2 Caracterização dos resíduos de vácuo

6.2.1 Análise elementar

Na análise elementar (CHNOS) foram determinadas as porcentagens em m/m de C, H, S e N de cada amostra de resíduo de vácuo utilizada neste trabalho. O teor em (%) de oxigênio dos resíduos RV-A, RV-B, RV-C e RV-D foram calculados pela equação 6.4 através do balanço de massa.

$$\text{Teor de O} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S}) \quad (6.4)$$

Os resultados obtidos da análise elementar para cada resíduo de petróleo são mostrados na Tabela 6.5. Deve-se ressaltar que a razão entre a quantidade de Hidrogênio e Carbono (Razão atômica **H/C**) dos resíduos apresentam valores característicos de frações pesadas, uma vez que estão numa faixa de frações asfálticas e que os teores de **C**, **H** e **O** são mais consideráveis (Speight, 1994; Thomas, 2001).

Uma observação importante é que, considerando-se os valores obtidos para a análise elementar de cada resíduo, pode-se dizer que não houve modificações significativas em termos das % de carbonos para os resíduos de vácuo em estudo, como também não foi possível ser detectado pelo equipamento utilizado a porcentagem enxofre na composição dos resíduos estudados. O resíduo de vácuo RV-C apresentou uma menor quantidade percentual de hidrogênio acarretando em uma menor relação H/C. As amostras de resíduos que se mostraram mais oxigenadas e nitrogenadas foram respectivamente RV-C, RV-D e RV-A, RV-C.

Tabela 6.5 - Análise elementar dos resíduos de vácuo

Amostra	% de carbono	% de Hidrogênio	% de Nitrogênio	% de Enxofre	% de Oxigênio	Relação H/C
RV-A	85,5096	9,6413	0,9722	<L _D	3,8769	1,3530
RV-B	87,1826	9,7697	0,9349	<L _D	2,1128	1,3448
RV-C	88,3081	6,3481	1,0820	<L _D	4,2618	0,8627
RV-D	87,0477	9,3562	1,0007	<L _D	2,5954	1,2898

*<L_D= menor que o limite de detecção

Podem ser observadas essas variações de porcentagens da composição elementar de cada resíduo na Figura 6.8 que foi representada para facilitar a visualização.

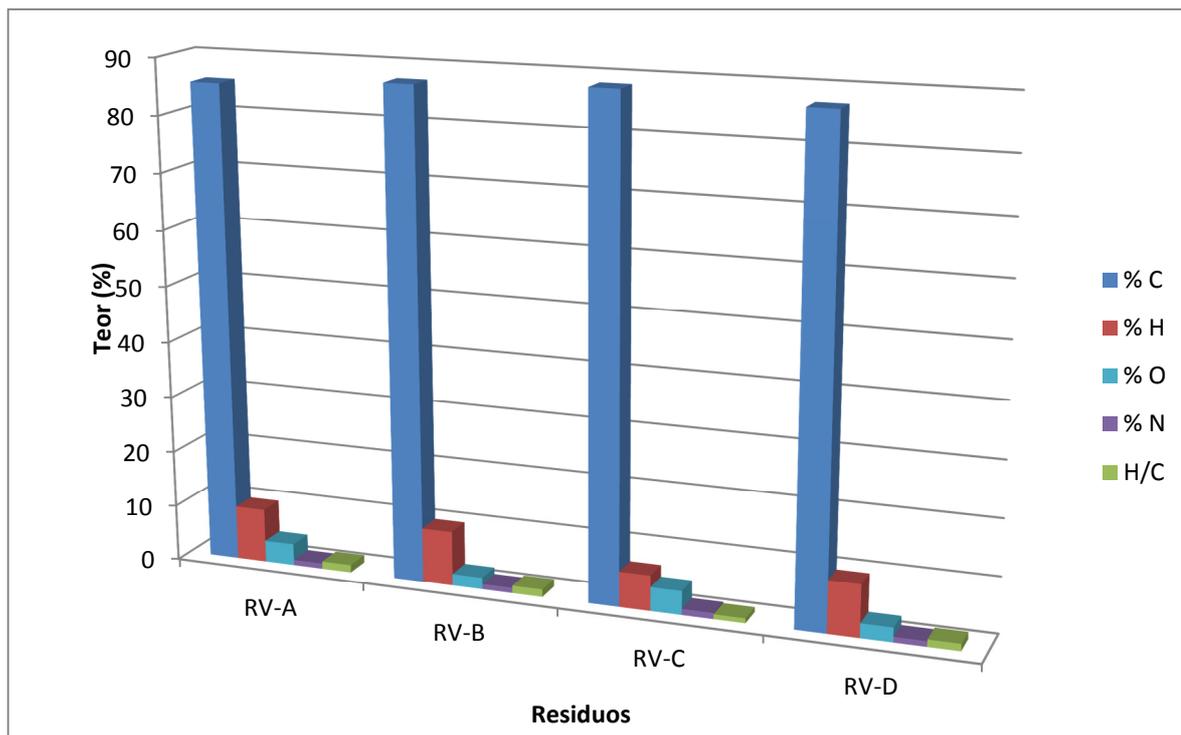


Figura 6.8 - Valores dos Teores de C, H, O, N e relação H/C dos resíduos de vácuo (RV'S).

6.2.2 Caracterização de saturados, aromáticos, resinas e asfáltênicos

As Tabelas 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9 apresentam os dados referentes ao ensaio da análise das frações (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos - SARA) existentes nos resíduos de vácuo. Pode ser observado que as frações de asfaltenos apresentaram maiores áreas em porcentagens para os RV-A e RV-B, já as frações de resinas mostraram maiores áreas em porcentagens no RV-C. O RV-D apresentou frações significativas de resinas e asfaltenos. As frações de saturados e aromáticos presentes nos resíduos mostraram baixas áreas em porcentagens em relação a todos os demais resíduos analisados. Isso implica que esses resíduos são constituídos de frações consideravelmente pesadas resultando em uma composição química complexa.

Tabela 6.6 - Dados de SARA referentes aos resíduos de vácuo.

	Frações	Tempo de Retenção	Alturas	Área do Pico	Área (%)
RV-A	Saturados	0,046	2,52	4,85	7,69
	Aromáticos	0,240	6,42	14,41	22,86
	Resinas	0,406	24,08	20,69	32,82
	Asfaltenos	0,458	11,48	23,08	36,61
RV-B	Saturados	0,073	2,37	3,59	7,82
	Aromáticos	0,246	6,51	12,43	27,06
	Resinas	0,438	20,65	18,49	40,25
	Asfaltenos	0,458	11,48	11,42	24,86
RV-C	Saturados	0,046	3,03	5,49	6,78
	Aromáticos	0,235	9,50	23,68	29,24
	Resinas	0,358	38,06	38,22	47,19
	Asfaltenos	0,461	8,69	13,59	16,79
RV-D	Saturados	0,055	2,50	4,12	7,1921
	Aromáticos	0,215	7,38	16,53	28,86
	Resinas	0,348	23,92	16,53	40,59
	Asfaltenos	0,458	8,72	13,38	23,36

6.2.3 Viscosidade

Através do ensaio técnico aplicado na determinação da viscosidade em Segundo Saybolt Furol para os resíduos RV-A, RV-B, RV-C e RV-D, foi possível observar conforme mostrado na tabela 6.7 que os resíduos RV-A e RV-B apresentaram uma menor resistência ao escoamento do fluido, implicando em um menor tempo de escoamento necessário, ou seja apresentaram uma melhor fluidez em relação aos demais resíduos em estudo.

Este ensaio utilizado consistiu na medida do tempo (em s) em relação a uma determinada quantidade de material (resíduo de vácuo), o qual levou para fluir através de um orifício padronizado de acordo com ABNT NBR 14950/2003.

Tabela 6.7 - Viscosidade em Segundo Saybolt Furol dos resíduos de vácuo a 135°C

Resíduos	RAV-A	RAV-B	RAV-C	RAV-D
μ em (SSF) a 135°C	1614	761	2010	3854

6.2.4 Massa específica

O teste de massa específica (ρ) foi determinado para os resíduos RV-A, RV-B, RV-C e RV-D seguindo o princípio de Arquimedes (empuxo). Este método foi utilizado pelo fato dos resíduos serem sólidos a temperatura exigida para a medição deste parâmetro. Conforme os valores apresentados na tabela 6.8. Foi possível observar para todos os resíduos RV-A e RV-B, RV-C e RV-D apresentaram massa específica maiores que 1, de acordo com o princípio de Arquimedes foi observado que estes corpos de prova (resíduos) afundaram, ou seja, o empuxo foi inferior a força peso.

Tabela 6.8 - Massa específica dos resíduos de vácuo medida a 20°C.

Resíduo	RAV-A	RAV-B	RAV-C	RAV-D
ρ(g/cm³) a 20°C	1,002	1,012	1,021	1,032
°API	9,7	8,2	7,1	5,6

6.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho

O infravermelho é uma técnica espectrofotométrica que auxilia na identificação de grupos funcionais existentes nas moléculas em estudo. Como as amostras dos resíduos são misturas complexas, os espectros foram obtidos de forma qualitativa e se apresentaram com

bastante similaridade, só fornecendo as funções existentes sem o comprometimento de quantificação das mesmas.

Estiramento em 2852 e 2927 cm^{-1} são referentes aos estiramentos de C-H, confirmando a presença de CH_2 . O estiramento em 1632 cm^{-1} indica C=C de anel aromático; em 1436 e 1361 cm^{-1} , que indicam vibrações rotacionais de grupamentos CH_2 e CH_3 .

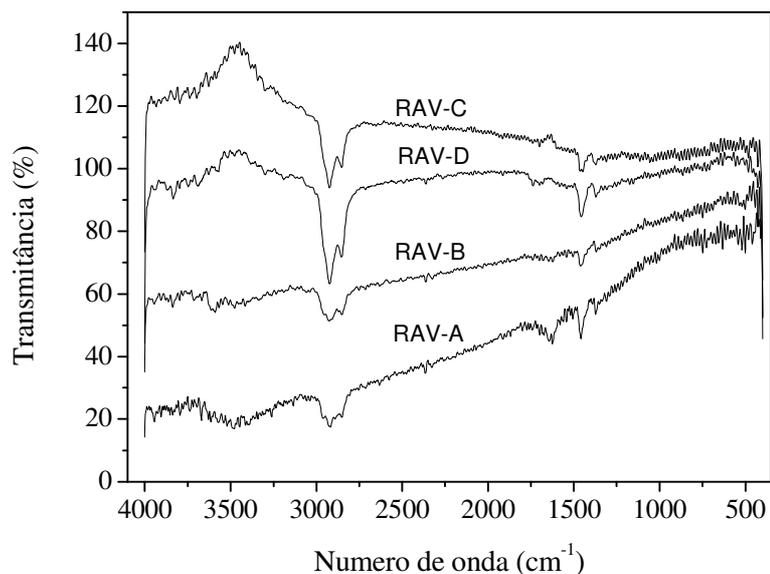


Figura 6.9 - Infravermelho dos resíduos de vácuo.

6.2.6 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

As curvas TG/DTG e DTA mostradas nas Figuras 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18 para os resíduos de vácuo puros e com adição do AIMCM-41, respectivamente. Através das curvas termogravimétricas foi observado para os resíduos RV-A, RV-B puros e com AIMCM-41 apresentaram dois eventos de perda de massa. Sendo que para o primeiro evento nestes resíduos com AIMCM-41 mostraram um abaixamento nas faixas de temperaturas. Como por exemplo, para o RV-A puro na faixa de temperatura entre (388°C - 540°C) foi observado a diminuição para um faixa de temperatura entre (324°C - 529°C) sendo isto, atribuído a presença do AIMCM-41 com perda de massa de entorno de 71%, conforme apresentado na Tabela 6.9. Para ambos os resíduos RV-C, RV-D puros e com AIMCM-41 foi

observado apenas um evento de perda de massa, os quais também mostraram faixas de temperaturas inferiores para os RV-C e RV-D com o AIMCM-41, como também foi possível observar uma diminuição nas perdas de massas de aproximadamente 72,0% e 69,5% para os RV-C e RV-D com AIMCM-41, respectivamente. Sendo este fato possivelmente atribuído a uma maior formação dos resíduos carbonáceos em virtude do processo de coqueamento sob o AIMCM-41.

De acordo com as curvas de DTA presentes nas Figuras 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18 para os resíduos de vácuo puros e com adição do AIMCM-41, respectivamente. Apresentam evidências das transições endotérmicas, as quais correspondem ao calor absorvido, sendo este fato atribuído possivelmente as reações primárias. E as transições exotérmicas, as quais correspondem ao calor liberado, sendo assim atribuídas possivelmente as reações secundárias no craqueamento termocatalítico, conforme mostra a tabela 6.10.

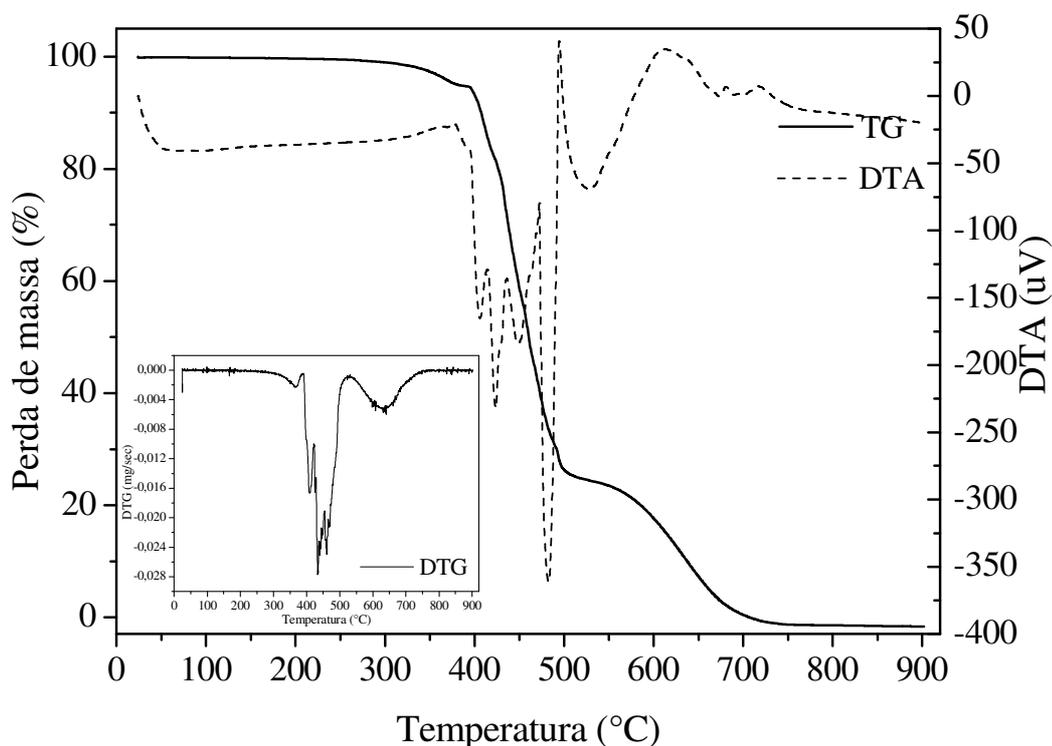


Figura 6.10 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-A na razão de 10°C/min.

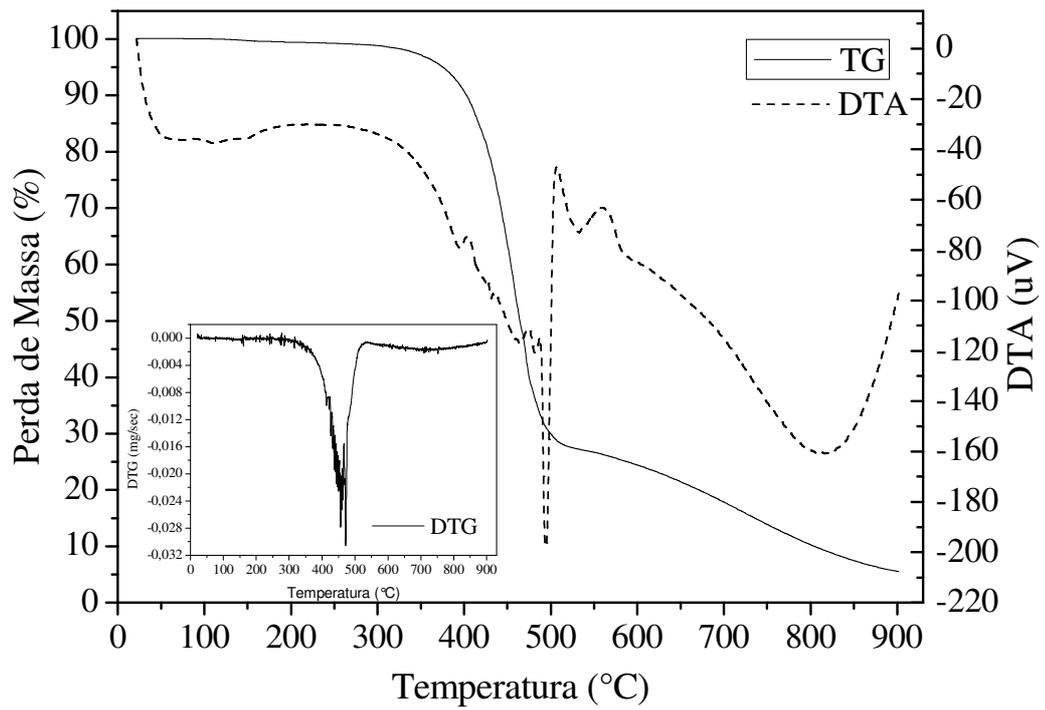


Figura 6.11 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-A com AIMCM-41 na razão de 10°C/min.

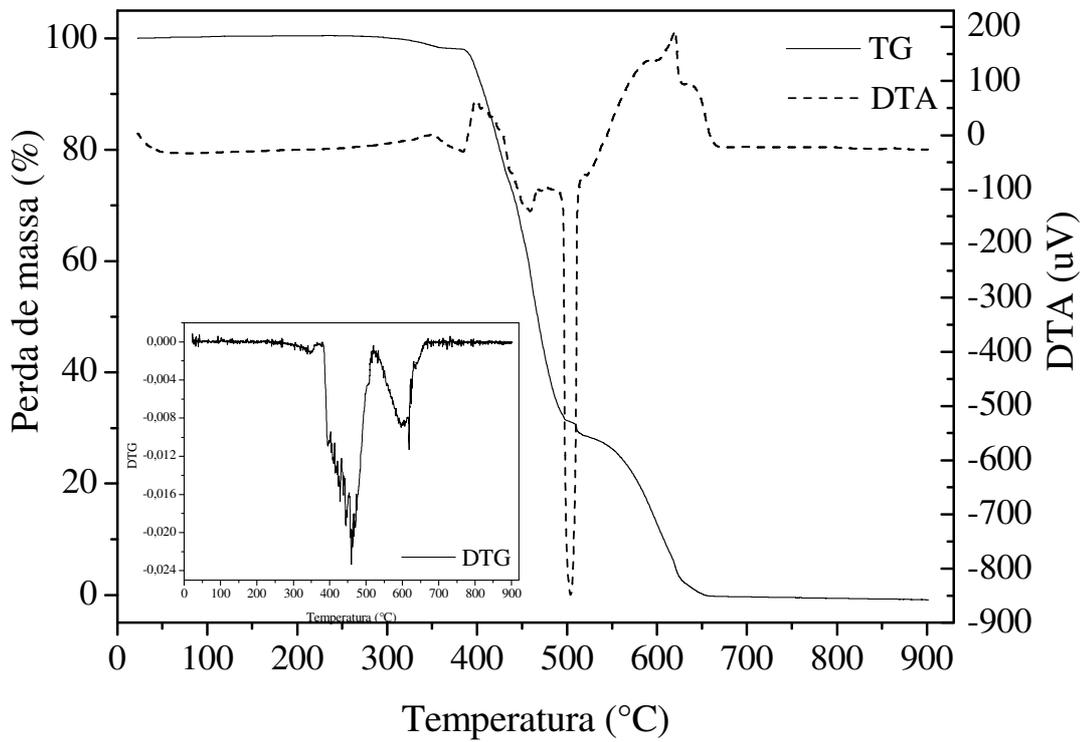


Figura 6.12 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-B na razão de 10°C/min.

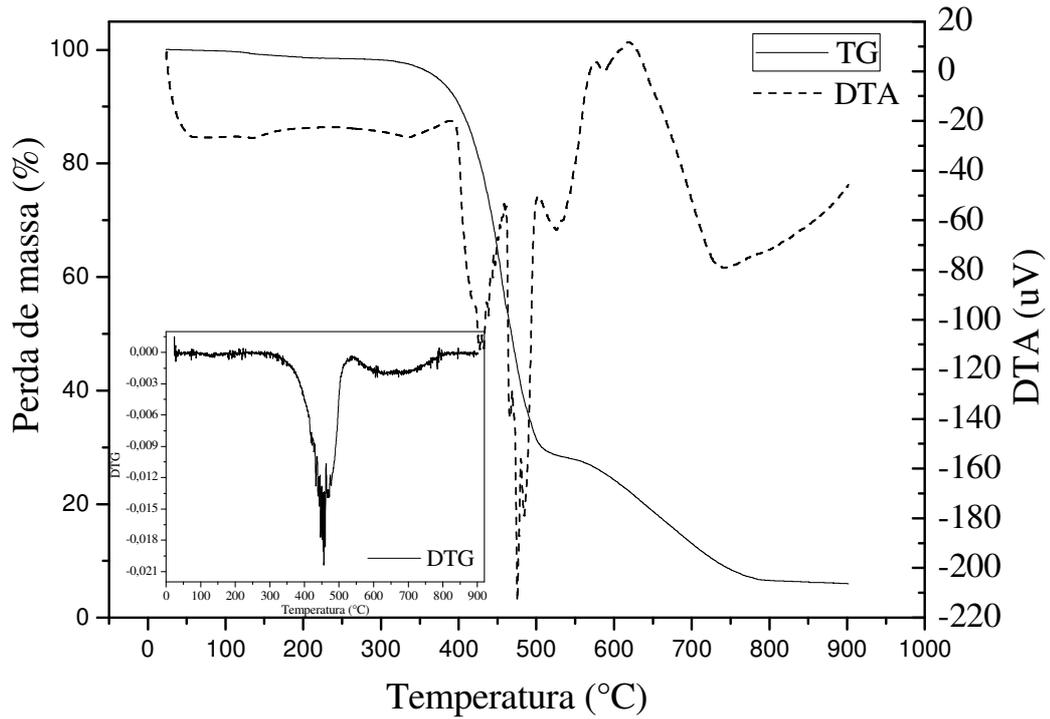


Figura 6.13 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-B com AIMCM-41 na razão de 10°C/min.

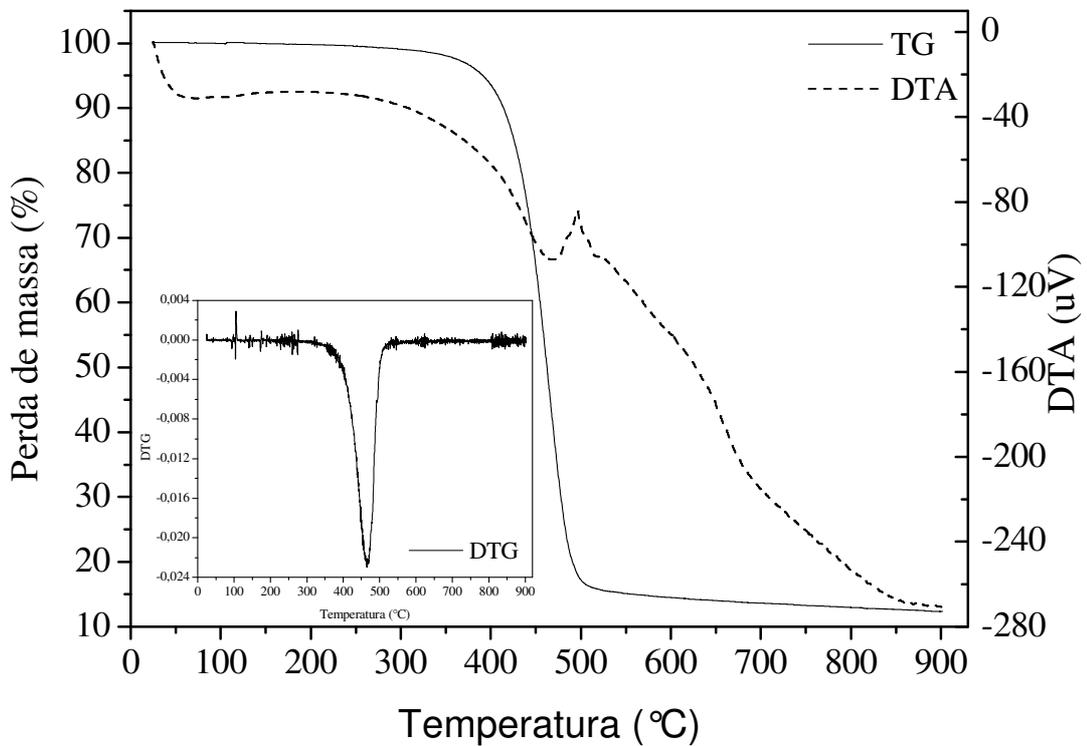


Figura 6.14 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-C na razão de 10°C/min.

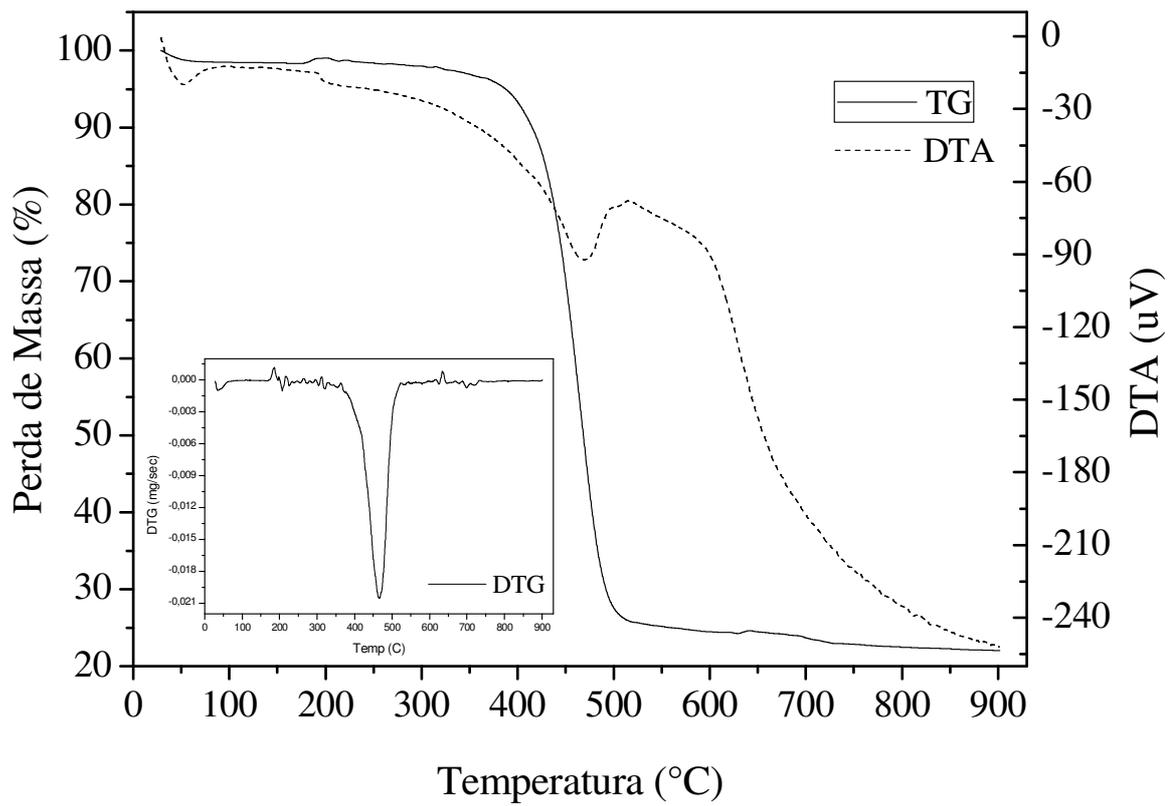


Figura 6.15 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-C com AlMCM-41 na razão de 10°C/min.

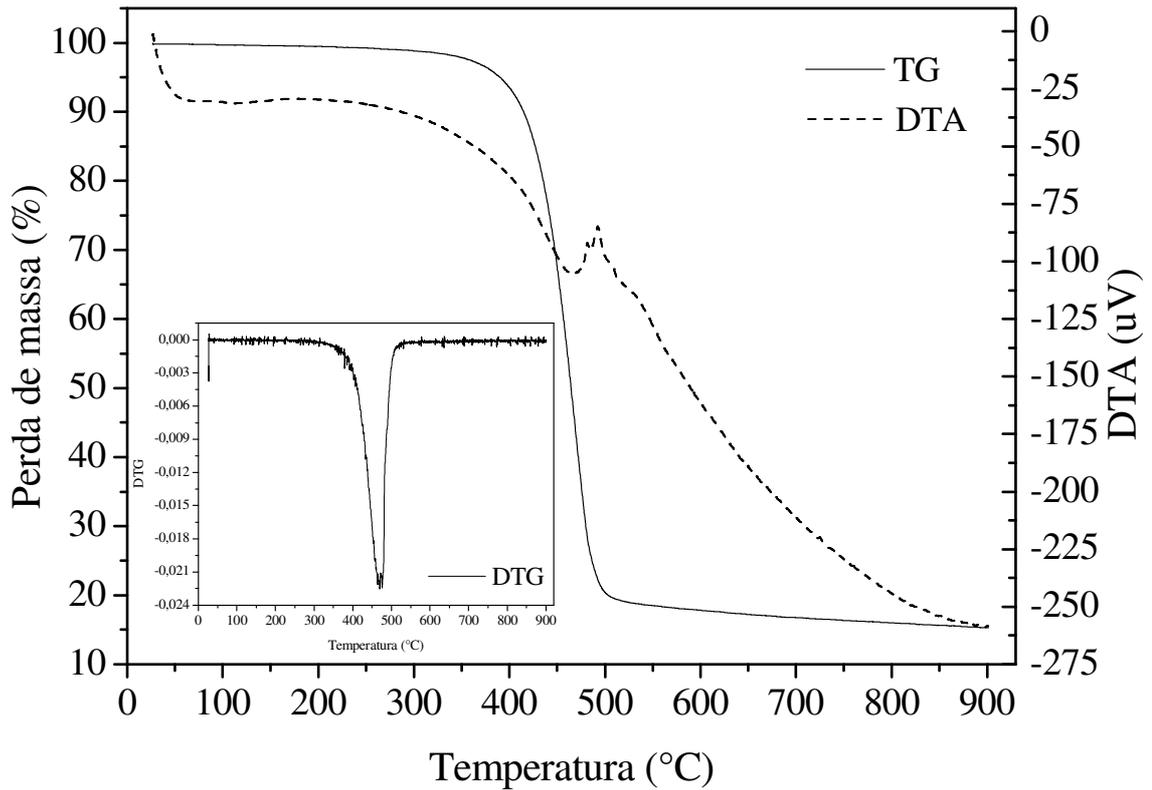


Figura 6.16 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-D na razão de 10°C/min.

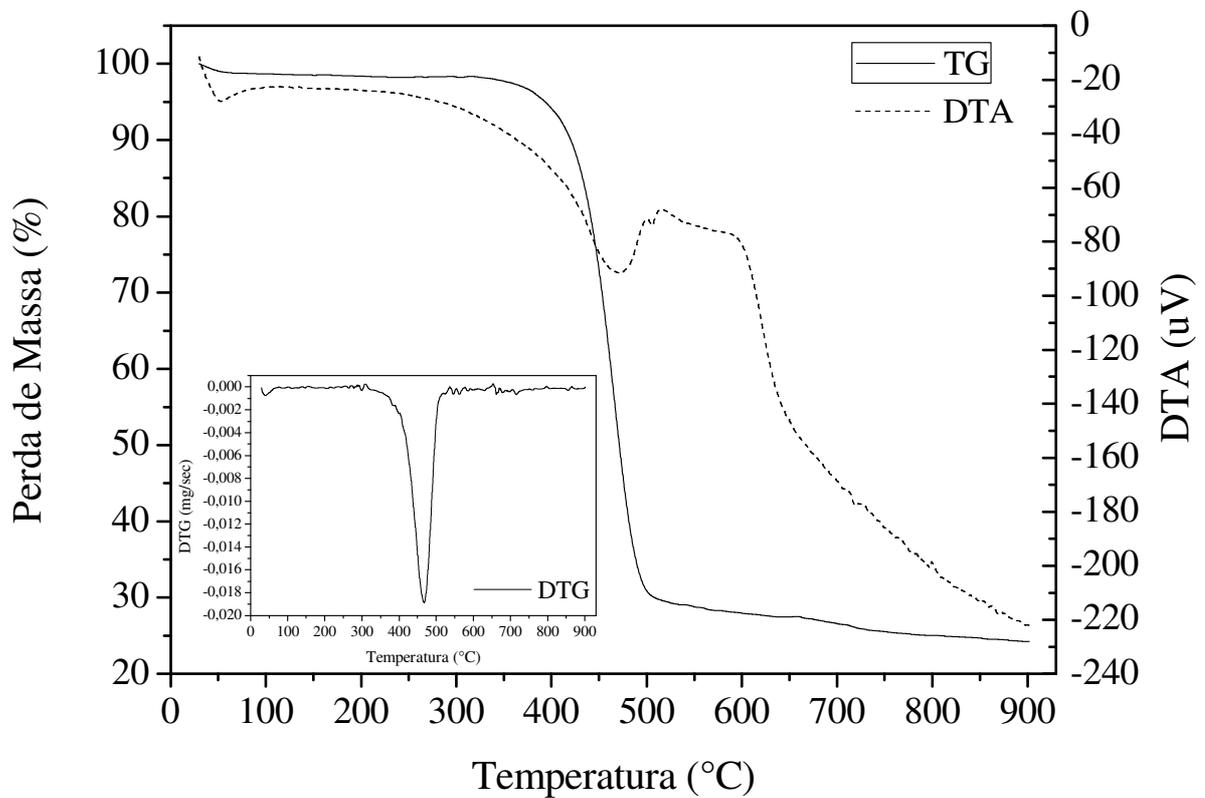


Figura 6.17 - Curvas de TG/DTG e DTA do RV-D com AIMCM-41 na razão de 10°C/min.

Tabela 6.9 – Perda de massa por faixas de temperaturas dos resíduos de vácuo puro e com AIMCM-41

Amostra	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
RV-A	1°	388-540	70,9	-
	2°	540-773	22,5	
RV-A com AIMCM-41	1°	324-529	71,0	5,5
	2°	529-880	21,1	
RV-B	1°	377-526	69,8	-
	2°	526-692	27,9	
RV-B com AIMCM-41	1°	325-516	69,0	6,0
	2°	516-787	22,0	
RV-C	1°	360-552	82,5	12,3
RV-C com AIMCM-41	1°	334-538	72,0	22,0
RV-D	1°	364-560	78,9	15,3
RV-D com AIMCM-41	1°	315-546	69,5	24,2

Tabela 6.10 - Temperatura dos principais picos das transições físico-químicas obtidas por DTA para os resíduos de vácuo

Amostra	Transição	Temperatura do Pico (°C)
RV-A	Endotérmica	407-527
	Exotérmica	613-723
RV-A com AIMCM-41	Endotérmica	396-494
	Exotérmica	510-570
	Endotérmica	818
RV-B	Endotérmica	459-503
	Exotérmica	583-650
RV-B com AIMCM-41	Endotérmica	428-529
	Exotérmica	576-622
	Endotérmica	735
RV-C	Endotérmica	463
	Exotérmica	497-650
RV-C com AIMCM-41	Endotérmica	470
	Exotérmica	510-650
RV-D	Endotérmica	464
	Exotérmica	495-568
RV-D com AIMCM-41	Endotérmica	468
	Exotérmica	500-600

6.3 Estudo cinético dos resíduos de vácuo

Sabendo que a determinação dos parâmetros cinéticos, mediante os modelos que utilizam apenas uma razão de aquecimento da curva TG, envolve técnicas de regressão linear, sendo este o caso do método utilizado neste trabalho.

Através dos parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Coats Redfern (CR) foi possível ser observado que os valores de coeficiente de correlação apresentaram-se bastante próximos de 1,0 para a razão de aquecimento de 10°C/min em estudo.

A partir do método cinético empregado foi verificado que os valores de energia de ativação apresentados para os resíduos com AIMCM-41 foram significativamente menores, visto que o material mesoporoso, AIMCM-41 apresentou uma relevante atividade representada pela diminuição da energia envolvida no processo, como também mostrou menores valores na ordem de reação e menores desvio padrão para as amostras dos resíduos com AIMCM-41. Logo, a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica obtidos para os resíduos de vácuo puro e com AIMCM-41

Amostras com $\beta= 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$	n	Ea (KJ/mol)	A (s^{-1})	r	s
RV-A	4,90	239,75	$3,44 \times 10^{15}$	0,9915	0,1218
RV-A com AIMCM-41	1,45	105,76	$9,12 \times 10^4$	0,9937	0,0604
RV-B	4,93	229,77	$4,65 \times 10^{14}$	0,9955	0,0892
RV-B com AIMCM-41	1,29	99,59	$2,83 \times 10^4$	0,9958	0,0445
RV-C	0,80	123,89	$1,97 \times 10^6$	0,9279	0,0744
RV-C com AIMCM-41	0,79	112,80	$2,85 \times 10^5$	0,9902	0,0719
RV-D	0,45	112,27	$2,24 \times 10^5$	0,9935	0,0648
RV-D com AIMCM-41	0,43	105,42	$6,27 \times 10^4$	0,9912	0,0570

Onde: β = Razão de aquecimento ($^\circ\text{C/min}$); n = ordem de reação; E = energia de ativação (kJ.mol^{-1}); A = fator de frequência (s^{-1}); r = coeficiente de correlação; s = erro padrão.

6.4 A pirólise térmica e catalítica

Através do processo de pirólise térmica e catalítica dos resíduos puros e com AIMCM-41 foi analisado o rendimento dos respectivos produtos: frações líquidas, gás gerado e resíduos formados (coque) para cada resíduo de vácuo estudado neste trabalho.

A partir dos produtos da pirólise catalítica foi verificado um aumento no rendimento da fração líquida para o RV-A e um aumento na formação do resíduo em virtude da massa do catalisador, o qual não é consumido, como também observou-se uma diminuição no rendimento da fase gás para este resíduo. Para os demais resíduos (RV's) foi observado uma diminuição no rendimento da fração líquida e um aumento na formação de gás e um aumento no rendimento dos resíduos gerados. Conforme é mostrado na tabela 6.12.

Tabela 6.12 - Rendimento dos produtos da pirólise térmica e catalítica dos resíduos de vácuo

Amostras	Fração líquida (%)	Gás (%)	Resíduo (%)
Produtos do RV-A	51,38	37,86	10,76
Produtos do RV-A com AIMCM-41	52,61	32,22	15,17
Produtos do RV-B	55,00	32,73	12,27
Produtos do RV-B com AIMCM-41	42,03	43,06	14,90
Produtos do RV-C	69,59	20,67	9,74
Produtos do RV-C com AIMCM-41	40,63	44,88	14,49
Produtos do RV-D	58,53	31,86	9,61
Produtos do RV-D com AIMCM-41	49,06	34,16	16,77

6.5 Métodos de caracterização dos produtos da pirólise

6.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A partir dos tempos de retenção, das áreas em porcentagens referentes a cada pico fornecidos pelos espectros de CG/EM conforme as Figuras 6.18; 6.19; 6.20; 6.21; 6.22;

6.23;6.24; 6.25. Foi possível observar os diversos constituintes presentes nas amostras dos craqueados dos resíduos de vácuo, os quais foram obtidos a partir da pirólise térmica e catalítica. Esses compostos presentes nas amostras foram identificados de acordo com o banco de dados da biblioteca NIST (National Institute of Standards of Technology) através do software acoplado ao sistema de análise CG/EM. Assim foi possível classificar em termos de porcentagem as possíveis faixas de hidrocarbonetos presentes nas amostras obtidas. Conforme é mostrado Tabela 6.13.

Tabela 6.13 - Faixas de hidrocarbonetos presentes nos craqueados dos resíduos de vácuo

Craqueados dos resíduos de vácuo obtidos a partir da pirólise térmica				
Faixa de Produto	(RV-A) %	(RV-B) %	(RV-C) %	(RV-D) %
C₆-C₁₂	39,99	55,24	48,571	42,86
C₁₃-C₁₇	26,65	23,81	20,95	25,71
C₁₈-C₃₂	33,32	20,94	31,43	31,43
Craqueados dos resíduos de vácuo obtidos a partir da pirólise catalítica				
C₆-C₁₂	40,95	57,14	54,28	49,52
C₁₃-C₁₇	30,47	33,33	25,71	25,71
C₁₈-C₃₂	28,57	9,33	21,90	24,76

Através dos dados da tabela 6.9 foi possível observar que houve um aumento das porcentagens de forma significativa nas frações dos leves à intermediária dos hidrocarbonetos (C₆-C₁₂ e C₁₃-C₁₇) para os craqueados provenientes dos resíduos de vácuo da pirólise catalítica. E uma diminuição nos constituintes pertencentes a faixa de C₁₈-C₃₂. Sendo isto, atribuído a presença do AIMCM-41 utilizado na pirólise catalítica dos resíduos estudados.

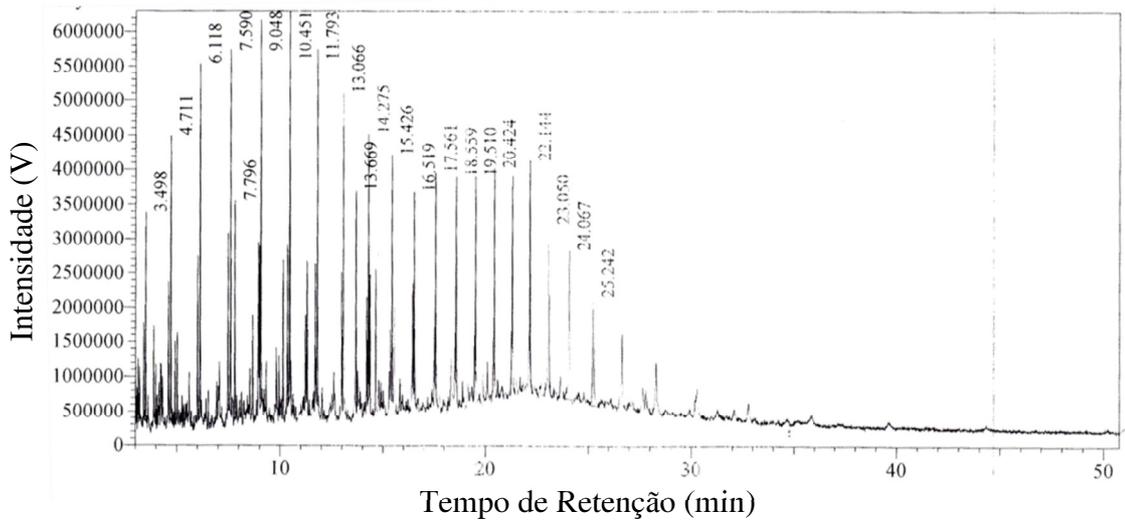


Figura 6.18 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-A sem AIMCM-41.

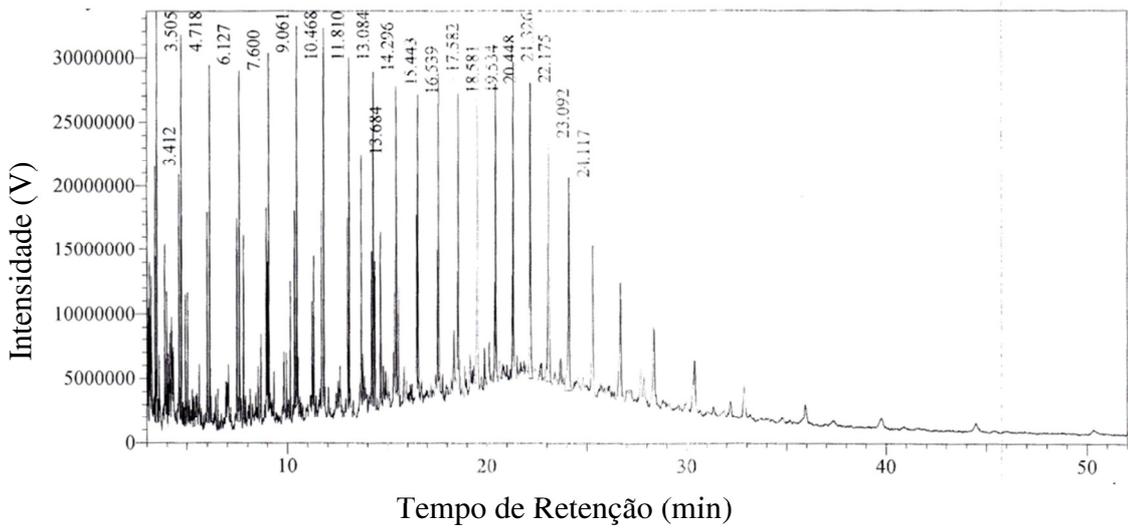


Figura 6.19 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-A com AIMCM-41.

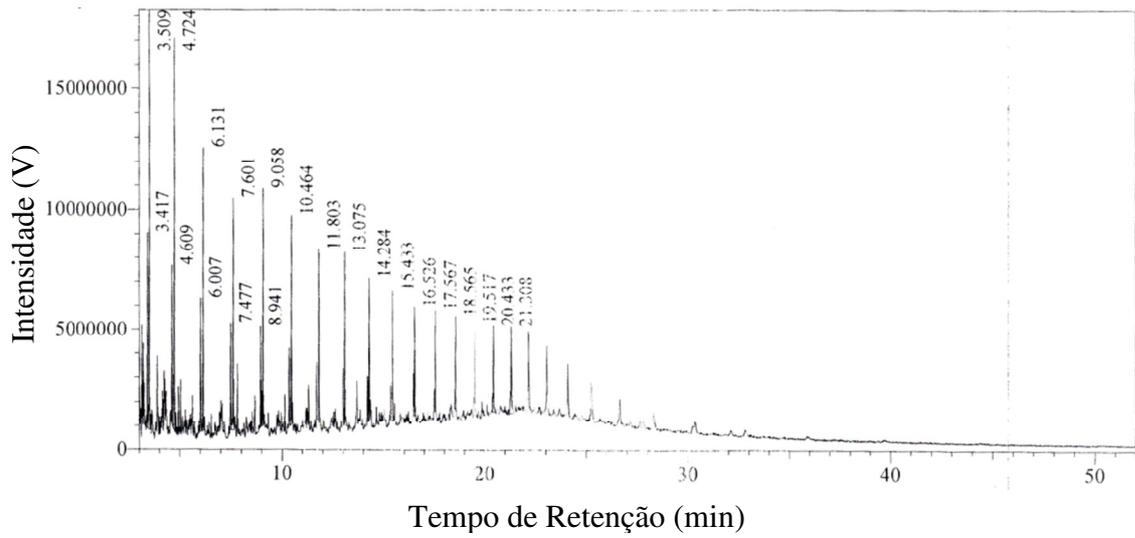


Figura 6.20 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-B sem AIMCM-41

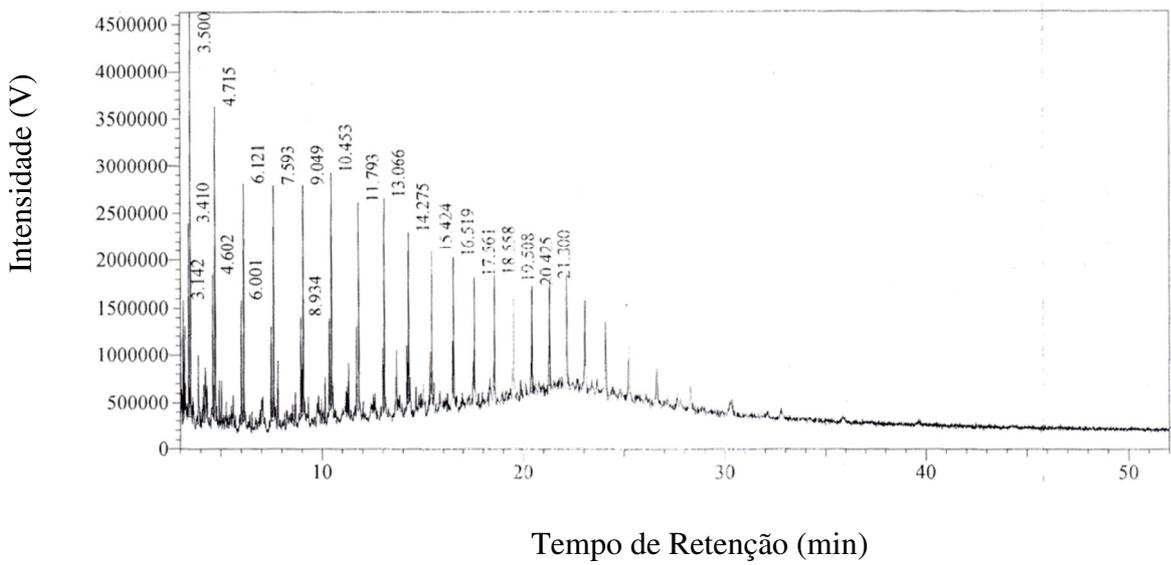


Figura 6.21 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-B com AIMCM-41

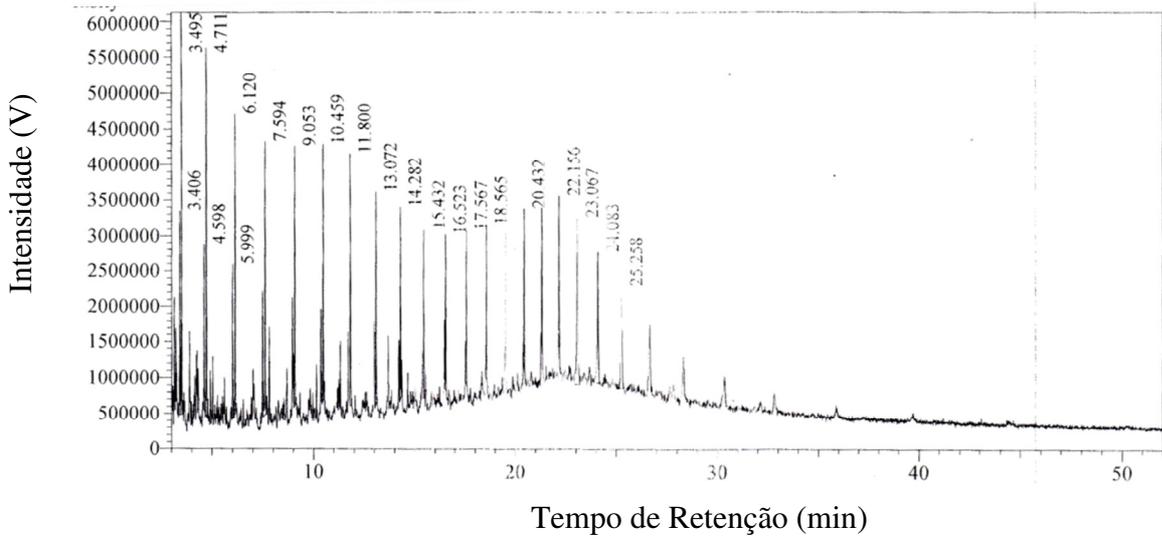


Figura 6.22 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-C sem AIMCM-41

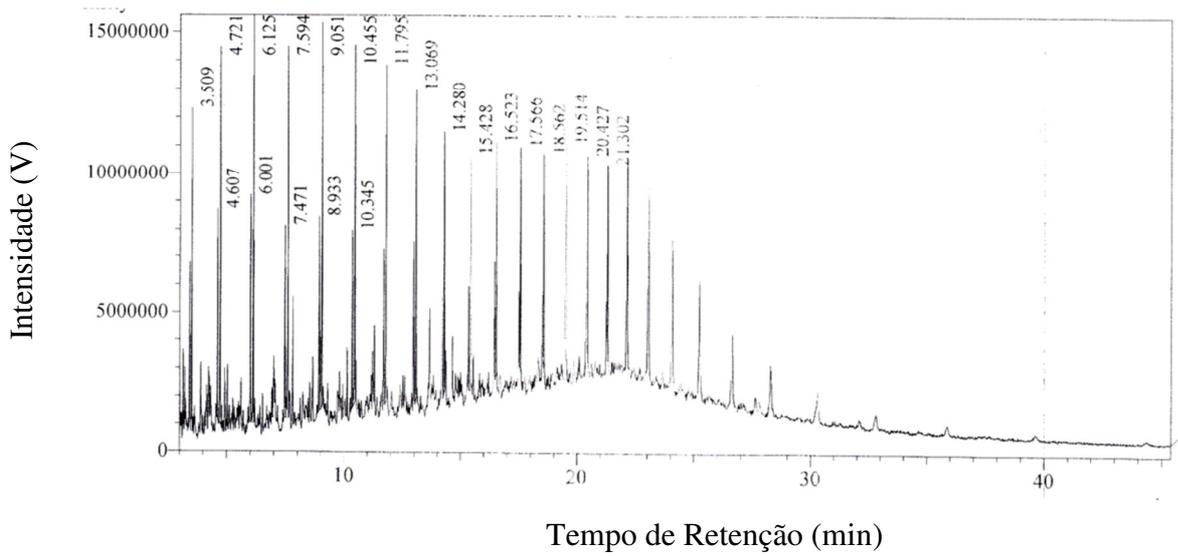


Figura 6.23 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-C com AIMCM-41

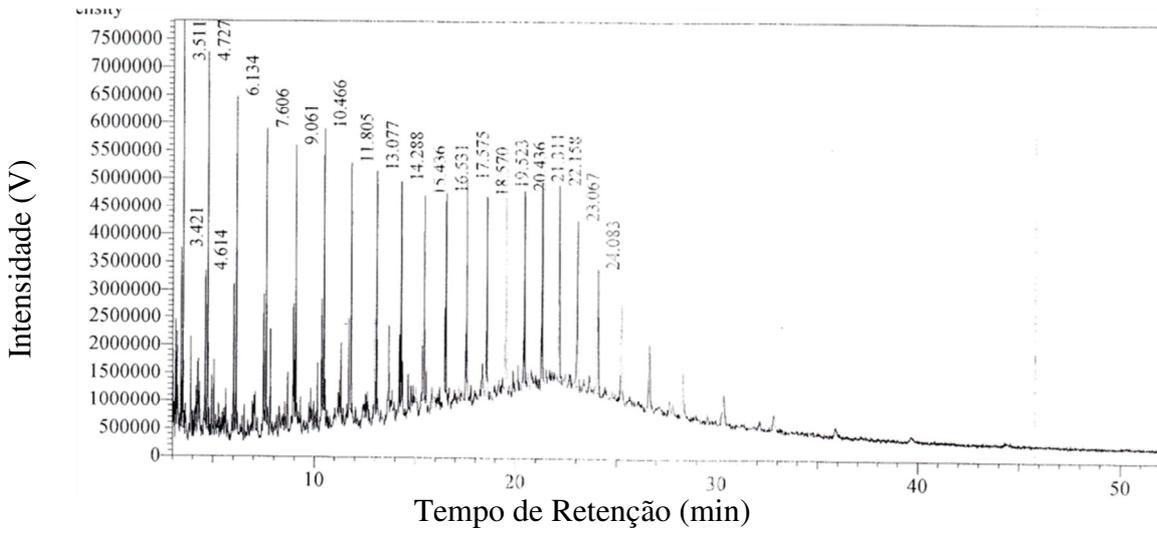


Figura 6.24 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-D sem AIMCM-41

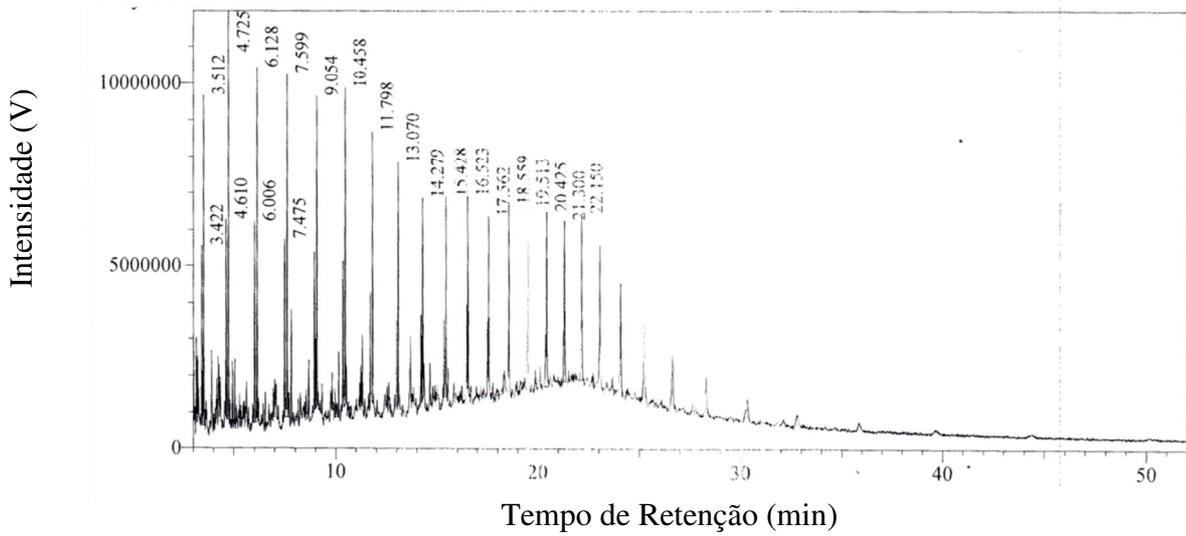


Figura 6.25 - Cromatograma obtido por CG/EM do RV-D com AIMCM-41

Capítulo 7

Conclusão

7 Conclusão

O material mesoporoso sintetizado foi submetido a várias técnicas com o intuito de caracterizá-lo e de testar sua atividade catalítica permitindo assim as seguintes conclusões:

O material mesoporoso do tipo Al-MCM-41 foi sintetizado com sucesso através do método hidrotérmico, sendo comprovado que o processo de calcinação foi adequado para a remoção do surfactante no interior dos poros do material sintetizado como visto através da espectroscopia na região do infravermelho e da análise termogravimétrica;

O material apresentou uma considerável área específica de 854 m²/g, dimensão de poro e espessura de parede de acordo com a literatura;

O estudo das propriedades dos resíduos de vácuo através da análise SARA foi verificado a presença significativa das frações: aromáticas, resinas e asfaltenos. Pela caracterização elementar dos resíduos foi constatado o grande potencial desta carga, apresentando uma elevada percentagem de carbono, seguida de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Quando realizada a degradação térmica e catalítica dos resíduos de vácuo, através da termogravimetria. O efeito catalítico foi satisfatório para o primeiro evento de perda de massa, o qual promoveu diminuição das faixas de temperatura em que se iniciam as reações de conversões dos hidrocarbonetos em produtos mais desejados. Sendo este fato observado nos produtos líquidos obtidos a partir da pirólise com o AlMCM-41, o qual promoveu um aumento nas faixas dos hidrocarbonetos (C₆-C₁₂ e C₁₃-C₁₇).

Concluindo assim que através da pirólise termocatalítica dos resíduos de vácuo foi verificado uma obtenção satisfatória de frações líquidas (mais leves) atribuindo assim valores econômicos a este resíduo e diminuindo desta forma a produção de resíduos na refinaria.

Por fim, através do estudo cinético pelo método de Coats Redfern foi observada uma diminuição da energia de ativação na pirólise catalítica com o Al-MCM-41 para todos os resíduos de vácuo estudados. Atribuindo assim menos custos relacionados ao gasto de energia para degradar esses resíduos.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar o material mesoporoso, AlMCM-41 através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução, objetivando verificar o arranjo de poros e a espessura das paredes do material sintetizado;
- Realizar o teste de acidez do material em estudo, com o intuito de verificar os sítios ácidos e básicos de Lewis e Brønsted;
- Testar novos catalisadores para a pirólise dos resíduos de vácuo, tais como: zeólitas e SBA-15;
- Realizar a desasfaltação dos resíduos de vácuo via o método Soxhlet;
- Caracterizar os produtos obtidos a partir da pirólise térmica e catalítica por Ressonância Magnética Nuclear (RMN);

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8 Referencias bibliográficas

ABADIE, E. *Processos de Refinação*. Apostila (Petrobras/Recursos Humanos), Universidade Corporativa, Rio de Janeiro, 1999.

ABADIE, E. *Processos de Refinação*. Apostila (Petrobras/Recursos Humanos), Universidade Corporativa, Rio de Janeiro, 2003.

AIRES, R.D.; LOPES, L.T.; BARROS, R.M; CONEGLIAN, C.M.R.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. "Pirólise" III Forum de estudos contábeis. Disponível em <<http://www.ceset.unicamp.br>> Acesso em: agosto, 2009.

AISSE, M.M, "Aproveitamento dos resíduos sólidos urbanos" ITAH, Curitiba , PR, 1981.

ALMEIDA, A. *Refino*. Faculdade para o desenvolvimento de Pernambuco, 2004.

ANDRIETTA, A.J., "Pneus e meio ambiente: Um grande problema requer uma grande solução". Disponível em: <<http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipeus.htm>> Acesso em outubro, 2010.

AQUINO N. F.R.; NUNES, D.S.S. *Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins*. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2003.

ARAUJO, A. M. *Monitoramento de Processos em Tempo Real Via Espectrometria no Infravermelho Próximo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju, SE, p.89, 2007.

ARAUJO, S.A.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES, N.S.; FERNANDES, V.J.; IONASHIRO, M. Effect of the catalyst MCM-41 on the kinetic of the decomposition of poly(ethyleneterephthalate). *J. Therm. Anal. Cal*, v.99, p. 465-469, 2010.

BAISLEY, I.K.; THAMER, K. Pyrolysis products dependence on the nature of heavy hydrocarbon feedstock. *Appl Catal*,v.73, p.125-33, 1991.

BAPTISTA, A.C.; OLIVEIRA, L.S.; SILVA, C. S. O desafio da integração refino-bio-refino: uma visão do futuro. In: RIO OIL & GÁS EXPO AND CONFERENCE, set, 2008.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *Journal American Chemistry Society*, v.73, p.373-380, 1951.

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

BECK, J.S.; VARTULI, J.C., *Solid State and Materials Science*, v.1, p.76,1996.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS J.B. and SCHLENKER, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* v.114, p.10834, 1992.

BHASKAR, T.; UDDIN, M. A.; MURAI, K.; KANEKO, J.; HAMANO, K.; KUSABA, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. “Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,v.70, p.579-587, 2003.

BIANCO, A.D.; PANARITI, N.; ANELLI M.; BELTRAME, P.L.; CARNITI, P. Thermal cracking of petroleum residues: 1. Kinetic analysis of the reaction. *Fuel*, v.72,p.75–80,1993.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v.40, p. 329, 1998.

BOND, G. C. *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. 2 ed. New York: Oxford Science Publications, 1987.

BRUNAUER, S. *The adsorption of gases and vapors*. Oxford: University Press, 1945.

BUENO, A. F. *Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo*.Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Instituto de Química, São Paulo, p.112, 2004.

BUENO, A. F. *Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo*. REVAP/OT/DP - Universidade Petrobras, São Paulo, p.77, 2003.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; VELOSO, E.; PASCHOAL, L.C.M. *Internos de torres: pratos e recheios*, 2^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, , cap.5, p.281, 2007.

CASTRO, K.K.V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM e AlMCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. Dissertação de mestrado, Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CHALIHA, S.; KRISHNA, G. BHATTACHARYYA, J. of Hazardous Mater. v.150, p. 728-736, 2008.

CHEN H J.; LAI, K M.; Methods for determining the kinetics parameters from nonisothermal thermogravimetry. *Journal of Chem. Eng. of Japan*, v.37, p.1172-1178, 2004.

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G.K., *Microporous Mater.* v.12, p. 323–330, 1997.

CHEN, W.; DAI, R.; GAO, Y.; CAO, H.; LI, K. F. *Appl. Catal. A.* v.328, p. 226-236, 2007.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Editora USP, 1981.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, v.68, p.201, 1964.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P. “*Introdução a Métodos Cromatográficos*”, São Paulo, Editora Unicamp, 1997.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. “*Fundamentos de cromatografia*”. São Paulo, Editora Unicamp, 2006.

CORMA, A., *Chem. Rev.*, 97, p. 2373, 1997.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DE STEFANIS, A.; KACIULIS, S.; PANDOLFI, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, v.99, p. 140-148, 2007.

Demirbas, A. “ Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline range hydrocarbons”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.72, p.97–102, 2004.

EROFEEV, V. I.; ADYAEVA, L. V.; RYABOV, Y. V. Pyrolysis of straightrun naphtha on ZSM-5 zeolites modified with alkaline-earth metal cations. *J. Appl. Chem.*, v.74, p.235–237, 2001

ESCANDELL M. M.; TORREGROSA, P.; MARSH H.; REINOSO, F. R.; RAMÍREZ, R. S.; SALAZAR, C. G.; PALAZÓN E. R. Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses. *Carbon*, v.37, p.1567–1582, 1999.

EVERETT, D. H., *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988.

FASANELLA, C. C. Produção de biosurfactantes em quatro linhagens fúngicas com potencial para futuro processo de biorremediação em derramamentos de petróleo provenientes de refinarias. 2005, 59f. Monografia - Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos, São João da Boa Vista (SP).

FENN, M. J. D.; CUSAMANO, J. A, *J. of the Am. Soc. For Mass Spc.* 4, 524, **1993**.

FERNANDES, L.B.; GOMES.P.R.J. *Asfalto: origem e aplicação em pavimentação. Projeções*. V.19, p.71-75, 2002.

GERCES, J. M.; On void fraction and the nature of porous solids. *Advanced materials*, v.8, p.434-437, 1996.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry. *Fuel*, v. 85, p. 1151-1155, 2006.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Thermogravimetric investigation on prediction of thermal behavior of petroleum distillation residues, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 81-86, 2005.

GONÇALVES, M. L. A.; MOTA, D.A.P.; TEXEIRA, A.M.R.F.; TEXEIRA M.A.G. Pyrolysis of petroleum fractions: kinetic investigation by thermogravimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v.91,2, p.341-346, 2008.

GONÇALVES, M. L. A.; TEIXEIRA, M. A. G.; Mota, D.A.P.; Teixeira A. M. R. F. Pyrolysis of petroleum fractions: kinetic investigation by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 341-346, 2008.

GORLOV, E. G.; KOTOV, A. S.; GORLOVA, E. E. Thermocatalytic treatment of petroleum residues in the presence of zeolites and oil shale. *Solid Fuel Chemistry*, v.43, p.25–31, 2009.

GUIMARÃES, A.k.V. *Extração do Óleo e Caracterização dos Resíduos da Borra de Petróleo para Fins de Reuso*. Dissertação - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

HABIB, S.; LAUNAY, F.; LAFORGE, S.; COMPAROT, J.; FAUST, A.; MILLOT, Y.; ONFROY, T.; MONTOUILLOUT, V.; MAGNOUX, P.; PAILLAUD, J.; GÉDÉON, A., *Appl. Catal. A*. v.344, p.61-69, 2008.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC:, V.567, 2005.

ITOH, M, SUZUKI, T.; TSHIHIKO, Y.; YOSHII K.; TAKEGAMI Y.; WATANABE, Y. Two-stage pyrolysis of heavy oils: 3. Pyrolysis of tar bitumens. *Fuel*, v.62, p.98–101, 1983.

JIANG, T.; ZHAO, Q.; CHEN, K.; TANG, Y.; YU, L.; YIN, H., *Appl. Surf. Sci.* v.254, p. 2575-2580, 2008.

KAHRIZSANGI, R. E.; ABBASI, M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA . *Transactions of Metals Society of china*, v.18, p.217-221, 2008.

KAMINSKY, W.; PREDEL, M.; SADIKI, A. “Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed”, *Polymer Degradation and Stability*, v.85, p.1045-1050, 2004.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. Introduction to Thermogravimetry. New York: ed. Heyden, 1975.

KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. *Nature*. 359, 1992. p.710 -712.

LAMONTAGNE, J.; DUMAS, P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. Comparison by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, v.80, p.483-488, 2001.

LEE, Q.N.; THOMPSON, E R.T., US Patent 5 232 580, 1993.

LEIVA, C.R.M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. *Quim. Nova*, v.29, N. 5, p.940-946, 2006.

Li, A. T. Deep catalytic cracking technology bridging petroleum processing with chemical industry. *Chin. Eng. Sci.* v.1, p.67–71, 1999.

LI, B.; WANG, J. ; FU, J.; WANG, J.; ZOU, C., *Catal. Commun.*, v.9, p.2000-2002, 2008.

LIU Y.; CHEN, X.; ZHAO,H .; YANG, C. Establishment of Kinetic Model for Catalytic Pyrolysis of Daqing Atmospheric Residue. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.17,p.78,2009.

MACKENZIE, R. C. Prelude to thermal analysis. *Thermochimica Acta*, v. 73, p.251, 1984.

MARIANO, B. J, *Impactos Ambientais*, Rio de janeiro: Interciência, p.14, 2005.

MENEZES, R. A., “Análise de projetos de tratamento por destruição térmica de resíduos sólidos urbanos e especiais. indicadores operacionais”. Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.htm>> Acesso em março, 2009.

MENG, X.; XU, C.; GAO, J.; Li, L.; Liu, Z. Catalytic and thermal pyrolysis of atmospheric residue. *Energy & Fuels*, v.23, p.65–69, 2009.

MENG, X.; XU, C.; GAO, J.; LI, L.; LIU, Z. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis. *Enegy & fuel*, v.23, p.65–69, 2009.

MENG, X.; XU, C.; GAO, J.; ZHANG, Q. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis. *Chemical Engineering and Processing*, v.43, p.965–970, 2004.

MICHORCZYK, P.; OGWONOWSKI, J.; KUSTROWSKI, P.; CHMIELARZ, L., *Appli. Catal. A*, v.349, p.62-69, 2008.

MOREIRA, M.A.; PELLANDA P.A.; VELOZ C.S.C.; BUTRIMAVICIUS J.P.; PORTO F.M. Estudo da integração energética de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. In: ANAIS DO 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, São Paulo, Campinas, out., 2007.

NG, Eng-Poh; NUR, H.; WONG, K. L.; MUHID, M. N. M.; HAMDAN, H. Generation of bronsted acidity in almcm-41 by sulphation for enhanced liquid phase tert-butylation of phenol. *Applied Catalysis*, v.323, p.58–65, 2007.

NIEMINEN, V.; KUMAR, N.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. *Catal. Commun.*, v.5, p. 15-19, 2004.

Norma ABNT MB-326: Método de ensaio para a determinação da viscosidade “Saybolt” de produtos de petróleo.

Norma ABNT NBR 10004: classifica os resíduos sólidos considerando os impactos ambientais potenciais e o risco à saúde, definindo normas para transporte e disposição final.

OJOLO, S. J.; BAMGBOYE, A. I.; AIYEDUN, P.O.; OGUNYEMI, A. P.; “Pyrolysis of shredded plastic waste”.Disponível em: <<http://www.isis.fastmail.usf.edu/ibl/manutech%20papers/ojolo%20%20sunday.pdf> >Acesso em setembro, 2009.

OLIVEIRA, M.L. *Caracterização e Pirólise dos Resíduos da Bacia de Campos: Análise dos Resíduos da P-40*. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia e Ciências, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2006.

PARIDA, K.M.; DASH, S.S.; MOL J. *Catal. A: Chem.*, v.306, p.54-61, 2009.

PARIENTE, S.; TRENS, P.; FAJULA, F.; DI RENZO, F.; TANCHOUX, N., *Appli. Catal. A*, v.307, p.51-57, 2006.

PARK H. Y.; KIM T. H. Non-isothermal pyrolysis of vacuum residue (VR) in a thermogravimetric analyzer. *Energy Conversion and Management*, v.47, p.2118–2127, 2006.

PETROBRAS, Página da Internet: *Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino PROTER*, <<http://www2.petrobras.com.br/portal/tecnologia.htm>>, acesso em fevereiro de 2011.

QIAO, Y.; MIAO, C.; YUE, Y.; XIE, Z.; YANG, W.; HUA, W.; GAO, Z., *Micropor. Mesopor. Mater*, v.119, p. 150-157, 2009.

QUELHAS,A.D; PASSOS,C.N; LAGE, D.F.S.; ABADIE, E. *Processamento de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: LTC, cap.8, p.118-121, 2011.

RADKE, M., WILLSH, H., WELTE, D.H. “Preparative hydrocarbon group typedetermination by automated medium pressure liquid chromatography.” *Journal of Chromatography*, v.349, p. 439-446, 1985.

RIBEIRO, M. P. Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico. Dissertação de mestrado, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ROOS, K.; LIEPOLD, A.; ROSCHETILOWSKI, W.; SCHMIDT, R.; KARLSSON, A.; STOCKER, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, p. 389, 1994.

ROQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W. *Characterization of porous solids III*. Amsterdam: Elsevier, 1994.

SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1988.

SCHMIDT, R.; HANSEN, E.W.; STOCKER, M.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O.H., *J. Am. Chem. Soc.* v.117, p.4049–4056, 1995.

SCHUTH, F., BUNSENGES, B. *Phys. Chem.*, v.99, p. 1306, 1995.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparation and characterization of Si-MCM-41 and Al-MCM-41 mesoporous materials perspectiva. *Erechim*. v.34, n.127, p.99-104, 2010.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. *Applied Catalysis A: General*, v. 242, p. 347–364, 2003.

SETTLE, F. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. USA: Prentice Hall, 1997.

SIDDIQUI, M.N. Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.89, p.278–285, 2010.

SILVA, A.J.A. Paradoxo da modernização: terceirização e segurança em uma refinaria de petróleo. Tese de doutorado. Fundação Oswaldo Cruz. Fundação nacional de saúde pública, Rio de Janeiro, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1979. p. 65-122.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânico*. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., p.85-87, 1995.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação espectrmétrica de compostos orgânicos*, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SING, K. S. W. **Surface Area Determination**. London: Butterworths, 1970.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre. RS.: ed. Guanabara Dois S.A, p.363-382, 2002.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.; *Principles of Instrumental Analysis*; Fourth Edition. Saunders College Publishing, 1998.

SOUZA, M. J. B., Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo. Dissertação de mestrado, Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

SPEIGHT, J. G.; YEN, T.F.; CHINLIGARIAN, G.V. “Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes”. Asphaltenes and Asphalts. Developments in Petroleum Science, *Elsevier Science*, v.40, p.7-61, Amsterdam, 1994.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W, F. *Appl. Catal A: General*, v.174, p.137, 1998.

SZKLO, A.; ULLER, V.C, *Fundamentos do Refino de petróleo*, Rio de janeiro: Interciência, 2008.

SZKLO, A.; ULLER, V.C, *Fundamentos do Refino de petróleo*, Rio de janeiro: Interciência, 2008.

THOMAS, J.E. (ORGANIZADOR). “*Fundamentos de engenharia de petróleo*”. – Rio de Janeiro: Editora Interciência: PETROBRAS, 2001.

TOGINHO, F. D. O. *Catálogo de experimentos do laboratório integrado de física geral*, Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 2009.

TOKARSKA, A. Investigation on the processing of oil vacuum residue and its mixture with coal and tars: part 1. Primary conversion of crude materials. *Fuel*, v.75, p.1094–100, 1996.

VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochim. Acta*, v.340, p.53, 1999.

WANG Z.; FING, A.S. M., Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography*, v.774, p.51-78, 1997.

WANG, J.; MOU, C.; *Micropor. Mesopor. Mater*, v.110, p.260-270, 2008.

WANG, X. Q.; JIANG, F. K. Features and prospects of several gaseous olefin production processes with heavy oil as feedstock. *Pet. Process. Petrochem.*, v.25, p.1–8, 1994.

XIE, C. G. Studies on catalytic pyrolysis process for ethylene production and its reaction mechanism. *Pet. Process. Petrochem.*, v.31, p.40–44, 2000.

XIE, C.; LIU, F.; YU, S.; XIE, F.; LI, L.; ZHANG, S.; YANG, J., *Catal. Commun*, v.10, p.79– 82, 2008.

Referencias bibliográficas

ZHANG, Z.; LI, Z. ; LI, Y.; SHEN, Y. Z. *Appl. Surf. Sci.* v.254, p.6298-6304, 200.