

Monografia de Graduação

Influência de Métodos de Síntese na Regeneração de Catalisadores de Ni/Al₂O₃ na Reforma a Seco de Metano

Raony Assunção da Silva Borges

Natal, dezembro de 2023

BORGES, Raony Assunção da Silva. Influência de métodos de síntese na regeneração de catalisadores de Ni/Al₂O₃ na reforma a seco de metano. 74 f. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia de Petróleo - DPET, PRH ANP - 44.1. Área de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás, Natal/RN, Brasil, 2023.

Palavras-Chaves: Reforma a seco do metano; Alumina; Hidrogênio; Regeneração catalítica.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo César Santiago

RESUMO

A produção de hidrogênio via reforma a seco do metano (RSM) representa um avanço promissor na transição energética, oferecendo uma rota para diminuir emissões de gases de efeito estufa através do uso de metano e CO₂. Embora desafiadora devido à necessidade de altas temperaturas e riscos de coqueamento, a eficiência do processo é significativamente aprimorada pelos catalisadores de níquel suportados em alumina (Ni/Al₂O₃), devido à sua alta atividade e economia frente a outros catalisadores. A alumina influencia diretamente a atividade do níquel devido às suas propriedades intrínsecas. Este estudo foca na influência de diversos métodos de síntese da alumina sobre as propriedades e eficiência destes catalisadores na RSM, além de examinar a regeneração após desativação por coqueamento. Foram explorados quatro métodos de síntese: sol-gel (SG), Pechini (PC), hidrotermal (HT) e combustão por micro-ondas (CM), seguidos de impregnação via umidade incipiente com níquel em 10% em massa. Utilizando técnicas de caracterização como DRX, FTIR e TG, três catalisadores (CSG, CHT e CCM) foram selecionados para testes de RSM a 700°C, em velocidade espacial (GHSV) igual a 96 L/g.h, por 4 horas, com etapa posterior de regeneração utilizando ar sintético. O catalisador CCM demonstrou superioridade em atividade, regeneração eficiente e menor taxa de desativação, enquanto o CHT mostrou desativação significativa, e o CSG desempenho intermediário. As variações no desempenho são atribuídas às propriedades da alumina, influenciadas pelos métodos de síntese, como distribuição de níquel, área superficial, cristalinidade e acessibilidade dos sítios ativos. Para aprimorar a RSM e estender a vida útil dos catalisadores, é recomendável continuar investigando as variáveis de síntese e explorar estratégias de regeneração que maximizem a remoção do coque e a recuperação da atividade catalítica. Essas diretrizes são essenciais para avanços na área de catálise e no desenvolvimento de processos de produção de hidrogênio mais eficientes e economicamente viáveis.

BORGES, Raony Assunção da Silva. Influence of synthesis methods on the regeneration of Ni/Al₂O₃ catalysts in methane dry reforming. 74 p. Monograph, UFRN, Departamento de Engenharia de Petróleo - DPET, PRH ANP – 44.1. Concentration Area: Process Engineering in Oil and Gas Plants, Natal/RN, Brazil, 2023.

Keywords: Dry reforming methane; Alumina; Hydrogen; Catalytic regeneration.

Tutor: Prof. Dr. Rodrigo César Santiago.

ABSTRACT

Hydrogen production via dry methane reforming (DRM) represents a promising advance in the energy transition, offering a route to reducing greenhouse gas emissions through the use of methane and CO₂. Although challenging due to the need for high temperatures and coking risks, process efficiency is significantly improved by alumina-supported nickel catalysts (Ni/Al₂O₃), due to their high activity and economy compared to other catalysts. Alumina directly influences the activity of nickel due to its intrinsic properties. This study focuses on the influence of different alumina synthesis methods on the properties and efficiency of these catalysts in RSM, in addition to examining regeneration after deactivation by coking. Four synthesis methods were explored: sol-gel (SG), Pechini (PC), hydrothermal (HT) and microwave combustion (CM), followed by impregnation via incipient humidity with nickel at 10% by mass. Using characterization techniques such as DRX, FTIR and TG, three catalysts (CSG, CHT and CCM) were selected for RSM tests at 700°C, at a space velocity (GHSV) equal to 96 L/g.h, for 4 hours, with a subsequent step of regeneration using synthetic air. The CCM catalyst demonstrated superior activity, efficient regeneration and lower deactivation rate, while the CHT showed significant deactivation, and the CSG intermediate performance. Variations in performance are attributed to the properties of alumina, influenced by synthesis methods, such as nickel distribution, surface area, crystallinity and accessibility of active sites. To improve RSM and extend the useful life of catalysts, it is recommended to continue investigating synthesis variables and explore regeneration strategies that maximize coke removal and recovery of catalytic activity. These guidelines are essential for advances in the area of catalysis and the development of more efficient and economically viable hydrogen production processes.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado a força de realizar este trabalho e concluí-lo.

*À minha família, aos meus pais **Sebastião Borges** e **Zilda Borges**, por terem confiado e acreditado em mim, em especial a minha irmã **Vida Borges**.*

*Ao meu orientador de estágio **Prof.º Dr.º Rodrigo César Santiago**, pela oportunidade, confiança e por conduzir o desenvolvimento desse trabalho.*

*À **Prof. Dr.ª. Dulce Maria de Araújo Melo**, coordenadora do LABTAM, pela oportunidade que me foi dada ao me acolher em seu laboratório e me direcionar da melhor forma.*

*Aos meus coorientadores, **MSc. Fernando Velcic Maziviero** e **MSc. Yuri Kauã Rodrigues de Oliveira Silva**, pela orientação e paciência na minha aprendizagem, por toda ajuda que me foi dada e por serem sempre solícitos nos momentos em que precisei, independentemente da situação, estarem sempre dispostos a me ajudar.*

*À **Petrobras** e à **ANP - PRH-14**, agradeço pela bolsa de iniciação científica e pelos recursos investidos no projeto, promovendo a capacitação na área de petróleo e gás natural para a realização adequada do trabalho.*

*À toda a equipe e estrutura do **Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM)** por sempre me ajudar quando eu precisei, pelos auxílios dos procedimentos deste trabalho.*

*Ao **Núcleo Tecnológico de Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP)**, à **Central Analítica do Instituto de Química (IQ)**, ao **Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais** do departamento de Engenharia de Materiais (**DEMAT**), em fim toda estrutura da **Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)**, pelas análises realizadas.*

*Enfim, agradeço a **todos** que contribuíram de alguma forma nesse período. Meu muito obrigado.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	Objetivo geral.....	10
2.2	Objetivos específicos.....	10
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
3.1	Reforma do metano.....	11
3.1.1	Reforma a seco do metano.....	12
3.2	Catalisadores.....	14
3.2.1	Propriedades de catalisadores.....	14
3.2.2	Catalisadores na reforma a seco do metano.....	15
3.3	Suporte catalítico.....	15
3.3.1	Alumina (Al ₂ O ₃).....	17
3.4	Métodos de síntese de alumina.....	18
3.4.1	Método sol-gel.....	19
3.4.2	Método Pechini.....	20
3.4.3	Método hidrotermal.....	21
3.4.4	Método de combustão assistida por micro-ondas.....	23
3.5	Desativação e regeneração catalítica.....	24
4	METODOLOGIA.....	26
4.1	Síntese dos suportes catalíticos de alumina.....	28
4.1.1	Síntese por método sol-gel.....	29
4.1.2	Síntese por método Pechini.....	29
4.1.3	Síntese por método hidrotermal.....	30
4.1.4	Síntese por método combustão assistida por micro-ondas.....	31
4.2	Impregnação via umidade incipiente.....	32
4.3	Técnicas de caracterização.....	33
4.3.1	Difração de raios-X (DRX).....	33

4.3.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.3.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	35
4.4	Testes catalíticos e regeneração.....	36
4.4.1	Desempenho catalítico.....	38
4.4.2	Regeneração catalítica.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1	Caracterização dos suportes e catalisadores.....	41
5.1.1	Análise de difração de raios-X.....	41
5.1.2	Análise dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier.....	49
5.2	Testes catalíticos.....	53
5.2.1	Reforma a seco do metano com etapa de regeneração.....	53
5.2.2	Quantificação do carbono.....	60
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	63
	REFERÊNCIAS.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do procedimento experimental.....	27
Figura 2 – Representação esquemática do processo.....	32
Figura 3 – Diagrama esquemático da configuração experimental	36
Figura 4 – Esquema de metodologia de regeneração	39
Figura 5 – Difractogramas dos suportes.....	42
Figura 6 – Difractogramas dos catalisadores	45
Figura 7 – Espectro de FTIR dos suportes: AHT, ASG e ACM	49
Figura 8 – Espectro de FTIR dos catalisadores: CHT, CSG e CCM	51
Figura 9 – Rendimento de H ₂ e CO dos catalisadores.....	54
Figura 10 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ dos catalisadores	56
Figura 11 – Razão molar de H ₂ /CO dos catalisadores.....	58
Figura 12 – Curvas termogravimétricas obtidas para os catalisadores usados.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Sigla das amostras dos suportes e catalisadores sintetizados	26
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese dos suportes e catalisadores	28
Tabela 3 – Fases cristalográficas dos suportes identificadas através do refinamento	43
Tabela 4 – Fases cristalográficas dos catalisadores identificadas através do refinamento.....	46
Tabela 5 – Parâmetros do refinamento dos catalisadores.....	47
Tabela 6 – Rendimento de H ₂ e CO dos catalisadores	53
Tabela 7 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ dos catalisadores.....	59
Tabela 8 – Quantidade de carbono perdido para os catalisadores usados.....	62

1 INTRODUÇÃO

A geração de hidrogênio (H_2) está emergindo como uma solução tecnológica promissora, em resposta à crescente demanda energética global e ao imperativo de descarbonização. O hidrogênio, reconhecido por sua versatilidade como vetor energético, pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes de energia e tem aplicações diversificadas, incluindo a geração de eletricidade, no transporte e na indústria química. Esta versatilidade é enfatizada por Panda et al. (2023), que destacam o potencial multifacetado do hidrogênio em diferentes setores.

A reforma a seco do metano (RSM, ou *Dry Reforming of Methane* – DRM, em inglês) tem se destacado como uma rota promissora para a produção de hidrogênio, abordando simultaneamente os desafios ambientais, especialmente no gerenciamento de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), ao utilizar o CO_2 como reagente e, assim, potencialmente reduzir as emissões desses gases (PAKHARE, SPIVEY, 2014a). No cenário atual de transição energética e busca por maior eficiência em processos industriais, a RSM destaca-se pela valorização do metano, um hidrocarboneto frequentemente subutilizado ou descartado em operações de produção de petróleo e gás, evitando o desperdício de um recurso valioso e contribuindo para a redução do aquecimento global. Segundo Metz *et al.* (2007) e o IPCC (2015), a transformação eficaz de metano em produtos de maior valor agregado é um desafio crítico para a indústria química e energética nos próximos anos.

No entanto, é importante ressaltar que a RSM é um processo endotérmico que requer altas temperaturas, geralmente entre 600 e 900°C, resultando em requisitos energéticos significativos. Além disso, a formação de coque, um subproduto sólido de carbono, pode afetar negativamente o catalisador e reduzir a eficiência do processo (ROSTRUP-NIELSEN, Jens, TRIMM, 1977). Para otimizar a demanda energética, a RSM pode ser integrada a sistemas que aproveitam o calor residual para outros processos industriais, visando melhorar a eficiência energética global. Além disso, o hidrogênio produzido pela RSM tem potencial para ser utilizado em diversas aplicações que contribuem para a descarbonização, como células a combustível e processos industriais com baixa emissão de carbono (MURADOV, VEZIROGLU, 2008).

Nesse cenário, os catalisadores desempenham um papel fundamental, não apenas no que tange à eficiência da reação, mas também em relação à sua sustentabilidade econômica e ambiental. Existem diferentes tipos de catalisadores para reações RSM, baseados em metais

nobres (Ir, Rh, Ru, Pt, Pd) e metais não nobres. Os metais nobres têm preços mais altos e são mais resistentes à deposição de carbono, enquanto os metais não nobres são mais convenientes devido aos seus preços e disponibilidade. O catalisador à base de níquel (Ni) é considerado o melhor para a reação RSM devido à sua alta atividade e economia (BAMATRAF, ALRESH Aidan, *et al.*, 2023). Historicamente, a eficiência da reforma a seco do metano é altamente dependente da natureza do catalisador utilizado. Catalisadores à base de níquel têm mostrado eficácia particular, em virtude de suas propriedades redox e seu perfil de energia de ativação favorável (PAKHARE, SPIVEY, 2014b). Entretanto, a eficácia destes catalisadores é frequentemente comprometida pela deposição de carbono, conhecida como "coqueamento", durante a reação de reforma, levando à desativação catalítica (ROSTRUP-NIELSEN, Jens, TRIMM, 1977).

Nos últimos anos, diversos estudos têm se concentrado na síntese e caracterização de catalisadores à base de níquel suportados em alumina (Ni/Al₂O₃), por serem particularmente eficazes para a RSM (PAKHARE, SPIVEY, 2014b). A atenção tem sido voltada para a otimização dos métodos de síntese do suporte de alumina, bem como para a incorporação de níquel nestes suportes, para atingir o equilíbrio entre alta atividade catalítica e resistência à desativação (PENG, QING, *et al.*, 2018). No entanto, apesar dos avanços significativos, desafios substanciais ainda persistem. Um dos principais entraves é a rápida desativação do catalisador devido à formação de coque, um subproduto da reação que adere ao sítio ativo do catalisador e diminui sua eficácia (LIU, Zongyuan, GRINTER, *et al.*, 2016a).

Esta pesquisa visa preencher lacunas de conhecimento na síntese de suportes catalíticos de alumina utilizando métodos diversos com subsequente impregnação com níquel. O objetivo é descobrir o método de síntese que oferece as propriedades mais adequadas para a reforma a seco do metano e investigar essas influências da regeneração na atividade catalítica pós-reação. O estudo pretende fornecer diretrizes para o desenvolvimento de catalisadores mais eficazes e sustentáveis, que aumentem a eficiência do processo de RSM e prolonguem a vida útil do catalisador. O objetivo geral é analisar a influência dos diferentes métodos de síntese da alumina como suporte catalítico na eficiência da reforma a seco do metano utilizando catalisadores de Ni/Al₂O₃, e investigar a regeneração catalítica após a desativação por formação de coque, fornecendo *insights* valiosos para o projeto de catalisadores mais resilientes e eficazes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o impacto de diversos métodos de síntese da alumina (Al_2O_3) na eficiência catalítica dos catalisadores de níquel suportados em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) na Reforma a Seco do Metano. Será também investigada a regeneração catalítica do níquel após a realização dos testes catalíticos.

2.2 Objetivos específicos

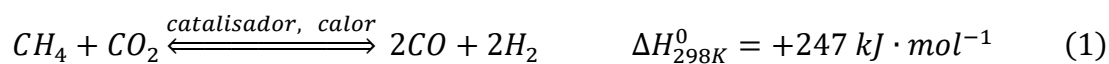
- Sintetizar a alumina (Al_2O_3) utilizando diferentes métodos: sol-gel, Pechini, hidrotermal e combustão assistida por micro-ondas;
- Impregnar os suportes de alumina produzidos com níquel (10% p/p) utilizando o método de umidade incipiente;
- Caracterizar os catalisadores obtidos, focando em aspectos como interação metal-suporte, redutibilidade, grau de cristalinidade, tamanho de cristalito, composição das fases cristalinas, área e dispersão metálica, e formação de carbono;
- Comparar as propriedades estruturais dos materiais sintetizados, juntamente com a α -alumina comercial, por meio de técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar testes catalíticos de reforma a seco de metano e avaliar a estabilidade dos catalisadores, analisando a conversão do metano e dióxido de carbono;
- Caracterizar os catalisadores usados e o coque formado nos testes catalíticos, identificando a temperatura de gaseificação por meio de análise termogravimétrica (TG);
- Investigar a regeneração do catalisador após os testes catalíticos, analisando sua atividade catalítica sob fluxo de hidrogênio (H_2) e avaliando a restauração da eficiência catalítica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Reforma do metano

O metano (CH₄) é um hidrocarboneto leve encontrado principalmente no gás natural, no biogás, no gás de xisto e também pode ser obtido a partir da pirólise da biomassa (na ausência de oxigênio) (ASENCIOS, MARCOS, *et al.*, 2016). A reforma do metano representa um conjunto de processos catalíticos destinados à conversão do metano em outros compostos mais valiosos, frequentemente na presença de outros gases como vapor de água, dióxido de carbono ou oxigênio. O processo de reforma do metano ocupa uma posição estratégica no campo da engenharia de processamento e da tecnologia de conversão de energia. Esta transformação catalítica do metano é fundamental para a produção de gás de síntese (*Syngas*), uma mistura de hidrogênio (H₂) e o monóxido de carbono (CO), principal fonte de hidrogênio comercialmente disponível (LI, Xinyu, LI, *et al.*, 2017). As principais reações para obtenção do gás de síntese encontram-se equacionadas abaixo:

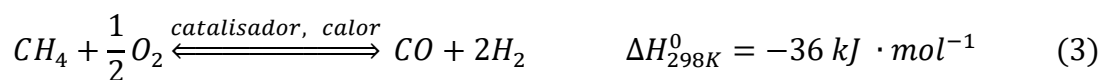
a) Reforma a Seco (DRM, do inglês – *Dry Reforming of Methane*)



b) Reforma a Vapor (SRM, do inglês – *Steam Reforming of Methane*)



c) Oxidação Parcial (POM, do inglês – *Partial Oxidation Reforming of Methane*)



O gás de síntese resultante é um insumo crítico para vários processos industriais, incluindo a produção de metanol, hidrocarboneto sintético via síntese de *Fischer-Tropsch* e a produção de amônia para o mercado de fertilizantes via processo *Haber-Bosch* (ROSTRUP-NIELSEN, Jens R., 2005). As aplicações subsequentes do hidrogênio gerado incluem, mais recentemente, como um portador de energia em células a combustível, mas seu uso no setor de transportes e em outras utilidades são muito emergentes devido a sua alta eficiência e quase zero emissão de gases de efeito estufa. (PANDA, SAHOO, *et al.*, 2023).

Economicamente, o aproveitamento eficiente do metano representa uma forma de valorizar o gás natural, especialmente aquele liberado como subproduto na exploração de petróleo ou como resultado do processo de decomposição anaeróbia em aterros sanitários (COMYNS, 2001). Diversos métodos de reforma do metano têm sido estudados e aplicados em escala industrial. Entre eles, a reforma a vapor do metano (SMR, do inglês – *Steam Methane Reforming*) destaca-se como o mais comum e estabelecido, principalmente devido à sua eficiência elevada na produção de hidrogênio (JIANG, XIAO, *et al.*, 2010). No entanto, a reforma a seco do metano tem ganhado atenção crescente, especialmente por sua habilidade em utilizar dióxido de carbono como agente oxidante, potencialmente contribuindo para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa (PAKHARE, SPIVEY, 2014b).

3.1.1 Reforma a seco do metano

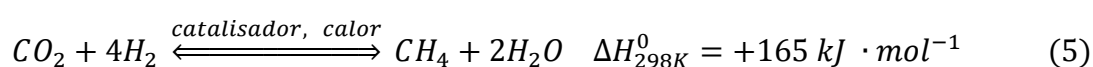
A reforma a seco do metano (RSM), descrita pela primeira vez em 1928, representa um processo ambientalmente promissor para a conversão de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) em gás de síntese, um misto de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), essencial em diversas aplicações industriais, conforme equação (1). A relevância do RSM advém de sua capacidade de utilizar dois gases com significativo impacto no efeito estufa, transformando-os em insumos úteis para processos químicos, tais como a síntese de *Fischer-Tropsch*, que gera hidrocarbonetos a partir de gás de síntese (BRADFORD, VANNICE, 1999, ROSTRUP-NIELSEN, Jens R, 2000).

De acordo com Schwengber *et al.* (2016), a reforma a seco do metano é um processo endotérmico que requer altas temperaturas e baixas pressões. Normalmente, é realizada em temperaturas entre 700 e 1000 °C, com uma proporção molar de CH₄/CO₂ de 1-1,5. Isso resulta em um rendimento de aproximadamente 50% de hidrogênio (H₂). Além da reação principal, podem ocorrer outras reações em paralelo, como as apresentadas a seguir:

a) Reação reversa (WGSR, do inglês – *Water-Gas Shift Reaction*)



b) Metanação:



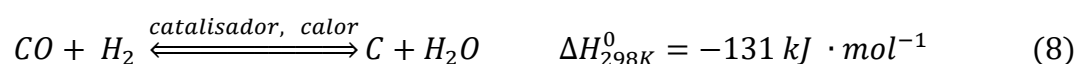
c) Reação de Boudouard:



d) Decomposição do metano:



e) Redução de monóxido de carbono:



A formação de coque é um fenômeno crítico que afeta a eficiência e a longevidade do catalisador na reforma a seco do metano. O coque pode se manifestar em duas formas principais: encapsulante e filamentosa. O coque encapsulante bloqueia os sítios ativos do catalisador, impedindo o acesso dos reagentes e levando à desativação do catalisador. Já o coque filamentoso, embora possa aumentar a dispersão dos sítios ativos e temporariamente melhorar a taxa de conversão, sua acumulação excessiva eventualmente leva à desativação do catalisador e à cessação do processo (BARTHOLOMEW, 2001, ROSTRUP-NIELSEN, Jens R, 2000).

Estudos recentes destacam a importância de compreender os mecanismos de reação envolvidos na formação de coque para mitigar esse problema. O tamanho das partículas de níquel no catalisador é um fator crucial, pois partículas menores tendem a favorecer a formação de coque filamentoso, enquanto partículas maiores são mais propensas a formar coque encapsulante (NIU, ZHANG, *et al.*, 2023). A interação entre o metal (neste caso, o níquel) e o suporte do catalisador também desempenha um papel significativo na formação de coque. Uma forte interação metal-suporte pode reduzir a tendência de formação de coque, enquanto um suporte mais fraco pode facilitar a deposição de carbono (TAUSTER, FUNG, *et al.*, 1978).

A presença de NiO não reduzido no catalisador é outro fator que influencia a formação de coque. Partículas de NiO podem atuar como sítios para a nucleação de filamentos de carbono, aumentando a probabilidade de formação de coque filamentoso (Liu et al., 2017). Além disso, a atmosfera reacional, a razão entre os reagentes, a temperatura e a pressão do processo são fatores operacionais que influenciam a formação de coque e devem ser otimizados para minimizar sua acumulação (RUCKENSTEIN, HU, 1995).

3.2 Catalisadores

3.2.1 Propriedades de catalisadores

Catalisadores são substâncias que aceleram a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo, permitindo a formação de produtos desejados de maneira mais eficiente (ERTL, KNÖZINGER, *et al.*, 1997). Suas propriedades e características são fundamentais para sua eficácia em diferentes processos catalíticos. A resistência à formação de depósitos de carbono é uma propriedade crucial dos catalisadores, especialmente na reforma do metano, onde a deposição de coque pode desativar os catalisadores (NEIVA, COSTA, *et al.*, 2012). Além disso, a área superficial das partículas e o valor médio dos diâmetros de poros influenciam o desempenho catalítico (SANTOS, OKAMOTO, *et al.*, 2017).

Catalisadores com alta área superficial proporcionam uma maior área de contato entre o catalisador e os reagentes, o que aumenta a eficiência da reação. A área superficial também influencia a dispersão do catalisador ativo, afetando diretamente a atividade catalítica (CAZULA *et al.*, 2021). Por exemplo, estudos mostraram que catalisadores com área superficial otimizada apresentaram melhor desempenho na RSM, com maior rendimento de hidrogênio e menor formação de coque (CAZULA *et al.*, 2021).

A composição do catalisador também é um fator importante. Catalisadores à base de níquel são comumente utilizados na RSM devido à sua alta atividade catalítica e baixo custo (BRAGA, OLIVEIRA, *et al.*, 2015). A escolha do suporte catalítico também desempenha um papel importante nas propriedades dos catalisadores na RSM. Materiais mesoporosos, como o Si-MCM-41, têm sido amplamente estudados como suportes catalíticos devido à sua alta área superficial e estabilidade térmica (CAZULA *et al.*, 2021). A modificação da estrutura dos suportes catalíticos, como a adição de óxido de magnésio ou argila maranhense, também pode afetar as propriedades catalíticas dos catalisadores (GONÇALVES *et al.*, 2018, GOULART *et al.*, 2020). Além disso, a formação de coque é um desafio na RSM e afeta diretamente as propriedades dos catalisadores. A formação de coque ocorre devido à deposição de carbono na superfície do catalisador, o que reduz a atividade catalítica. Portanto, catalisadores com alta resistência à formação de coque são desejáveis na RSM. Estudos têm mostrado que a fase gama da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é mais resistente à formação de coque em comparação com a fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (CAZULA *et al.*, 2021). A alta área superficial da fase gama proporciona uma maior dispersão do catalisador ativo, reduzindo assim a formação de coque (CAZULA *et al.*, 2021).

3.2.2 Catalisadores na reforma a seco do metano

O níquel (Ni) é frequentemente escolhido como catalisador para a reação de reforma a seco do metano devido a várias razões. Primeiramente, estudos demonstraram que os catalisadores de níquel suportados em alumina apresentam alta atividade na quebra da ligação C-H do metano, o que é crucial para a reação de reforma a seco (LIU, Zongyuan, GRINTER, *et al.*, 2016b). Além disso, os catalisadores de níquel têm a capacidade de ativar o metano para a dissociação, o que é fundamental para a eficiência da reação de reforma a seco (LIU, Zongyuan, GRINTER, *et al.*, 2016b). Outro ponto relevante é que os catalisadores de níquel suportados em determinados materiais demonstraram operação livre de carbono, o que os torna atrativos para a reforma a seco do metano (WANG, Shaobin, LU, *et al.*, 1996).

Apesar do potencial para formação de coque durante as reações de reforma, estudos têm mostrado progressos na preparação de catalisadores de níquel resistentes ao coque, o que é crucial para a estabilidade e durabilidade desses catalisadores na reforma a seco do metano (LIU, Chang-jun, YE, *et al.*, 2011). Além disso, os catalisadores de níquel têm alta competitividade de preço e alta atividade, o que os torna uma escolha viável para a produção de gás de síntese a partir da reforma a seco do metano (MELONI, MARTINO, *et al.*, 2020).

3.3 Suporte catalítico

O suporte catalítico é um material que fornece uma matriz sólida para a distribuição e estabilização dos componentes ativos do catalisador, afetando a dispersão do metal e a área superficial disponível para reação catalítica (MUHLER, 1997). Ele modifica a eletrônica dos metais, influenciando a atividade e seletividade catalítica (LOU, XU, *et al.*, 2020).

O suporte influencia a dispersão do metal catalítico, a estabilidade térmica e mecânica, e a interação metal-suporte. A resistência térmica e mecânica também são vitais, especialmente em processos de alta temperatura (VAN DE VOORDE, SELS, 2017). Uma boa dispersão aumenta a quantidade de sítios catalíticos ativos, enquanto suportes robustos previnem a sinterização do catalisador (Jones *et al.*, 2016). A resistência ao depósito de carbono é outra propriedade crucial dos suportes, uma vez que a formação de coque pode bloquear os sítios ativos e resultar na desativação dos catalisadores. A natureza do suporte tem um papel crítico na quantidade e tipo de coque formado. (ZHANG-LONG, LI-QIONG, *et al.*, 2014). A acidez do suporte afeta significativamente a interação metal-suporte e a formação de coque. Suportes ácidos podem levar a reações paralelas indesejadas e coqueificação, enquanto suportes mais

básicos podem inibir tais reações (BROWN, 2011)

A interação metal-suporte é um aspecto fundamental que tem despertado crescente interesse, uma vez que a disposição atômica entre as nanopartículas metálicas e o suporte está frequentemente diretamente relacionada com a reatividade catalítica (TROVARELLI, LLORCA, 2017). Os suportes catalíticos podem exibir heterogeneidade superficial local devido ao crescimento *in situ* de nanopartículas sob a superfície, o que influencia significativamente as propriedades e o desempenho catalítico (MORENO RUIZ, MONCADA, *et al.*, 2023).

A escolha do suporte catalítico pode afetar a dispersão, a estabilidade e a atividade dos catalisadores. Por exemplo, a interação metal-suporte e suas interfaces têm mostrado grande influência na atividade e estabilidade catalítica (XIAO, LI, *et al.*, 2023). Suportes como alumina, sílica e zeólitas, são escolhidos por suas propriedades porosas e alta área superficial. A estrutura do suporte, incluindo tamanho e volume dos poros, é ajustável para otimizar a acessibilidade dos reagentes (LOWELL, SHIELDS, *et al.*, 2004). Além disso, certos suportes, como a γ -alumina, têm sido amplamente utilizados devido às suas propriedades fundamentais, como alta área superficial e porosidade, que são essenciais para a dispersão e estabilidade dos catalisadores (TRUEBA, TRASATTI, 2005a).

A caracterização dos suportes catalíticos é essencial para compreender suas propriedades texturais, estruturais e de superfície, bem como sua influência no desempenho catalítico. Estudos têm demonstrado que a preparação do suporte pode impactar significativamente as propriedades e características do catalisador, como a dispersão das nanopartículas metálicas, a resistência ao coque e a estabilidade do catalisador (BARTON, CARRIER, *et al.*, 2017, WANG, Ping, WANG, *et al.*, 2021).

Técnicas de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de BET por adsorção de nitrogênio, são utilizadas para obter informações detalhadas sobre a morfologia e a química de superfície dos suportes catalíticos. Essas informações são essenciais para compreender como as interações metal-suporte afetam a reatividade e a seletividade dos catalisadores. Compreender a interação metal-suporte e as características dos suportes é fundamental para o desenvolvimento de catalisadores eficientes. Além disso, a correlação entre as técnicas de preparação dos suportes e as propriedades finais do catalisador pode levar a estratégias inovadoras de síntese, resultando em sistemas catalíticos aprimorados.

3.3.1 Alumina (Al_2O_3)

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecida como Alumina, é um material cerâmico que possui uma grande variedade de estruturas, variando sua área de superfície, distribuição de poros e grau de cristalinidade, amplamente utilizado devido às suas diversas propriedades e características. Alumina é conhecida por sua alta dureza, resistência mecânica e estabilidade térmica, o que a torna adequada para uma variedade de aplicações industriais (MUNRO, 2005). Além disso, a alumina é quimicamente inerte, o que a torna resistente à corrosão em ambientes agressivos (TRUEBA, TRASATTI, 2005b)

A alumina é um suporte catalítico comum devido à sua alta área superficial, porosidade e estabilidade química, que são propriedades vitais para a dispersão e suporte de catalisadores ativos (CHO, BOCCACCINI, *et al.*, 2009). Além disso, a alumina é frequentemente utilizada como suporte em catalisadores devido à sua capacidade de resistir a altas temperaturas e ambientes reativos, mantendo a estabilidade estrutural e química (KOVARIK *et al.*, 2015). A alumina também é conhecida por suas propriedades de adsorção, o que a torna útil em processos de adsorção de íons metálicos e catálise (PALOMARES *et al.*, 2011).

A alumina é um material versátil que pode ser modificado para criar diferentes estruturas, como alumina mesoporosa e nanopartículas de alumina, ampliando ainda mais suas aplicações em catálise, adsorção e nanocompósitos (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al.*, 2008). Além disso, a alumina é um material de escolha em aplicações de engenharia devido à sua capacidade de ser processada em diferentes formas, como pós, filmes finos e cerâmicas porosas (FARAMAWY, EL-NAGGAR, *et al.*, 2016).

As estruturas metaestáveis do polimorfo Al_2O_3 se transformam em outras fases em diferentes faixas de temperatura, desde estruturas completamente amorfas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) seguindo para maiores níveis de cristalinidade com 8 possíveis diferentes estruturas cristalinas polimorfas (γ -, σ -, η -, χ -, δ -, λ -, θ -, e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), sendo a fase γ da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que ocorre em temperaturas entre 400 e 700°C, exibindo estrutura cúbica de fase centrada tipo espinélio (grupo espacial Fd3-3m), extremamente importante em aplicações para suporte catalítico, usado predominantemente pode ser um material de alta área superficial e bom capacidade de adsorção. Já a fase α da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que ocorre naturalmente na forma de um minério chamado coríndo, incluem alta resistência térmica devido às suas propriedades de alta dureza, resistência mecânica e química e estabilidade térmica (GANGWAR *et al.*, 2015).

3.4 Métodos de síntese de alumina

O método de síntese utilizado na preparação do suporte influencia diretamente no produto final obtido podendo variar suas propriedades tais como área superficial, volume e distribuição dos poros, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito. Estas características são fundamentais para determinar a capacidade do suporte de dispersar eficientemente o metal catalítico (SONG, JUNG, *et al.*, 2022). A literatura relata diversas formas de preparação dos pós visando a obtenção de características particulares no suporte gerado além de levar em conta outros fatores como o custo do processo, pureza do material gerado, facilidade e reprodutibilidade da síntese.

A interação entre o metal e o suporte é crucial para a formação e estabilidade das nanopartículas catalíticas. Métodos que promovem uma melhor dispersão do metal resultam em um maior número de sítios ativos e, conseqüentemente, em maior atividade catalítica (CHAUDHARY, DEO, 2022).

O método de preparação pode influenciar o tamanho e a forma das nanopartículas de metal suportadas, (SHANG, LI, *et al.*, 2017) afirma que nanopartículas menores e mais uniformemente distribuídas são geralmente mais ativas e estáveis, devido à maior área de superfície e menor tendência à sinterização. De acordo com (EWBANK, KOVARIK, *et al.*, 2015), diferentes métodos de síntese podem resultar em depósitos carbonáceos com quantidades e naturezas distintas. Dessa forma, diferentes técnicas de preparação permitem controlar a carga metálica no suporte, o que é fundamental para otimizar a atividade catalítica e evitar a desativação por envenenamento ou sinterização do metal, ajustando a acidez ou basicidade do suporte de alumina, é possível promover ou inibir reações secundárias, como a formação de coque, melhorando assim a estabilidade catalítica.

A escolha dos atributos dos suportes do catalisador desempenha um papel crucial na interação metal-suporte, densidade dos sítios ativos e estabilidade térmica. Segundo (BAHARI, MAMAT, *et al.*, 2022), esses fatores têm um impacto direto no desempenho catalítico, taxa de deposição de carbono e sinterização de metais. A literatura descreve várias rotas sintéticas para a produção de suportes de alumina com excelentes propriedades texturais, químicas e térmicas, como alta área superficial, distribuições de tamanho de poro ajustáveis e elevada estabilidade térmica. Entre essas rotas sintéticas, destacam-se a sol-gel, o método de Pechini, o processo hidrotermal e a combustão assistida por micro-ondas, que serão detalhadamente abordadas a seguir.

3.4.1 Método sol-gel

O método sol-gel é uma técnica versátil e amplamente utilizada para a síntese de suportes catalíticos. Envolve a transformação de um sistema de um “sol” líquido em uma fase sólida de “gel”, que pode então ser processada na forma desejada (DEBECKER, MUTIN, 2012). Este método oferece controle excepcional sobre a composição, estrutura e propriedades dos materiais resultantes, tornando-o particularmente adequado para a preparação de suportes catalíticos com características personalizadas (DEBECKER, MUTIN, 2012).

A síntese sol-gel permite a criação de alta porosidade e dispersão uniforme de componentes ativos nos suportes, cruciais para aplicações catalíticas (SHEN, LUA, 2014). Além disso, possibilita a produção de materiais com elevada área superficial e volume de poros, contribuindo para o alto desempenho dos catalisadores (QUAN, GAO, *et al.*, 2019). A técnica sol-gel tem sido aplicada a vários sistemas, incluindo alumina, sílica e titânia, demonstrando sua versatilidade na preparação de catalisadores (XU, SUN, *et al.*, 2006). Os materiais resultantes do processo sol-gel também demonstraram maior resistência à sinterização e perda do componente ativo durante o processo reacional, indicando a estabilidade e durabilidade dos catalisadores preparados por este método (RAN, XIONG, *et al.*, 2002).

No caso da produção de alumina, o método Sol-Gel é utilizado para obter materiais com alta pureza, elevada área superficial e controle das propriedades estruturais, podendo ser usado para sintetizar alumina com diferentes fases cristalinas, principalmente γ -alumina e α -alumina. A fase cristalina obtida depende de parâmetros como temperatura de calcinação e tratamentos pós-síntese. As referências (FAKHIMI, NAJAFI, *et al.*, 2020, FATIMAH, NOVIYANTI, *et al.*, 2019, YUAN, YIN, *et al.*, 2008) e (MIZUKAMI, 2008) mostram que a γ -alumina pode ser sintetizada pelo método sol-gel, principalmente após calcinação a temperaturas entre 600 °C e 800 °C. A γ -alumina é uma fase amorfa ou parcialmente cristalina, com alta área superficial e volume de poros. Já as referências (HAN, LIM, *et al.*, 2000) e (LI, Pengna, HU, *et al.*, 2011) indicam que a α -alumina, uma fase altamente cristalina, pode ser obtida após tratamentos pós-síntese como modificação da superfície da γ -alumina com sol de alumina e calcinação a temperaturas mais elevadas, acima de 1000 °C.

O processo começa com a dissolução de um precursor de alumínio, como o alcóxido de alumínio, em um solvente adequado. Em seguida, ocorre a hidrólise do precursor, na presença de água ou outro agente hidrolisante, resultando na formação de grupos hidroxila (OH⁻) ligados ao alumínio. A etapa seguinte é a policondensação, na qual os grupos hidroxila reagem entre

si, formando ligações químicas e promovendo a formação de uma rede tridimensional. Durante a formação do sol, as partículas coloidais não se dissolvem, nem aglomeram devido a interações fracas de van der Waals ou ligações de hidrogênio. A aglomeração é prevenida por repulsão eletrostática, e com o aumento da viscosidade do sol, um gel é formado, aprisionando o solvente (GANGWAR, GUPTA, *et al.*, 2015). Após a formação do gel, ocorre a etapa de secagem, na qual a fase líquida é removida por evaporação ou sublimação, resultando em um material sólido poroso. Esse material pode ser calcinado em temperaturas elevadas para promover a cristalização da alumina e a formação da estrutura desejada, como a fase gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou a fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (BUELNA, LIN, 1999). Vários fatores podem afetar a síntese da alumina pelo método sol-gel, a escolha do precursor de alumínio, do solvente e das condições de hidrólise e policondensação são fatores críticos que influenciam a formação do gel e as propriedades do material final. Além disso, a temperatura e o tempo de secagem e calcinação também podem afetar a cristalização e a estrutura da alumina. Esse método permite obter materiais com alta pureza, elevada área superficial e controle das propriedades estruturais.

3.4.2 Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como método de precursor polimérico, é uma abordagem de síntese química que permite a obtenção de materiais cerâmicos com alta pureza, homogeneidade e controle de composição. Este método envolve a formação de um gel precursor a partir de precursores metálicos e um complexante orgânico, geralmente o ácido cítrico. Esses precursores são dissolvidos em um solvente apropriado, formando uma solução homogênea. Em seguida, a solução é aquecida para promover a reação de complexação entre os precursores metálicos e o complexante orgânico. Durante o aquecimento, ocorre a formação de uma resina polimérica, que é uma rede tridimensional de polímeros contendo os íons metálicos. A resina é então submetida a um tratamento térmico de calcinação, ocorrendo reações de decomposição, oxidação e eliminação de compostos orgânicos. Esse processo resulta na formação da fase cerâmica desejada.

No contexto da síntese de alumina, o método Pechini tem sido empregado para produzir diversas fases cristalinas, incluindo γ -alumina e α -alumina, que são de particular interesse para suportes catalíticos. Estudos de Salem e Chinelatto (SALEM, CHINELATTO, *et al.*, 2014a) e Costa et al. (COSTA, LIRA, *et al.*, 2014) discutem a síntese de alumina pelo método Pechini, destacando sua simplicidade, baixo custo e capacidade de controlar as características estruturais

e morfológicas dos materiais resultantes. Além disso, Bitencourt et al. (2010) demonstraram a aplicabilidade do método Pechini na síntese de amostras de alumina dopadas com neodímio, mostrando seu potencial na produção de materiais compósitos com funcionalidades específicas.

O método Pechini oferece diversas vantagens na produção de alumina como suporte catalítico. Ele possibilita a obtenção de materiais com alta pureza, homogeneidade e controle preciso de composição, tamanho das partículas e área superficial. Além disso, é um método relativamente simples, de baixo custo e pode ser realizado em temperaturas mais baixas, resultando em menor consumo de energia. No entanto, a escolha dos precursores metálicos, do complexante orgânico e do solvente pode influenciar as propriedades do gel precursor, assim como a temperatura e o tempo de calcinação podem afetar a cristalinidade, morfologia e propriedades da alumina final. Este método também demonstrou versatilidade na produção de cerâmicas densas e materiais nanocristalinos, indicando sua utilidade na fabricação de uma ampla gama de materiais à base de alumina para aplicações catalíticas. (GOLDBOURT, LANDAU, *et al.*, 2003, SUGIMOTO, HASHIMOTO, 2014).

3.4.3 Método hidrotermal

O método hidrotermal refere-se à síntese de materiais inorgânicos sob condições de alta temperatura e pressão em solução aquosa. Neste método, as reações químicas ocorrem em um ambiente aquoso dentro de um reator fechado, geralmente feito de aço inoxidável ou Teflon, que pode resistir a altas pressões e temperaturas (SUCHANEK, 2010).

Este método tem sido amplamente explorado na síntese de suportes catalíticos devido à sua capacidade de controlar a morfologia, estrutura e propriedades dos materiais resultantes. O processo hidrotérmico tem sido aplicado com sucesso na síntese de suportes catalíticos como óxidos metálicos, zeólitas e materiais mesoporosos, como a alumina (HUANG, MAO, *et al.*, 2014, MCCAFFERTY, O'ROURKE, *et al.*, 2017, PEREZ, ALBUQUERQUE, *et al.*, 2019, SHAREEF, ARSLAN, *et al.*, 2017).

O método hidrotermal na produção de alumina envolve o uso de uma solução precursora contendo compostos de alumínio, como o nitrato de alumínio, em um meio aquoso. Essa solução é aquecida e submetida a alta pressão em uma autoclave por um período de tempo específico. Durante esse processo, ocorrem reações de hidrólise e polimerização dos compostos de alumínio, resultando na formação de partículas de alumina. A temperatura e a pressão são fatores críticos que afetam a taxa de reação e o tamanho das partículas de alumina. Geralmente,

temperaturas mais altas e pressões elevadas favorecem a formação de partículas de alumina com maior cristalinidade e tamanho controlado. Além disso, a concentração dos reagentes, o pH da solução e o tempo de reação também podem influenciar a síntese. A concentração dos reagentes afeta a taxa de reação e a formação das partículas de alumina, enquanto o pH da solução pode afetar a estabilidade das partículas formadas. O tempo de reação é importante para permitir a completa ocorrência das reações e a formação adequada das partículas de alumina.

A utilização de condições hidrotérmicas permite a formação de materiais com elevada área superficial, distribuição controlada de poros e propriedades cristalinas desejáveis, essenciais para a eficácia catalítica. Além disso, o método hidrotérmico permite a produção de suportes catalíticos com alta estabilidade térmica, resistência mecânica e atividade catalítica, atendendo aos requisitos para aplicações em reações de reforma a seco do metano (IRMAK, 2022, OCVIRK, RISTIĆ, *et al.*, 2021, ZHANG, WANG, *et al.*, 2016).

A síntese hidrotermal da alumina é um método que permite a formação de partículas com características específicas, como tamanho, morfologia e estrutura cristalina. Essas características podem ser controladas ajustando os parâmetros de síntese, como temperatura, pressão e concentração dos reagentes. A alumina obtida por meio desse método é amplamente utilizada como suporte catalítico devido às suas propriedades físicas e químicas favoráveis, incluindo alta área superficial, porosidade controlada e estabilidade térmica.

O método hidrotermal tem sido bastante explorado devido à sua capacidade de controlar as propriedades estruturais e cristalinas dos materiais resultantes. Através deste método é possível sintetizar diferentes fases cristalinas da alumina, como γ -alumina e α -alumina, com propriedades específicas para aplicações catalíticas. De acordo com Ocvirk et al. (2021), Egorova et al. (2018), Xue et al. (2015) e Chen et al. (2013), o método hidrotérmico tem sido empregado com sucesso na síntese de alumina com diferentes fases cristalinas. A γ -alumina é frequentemente obtida através deste método, apresentando estrutura cristalina cúbica e alta área superficial, tornando-a ideal para suportes catalíticos devido à sua estabilidade térmica e capacidade de dispersão de metal ativo (EGOROVA et al., 2018, OCVIRK et al., 2021). Além disso, a α -alumina, uma fase mais cristalina, também pode ser sintetizada através de tratamentos hidrotérmicos específicos, resultando em materiais com alta estabilidade e atividade catalítica (CHEN, LEI, *et al.*, 2013, XUE, WEI, *et al.*, 2015). Portanto, o método hidrotérmico oferece a capacidade de controlar a formação de diferentes fases cristalinas de alumina, permitindo a produção de suportes catalíticos com propriedades personalizadas para diversas aplicações.

3.4.4 Método de combustão assistida por micro-ondas

O método de combustão assistida por micro-ondas é uma técnica de síntese que utiliza energia de micro-ondas para ativar e facilitar a combustão de precursores, resultando em produtos inorgânicos. O princípio subjacente a esse método é o acoplamento eficiente de energia de micro-ondas com os precursores, levando à combustão mais eficaz e a temperaturas mais baixas comparadas aos métodos convencionais (MEDEIROS, Rodolfo L.B.A., FIGUEREDO, *et al.*, 2021).

O método de combustão assistida por micro-ondas tem ganhado atenção nos últimos anos para a síntese de suportes catalíticos. Esta técnica utiliza irradiação de micro-ondas para iniciar e sustentar o processo de combustão, levando à formação de materiais catalíticos com propriedades únicas. (MEDEIROS, R. L. B. A., MACEDO, *et al.*, 2016) focaram na síntese de $MgAl_2O_4$ por combustão assistida por micro-ondas, destacando a influência dos parâmetros de síntese na formação e estrutura cristalina do material resultante. O estudo enfatizou a natureza rápida, econômica e fácil de usar da técnica de combustão assistida por micro-ondas, permitindo a produção de materiais com boa homogeneidade química.

O método de combustão assistida por micro-ondas é uma técnica inovadora que tem sido aplicada na síntese de suportes de alumina com propriedades cristalinas distintas. A irradiação por micro-ondas é utilizada para promover a combustão de uma solução formada por nitratos (oxidante) e ureia (combustível), resultando na formação de um produto em pó, conforme destacado por (MEDEIROS, R. L. B. A., MACEDO, *et al.*, 2016). Este método oferece vantagens significativas, como rapidez, baixo custo e facilidade de manuseio, permitindo a produção de materiais com boa homogeneidade química.

(MAZIVIERO, MEDEIROS, *et al.*, 2021) produziu $\gamma-Al_2O_3$ com alta área superficial específica (acima de $200\text{ m}^2/\text{g}$) foram obtidos com sucesso por um método de combustão assistida por micro-ondas rápido, simples e de baixo custo. A formação de $\gamma-Al_2O_3$ foi favorecida pela combinação de baixa potência de micro-ondas e baixo teor de combustível.

3.5 Desativação e regeneração catalítica

A desativação catalítica é uma barreira técnica que compromete a eficiência do processo de reforma a seco do metano (RSM), uma rota promissora para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono, componentes essenciais do gás de síntese. No cerne desta problemática está a deposição de coque, constituída principalmente por carbono amorfo ou grafitico, que se forma invariavelmente durante a reação. Este subproduto indesejado se acumula preferencialmente nos sítios ativos do catalisador, obstruindo-os e, portanto, impedindo o acesso dos reagentes, o que leva a uma diminuição progressiva da atividade catalítica. Como resultado, observa-se uma queda notável na taxa de conversão do metano e, por conseguinte, na produção de H₂ e CO, além de potencialmente alterar a razão H₂/CO no gás de síntese produzido.

O fenômeno da desativação é multifatorial e não se restringe apenas ao coqueamento. A sinterização das nanopartículas metálicas ativas, processo que envolve a coalescência e crescimento das partículas sob as condições de alta temperatura inerentes à RSM, reduz a área superficial específica dos metais ativos e, conseqüentemente, o número de sítios catalíticos disponíveis. Além disso, a presença de espécies adsorvidas fortemente, como enxofre e outros contaminantes nos gases de alimentação, pode envenenar o catalisador, inibindo a adsorção dos reagentes nos sítios ativos.

Para mitigar a desativação e prolongar a vida útil dos catalisadores, estratégias de regeneração são essenciais. A regeneração pode envolver tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes ou inertes para queimar o coque ou desorver espécies envenenantes. No entanto, a eficácia deste processo é intrinsecamente dependente das propriedades do suporte catalítico e da natureza do coque formado.

Dada a complexidade do processo de RSM e a incidência de desativação catalítica, há uma necessidade contínua de desenvolvimento de catalisadores inovadores com melhor resistência à desativação e mecanismos de regeneração mais eficientes. Isso inclui a otimização das propriedades texturais e estruturais do suporte, o aprimoramento da dispersão do metal ativo e a incorporação de elementos que minimizem a sinterização e o envenenamento por impurezas. Além disso, o monitoramento em tempo real da condição do catalisador e a implementação de sistemas de regeneração autônomos podem fornecer avanços significativos na operação e controle do processo de RSM, assegurando a sua sustentabilidade e viabilidade comercial.

A regeneração catalítica na reforma do metano é um processo crucial para restaurar a

atividade dos catalisadores desativados, e o suporte desempenha um papel significativo nesse processo. A escolha do suporte catalítico pode influenciar a eficácia da regeneração e a estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo. Estudos, como o de Rego de Vasconcelos et al. (2018), têm investigado a regeneração de catalisadores de níquel/hidroxiapatita após a desativação durante a reforma a seco do metano. A capacidade de regeneração dos catalisadores é essencial para manter a eficiência do processo e prolongar a vida útil dos catalisadores. De modo, pesquisas como o de Maia et al. (2007), demonstraram que a interação entre os metais ativos e o suporte, como a alumina, pode influenciar a atividade catalítica. A presença de diferentes metais, como cobre e níquel, e a ordem de adição desses metais ao suporte de alumina podem afetar a regeneração e a estabilidade dos catalisadores.

A morfologia e a estrutura do suporte catalítico também desempenham um papel crucial na regeneração dos catalisadores. Estudos, como o de Franz et al. (2021), investigaram o impacto da adição de promotores na regeneração de catalisadores de níquel/ Al_2O_3 para a reforma a seco do metano. A escolha do suporte e a interação entre os metais ativos e o suporte influenciam a eficácia da regeneração e a estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo. Além disso, estudos, como o de Cazula et al. (2021), destacam que a diferença morfológica do suporte catalítico pode influenciar diretamente a disposição da fase ativa na superfície do catalisador, afetando a regeneração e a estabilidade dos catalisadores de reforma do metano.

A desativação catalítica é um desafio significativo no processo de reforma a seco do metano. Durante a reação, ocorre a formação de coque na superfície do catalisador de níquel, o que leva à perda de atividade catalítica (MALUF et al., 2003). Vários estudos têm sido realizados para desenvolver catalisadores que previnam a formação de coque e sejam termicamente estáveis e seletivos para a produção de hidrogênio (SANTOS, 2017). Mas a regeneração catalítica oferece a oportunidade de restaurar a atividade dos catalisadores, prolongando sua vida útil e mantendo a eficiência do processo. Portanto, a escolha do suporte catalítico e a interação entre os metais ativos e o suporte desempenham papéis cruciais na regeneração e na estabilidade dos catalisadores de reforma do metano. A compreensão desses fatores é essencial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de regeneração e para a otimização do desempenho dos catalisadores ao longo do tempo.

4 METODOLOGIA

As amostras de pós de Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTAM) do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O processo foi dividido em quatro etapas principais:

- síntese do suporte de alumina (Al_2O_3) por diferentes métodos;
- impregnação de níquel no suporte para obtenção do catalisador ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$);
- caracterização dos suportes e catalisadores obtidos;
- teste catalítico de reforma a seco do metano com etapa de regeneração catalítica.

A Tabela 1 identifica as amostras, correspondendo cada sigla a um método de síntese específico (sol-gel, Pechini, hidrotermal, combustão assistida por micro-ondas), incluindo uma amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial para comparação.

Tabela 1 - Sigla das amostras dos suportes e catalisadores sintetizados

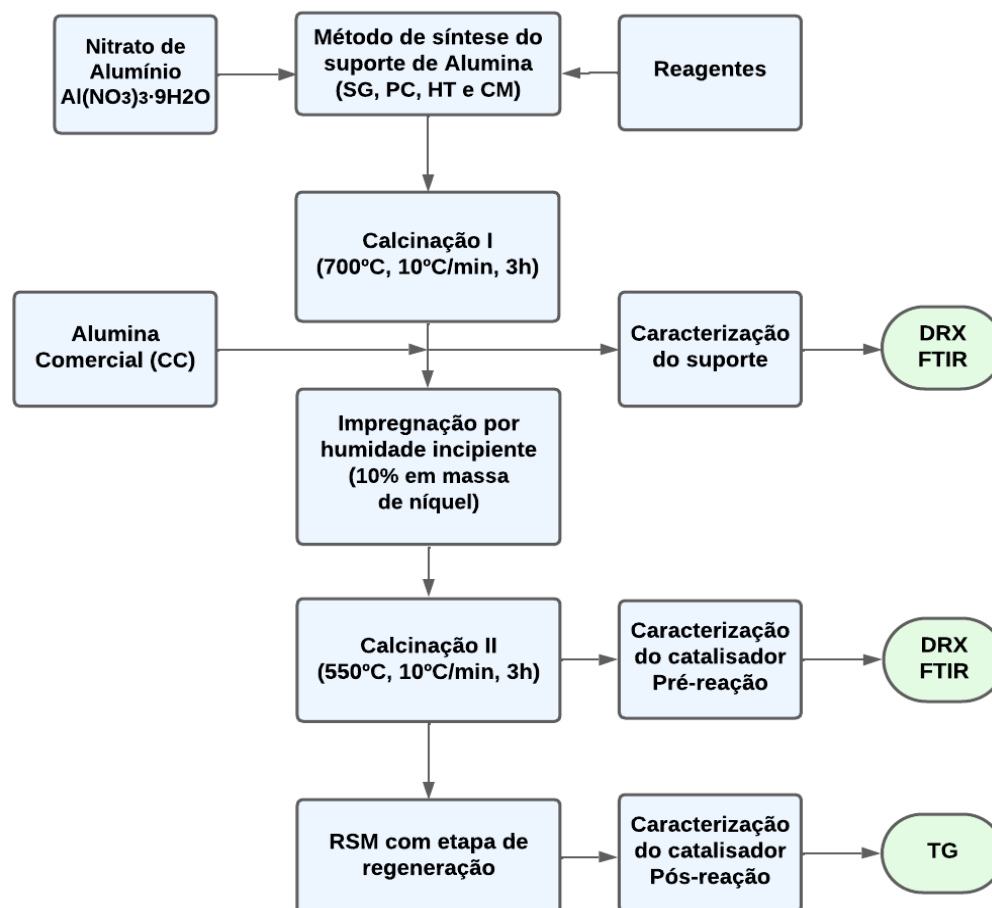
Amostra	Método de síntese da alumina (Al_2O_3)				Comercial (CC)
	Sol-gel (SG)	Pechini (PC)	Hidrotermal (HT)	Combustão por micro-ondas (CM)	
Suporte (Al_2O_3)	ASG	APC	AHT	ACM	ACC
Catalisador ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)	CSG	CPC	CHT	CCM	CCC

Fonte: Autor (2023).

O fluxograma apresentado na figura 1 descreve o procedimento de preparação e caracterização de catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reforma a seco de metano (RSM) com etapa de regeneração. O processo começa sempre utilizando o mesmo precursor, o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldriche*), que passa pelo método de síntese do suporte de alumina (SG, PC, HT e CM), seguido de calcinação utilizando forno mufla modelo CC405, marca ELEKTRO THERM. Alumina Comercial (CC) também é usada para comparação, seguindo as etapas posteriores. Todas as cinco amostras seguem para a impregnação de 10% em massa de níquel e posterior calcinação II para completar a

sintetização dos catalisadores. A caracterização do suporte é feita por DRX e FTIR, e a do catalisador, antes e depois da reação (pré e pós-reação), por DRX, FTIR e TG, respectivamente.

Figura 1- Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autor (2023).

O fluxograma detalha o procedimento experimental em etapas sequenciais, iniciando com a preparação do suporte de alumina até a avaliação do catalisador pós-reforma a seco de metano (RSM). As fases de caracterização são cruciais para analisar as propriedades dos materiais. Durante a RSM, 25 mg do catalisador foram expostos a um fluxo de gás de reforma ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 10:10:80$) a $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. O reator operou a 700°C por 4 horas, alcançando uma velocidade espacial de gás (GHSV) de $96 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e um tempo de contato fluido-sólido (τ) de $37 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, seguido por etapa de regeneração com ar sintético. Esses parâmetros são essenciais para avaliar a eficácia e regenerabilidade dos catalisadores em condição estressante.

4.1 Síntese dos suportes catalíticos de alumina

Na tabela 2, a seguir, são apresentados os reagentes utilizados para a preparação do suporte catalítico de alumina (Al_2O_3) e a posterior impregnação de níquel como fase ativa para os catalisadores sintetizados.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese dos suportes e catalisadores

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<i>SIGMA-ALDRICHE</i>	$\geq 98,5\%$
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	<i>ISO FAR</i>	99%
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>VE TEC</i>	99%
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>VE TEC</i>	99%
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	<i>SYNTH</i>	99%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	<i>ISO FAR</i>	99%
Água destilada	H_2O	–	–

Fonte: Autor (2023).

A eficácia dos catalisadores na reforma a seco do metano está intrinsecamente atrelada à qualidade dos suportes de alumina utilizados. A síntese desses suportes é um fator crítico que define as propriedades e o desempenho catalítico, impactando diretamente na reatividade e na durabilidade dos catalisadores. Quatro métodos de síntese de alumina sobressaem, cada qual com procedimentos específicos que moldam as características finais do material, incluindo a morfologia, a estrutura cristalina e a atividade química da alumina. Estes métodos são identificados como sol-gel, Pechini, hidrotermal e combustão por micro-ondas. A metodologia empregada em cada um desses processos de síntese será detalhada a seguir:

4.1.1 Síntese por método sol-gel

A técnica sol-gel é reconhecida por sua versatilidade na síntese de materiais altamente puros e com propriedades bem definidas. Este método possibilita um controle preciso sobre a composição, estrutura e morfologia do suporte de alumina, o que o torna amplamente aplicado na elaboração de suportes catalíticos como a alumina. A técnica é particularmente apreciada por sua capacidade de gerar materiais com áreas superficiais elevadas e porosidade ajustável (MIZUKAMI, 2008; FAKHIMI, NAJAFI, et al., 2020).

O procedimento de síntese para a obtenção do suporte de Al_2O_3 pelo método sol-gel foi cuidadosamente projetado seguindo as orientações de Suhasinee et al. (2017). Iniciou-se com a preparação de uma solução, incorporando 2,748 gramas de ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldriche*) como agente gelificante e ajustando o pH para 3 com aproximadamente 30 ml de água destilada. A proporção molar de citrato para nitrato de alumínio (C/N) foi definida em 1 e 1,5, com a adição de 7,36 gramas de nitrato de alumínio nona-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Vetec*) dissolvidos sob agitação e aquecimento preliminar.

A mistura foi mantida sob agitação constante a cerca de 60°C para a formação do sol, processo que durou aproximadamente 2 horas. Em seguida, a temperatura foi elevada para 80°C para induzir uma coloração amarelada no sol, continuando o aquecimento até a obtenção de um gel transparente e gelatinoso. O gel precursor foi seco a 100°C por 12 horas em estufa, geralmente durante a noite, e em seguida foi macerado até que se alcançasse uma homogeneização completa. O passo final consistiu na calcinação do material em um forno mufla a 700°C durante 3 horas, empregando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para obter o suporte de alumina desejado.

4.1.2 Síntese por método Pechini

Na metodologia de síntese do suporte de alumina pelo método Pechini, foram empregados ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Vetec*) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, *Vetec*) como agentes na formação da resina polimérica e nitrato de alumínio nona-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldriche*) como a fonte de alumínio. A estequiometria das reações foi cuidadosamente calculada seguindo a relação molar de 0,5 para ácido cítrico, 1 para nitrato de alumínio e 4 para etilenoglicol, conforme metodologia delineada por Salem, et al. (2014b).

No início do procedimento, dissolveu-se 7,36 gramas de nitrato de alumínio nona-hidratado em 9,74 gramas (equivalente a 8,85 ml) de etilenoglicol. Este passo ocorreu a uma

temperatura controlada de 60°C sob agitação constante, garantindo a completa dissolução do sal. Após a dissolução, procedeu-se com a adição de 7,536 gramas de ácido cítrico, utilizando a menor quantidade de água possível para facilitar a sua incorporação na mistura.

Com o intuito de induzir a polimerização, a mistura foi mantida sob agitação contínua por mais uma hora a uma temperatura constante de 80°C. A reação foi conduzida até a formação de um gel, observando-se a liberação de um gás de coloração castanha como indicativo da decomposição térmica dos grupos nitrato.

O gel formado foi então seco a 160°C por um período de 12 horas em estufa. A etapa final consistiu na calcinação do material obtido em um forno mufla a uma temperatura de 700°C por 3 horas, aplicando-se uma rampa de aquecimento de 10°C/min para transformar a resina polimérica no suporte de alumina desejado.

4.1.3 Síntese por método hidrotermal

O método hidrotermal foi adotado para a síntese de suportes de alumina, utilizando nitrato de alumínio nona-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldriche*) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, *Isofar*) como reagentes. A proporção estequiométrica dos reagentes foi estabelecida em uma razão molar de 1 para o nitrato de alumínio e 15 para a ureia, com base na metodologia de Lin et al. (2021).

No início do processo, 17,68 gramas de ureia (com uma proporção molar de mistura de 1:15 - 8,0 M de ureia e 0,533 M de nitrato de alumínio) foram dissolvidos em 15 mL de água destilada. Esta etapa foi realizada sob agitação e pré-aquecimento para assegurar a solubilização completa da ureia. Em seguida, adicionaram-se 7,36 gramas de nitrato de alumínio nona-hidratado à solução preparada, mantendo as condições de agitação para a dissolução total do precursor.

Após a preparação da solução, esta foi transferida para um reator hidrotermal (autoclave) feito de aço inoxidável e revestido internamente por meio de um vaso de PTFE. O reator foi selado e submetido a um ciclo de aquecimento até atingir 160°C, onde foi mantido por 8 horas para permitir a reação hidrotermal.

Concluído o período de reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. O produto formado, agora como precipitado, foi então isolado por filtração. O material coletado foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada e álcool etílico para remover impurezas, seguido de secagem em uma estufa a 80°C por 16 horas para garantir a remoção da umidade

residual.

O passo final envolveu a calcinação do suporte de alumina em um forno mufla a 700°C por 3 horas, empregando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para alcançar as propriedades desejadas do suporte catalítico.

4.1.4 Síntese por método combustão assistida por micro-ondas

Na síntese de suportes de alumina pela técnica de combustão assistida por micro-ondas, empregaram-se nitrato de alumínio nona-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldriche*) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, *Issofar*), atuando como fonte de combustível. Esta abordagem foi fundamentada na química de explosivos e propelentes descrita por Jain et al. (1981), com o objetivo específico de sintetizar predominantemente a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Com base nos resultados apresentados por Maziviero et al. (2021), ajustou-se a quantidade de combustível para 65% da massa total prevista pela estequiometria para favorecer a formação da fase almejada.

O procedimento iniciou com a dissolução da ureia em 10 ml de água destilada, realizada em um béquer de 250 mL. Esta etapa ocorreu sob agitação contínua e a uma temperatura controlada de 60°C, utilizando-se uma chapa aquecedora. Após a solubilização completa da ureia, adicionou-se o nitrato de alumínio nona-hidratado, agitando-se até a obtenção de uma solução homogênea.

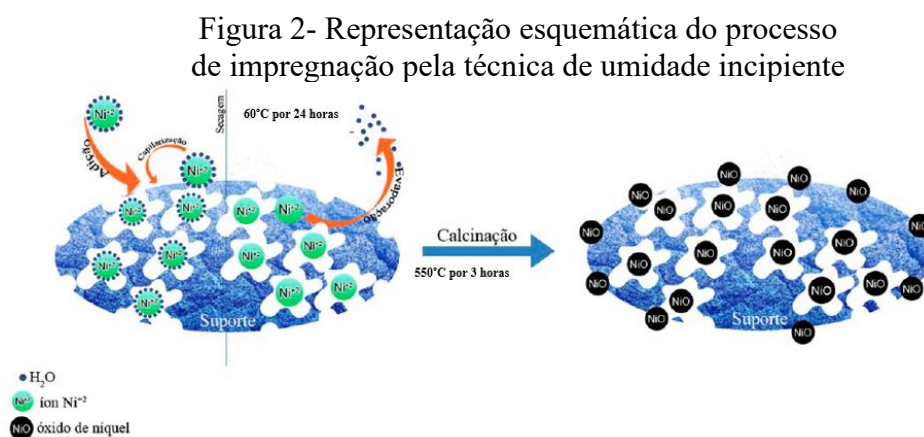
O béquer com a solução foi então colocado em um forno de micro-ondas, o qual foi adaptado para operar em alta potência de 900W por um período de 10 minutos. Durante o processo, aproximadamente aos 3 minutos, ocorreu a reação de combustão. Este fenômeno foi evidenciado pela formação de chamas e a subsequente liberação de gases, que foram conduzidos para fora do aparelho por um sistema de exaustão adaptado.

Como resultado da combustão, formou-se Al_2O_3 em uma estrutura de flocos porosos. Estes flocos foram então transferidos para um almofariz onde foram cuidadosamente macerados até a obtenção de um pó fino, correspondente ao suporte catalítico.

Finalmente, o suporte catalítico foi submetido a um processo de calcinação. Este passo foi realizado em um forno mufla a uma temperatura de 700°C, mantida por 3 horas, e empregou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2 Impregnação via umidade incipiente

A impregnação da fase ativa através da técnica de umidade incipiente é um método consolidado para a síntese de catalisadores heterogêneos, que envolve a adição de uma solução precursora metálica a um suporte poroso. Este método assegura que o volume da solução seja equivalente ao volume dos poros do suporte, proporcionando um controle preciso da quantidade da fase ativa e garantindo sua distribuição homogênea sobre o suporte (ROSS, 2011). Conforme representado na figura 2, a solução precursora ocupa os poros durante a impregnação, e a secagem subsequente promove a fixação do precursor da fase ativa tanto na superfície quanto nos poros do suporte, sendo este processo finalizado com a calcinação do material catalítico.



Fonte: Adaptado de Figueredo, (2018)

No procedimento, utilizou-se nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Vetec*) como agente precursor para impregnar suportes de alumina produzidos pelos diversos métodos e a alumina comercial. A quantidade de nitrato foi calculada para alcançar uma concentração de 10% em massa de níquel, baseando-se na massa total das aluminas.

Para preparar a impregnação, pesou-se 0,27g de cada tipo de suporte de alumina para atingir um conteúdo de 90% em massa de alumina e 0,1486g de nitrato de níquel para obter 10% em massa de níquel em relação ao suporte. Os reagentes foram dissolvidos na água de hidratação do nitrato de níquel a uma temperatura de 60°C, misturando-se até formar uma pasta uniforme. Adicionaram-se algumas gotas de água destilada, se necessário, para ajustar a consistência da mistura. Após a impregnação, os suportes foram secos em uma estufa a 80°C durante 24 horas e, a seguir, calcinados a 550°C, com taxa de 10°C/min por um período de 3 horas. Este processo de calcinação é crucial para a ativação da fase metálica e a obtenção das características desejáveis do catalisador final.

4.3 Técnicas de caracterização

Os catalisadores e os suportes foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos foram comparados para avaliar as propriedades dos suportes e discutir os resultados da aplicação dos catalisadores na RSM. Detalhes sobre o princípio e as análises realizadas serão descritos a seguir.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração por Raios-X (DRX) é uma técnica analítica útil para avaliar as estruturas cristalinas dos suportes e catalisadores obtidos, bem como o percentual de fases presentes e tamanho do cristalito, em cada etapa de preparação do catalisador. Essa técnica permite identificar a presença de óxidos metálicos em catalisadores e mudanças na estrutura cristalina devido à interação entre o metal ativo e o suporte. Além disso, a DRX é útil para monitorar mudanças estruturais durante processos de ativação ou regeneração de catalisadores. (CULLITY, 2001).

As análises foram realizadas antes da impregnação da fase ativa, após a impregnação com NiO, e após o processo de reforma a seco do metano com etapa de regeneração. A identificação das fases foi feita por meio da comparação dos difratogramas obtidos com dados de referência fornecidos pelas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) acessadas através da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) no site de Bases de Estruturas Cristalinas (BdEC, 2023).

As análises foram realizadas em temperatura ambiente em um equipamento modelo XRD - 7000 da marca Shimadzu®, utilizando fonte de radiação de Cu-K α com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A análise foi realizada na faixa de 2θ de 10° a 80°, com escaneamento contínuo em velocidade de 2°/min, com passo de 0,02° e um intervalo de aquisição de 0,6 s. As informações qualitativas foram analisadas através do software *X'pert highscore* utilizando os dados fornecidos pela ficha de referência JCPDS da base de dados do ICSD.

O cálculo do tamanho médio dos cristalito (d_m) (nm) para a fase ativa foi utilizado a equação de Scherrer (equação 9). Nessa equação, a constante de Scherrer (K) depende da geometria do cristal, sendo comumente adotado o valor de 0,9 para geometria esférica. λ (em Å) é o comprimento de onda da fonte de raios X (1,5406 Å), a largura à meia altura do pico de difração (β), medida em radianos, e o ângulo de Bragg do pico de difração (θ), em graus, são

os parâmetros utilizados nesse cálculo (SCHMAL, 2011). No cálculo foi utilizado o pico de difração do níquel metálico (2θ) e o valor de padrão instrumental da alumina no valor 0,143.

$$d_m = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (9)$$

O sistema cristalino e o grupo espacial para cada uma das fases foram determinados através do refinamento utilizando o método de Rietveld com auxílio do software Maud, versão 2.76 (MAUD, 2023). No refinamento, o grau de ajuste do difratograma calculado em relação ao experimental é medido através do parâmetro estatístico Sig que deve ser abaixo de 2,0 conforme informado por Cullity *et al.* (2001).

Para determinar a dispersão metálica (D) de catalisadores de níquel suportados em alumina, foram utilizados os dados de difração de raio X (DRX) desses materiais, seguindo o método descrito por González-Marcos *et al.* (1997). Esse método estabelece que a dispersão metálica é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito (d_m) medido por DRX, com um fator de proporcionalidade igual a 0,976 para espécies de níquel, assumindo que as partículas são esféricas.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica vital na caracterização de materiais, incluindo suportes de alumina e catalisadores. Esta técnica proporciona informações profundas sobre a composição química e as ligações intermoleculares em uma amostra, sendo particularmente eficaz para a identificação de grupos funcionais e tipos de ligações químicas (COATES, 2000).

As análises espectroscópicas foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR/FIR Spectrometer) da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 65, no Instituto de Química da UFRN. O equipamento estava equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (Quest ATR/Specac) com cristal de diamante. Para as medições, foi utilizado um laser de gás hélio-neon (HeNe) e o detector MIR TGS. As amostras foram colocadas sobre o acessório, cobrindo-o com uma pequena quantidade de amostra, e as medições foram realizadas à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos

na faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e uma resolução de 4,0 cm^{-1} . Antes de cada medição, foi realizado um background e um teste negativo para garantir a pureza do cristal.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica crucial para a avaliação da estabilidade térmica e a regeneração de catalisadores usados na reforma a seco do metano. Esta técnica fornece uma medida precisa da perda de massa de uma amostra em função da temperatura, em uma atmosfera controlada, e é particularmente útil para quantificar a deposição de carbono, conhecida como coque, e outros compostos sobre os catalisadores.

Durante a reforma a seco do metano, a TGA é utilizada para caracterizar a matéria carbonácea acumulada na superfície do catalisador. A quantificação do coque é feita observando-se a perda de massa resultante da oxidação das substâncias carbonosas durante um programa de aquecimento cuidadosamente controlado. A perda de massa registrada durante a análise é proporcional à quantidade de coque e a outros materiais que são volatilizados ou oxidados. Esses dados são fundamentais para avaliar a estabilidade do catalisador e sua capacidade de regeneração após o uso.

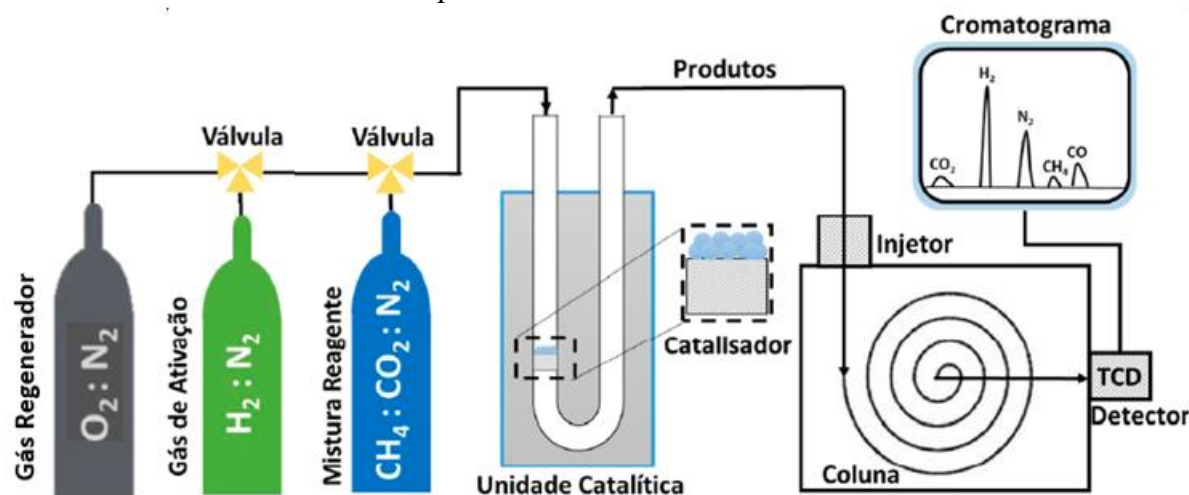
Para realizar a análise termogravimétrica, as amostras foram preparadas e analisadas no Núcleo Tecnológico de Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP) da UFRN. Utilizou-se 8,129 mg da amostra de CTH e 4,067 mg da amostra de CSG, que foram cuidadosamente posicionadas no porta-amostra do equipamento SDT-Q600 da TA Instruments. Os experimentos foram conduzidos sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min e submeteram as amostras a um aquecimento gradual, partindo de uma temperatura inicial de 27°C e alcançando até 900°C, com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min.

Através da TGA, é possível determinar o conteúdo de coque presente nos catalisadores após a reforma a seco do metano, assim como analisar a eficácia do processo de regeneração catalítica, fundamental para a manutenção da atividade catalítica e para a sustentabilidade do processo industrial.

4.4 Testes catalíticos e regeneração

Foram realizados testes para avaliar o desempenho de catalisadores no processo de reforma a seco do metano. Os testes foram conduzidos em uma unidade catalítica acoplada a um cromatógrafo gasoso (CG) abastecidos com os gases de operação, conforme mostrado na figura 3, a seguir.

Figura 3 - Diagrama esquemático da configuração experimental para a reforma a seco do metano



Fonte: Adaptado de Figueredo, (2018)

A reação de reforma seca do metano ocorreu em um reator tubular de quartzo na forma de U, em escala laboratorial, com dimensões de 600x16x20mm (comprimento x diâmetro interno x diâmetro externo). A unidade também inclui um forno tubular vertical programável (modelo 2585-tipo k da SANCHIS®) com controlador PID, medidor (Ω Omega® Engineering inc.) e controlador de vazão mássica (Ω Omega® Engineering inc.), além de um cromatógrafo gasoso conectado para análise online dos gases produzidos na reação. Os testes foram realizados conectados com uma linha de gás composta por cilindro para alimentação dos gases reacionais, regenerador e inerte. Os gases utilizados: gás de ativação (10:90 mol de H₂:N₂), gás de reforma (10:10:80 mol de CH₄:CO₂:N₂), gás regenerador (20:80 mol de O₂:N₂) e gás de purga (N₂).

O cromatógrafo utilizado foi o modelo CP-3800 da Varian, equipado com uma coluna CP-PoraBOND de 25 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro. O cromatógrafo foi operado com uma válvula de injeção automática e um detector do tipo *Thermal Conductivity Detector* (TCD). Os dados foram coletados em intervalos de reação utilizando o software *Galaxie Chromatography data system* em um computador.

O teste de RSM teve duração de 4 horas e utilizou 25 mg de catalisador previamente reduzido em atmosfera de H₂ durante uma hora. A redução dos catalisadores foi realizada com fluxo constante do gás de ativação, variando a temperatura de 25 a 700°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Após atingir a temperatura programada, foi mantida uma isoterma de 1 hora em atmosfera redutora, seguida por uma purga de N₂ por 5 minutos.

Nos testes catalíticos, utilizados 25 mg do catalisador, o fluxo de gás de reforma (CH₄:CO₂:N₂ = 10:10:80) foi de 40 ml.min⁻¹, o reator foi mantido a uma temperatura constante de 700°C durante 4 horas, resultando em uma velocidade espacial (GHSV) igual a 96 L.g⁻¹.h⁻¹ e tempo espacial de contato fluido-sólido (τ) igual 37 kg_{cat}s.m⁻³. As leituras dos gases de saída no cromatógrafo gasoso foram realizadas em intervalos de 6 minutos.

Os procedimentos experimentais seguidos nas operações da unidade de bancada aplicada a RSM, sob pressão atmosférica, foram os seguintes:

1. No centro do reator, uma fina camada de lã de quartzo foi colocada antes da curvatura do tubo para promover a ancoragem do catalisador, formando um leito fixo;
2. O reator foi preenchido com a quantidade necessária de catalisador em pó, previamente pesado, para o estudo em questão;
3. Após a montagem e acoplamento do sistema à unidade, foi verificada a estanqueidade do sistema antes de cada nova reação. Em seguida, o forno foi programado para aquecimento com uma taxa de rampa de 10 °C.min⁻¹;
4. O forno foi aquecido até atingir a temperatura de 700 °C e mantido nessa temperatura por 1 h, utilizando um fluxo de 20 ml.min⁻¹ do gás de ativação;
5. Em seguida, foi feita uma purga da linha de operação com N₂, utilizando um fluxo de 30 ml.min⁻¹, para eliminar vestígios de H₂;
6. Durante esse intervalo de tempo, foram realizadas as medições iniciais da reação. A vazão fixa de alimentação foi medida no cromatógrafo gasoso através de um *bypass* para garantir um valor constante e contínuo durante a operação;
7. Posteriormente, os componentes reativos (mistura de CH₄ e CO₂) foram alimentados no reator e o cromatógrafo gasoso foi programado para coletar amostras automaticamente a cada 6 minutos;
8. O acompanhamento da reação foi realizado por um período mínimo de 240 minutos, analisando as concentrações dos produtos e reagentes.

4.4.1 Desempenho catalítico

Para quantificação do desempenho catalítico as grandezas a seguir são utilizadas:

A velocidade espacial horária mássica (WHSV, do inglês “*Weight Hourly Space Velocity*”), para as operações, foi calculada através da equação 10, a seguir:

$$WHSV = \frac{Q_{total,gases}}{m_{cat}} \quad (10)$$

Sendo:

m_{cat} = Massa de catalisador [g]

$Q_{total,gases}$ = Fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator [L. h⁻¹]

O tempo espacial de contato fluido-sólido (τ), para as operações, foi calculada através da equação 11:

$$\tau = \frac{m_{cat}}{Q_{total,gases}} \quad (11)$$

Sendo:

m_{cat} = Massa de catalisador [g]

$Q_{total,gases}$ = Fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator [L. h⁻¹]

As conversões de CH₄ e CO₂, rendimento em H₂ e CO e razão H₂/CO são definidas conforme as equações 12 a 17. Onde f é o número de mols dos gases (CH₄, CO₂, H₂ e CO) na entrada e saída do reator:

$$\text{Conversão de } CH_4(\%): X_{CH_4} = \frac{f(CH_4)_{entrada} - f(CH_4)_{saída}}{f(CH_4)_{entrada}} \cdot 100\% \quad (12)$$

$$\text{Conversão de } CO_2(\%): X_{CO_2} = \frac{f(CO_2)_{entrada} - f(CO_2)_{saída}}{f(CO_2)_{entrada}} \cdot 100\% \quad (13)$$

$$\text{Rendimento de } H_2(\%): Y_{H_2} = \frac{f(H_2)_{saída}}{2 \cdot f(CH_4)_{entrada}} \cdot 100\% \quad (14)$$

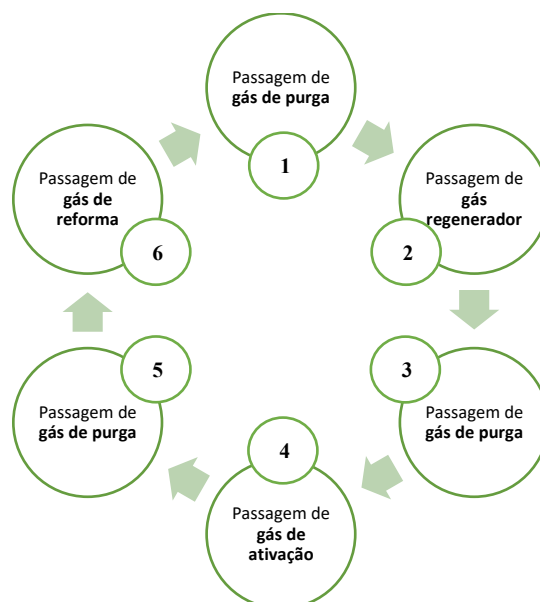
$$\text{Rendimento de } CO(\%): Y_{CO} = \frac{f(CO)_{saída}}{f(CO_2)_{entrada} + f(CH_4)_{entrada}} \cdot 100\% \quad (15)$$

$$\text{Razão de } H_2/CO: R_{H_2/CO} = \frac{(H_2)_{saída}}{(CO)_{saída}} \quad (16)$$

4.4.2 Regeneração catalítica

No processo de regeneração *in situ* de catalisadores parcialmente desativados utilizados na reforma a seco do metano, adotou-se o uso de ar sintético como gás regenerador. Composto por uma mistura de 20:80 mol de $O_2:N_2$, o ar sintético atua como agente oxidante, sendo crucial para a oxidação do coque e outras espécies que contribuem para a desativação do catalisador. A regeneração foi conduzida a uma temperatura ótima de $700^\circ C$, escolhida com base em estudos da literatura que indicam ser essa a condição mais eficaz para a regeneração de catalisadores à base de Ni utilizados na reforma seca do CH_4 (Moura-Nickel *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2018). A Figura 4 ilustra o procedimento de regeneração, descrevendo esquematicamente as etapas e a ordem de inserção dos gases no sistema.

Figura 4 - Esquema de metodologia de regeneração



Fonte: Autor (2023)

O fluxograma inicia com a passagem de gás de purga, seguida pela introdução do gás regenerador que atua como um agente oxidante que reage com o coque e outros compostos adsorvidos, removendo-os do catalisador. Após a oxidação, o sistema é novamente purgado com um gás inerte para remover quaisquer resíduos da oxidação e preparar o catalisador para a próxima etapa. Em seguida, o gás de ativação é passado pelo sistema para reativar o sítio catalítico, recuperando a atividade catalítica. Mais uma vez, o sistema é purgado para remover qualquer excesso do gás de ativação ou produtos da reativação. Por fim, o gás de reforma,

contendo metano e outros reagentes necessários para a reação de reforma a seco do metano, é introduzido, e o ciclo de reação catalítica é retomado. Esta sequência de etapas é meticulosamente projetada para maximizar a remoção de coque e restaurar a atividade catalítica, assegurando assim a longevidade do catalisador e a eficiência contínua do processo de reforma a seco do metano.

Durante o processo de regeneração do catalisador, foram realizados os seguintes procedimentos:

1. Após 4 horas de reação (chamado de primeiro ciclo de utilização), a reação foi interrompida fechando os gases reacionais e introduzindo um fluxo de gás inerte (N₂) com uma taxa de 30 ml.min⁻¹, por 5 minutos. Isso foi feito por tempo suficiente para garantir a ausência de produtos e reagentes na análise cromatográfica (GC);

2. Em seguida, o gás regenerador de ar sintético (20:80 mol de O₂:N₂) foi injetado no sistema reacional a uma taxa de 20 ml.min⁻¹ por um período de 30 minutos;

3. Após etapa de regeneração, foi realizada purga com um fluxo de N₂ de 30 ml.min⁻¹ por 10 minutos, em seguida substituído por gás de ativação a uma taxa de 20 ml.min⁻¹, iniciando assim o processo de redução *in situ* (etapa de reativação do catalisador), por 30 minutos;

4. Após a etapa de reativação, foi realizada uma nova purga com um fluxo de N₂ de 30 ml.min⁻¹ por 10 minutos, a reação foi retomada seguindo os passos anteriores e repetindo o processo de utilização do catalisador por 1 hora.

A taxa de desativação de um catalisador é uma medida de quão rapidamente ele perde sua atividade catalítica ao longo do tempo e é uma métrica crucial na avaliação da eficiência e da viabilidade econômica de processos industriais catalíticos como a reforma a seco do metano. Fatores que afetam a taxa de desativação em catalisadores incluem coqueificação, sinterização, envenenamento, erosão e alterações químicas (BARTHOLOMEW, 2001). A taxa de desativação do catalisador foi calculada, usando a equação 17, a seguir:

$$\text{Taxa de desativação (\%): } D_c = \frac{\text{Conversão}_{\text{inicial}} - \text{Conversão}_{\text{final}}}{\text{Conversão}_{\text{inicial}}} \cdot 100\% \quad (17)$$

A taxa de desativação é comumente determinada por técnicas como a análise termogravimétrica (TGA), que pode quantificar a perda de massa devido à queima do coque, e por testes de atividade catalítica que medem a conversão de reagentes ao longo do tempo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos na preparação, caracterização e nos testes catalíticos da reforma a seco do metano usando os catalisadores Ni/Al₂O₃. Serão discutidos os resultados dos DRX's e do refinamento dos dados pelo método Rietveld tanto dos suportes quanto dos catalisadores, para selecionar três amostras para realizar os testes reacionais a partir dessas informações. Essas amostras serão caracterizadas em FTIR para melhor compreensão da estrutura dos materiais utilizados. Os testes de reforma a seco do metano serão conduzidos nessas amostras e a atividade catalítica do catalisador será avaliada, analisando o rendimento de H₂ e CO e a conversão dos gases reacionais CH₄ e CO₂. A etapa de regeneração será avaliada e quantificada em relação ao carbono formado no final dos testes.

5.1 Caracterização dos suportes e catalisadores

5.1.1 Análise de difração de raios-X

A análise de difração de raios X (DRX) é essencial para confirmar a pureza de fase e realizar uma análise estrutural de várias nanoestruturas do material em fases amorfas ou cristalinas, e avançar para a investigação da morfologia dependente de fase, como determinação do tamanho dos cristalitos e dispersão da fase metálica.

A análise por DRX foi utilizada na alumina comercial e suportes produzidos por diferentes métodos de síntese afins de elucidar a estrutura presente nos materiais, bem como para os respectivos catalisadores impregnados de níquel. Juntamente com a técnica foi realizado o refinamento utilizando o método de Rietveld a partir dos dados cristalográficos CIF (*Crystallographic Information file*) obtidos na ICSD (*Inorganic Crystal Structure database*) (ICSD, 2023). O refinamento foi aplicado visando confirmar os dados qualitativos de cada amostra para obtenção de informações quantitativas das estruturas cristalinas.

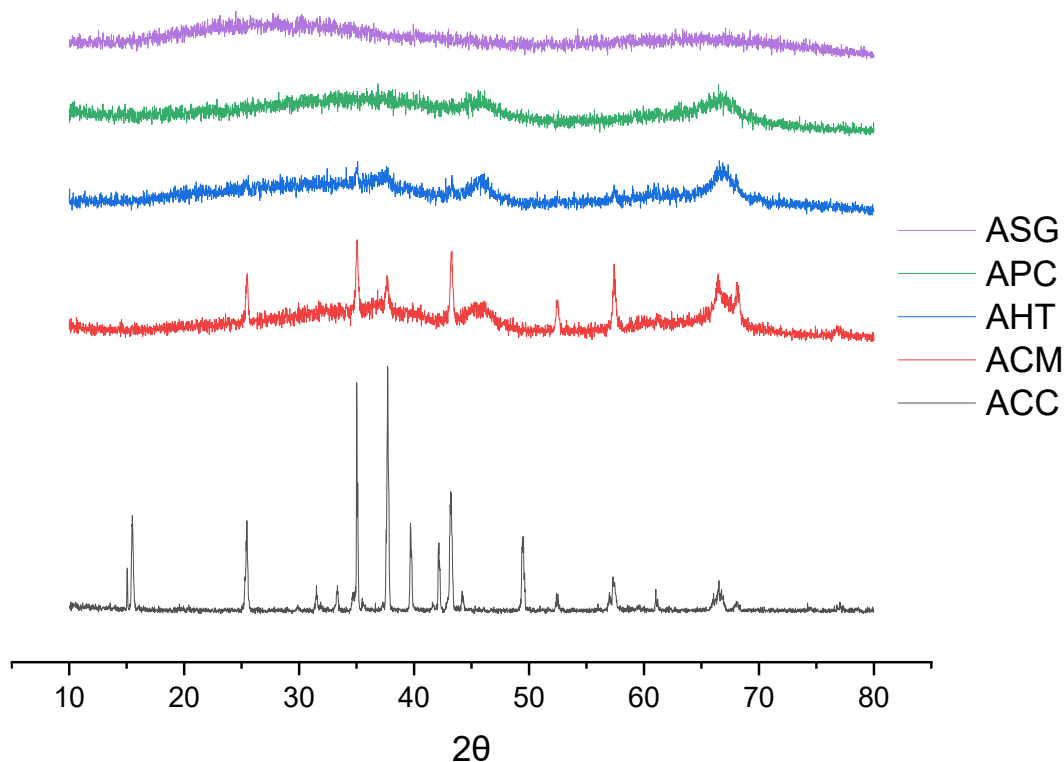
5.1.1.1 DRX dos suportes de Alumina

Os difratogramas dos suportes de alumina revelam as fases cristalinas através dos picos característicos, enquanto a nitidez e intensidade desses picos indicam o grau de cristalinidade. Picos mais nítidos e definidos são indicativos de maior cristalinidade, enquanto picos mais amplos e de menor intensidade sugerem menor cristalinidade ou presença de fases amorfas.

Na Figura 5, são apresentados os difratogramas dos suportes de alumina das amostras

ASG, APC, AHT, ACM e ACC, fornecendo informações sobre as fases composicionais presentes e o grau de cristalinidade dos materiais. Como observado, os difratogramas estão ordenados em sequência de acordo com o grau de cristalinidade, sendo o ASG o mais amorfo e ACC o mais cristalino.

Figura 5 - Difratogramas dos suportes



Fonte: O autor, 2023.

A amostra ASG mostra um padrão sem picos e baixa intensidade, o que sugere uma alta amorficidade. A amostra APC apresenta picos discretos em posições semelhantes com as outras amostras, mas com intensidades bem reduzida, o que pode indicar uma variação na composição ou na estrutura cristalina. A amostra AHT parece ter um padrão mais complexo com vários picos pequenos, sugerindo uma mistura de fases ou uma estrutura mais desordenada. A amostra ACM mostra picos com intensidades mais alta, o que pode ser um indicativo de uma grande quantidade de fase cristalina e amorfa no material. Por fim, a amostra ACC exibe um padrão com picos distintos e nítidos, semelhantes aos da amostra ACM, mas com diferenças nas intensidades dos picos e definição, o que pode refletir na composição totalmente cristalina, com tamanho e estrutura dos cristalitos bem definidos.

Para uma análise mais aprofundada, é necessário indexar os picos de difração com base

em padrões conhecidos de alumina (por exemplo, as fases α , γ , θ , etc.) e calcular parâmetros de simetria, grupo espacial e composição. A comparação quantitativa entre as amostras usará o refinamento pelo método de Rietveld que fornece informações detalhadas sobre as fases presentes, as proporções e a cristalinidade relativa, conforme tabela 3, detalhando as fases cristalográficas dos suportes, através do refinamento.

Tabela 3 - Fases cristalográficas dos suportes identificadas através do refinamento

Amostra	PDF*	ICSD**	Simetria	Grupo Espacial	Fase Cristalina (%)
ASG	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	100 γ -Al ₂ O ₃
	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	04,47 α -Al ₂ O ₃
APC	01-088-1609	40200	Tetragonal	P-4 m2 (115)	01,26 δ -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	67,64 γ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	26,62 σ -Al ₂ O ₃
AHT	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	22,73 α -Al ₂ O ₃
	01-088-1609	40200	Tetragonal	P-4 m2 (115)	00,39 δ -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	63,06 γ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	13,81 σ -Al ₂ O ₃
ACM	01-088-1609	40200	Tetragonal	P-4 m2 (115)	01,43 δ -Al ₂ O ₃
	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	32,57 α -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	50,55 γ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	15,44 σ -Al ₂ O ₃
ACC	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	87,62 α -Al ₂ O ₃
	01-070-1204	2383	Hexagonal	P-63 mmc (194)	28,37 β -Al ₂ O ₃

* Código da carta utilizado para identificar a fase cristalina.

** Identificação da carta com os dados cristalográficos utilizados no refinamento.

Fonte: O autor, 2023.

O refinamento do difratograma da amostra ASG indica que a alumina apresenta uma simetria tetragonal, com grupo espacial I-41 amdZ (141), conforme indicado na Tabela 3. Essa conformação tetragonal é frequentemente associada à fase de transição para a γ -Al₂O₃, que é altamente desejável em catálise devido à sua elevada área superficial e porosidade. A ausência de fases secundárias sugere que a amostra ASG é monofásica e homogênea, o que indica uma alta pureza de fase. A baixa nitidez e sem a presença de picos característicos da alumina, indicam um aspecto amorfo e um alto grau de desordem e amorficidade na estrutura do material. A elevada área superficial e estrutura porosa são vantajosas para facilitar a dispersão dos metais ativos e permitir a acessibilidade aos sítios catalíticos. A estrutura tetragonal pode ajudar na manutenção da área superficial e porosidade após ciclos de regeneração, o que é essencial para a longevidade do catalisador, sendo, portanto, uma das amostras selecionadas para realizar os testes catalítico.

O refinamento do difratograma da amostra AHT revela a presença de diferentes fases composicionais, com alumina nas fases γ (gamma) e σ (sigma) representando 63,06% e 13,81% respectivamente, e uma fase trigonal de alumina α (alfa) com 22,73%. A fase γ -Al₂O₃ é conhecida por sua alta área superficial e porosidade, desejáveis devido à dispersão facilitada de metais ativos e acesso dos reagentes aos sítios catalíticos (SHANG, LI, *et al.*, 2017). A simetria trigonal da fase α -Al₂O₃, indicativa de um alto grau de cristalinidade, contribui para a estabilidade térmica do material, uma propriedade corroborada por Munro (2005) que destacou a estabilidade da fase α -Al₂O₃ a altas temperaturas. A presença da fase σ -Al₂O₃ pode indicar uma transição de fase ou um intermediário na formação de γ -Al₂O₃. A fase δ -Al₂O₃ contribui para a diversidade estrutural do suporte. A presença dominante de γ -Al₂O₃ é promissora para o desempenho no RSM, devido às propriedades favoráveis para a dispersão de metais, como o níquel (ADANS, BALLARINI, *et al.*, 2017). A alta área superficial e estabilidade térmica são fundamentais para suportar as condições reativas, a regeneração catalítica é favorecida pela alta área superficial, permitindo uma oxidação mais eficiente do coque depositado (SONG, JUNG, *et al.*, 2022). Devido a essas propriedades foi selecionada para realizar os testes catalítico.

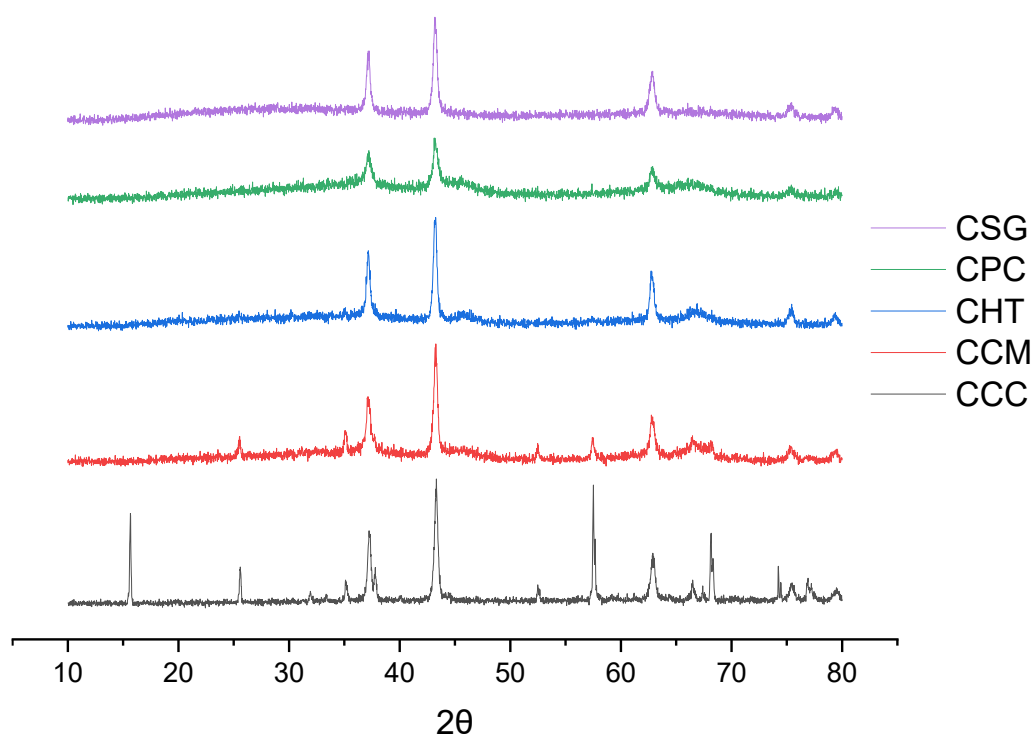
A amostra ACM possui fases cristalinas de alumina γ (gamma) e α (alfa), com percentuais de 50,55% e 32,57%, respectivamente, e uma fase cúbica σ (sigma) de alumina com 15,44%. A predominância da fase γ -Al₂O₃ é relevante devido às características mencionadas. A fase σ -Al₂O₃, embora menos prevalente, é significativa por ser um intermediário potencial na transformação das fases de alumina, podendo afetar tanto a estabilidade quanto a reatividade do suporte. A estrutura cristalina trigonal da fase α -Al₂O₃ sugere um elevado grau de cristalinidade, favorecendo a estabilidade térmica e mecânica, podendo conferir resiliência sob as condições exigentes de reação e regeneração. A presença da fase cúbica σ -Al₂O₃ indica um possível estado intermediário da fase γ -Al₂O₃ durante a síntese, enquanto a fase tetragonal δ -Al₂O₃ contribui para a heterogeneidade estrutural da amostra.

Com base nas características estruturais observadas e relacionando-as com o método de síntese empregado, as amostras ASG, AHT e ACM exibem propriedades que são favoráveis para uso como suportes catalíticos no RSM envolvendo regeneração frequente do catalisador.

5.1.1.2 DRX dos catalisadores

Na Figura 6, os difratogramas de raio X para as amostras de catalisadores CSG, CPC, CHT, CCM e CCC são exibidos, revelando uma visão comparativa das suas estruturas cristalinas e composições de fase. Os picos no difratograma para cada amostra são distintos, refletindo as diferenças nas fases cristalinas e graus de cristalinidade. A sequência dos difratogramas mostra uma transição do CSG, que apresenta uma natureza mais amorfa indicada por um padrão de difração mais amplo e menos definido, para o CCC, que exibe uma cristalinidade acentuada, como evidenciado pelos picos nítidos e bem definidos.

Figura 6 - Difratogramas dos catalisadores



Fonte: O autor, 2023.

Os picos marcantes nos difratogramas do CCC corroboram a presença de fases cristalinas bem estabelecidas, enquanto o perfil mais suave do CSG sugere uma mistura de fases cristalinas e amorfas, o que pode ser atribuído ao método de síntese ou tratamento térmico utilizado. A altura e a nitidez dos picos são diretamente proporcionais à quantidade de material cristalino presente nas amostras, e sua posição no eixo 2θ permite a identificação das fases específicas de acordo com os padrões conhecidos de difração.

A comparação quantitativa entre os catalisadores foi realizada com o refinamento pelo método de Rietveld que fornece informações detalhadas sobre as fases cristalográficas presentes, as proporções e a cristalinidade relativa, conforme tabela 4.

Tabela 4 - Fases cristalográficas dos catalisadores identificadas através do refinamento

Amostra	PDF*	ICSD**	Simetria	Grupo Espacial	Fase Cristalina (%)
CSG	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	00,75 α -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	72,17 γ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	01,28 σ -Al ₂ O ₃
	01-072-1464	17002	Monoclínico	C-2 mb1 (12)	25,77 α -NiO
CPC	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	01,08 α -Al ₂ O ₃
	01-088-1609	40200	Tetragonal	P-4 m2 (115)	01,31 δ -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	00,53 γ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	79,84 σ -Al ₂ O ₃
	01-072-1464	17002	Monoclínico	C-2 mb1 (12)	06,10 α -NiO
	01-089-3080	43740	Trigonal	R-3 mR (166)	11,12 β -NiO
CHT	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	08,26 α -Al ₂ O ₃
	01-088-1609	40200	Tetragonal	P-4 m2 (115)	02,73 δ -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	01,23 γ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	40,74 σ -Al ₂ O ₃
	01-072-1464	17002	Monoclínico	C-2 mb1 (12)	47,03 α -NiO
CCM	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	28,37 α -Al ₂ O ₃
	01-088-1609	40200	Tetragonal	P-4 m2 (115)	03,21 δ -Al ₂ O ₃
	01-080-1385	69213	Cúbica	Fd-3 mZ (227)	39,84 σ -Al ₂ O ₃
	01-072-1464	17002	Monoclínico	C-2 mb1 (12)	03,38 α -NiO
	01-089-3080	43740	Trigonal	R-3 mR (166)	25,18 β -NiO
CCC	01-075-0782	30024	Trigonal	R-3 cH (167)	40,24 α -Al ₂ O ₃
	01-086-8930	259818	Tetragonal	I-41 amdZ (141)	01,29 γ -Al ₂ O ₃
	01-070-1204	2383	Hexagonal	P-63 mmc (194)	20,48 β -Al ₂ O ₃
	01-072-1464	17002	Monoclínico	C-2 mb1 (12)	11,93 α -NiO
	01-089-3080	43740	Trigonal	R-3 mR (166)	26,03 β -NiO

* Código da carta utilizado para identificar a fase cristalina.

** Identificação da carta com os dados cristalográficos utilizados no refinamento.

Fonte: O autor, 2023.

No gráfico, de difratogramas dos catalisadores, na figura 6, observa-se que a amostra CSG se destaca devido à sua composição favorável, apresentando uma significativa quantidade de fase metálica, correspondente a 25,77% de NiO, e uma predominante fase γ -Al₂O₃, que totaliza 72,17%, conforme tabela 4. Esta combinação é propícia para uma eficiente dispersão do metal níquel, essencial para a atividade catalítica. Adicionalmente, a estrutura da amostra CSG favorece a regeneração do sítio metálico de níquel, um aspecto importante para a estabilidade e reusabilidade do catalisador (BUELNA, LIN, 1999). Por outro lado, o catalisador

CHT mostra um elevado teor de fase metálica, atingindo 47,03% de NiO, e uma significativa presença de fase σ -Al₂O₃, com 40,74%. Essa composição sugere uma transição de fases no suporte de alumínio durante o tratamento térmico, o que pode indicar uma interação entre o metal e o suporte, afetando potencialmente a performance catalítica. No que tange à amostra CCM, identifica-se um percentual combinado de 28,53% de NiO, apontando para a existência de fases intermediárias α e σ no suporte. Essas fases podem influenciar a interação metal-suporte, a atividade catalítica e a resistência a sinterização do metal (SHANG, LI, *et al.*, 2017).

Os dados de refinamento evidenciam que as amostras CSG, CHT e CCM possuem propriedades estruturais que as tornam candidatas promissoras para a catálise, com particular destaque para a primeira, que apresenta 72,17% da favorável fase γ -Al₂O₃, contribuindo para uma alta dispersão do níquel (ADANS, BALLARINI, *et al.*, 2017). A amostra CHT, com um maior percentual de fase metálica e fases de suporte σ -Al₂O₃, pode indicar uma forte interação metal-suporte devido a estabilidade térmica conferido pela fase α -Al₂O₃ (MUNRO, 2005), que é desejável em determinadas condições de reação. A amostra CCM, por sua vez, com um percentual significativo de fase metálica e fases intermediárias do suporte, sugere um equilíbrio entre a dispersão do metal e a estabilidade estrutural.

A Tabela 5 apresenta dados estatísticos SiG, valores de Rw, tamanho médio de cristalito e dispersão da fase ativa, que são indicadores-chave da qualidade e eficácia potencial dos catalisadores. A análise refinada dos parâmetros de cristalinidade e dispersão da fase ativa dos catalisadores selecionados para os testes de catalíticos proporciona *insights* adicionais.

Tabela 5 - Parâmetros do refinamento dos catalisadores

Catalisador	Dados estatístico		Tamanho médio de cristalito	Dispersão da fase ativa
	SiG	Rw	d (nm) ^a	D (%) ^b
CPC	1,22	14,09	-	-
CSG	1,04	12,91	28,2	3,46
CHT	1,14	14,28	32,1	3,04
CCM	1,16	14,24	28,2	3,46
CCC	1,42	22,43	33,7	2,89

^aTamanho médio de cristalito: com base nos resultados de DRX da Fig. X, usando a equação de Scherrer.

^bCalculada pela equação $D (\%) = 97,6/d$

Fonte: O autor, 2023.

O parâmetro estatístico SiG é um indicativo da qualidade do ajuste do modelo de refinamento aos dados de DRX, onde um valor mais próximo de 1 indica um melhor ajuste. O catalisador CSG, com SiG de 1,04, sugere um excelente ajuste do modelo teórico aos dados experimentais, implicando em alta confiabilidade das informações estruturais obtidas. Isso é corroborado pelos valores de R_w (fator de ponderação residual), que oferecem uma medida da discrepância entre os padrões de DRX observados e calculados. Com um R_w de 12,91, o CSG mostra a menor discrepância, sugerindo uma estrutura cristalina bem definida e homogênea (CULLITY, 2001).

O tamanho médio de cristalito, determinado pela equação de Scherrer a partir dos picos de difração, oferece uma medida da dimensão dos domínios cristalinos coerentes. Valores menores são geralmente associados a uma maior área superficial e potencialmente uma maior dispersão dos sítios ativos (MEDEIROS et al., 2018). O CSG e o CCM apresentam tamanhos de cristalito comparáveis de 28,2 nm, o que pode ser favorável à dispersão do metal ativo.

A dispersão da fase ativa, calculada pela relação D (%), é um indicador da distribuição do metal ativo na superfície do suporte. Valores mais altos de D (%) sugerem uma melhor dispersão do metal, o que é desejável para maximizar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e melhorar a eficiência catalítica. Neste contexto, o catalisador CCM se destaca com a maior dispersão da fase ativa de 3,46%, seguido de perto pelo CSG e CHT, ambos com 3,46% e 3,04%, respectivamente.

Com base nesses dados, pode-se inferir que os catalisadores CSG e CCM possuem atributos estruturais que favorecem a sua seleção para o RSM. O CSG exibe não apenas um ajuste de refinamento excelente e a menor discrepância entre os dados de DRX observados e calculados, mas também um tamanho de cristalito que potencializa a dispersão do metal ativo. O CCM, embora com um SiG e R_w ligeiramente superiores aos do CSG, mostra uma dispersão da fase ativa comparável, o que também é um indicativo de um bom desempenho catalítico. O catalisador CHT, embora com um tamanho médio de cristalito maior, ainda mantém uma dispersão da fase ativa considerável, o que pode compensar o tamanho de cristalito em termos de atividade catalítica.

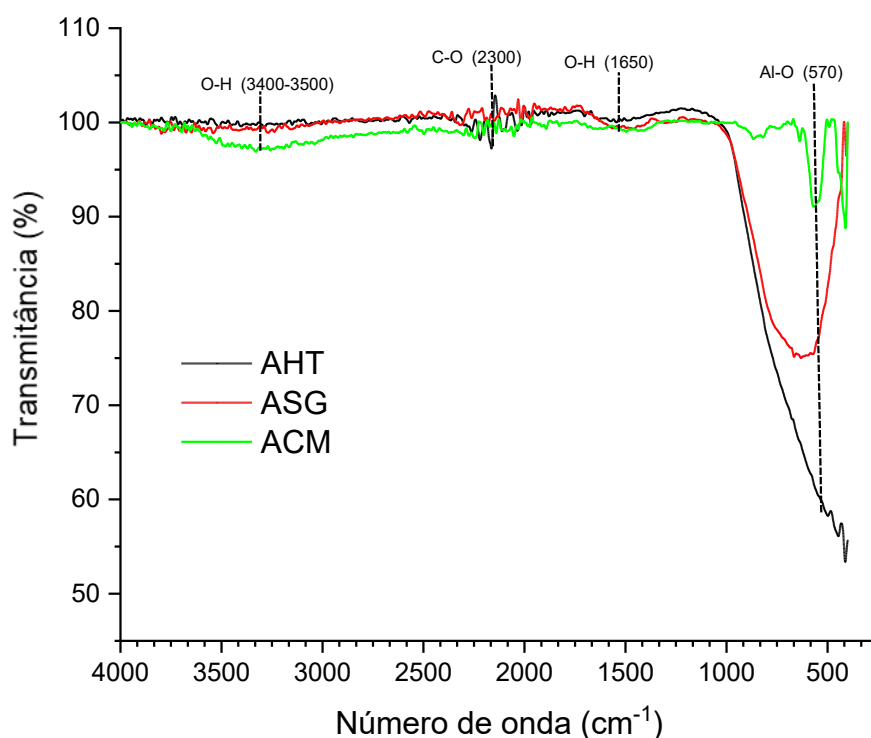
Esses parâmetros são fundamentais para a avaliação do potencial catalítico, pois uma boa dispersão dos sítios ativos e uma estrutura cristalina bem definida são críticos para a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores em reações de catálise na RSM.

5.1.2 Análise dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permite investigar as interações químicas e estruturais presentes tanto nos suportes, quanto nos catalisadores, as bandas de transmitância são características de grupos funcionais específicos e podem fornecer informações sobre a presença de espécies ácidas ou básicas, grupos hidroxilas, ligação metal-suporte e a presença de fases metálicas ou óxidos (COATES, 2000).

O espectro de FTIR revela características distintas nas amostras dos suportes de alumina sintetizadas pelos métodos hidrotérmal (AHT), sol-gel (ASG) e combustão por micro-ondas (ACM). A análise desses espectros permite identificar diferenças estruturais e químicas entre as amostras, conforme apresentado na figura 7, a seguir:

Figura 7 - Espectro de FTIR dos suportes: AHT, ASG e ACM



Fonte: O autor, 2023.

Para os suportes selecionados: AHT, ASG e ACM, o perfil de transmitância no infravermelho revela diferenças sutis na superfície dos materiais, como variações na quantidade e natureza das espécies hidroxilas, que são fundamentais para a ancoragem dos metais ativos. Um pico intenso e estreito no espectro FTIR de um suporte pode indicar a presença de grupos hidroxila bem definidos, que podem contribuir para uma melhor dispersão do metal ativo e,

consequentemente, para uma atividade catalítica mais elevada (GANGWAR et al., 2015).

Ao observar o espectro FTIR, é possível identificar bandas típicas da alumina em diferentes regiões. As bandas na faixa de 400 a 1000 cm^{-1} são geralmente associadas às vibrações de estiramento e flexão dos íons Al-O e Al-O-Al, indicando a estrutura do óxido de alumínio. A banda na região de 3400-3500 cm^{-1} no espectro FTIR é tipicamente atribuída às vibrações de estiramento O-H, que podem ser devidas à presença de grupos hidroxila na superfície da alumina ou à água adsorvida (COATES, 2000). A presença dessas bandas é um indicativo da natureza hidrofílica das amostras e pode fornecer informações sobre a quantidade e tipo de defeitos superficiais, como lacunas ou sítios de hidroxila. Em relação à banda em torno de 2300 cm^{-1} , esta não é tipicamente associada à alumina pura, pois a alumina não apresenta vibrações fundamentais nesta região. Uma banda nessa região pode ser atribuída à presença de impurezas ou grupos incorporados durante a síntese, como CO_2 atmosférico ou outros compostos orgânicos ou inorgânicos que possam ter sido introduzidos durante o processo de síntese ou devido a contaminação posterior (WANG, Ping, WANG, *et al.*, 2021).

Na amostra AHT, as bandas apresentam nitidez e definição, sugerindo uma maior cristalinidade em comparação com as outras amostras. Isso pode ser atribuído ao crescimento dos cristais em condições hidrotermais, que favorecem uma boa cristalização do óxido. A presença de uma banda nítida e intensa nessa região indica um alto grau de hidroxilação na superfície da alumina, o que é comum em materiais sintetizados pelo método hidrotermal (AHT). Isso ocorre devido à exposição prolongada a ambientes aquosos durante a síntese. Essa característica é consistente com a natureza do processo hidrotermal, que promove a formação de estruturas cristalinas com superfícies bem definidas, capazes de reter grupos hidroxila. As variações entre as amostras podem ser atribuídas a diferenças na organização estrutural, grau de cristalinidade e presença de grupos funcionais superficiais (GANGWAR et al., 2015).

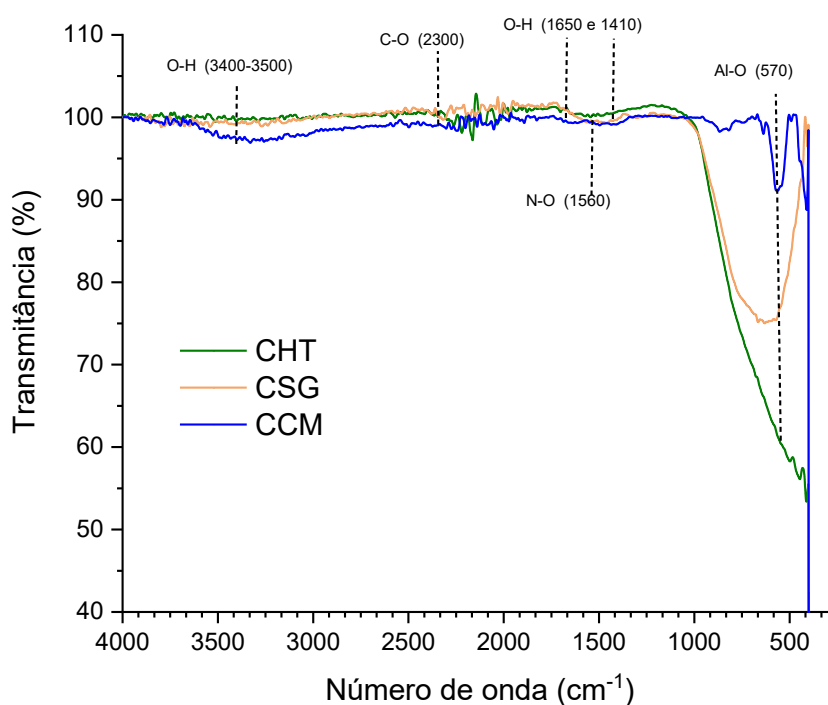
Na amostra ASG, as bandas apresentam maior amplitude e menor definição, o que pode indicar uma estrutura mais amorfa ou com menor grau de cristalinidade. Essa característica é comum em amostras preparadas pelo método sol-gel, onde a polimerização e formação de uma rede tridimensional podem levar a uma estrutura menos ordenada (GANGWAR et al., 2015).

A amostra ACM apresenta uma resposta espectral distinta, caracterizada por uma banda larga e intensa. Essa característica está provavelmente associada a uma matriz mais heterogênea e porosa criada pelo processo de combustão. A combustão por micro-ondas pode resultar em materiais com alta porosidade e áreas superficiais, o que é evidenciado pelas alterações

significativas no espectro FTIR. Em relação à amostra ACM, a presença dessa banda nessa região pode ser influenciada pela natureza porosa do material, que tem a capacidade de adsorver quantidades significativas de água, resultando banda intensa e ampla (GANGWAR et al., 2015).

Para os catalisadores selecionados: CHT, CSG e CCM, o espectro de FTIR fornece informações sobre a interação do metal ativo, neste caso, o níquel, com o suporte de alumina. Por exemplo, a presença de bandas associadas a vibrações Ni-O ou alterações nas bandas devido à alumina pode indicar uma forte interação metal-suporte, que é desejável para a estabilidade do catalisador durante a reação de RSM e durante os ciclos de regeneração, onde o catalisador é submetido a condições oxidativas para remover o coque formado. O processo de impregnação por umidade incipiente tem como objetivo incorporar o níquel na estrutura do suporte de alumina, podendo causar alterações nas bandas de vibração características observadas no FTIR dos suportes anteriores. A análise desses espectros, em comparação com os espectros anteriores da alumina pura, pode indicar como a impregnação com níquel afeta a estrutura dos suportes de alumina. Os resultados estão apresentados na figura 8 a seguir.

Figura 8 - Espectro de FTIR dos catalisadores: CHT, CSG e CCM



Fonte: O autor, 2023.

No espectro FTIR do catalisador CHT, a banda na região de 3400-3500 cm^{-1} é geralmente atribuída às vibrações de estiramento O-H. Quando essa banda é mais afilada e definida, indica a presença de grupos hidroxila ligados à superfície da alumina ou água molecular fortemente adsorvida. A presença da banda em 2300 cm^{-1} , embora incomum em aluminas puras, pode ser observada devido à adsorção de espécies como CO_2 ou impurezas orgânicas (COATES, 2000). No entanto, uma análise mais precisa é necessária para determinar sua origem. A impregnação com níquel no catalisador CHT leva à formação de espécies de níquel-alumínio, evidenciadas por sutis mudanças nas bandas de estiramento Al-O e Al-O-Al em comparação com a alumina pura. Essas mudanças indicam que a impregnação com níquel não apenas altera a superfície, mas também causa mudanças na rede de alumina, o que pode ser observado nas bandas de vibração (GANGWAR et al., 2015).

No espectro FTIR do catalisador CSG, as diferenças nos espectros antes e após a impregnação podem ser mais pronunciadas devido à natureza amorfa do material produzido pelo método sol-gel. A impregnação pode alterar tanto a superfície quanto a rede de alumina, o que pode resultar em uma dispersão menos uniforme do níquel ou na presença de diferentes espécies de níquel devido à natureza mais amorfa do suporte de alumina.

Já no catalisador CCM, que já possui uma natureza porosa e heterogênea, podem ocorrer diferenças significativas no espectro FTIR após a impregnação com níquel. A interação do níquel com vários sítios de alumina pode levar à formação de diversas espécies de níquel-alumínio, influenciando a cristalinidade e a porosidade do catalisador. Variações significativas na banda em torno de 570 cm^{-1} podem refletir a heterogeneidade do suporte de alumina, resultando em diferentes ambientes químicos para o níquel e, conseqüentemente, diferentes espécies de níquel-alumínio. No caso do catalisador CHT, um espectro mais definido e afilado nessa banda indica uma melhor dispersão do níquel ou a formação de uma fase cristalina bem definida de NiO ou outros compostos de níquel. Já no catalisador CSG, uma banda mais ampla e menos intensa em 570 cm^{-1} sugere uma dispersão menos uniforme do níquel ou a presença de diferentes espécies de níquel devido à natureza amorfa do suporte de alumina (COATES, 2000).

A análise por FTIR dos suportes e catalisadores selecionados oferece uma compreensão mais profunda das características superficiais e das interações químicas presentes, o que é crucial para a otimização dos catalisadores para o processo de RSM e para o desenvolvimento de estratégias eficazes de regeneração.

5.2 Testes catalíticos

Neste tópico, é apresentada uma análise da eficiência dos catalisadores CHT, CSG e CCM na conversão de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) em gás de síntese, considerando a estabilidade e a atividade catalítica durante o teste de Reforma a Seco do Metano (RSM) e após uma etapa de regeneração com ar sintético. As variações significativas na eficácia dos catalisadores após a regeneração são exploradas, evidenciando a importância da durabilidade, capacidade de regeneração e resistência à sinterização e envenenamento dos sítios ativos. A regeneração revela-se um fator crítico na avaliação dos catalisadores, sendo mais relevante para o uso a longo prazo devido à possibilidade de reutilização e à minimização de custos e impactos ambientais.

5.2.1 Reforma a seco do metano com etapa de regeneração

A eficiência dos catalisadores CHT, CSG e CCM na conversão de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) em gás de síntese é avaliada com base no rendimento de H_2 e CO antes e após uma etapa de regeneração, como apresentado na Tabela 6. Esta análise é essencial para determinar a estabilidade e atividade catalítica durante o teste de Reforma a Seco de Metano (RSM) e é particularmente crítica para avaliar a durabilidade e a capacidade de regeneração dos catalisadores.

Tabela 6 – Rendimento de H_2 e CO dos catalisadores nos testes de reforma com etapa de regeneração

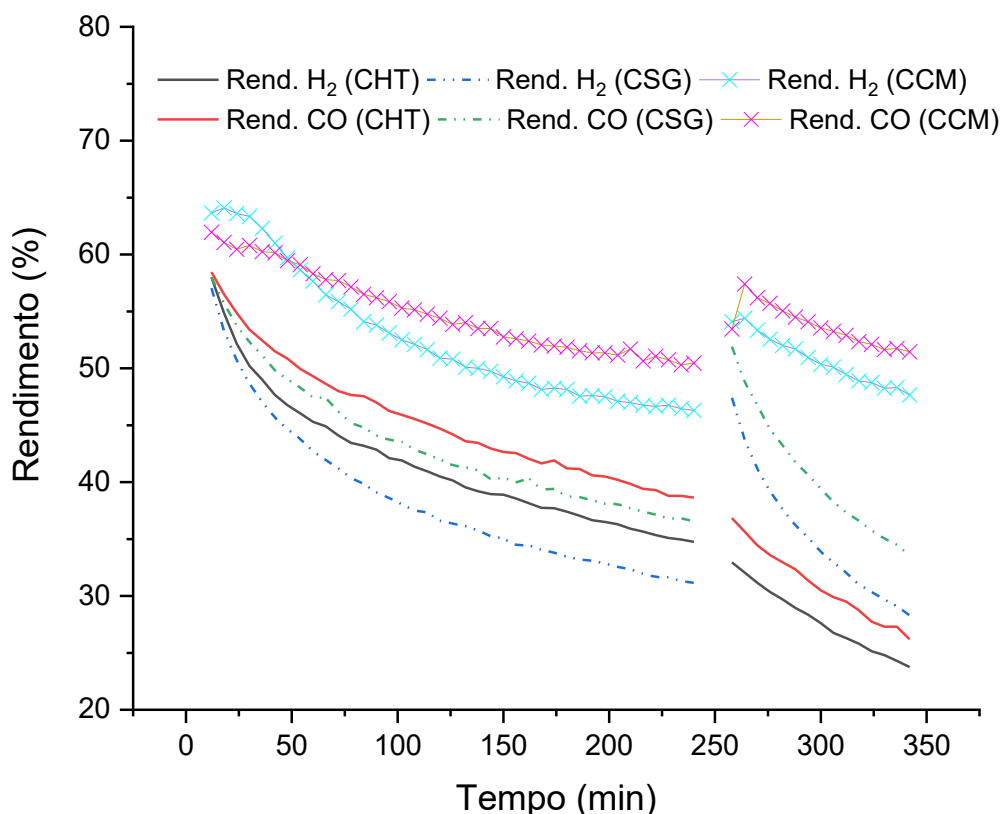
Catalisador	Rendimento		Rendimento		Rendimento	
	Inicial (%)		Pós-Reg. (%)		Final (%)	
	H_2	CO	H_2	CO	H_2	CO
CHT	58,0	58,4	32,9	36,8	23,7	26,2
CSG	61,7	58,5	47,4	51,9	28,3	33,5
CCM	62,9	58,6	54,1	53,4	47,6	51,4

Fonte: O autor, 2023.

No gráfico da Figura 9, temos os resultados dos testes catalíticos com etapa de regeneração. A performance dos catalisadores CHT, CSG e CCM durante o teste de RSM é representada antes e depois de uma regeneração com Ar sintético. A comparação pós-regeneração mostra variações significativas na eficácia dos catalisadores. Após a regeneração,

o catalisador pode exibir nenhuma recuperação ou pode apresentar uma recuperação parcial da atividade catalítica inicial, evidenciada por um aumento ou estabilização dos rendimentos de H₂ e CO. A durabilidade, a capacidade de regeneração e a resistência à sinterização ou envenenamento do catalisador são aspectos cruciais avaliados por essa análise.

Figura 9 – Rendimento de H₂ e CO dos catalisadores nos testes de reforma com etapa de regeneração



Fonte: O autor, 2023.

Inicialmente, todos os catalisadores apresentam rendimentos similares de H₂ e CO, com o CCM ligeiramente à frente (62,9% H₂ e 58,6% CO), seguido pelo CSG (61,7% H₂ e 58,5% CO) e pelo CHT (58,0% H₂ e 58,4% CO). Estes resultados iniciais sugerem que todos os catalisadores são eficazes na conversão de metano e CO₂ em gás de síntese sob condições ótimas.

Após a regeneração, o catalisador CHT teve uma redução significativa em seus rendimentos de H₂ e CO, caindo para 23,7% e 26,2%, respectivamente, em comparação com os valores iniciais de 58,0% e 58,4%. A regeneração com ar sintético não restaurou sua atividade inicial, indicando uma possível sinterização do metal ou envenenamento do sítio ativo, este

comportamento pode ser atribuído à sinterização dos sítios ativos ou à formação de espécies carbonáceas que não foram completamente removidas durante a regeneração.

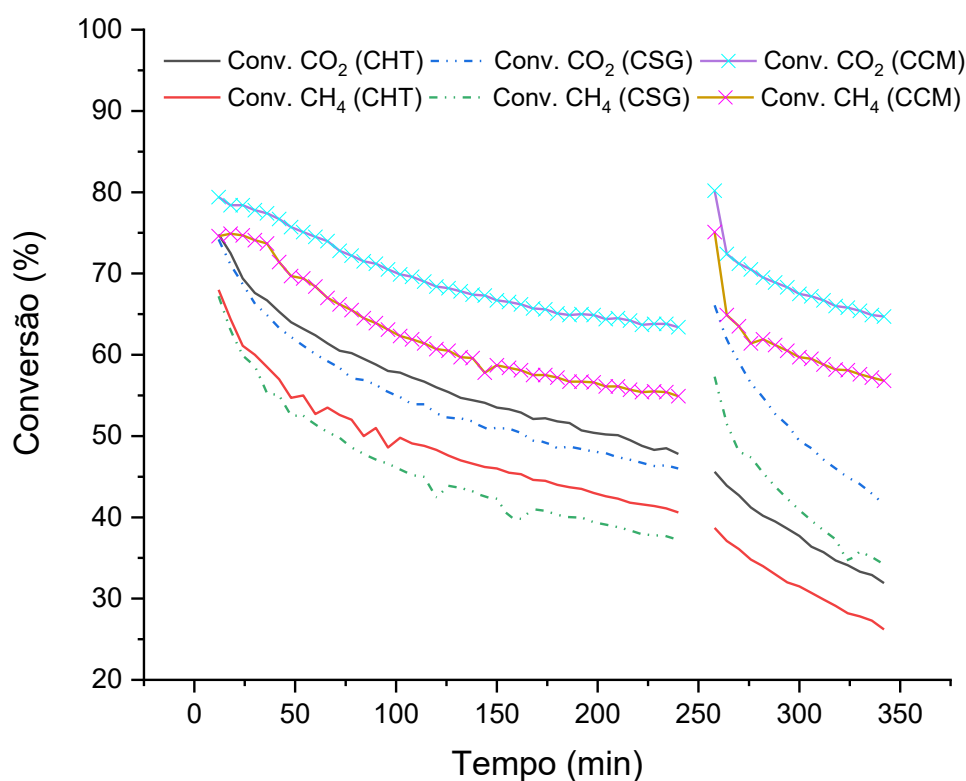
O catalisador CSG mostrou uma maior estabilidade após a regeneração, com rendimentos finais de 28,3% para H₂ e 33,5% para CO. Isso indica uma menor degradação do catalisador durante o RSM e uma regeneração mais eficiente, possivelmente devido a uma melhor dispersão do metal ativo e resistência à sinterização, conforme sugerido pelos resultados de FTIR e DRX discutidos anteriormente.

O CCM destaca-se por manter um rendimento mais elevado de H₂ e CO após a regeneração, com valores de 47,6% e 51,4%, respectivamente. Esta observação sugere que o catalisador CCM possui uma excelente capacidade de regeneração e é mais resistente ao envenenamento por coque e à sinterização dos sítios metálicos. A combinação de uma estrutura cristalina adequada e uma interação metal-suporte otimizada pode ser a chave para a alta eficiência de regeneração observada.

Após a regeneração, observa-se que todos os catalisadores sofreram uma diminuição no rendimento de H₂ e CO. O catalisador CCM mantém a liderança com um rendimento consideravelmente superior para H₂ (54,1%) e CO (53,4%), em comparação com o CSG (47,4% H₂ e 51,9% CO) e o CHT (32,9% H₂ e 36,8% CO). Este desempenho superior do CCM pode ser atribuído a uma combinação de fatores, incluindo uma melhor dispersão do metal ativo, uma interação metal-suporte otimizada e uma maior resistência à desativação por coque ou sinterização dos sítios ativos. O catalisador CSG ocupa uma posição intermediária na comparação pós-regeneração. Apesar de ter um rendimento de H₂ e CO após a regeneração menor que o CCM, ainda demonstra uma performance relativamente boa, o que pode ser um reflexo de uma estrutura cristalina favorável e de uma eficiente dispersão do níquel, conforme sugerido pelos resultados de FTIR e DRX. Por fim, o catalisador CHT apresenta o menor rendimento após a regeneração, tanto para H₂ quanto para CO. Esta observação indica uma perda significativa de atividade catalítica, que pode ser resultante de uma maior susceptibilidade à sinterização dos sítios ativos ou ao envenenamento por coque, o que sugere uma menor eficácia do processo de regeneração para este catalisador.

A Figura 10 mostra a conversão de CH₄ e CO₂ ao longo do tempo para os catalisadores CHT, CSG e CCM durante os testes catalíticos com regeneração. A análise deste gráfico permite avaliar a cinética de reação e a estabilidade dos catalisadores sob as condições de reforma a seco de metano (RSM).

Figura 10 - Conversão de CH₄ e CO₂ dos catalisadores nos testes de reforma com etapa de regeneração



Fonte: O autor, 2023.

De acordo com o gráfico, há uma tendência clara de diminuição da conversão ao longo do tempo para todos os catalisadores, o que é esperado devido à desativação catalítica progressiva, seja por sinterização, envenenamento por coque ou outros mecanismos de desgaste. No entanto, as taxas de decaimento da conversão variam entre os catalisadores, o que é indicativo de suas respectivas estabilidades e eficácias.

Inicialmente, o catalisador CCM exibe a maior conversão para ambos os reagentes, CH₄ e CO₂, com 74,6% e 79,4% respectivamente, o que é consistente com os rendimentos de H₂ e CO anteriormente discutidos. Esta alta eficiência inicial pode ser atribuída à estrutura e propriedades superficiais ótimas, indicando uma forte interação entre o suporte e o metal ativo, bem como uma excelente dispersão de níquel.

Após a regeneração, o CCM mantém a liderança com a maior conversão de CH₄ (64,9%) e CO₂ (72,4%), o que sugere que possui a melhor capacidade de regeneração entre os catalisadores testados. O declínio na conversão pós-regeneração é uma indicação de que, embora a regeneração seja eficaz, há uma perda inerente de atividade catalítica que deve ser considerada ao avaliar o desempenho a longo prazo dos catalisadores. Esta performance superior sustentada indica que o CCM possui a melhor resistência à desativação entre os três catalisadores testados. O perfil de decaimento mais suave do CCM sugere que ele pode manter uma atividade catalítica mais estável por períodos mais longos, o que é altamente desejável em aplicações industriais.

O CSG apresenta inicialmente uma conversão ligeiramente inferior à do CCM, mas exibe uma taxa de decaimento moderada, indicando uma boa estabilidade, superando o CHT tanto no CH₄ quanto no CO₂. Interessantemente, após a regeneração, o CSG exibe um aumento na conversão de CO₂ (de 74,2% para 66,1%), embora a regeneração não o retorne à eficácia inicial, ela ainda proporciona um efeito positivo sobre a atividade catalítica remanescente. Isso pode ser devido a uma combinação de fatores, incluindo a estrutura do catalisador e a dispersão do metal ativo, e possivelmente por limpar os sítios ativos ou modificar a estrutura superficial de uma maneira que favorece a reação de redução do CO₂ a CO.

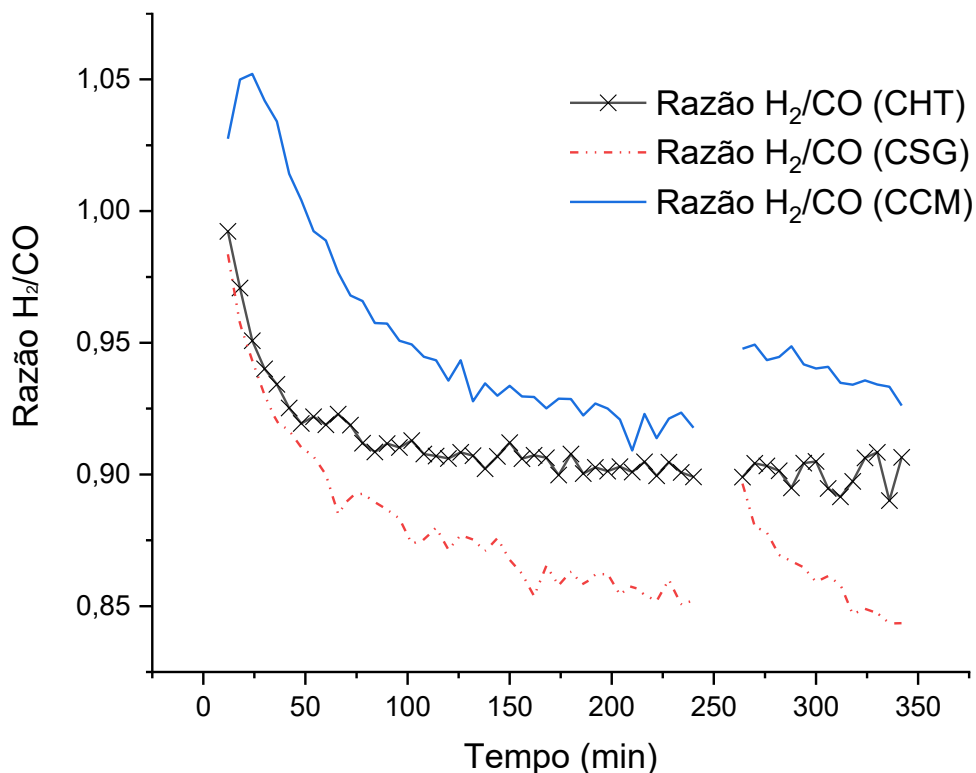
O CHT, apesar de ter uma conversão inicial competitiva, sofre a maior perda de atividade após a regeneração, com a conversão final de CH₄ caindo para 26,2% e a de CO₂ para 31,9%. Esta redução dramática na eficácia indica uma menor estabilidade e uma capacidade de regeneração inferior em comparação com os outros catalisadores. O decaimento acentuado na conversão observado para o CHT pode ser atribuído a uma menor capacidade de regeneração e uma maior vulnerabilidade a mecanismos de desativação, tornando-o menos desejável para aplicações que requerem ciclos frequentes de regeneração.

O gráfico da figura 10 indica que a regeneração tem um impacto substancial na atividade dos catalisadores, mas que a extensão desse impacto varia. O CHT parece beneficiar-se menos da regeneração, enquanto o CCM retém uma maior fração de sua atividade inicial. Esta análise complementa as conclusões tiradas das análises anteriores, reforçando a superioridade do CCM em termos de estabilidade e desempenho a longo prazo, e apontando o CHT como o menos desejável dos três catalisadores para processos contínuos de RSM.

A Figura 11 apresenta a variação da razão molar H₂/CO para os catalisadores CHT, CSG e CCM ao longo do tempo durante o processo de reforma a seco de metano com regeneração.

Esta razão é um indicador importante da seletividade do catalisador na produção de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono e é crucial para aplicações *downstream*, como a síntese de carbonáceos ramificados, onde uma razão H_2/CO próximo de 1:1 é muitas vezes desejada.

Figura 11 – Razão molar de H_2/CO dos catalisadores nos testes de reforma com etapa de regeneração



Fonte: O autor, 2023.

Analisando o gráfico, observamos que todos os catalisadores iniciam com razões H_2/CO próximas a 1 e experimentam uma diminuição ao longo do tempo, este comportamento sugere a ocorrência da reação reversa de deslocamento de água (WGS), onde o CO reage com o vapor de água para produzir mais H_2 e CO_2 , o que pode levar a uma alteração na seletividade do processo catalítico (RUCKENSTEIN, HU, 1995). O catalisador CCM mantém a menor variação, indicando uma produção equilibrada de H_2 e CO ao longo do processo, sugerindo alta seletividade e consistência ao longo do tempo. Por outro lado, o CSG mostra uma diminuição mais rápida na razão H_2/CO , favorecendo a produção de CO em relação ao H_2 à medida que o tempo de reação progride. O comportamento do CHT é inicialmente semelhante ao CSG, mas depois se estabiliza e começa a aumentar novamente. A estabilidade da razão H_2/CO ao longo do tempo é desejável para garantir a qualidade do produto final. Com base na análise da Figura 11, o CCM demonstra ser o catalisador mais estável e previsível em termos de seletividade

H₂/CO, reforçando sua posição como o catalisador mais adequado para a reforma a seco de metano em aplicações que requerem uma razão H₂/CO consistente e controlada.

Os dados apresentados nos gráficos relacionados fornecem uma visão abrangente da conversão de CH₄ e CO₂ para cada um dos catalisadores CHT, CSG e CCM, antes e depois de uma etapa de regeneração. A análise da Tabela 7 a seguir permite uma comparação detalhada do desempenho dos catalisadores CHT, CSG e CCM na reforma a seco de metano, considerando as taxas de conversão de CH₄ e CO₂ em diferentes estágios do processo catalítico e as taxas de desativação, bem como a razão molar H₂/CO no final dos testes.

Tabela 7 – Conversão de CH₄ e CO₂ dos catalisadores nos testes de reforma com etapa de regeneração

Catalisador	Conversão		Conversão		Conversão		Desativação		H ₂ /CO
	Inicial (%)		Pós-Reg. (%)		Final (%)		(%)		
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
CHT	68,0	74,8	38,7	45,6	26,2	31,9	61,47	57,35	0,91
CSG	67,2	74,2	57,3	66,1	34,2	41,6	49,10	43,93	0,87
CCM	74,6	79,4	64,9	72,4	64,7	56,8	23,81	18,51	0,95

Fonte: O autor, 2023.

Observando a conversão inicial, o catalisador CCM apresenta o melhor desempenho, com 74,6% para CH₄ e 79,4% para CO₂, sugerindo que este catalisador tem a maior atividade inicial. A alta conversão de CO₂ também é indicativa de uma boa reatividade para a redução do CO₂, o que é uma etapa essencial para a produção eficiente de gás de síntese.

Após a regeneração, o CCM continua a liderar com 64,9% de conversão para CH₄ e 72,4% para CO₂, indicando uma capacidade de regeneração superior. Em comparação, o CSG e o CHT mostram uma queda mais significativa na conversão após a regeneração, particularmente o CHT, que cai para 38,7% para CH₄ e 45,6% para CO₂.

A conversão final revela que o CCM mantém o desempenho mais estável, com uma desativação de apenas 23,81% para CH₄ e 18,51% para CO₂. Isso contrasta marcadamente com o CHT, que apresenta uma desativação considerável de 61,47% para CH₄ e 57,35% para CO₂, e o CSG com uma desativação de 49,10% para CH₄ e 43,93% para CO₂. Estes dados indicam que o CCM é o mais resistente à desativação ao longo do tempo, tornando-o o catalisador mais

robusto e confiável para operações de longo prazo.

A proporção H_2/CO é crucial na produção de gás de síntese para a reforma a seco do metano. O catalisador CCM mantém uma razão de 0,95, mais próxima do valor desejado de 1, indicando eficiência na produção de uma mistura de gases adequada para a síntese de hidrocarbonetos ramificados. Por outro lado, o CSG e o CHT apresentam razões menores, sugerindo uma produção desproporcional de CO em relação ao H_2 , o que pode afetar a eficiência da síntese. O catalisador CCM é mais promissor para a síntese de carbonáceos ramificados devido à sua razão H_2/CO mais próxima de 1.

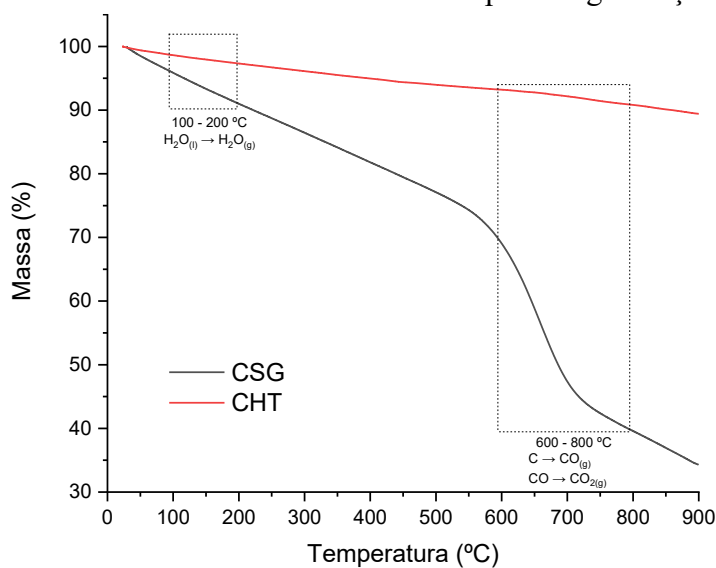
Com base nesses dados, o CCM é claramente o catalisador superior, apresentando a maior atividade, a melhor capacidade de regeneração e a menor desativação, além de produzir um gás de síntese com uma relação H_2/CO mais favorável. O CHT, embora inicialmente eficaz, sofre a maior desativação, tornando-o o menos desejável para uso contínuo. O CSG desempenha moderadamente, mas ainda assim apresenta um declínio significativo na atividade e uma relação H_2/CO inferior à do CCM.

5.2.2 Quantificação do carbono

A Figura 12 apresenta as curvas termogravimétricas dos catalisadores CSG e CHT após serem utilizados em testes de reforma com regeneração. A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que mede a perda de massa de uma amostra como função da temperatura, as curvas termogravimétricas fornecem informações sobre a estabilidade térmica dos catalisadores e a quantidade de depósitos, como água e coque, que podem ser removidos em determinadas faixas de temperatura.

Pela curva do CHT, percebe-se uma perda de massa contínua e suave até cerca de 600 °C, após o qual a perda de massa se torna mais acentuada, sugerindo a queima de coque ou de compostos carbonáceos. A perda de massa substancial entre 600 e 800 °C indica que uma quantidade considerável de material carbonáceo foi depositada no catalisador durante a reação de reforma e não foi totalmente removida durante o processo de regeneração. Esta perda de massa sugere que o CHT pode ter uma maior tendência à formação de coque ou uma menor eficiência na sua remoção durante a regeneração. A formação de coque é uma das principais causas de desativação de catalisadores em processos de reforma a seco de metano, pois o coque pode bloquear os sítios ativos e impedir o acesso dos reagentes.

Figura 12 - Curvas termogravimétricas obtidas para os catalisadores usados nos testes de reforma com etapa de regeneração



Fonte: O autor, 2023.

Por outro lado, a curva do CSG mostra um perfil de perda de massa diferente, com uma declinação mais gradual ao longo de toda a faixa de temperatura. A ausência de uma queda acentuada na massa em altas temperaturas sugere que há menos acúmulo de coque no CSG ou que o coque é mais facilmente removido durante a regeneração. Isso é um indicativo de melhor desempenho do CSG em termos de resistência à formação de coque, um dos principais desafios na reforma a seco de metano devido à tendência de desativação catalítica que o coque apresenta.

A região inicial até cerca de 200 °C, comum a ambas as curvas, pode ser associada à desidratação, onde a água adsorvida é desprendida. A curva do CSG indica uma maior perda de massa nesta faixa de temperatura, o que sugere uma maior quantidade de água adsorvida ou hidroxilas na superfície, comparado com o CHT. Esta observação pode ser um reflexo das propriedades superficiais do catalisador, como porosidade e área superficial, que podem influenciar a quantidade de água retida.

A estabilidade térmica é um aspecto importante na seleção de um catalisador para processos de reforma a seco de metano, especialmente para aplicações industriais que requerem longos períodos de operação e eficiência na regeneração. Portanto, a análise das curvas termogravimétricas mostra que o CSG tem um perfil de perda de massa que indica uma melhor estabilidade térmica e menor propensão à formação de coque, tornando-o potencialmente mais adequado para aplicações de reforma a seco de metano onde a regeneração frequente é necessária. Enquanto isso, o CHT parece ser mais suscetível à acumulação de coque, o que pode

limitar sua eficácia e durabilidade em ciclos contínuos de reação e regeneração.

A partir das curvas termogravimétricas, a Tabela 8 fornece o resumo quantitativo dos dados de perda de massa e a quantidade de carbono produzido para os catalisadores CHT e CSG após serem utilizados em testes de reforma a seco de metano com regeneração. A análise desses dados é crucial para avaliar a resistência dos catalisadores à desativação e a sua capacidade de recuperação durante a regeneração.

Tabela 8 - Quantidade de carbono perdido para os catalisadores usados nos testes de reforma com etapa regeneração

Catalisador	Massa perdida (%)		Quantidade de carbono perdido (mg)
	H ₂ O	Carbono	
CHT	1,32	2,57	0,19
CSG	5,07	42,64	1,19

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 8 revela que o CSG sofreu uma perda substancial de massa devido à desidratação (5,07%) e carbonização (42,64%), com uma quantidade significativamente maior de carbono perdido (1,19 mg) em comparação com o CHT. Isso sugere uma maior formação de coque durante a reforma a seco no CSG, indicando uma atividade catalítica mais elevada, mas também uma tendência a uma maior deposição de carbono. A Figura 12 apoia essa interpretação, mostrando uma curva termogravimétrica do CSG com perda contínua de massa até cerca de 600-800 °C, indicando oxidação de espécies carbonáceas formadas durante o processo catalítico. Por outro lado, o CHT apresenta uma perda de massa menor devido à desidratação (1,32%) e carbonização (2,57%), com uma quantidade correspondente de carbono perdido (0,19 mg) também menor. Embora o CHT possa não formar tanto coque quanto o CSG, o coque que se forma pode ser mais difícil de remover durante a regeneração, levando a uma desativação mais rápida do catalisador. Portanto, apesar do CSG, de ter uma maior formação de coque, oferece uma regeneração mais eficiente, enquanto o CHT tem atividade catalítica mais baixa e uma regeneração menos eficaz do coque formado. Não há dados fornecidos para o catalisador CCM na tabela 8, o que impede uma comparação direta. No entanto, com base nas análises anteriores, o CCM demonstrou ter um bom desempenho em termos de conversão e estabilidade, sugerindo que também poderia mostrar uma resistência à formação de coque e uma eficácia na regeneração comparável ou superior aos outros dois catalisadores.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este estudo enfatiza a necessidade de uma abordagem holística na avaliação de catalisadores, considerando atividade catalítica, estabilidade e capacidade de regeneração. Os suportes de alumina com diferentes estruturas e morfologias foram sintetizados com sucesso usando quatro métodos: Sol-gel (SG), Pechini (PC), Hidrotermal (HT) e Combustão por micro-ondas (CM). O método de combustão por micro-ondas mostrou-se particularmente eficiente e vantajoso devido à sua praticidade e rapidez, sem a necessidade de controle de pH ou temperatura.

A impregnação via umidade incipiente provou ser um método eficiente para a preparação dos catalisadores. O catalisador CCM se destacou nos testes de reforma a seco do metano com etapa de regeneração, mostrando maior atividade, melhor capacidade de regeneração e menor desativação. Enquanto isso, o CHT, embora inicialmente eficaz, sofreu uma desativação significativa, e o CSG teve um desempenho moderado.

As diferenças nos resultados podem ser atribuídas às variações nas propriedades físicas e químicas oriundas dos diferentes métodos de síntese, afetando a distribuição do níquel no suporte, a área superficial, a cristalinidade e a acessibilidade aos sítios ativos. Esses fatores são cruciais para a eficiência e resistência à desativação catalítica.

Recomenda-se uma análise detalhada dos suportes, empregando técnicas avançadas para avaliar a textura, porosidade e área superficial, além de análises de MEV para identificar a formação de coque na superfície dos catalisadores. Mais ensaios catalíticos são sugeridos, particularmente focando na regeneração catalítica e testando os catalisadores em pelo menos três ciclos de regeneração.

Em conclusão, a seleção de catalisadores para RSM deve levar em conta tanto a atividade inicial quanto a capacidade de manter essa atividade após ciclos de regeneração. O CCM surge como o catalisador mais promissor, seguido pelo CSG, enquanto o CHT apresenta limitações para uso contínuo em processos industriais. Este estudo sublinha a importância de múltiplos parâmetros na avaliação de catalisadores para o desenvolvimento de processos catalíticos mais eficientes e sustentáveis.

REFERÊNCIAS

ADANS, Y. F., BALLARINI, A. D., MARTINS, A. R., *et al.* "Performance of Nickel Supported on γ -Alumina Obtained by Aluminum Recycling for Methane Dry Reforming", **Catalysis Letters**, v. 147, n. 8, p. 2057–2066, 17 ago. 2017. DOI: 10.1007/s10562-017-2088-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-017-2088-3>. Acesso em: 16 out. 2023.

ASENCIOS, Y. J. O., MARCOS, F. C. F., ASSAF, J. M., *et al.* "oxidative-reforming of methane and partial oxidation of methane reactions over nio/pro2/zro2 catalysts: effect of nickel content", **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 627–636, set. 2016. DOI: 10.1590/0104-6632.20160333s20150056.

BAHARI, M. B., MAMAT, C. R., JALIL, A. A., *et al.* "Mesoporous alumina: A comprehensive review on synthesis strategies, structure, and applications as support for enhanced H₂ generation via CO₂-CH₄ reforming", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 98, p. 41507–41526, 19 dez. 2022. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.145. Acesso em: 7 nov. 2023.

BAMATRAF, N. A., ALRESHAIDAN, S. B., IBRAHIM, A. A., *et al.* "Different supported Ni catalysts for dry reforming of methane: Effect of calcination temperature", **Journal of King Saud University - Science**, v. 35, n. 10, p. 102958, dez. 2023. DOI: 10.1016/j.jksus.2023.102958.

BARTHOLOMEW, C. H. "Mechanisms of catalyst deactivation", **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, abr. 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

BARTON, R. R., CARRIER, M., SEGURA, C., *et al.* "Ni/HZSM-5 catalyst preparation by deposition-precipitation. Part 1. Effect of nickel loading and preparation conditions on catalyst properties", **Applied Catalysis A: General**, v. 540, p. 7–20, jun. 2017. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.03.040.

BDEC – **Bases de Estruturas Cristalinas**. Disponível em: <<https://bdec.dotlib.com.br/>> Acesso em: 15 de novembro de 2023.

BITENCOURT, J. F. S., VENTIERI, A., GONÇALVES, K. A., *et al.* "A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol–gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM", **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 52–54, p. 2956–2959, dez. 2010. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.047.

BRADFORD, M. C. J., VANNICE, M. A. "CO₂ Reforming of CH₄", **Catalysis Reviews**, v. 41, n. 1, p. 1–42, 2 fev. 1999. DOI: 10.1081/CR-100101948.

BRAGA, A. H., OLIVEIRA, D. C. de, BUENO, J. M. C., *et al.* "efeito da composição metálica nas propriedades catalíticas de co e ni para reforma a vapor do etanol". fev. 2015. **Anais [...]** São Paulo, Editora Edgard Blücher, fev. 2015. p. 10330–10337. DOI: 10.5151/chemeng-cobeq2014-0952-22172-179702.

BROWN, S. "Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude", **Platinum Metals Review**, v. 55, n. 4, p. 263–267, 1 out. 2011. DOI: 10.1595/147106711X593717.

BUELNA, G., LIN, Y. S. "Sol-gel-derived mesoporous γ -alumina granules", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 30, n. 2–3, p. 359–369, set. 1999. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00065-7.

CAZULA, B. B., FONSECA, R. O. da, NORONHA, F. B., *et al.* "Desempenho de catalisadores Ni/Si-MCM-41 na reforma a seco do metano para geração de H₂: avaliação de TEOS e cinzas de casca de arroz como fontes de sílica no preparo do suporte catalítico", **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021. DOI: 10.1590/s1517-707620210002.1292.

CHAUDHARY, P. K., DEO, G. "Influence of particle size and metal-support interaction on the catalytic performance of Ni-Al₂O₃ catalysts for the dry and oxidative-dry reforming of methane", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 646, p. 128973, ago. 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128973.

CHEN, S., LEI, H., CHEN, R. "Preparation of porous alumina/ceria composite abrasive and its chemical mechanical polishing behavior", **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 31, n. 2, 1 mar. 2013. DOI: 10.1116/1.4792373.

CHO, J., BOCCACCINI, A. R., SHAFFER, M. S. P. "Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes", **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 8, p. 1934–1951, 1 abr. 2009. DOI: 10.1007/s10853-009-3262-9.

COATES, J., "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach". **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, [S.l.], Wiley, 2000. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606.

COMYNS, A. E. "Chemical process technology. J.A. Moulijn, M. Makkee and A. van Diepen. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2001." ISBN 0-471-63062-4, **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 956–956, dez. 2001. DOI: 10.1002/aoc.202.

COSTA, M., LIRA, H., RIBEIRO, P., *et al.* "Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini", **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, n. 2, p. 171–182, jun. 2014. DOI: 10.1590/S1517-70762014000200011.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray diffraction**. 3. ed. Prentice Hall, 2001.

DEBECKER, D. P., MUTIN, P. H. "Non-hydrolytic sol–gel routes to heterogeneous catalysts", **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 9, p. 3624, 2012. DOI: 10.1039/c2cs15330k.

EGOROVA, S., MUKHAMED'YAROVA, A., NESTEROVA, O., *et al.* "Formation of Phases and Porous System in the Product of Hydrothermal Treatment of χ -Al₂O₃", **Coatings**, v. 8, n. 1, p. 30, 11 jan. 2018. DOI: 10.3390/coatings8010030.

ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. (Org.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. [S.l.], Wiley, 1997.

EWBANK, J. L., KOVARIK, L., DIALLO, F. Z., *et al.* "Effect of metal–support interactions in Ni/Al₂O₃ catalysts with low metal loading for methane dry reforming", **Applied Catalysis A: General**, v. 494, p. 57–67, mar. 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.01.029.

FAKHIMI, O., NAJAFI, A., KHALAJ, G. "A facile rout to obtain Al₂O₃ nanopowder via recycling aluminum cans by sol-gel method", **Materials Research Express**, v. 7, n. 4, p. 045008, 1 abr. 2020. DOI: 10.1088/2053-1591/ab8653.

FARAMAWY, S., EL-NAGGAR, A. Y., EL-FADLY, A. M., *et al.* "Silica, alumina and aluminosilicates as solid stationary phases in gas chromatography", **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S765–S775, set. 2016. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.08.015.

FATIMAH, T., NOVIYANTI, A., JULIANDRI, J., *et al.* "Synthesis and characterization of gamma alumina and its adsorption capability test for Pomalaa magnesium laterite, Southeast Sulawesi", **Indonesian Mining Journal**, v. 22, n. 1, p. 1–18, 2019. DOI: 10.30556/imj.Vol22.No1.2019.977.

FIGUEREDO, G. P., MEDEIROS, R. L. B. A., MACEDO, H. P., *et al.* "A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO₃ and commercial α -Al₂O₃", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 24, p. 11022–11037, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.224.

FRANZ, R., PINTO, D., USLAMIN, E. A., *et al.* "Impact of Promoter Addition on the Regeneration of Ni/Al₂O₃ Dry Reforming Catalysts", **ChemCatChem**, v. 13, n. 23, p. 5034–5046, 7 dez. 2021. DOI: 10.1002/cctc.202101080.

GANGWAR, J., GUPTA, B. K., TRIPATHI, S. K., *et al.* "Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis", **Nanoscale**, v. 7, n. 32, p. 13313–13344, 2015. DOI: 10.1039/C5NR02369F.

GOLDBOURT, A., LANDAU, M. V., VEGA, S. "Characterization of Aluminum Species in Alumina Multilayer Grafted MCM-41 Using ²⁷Al FAM(II)-MQMAS NMR", **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 724–731, 1 jan. 2003. DOI: 10.1021/jp0217132.

GONÇALVES, C. L., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, M. M., *et al.* "Síntese e caracterização de catalisadores SnO₂.Nb suportado em argila maranhense", **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 5 mar. 2018. DOI: 10.1590/s1517-707620170001.0308.

GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., GUTIÉRREZ-ORTIZ, JoséI., GONZÁLEZ-ORTIZ^DE ELGUEA, C., *et al.* "Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 120, n. 1–3, p. 185–196, jun. 1997. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00443-8.

GOULART, T., SMARZARO, J., ESTEVES, L. M., *et al.* "Influência do teor de molibdênio em catalisadores de cobalto e molibdênio suportado em óxido de magnésio para a produção de nanotubos de carbono", **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 3, 2020. DOI: 10.1590/s1517-707620200003.1089.

HAN, K. R., LIM, C. S., HONG, M., *et al.* "Preparation Method of Submicrometer-Sized α -Alumina by Surface Modification of γ -Alumina with Alumina Sol", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 750–754, 21 abr. 2000. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01269.x.

HUANG, T., MAO, S., ZHOU, G., *et al.* "Hydrothermal synthesis of vanadium nitride and modulation of its catalytic performance for oxygen reduction reaction", **Nanoscale**, v. 6, n. 16, p. 9608, 3 jul. 2014. DOI: 10.1039/C4NR02646B.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change**. [S.l.], Cambridge University Press, 2015.

IRMAK, S., "Improving Hydrogen Production Yield in Hydrothermal Gasification Processes through Novel Metal Catalysts". **Clean Energy Technologies - Hydrogen and Gasification Processes**, [S.l.], IntechOpen, 2022. DOI: 10.5772/intechopen.106289.

JAIN, S. R., ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. R. "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71–79, jan. 1981. DOI: 10.1016/0010-2180(81)90111-5.

JIANG, Z., XIAO, T., KUZNETSOV, V. L., *et al.* "Turning carbon dioxide into fuel", **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1923, p. 3343–3364, 28 jul. 2010. DOI: 10.1098/rsta.2010.0119.

JONES, C. A., *et al.* (2016). The role of the support in metal catalysed particulate methane oxidation, **Catalysis Today**, 264, 139-145.

KOVARIK, L., BOWDEN, M., SHI, D., *et al.* "Unraveling the Origin of Structural Disorder in High Temperature Transition Al₂O₃: Structure of θ -Al₂O₃", **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 20, p. 7042–7049, 27 out. 2015. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02523.

LI, P., HU, X., ZHANG, L., *et al.* "Sol–gel nanocasting synthesis of patterned hierarchical LaFeO₃ fibers with enhanced catalytic CO oxidation activity", **Nanoscale**, v. 3, n. 3, p. 974, 2011. DOI: 10.1039/c0nr00760a.

LI, X., LI, D., TIAN, H., *et al.* "Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 683–694, 1 mar. 2017. DOI: 10.1016/J.APCATB.2016.09.071. Acesso em: 16 nov. 2023.

LIN, J., YANG, Z., ZHAO, X., *et al.* "Kinetics and mechanistic insights into the hydrothermal synthesis of alumina microrods", **Chemical Engineering Science**, v. 244, p. 116817, nov. 2021. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116817.

LIU, C., YE, J., JIANG, J., *et al.* "Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane", **ChemCatChem**, v. 3, n. 3, p. 529–541, 7 mar. 2011. DOI: 10.1002/cctc.201000358.

LIU, Z., GRINTER, D. C., LUSTEMBERG, P. G., *et al.* "Dry Reforming of Methane on a Highly-Active Ni-CeO₂ Catalyst: Effects of Metal-Support Interactions on C–H Bond Breaking", **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 26, p. 7455–7459, 20 jun. 2016a. DOI: 10.1002/anie.201602489.

LOU, Y., XU, J., ZHANG, Y., *et al.* "Metal-support interaction for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to single atoms", **Materials Today Nano**, v. 12, p. 100093, dez. 2020. DOI: 10.1016/j.mtnano.2020.100093.

LOWELL, S., SHIELDS, J. E., THOMAS, M. A., *et al.* **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Dordrecht, Springer Netherlands, 2004. v. 16.

MAIA, T. A., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M., *et al.* "Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/gama-Al₂O₃", **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339–345, abr. 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000200019.

MALUF, S. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. "Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano", **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 181–187, mar. 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000200007.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C., ŽILKOVÁ, N., PÉREZ-PARIENTE, J., *et al.* "Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized Mesoporous Aluminas", **Catalysis Reviews**, v. 50, n. 2, p. 222–286, maio 2008. DOI: 10.1080/01614940701804042.

MAZIVIERO, F. V., MEDEIROS, R. L. B. A., MELO, D. M. A., *et al.* "Synthesis of alumina by microwave-assisted combustion method using low fuel content and its use as catalytic support for dry reforming of methane", **Materials Chemistry and Physics**, v. 264, p. 124408, maio 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124408.

MAUD - **Materials Analysis Using Diffraction**. Disponível em: <<http://www.ing.unitn.it/~maud/>> Acesso em: 15 de novembro de 2023.

MCCAFFERTY, L., O'ROURKE, C., MILLS, A., *et al.* "Light-driven generation of chlorine and hydrogen from brine using highly selective Ru/Ti oxide redox catalysts", **Sustainable Energy & Fuels**, v. 1, n. 2, p. 254–257, 2017. DOI: 10.1039/C6SE00057F.

MEDEIROS, R. L. B. A., MACEDO, H. P., OLIVEIRA, A. A. S., *et al.* "Síntese de MgAl₂O₄ por combustão assistida por micro-ondas: influência dos parâmetros de síntese na formação e na estrutura cristalina", **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p. 191–197, jun. 2016. DOI: 10.1590/0366-69132016623621961.

MEDEIROS, Rodolfo L.B.A., FIGUEREDO, G. P., MACEDO, H. P., *et al.* "One-pot microwave-assisted combustion synthesis of Ni-Al₂O₃ nanocatalysts for hydrogen production via dry reforming of methane", **Fuel**, v. 287, p. 119511, mar. 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119511.

MELONI, E., MARTINO, M., PALMA, V. "A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming", **Catalysts**, v. 10, n. 3, p. 352, 22 mar. 2020. DOI: 10.3390/catal10030352.

METZ, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., & Meyer, L. (Eds.). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. **Cambridge University Press**. 2007.

MIZUKAMI, F. "Design of Solid Catalysts by Sol-gel Method Using Organic Polydentate Ligands and Their Catalytic Performance", **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 51, n. 6, p. 332–347, 2008. DOI: 10.1627/jpi.51.332.

MORENO RUIZ, Y. P., MONCADA, E., ZIMNOCH DOS SANTOS, J. H. "Supported Catalyst (nBuCp)₂ ZrCl₂ on Nano/Micro Domains for High Performance Ethylene Polymerization", **ChemCatChem**, v. 15, n. 14, 21 jul. 2023. DOI: 10.1002/cctc.202300465.

MUHLER, M. "*J. M. Thomas and W. J. Thomas*: Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, 1997, ISBN 3-527-29239-X, Preis: 88, – DM", **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 101, n. 10, p. 1560–1560, 18 out. 1997. DOI: 10.1002/bbpc.199700023.

MUNRO, M. "Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 1919–1928, 20 jan. 2005. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x.

MURADOV, N., VEZIROGLU, T. "'Green' path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 23, p. 6804–6839, dez. 2008. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.054.

NEIVA, L. S., COSTA, A. C. F. M., ANDRADE, H. M. C., *et al.* "Reforma catalítica do metano sobre 1,5%Ni/α-Al₂O₃ dopado com elementos metálicos diferentes", **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 186–194, jun. 2012. DOI: 10.1590/S0366-69132012000200008.

NIU, J., ZHANG, C., LIU, H., *et al.* "Unraveling the effects of Ni particle size and facet on CH₄ activation: From cluster to nanoparticle", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 51, p. 19486–19493, jun. 2023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.02.044.

OCVIRK, M., RISTIĆ, A., ZABUKOVEC LOGAR, N. "Synthesis of Mesoporous γ-Alumina Support for Water Composite Sorbents for Low Temperature Sorption Heat Storage", **Energies**, v. 14, n. 22, p. 7809, 22 nov. 2021. DOI: 10.3390/en14227809.

PAKHARE, D., SPIVEY, J. "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts", **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7813–7837, 7 fev. 2014a. DOI: 10.1039/C3CS60395D.

PALOMARES, A. E., FRANCH, C., CORMA, A. "A study of different supports for the catalytic reduction of nitrates from natural water with a continuous reactor", **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 90–94, ago. 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.05.015.

PANDA, P. K., SAHOO, B., RAMAKRISHNA, S. "Hydrogen Production, Purification, Storage, Transportation, and Their Applications: A Review", **Energy Technology**, v. 11, n. 7, 30 jul. 2023. DOI: 10.1002/ente.202201434.

PENG, Z., QING, Z., JING, L., *et al.* "Research Progress of Ni-based Composite Catalysts for Methane Dry Reforming", **Journal of Inorganic Materials**, v. 33, n. 9, p. 931, 2018. DOI: 10.15541/jim20170585.

PEREZ, R. F., ALBUQUERQUE, E. M., BORGES, L. E. P., *et al.* "Aqueous-phase tandem catalytic conversion of xylose to furfuryl alcohol over [Al]-SBA-15 molecular sieves", **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 19, p. 5350–5358, 2019. DOI: 10.1039/C9CY01235D.

QUAN, C., GAO, N., WANG, H., *et al.* "Ethanol steam reforming on Ni/CaO catalysts for coproduction of hydrogen and carbon nanotubes", **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 3, p. 1255–1271, 10 mar. 2019. DOI: 10.1002/er.4365.

RAN, R., XIONG, G., YANG, W. "An in-situ modified sol–gel process for monolith catalyst preparation used in the partial oxidation of methane", **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 1854–1859, 22 maio 2002. DOI: 10.1039/b110820b.

REGO DE VASCONCELOS, B., PHAM MINH, D., SHARROCK, P., *et al.* "Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming", **Catalysis Today**, v. 310, p. 107–115, jul. 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.05.092.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "Making Fuels from Biomass", **Science**, v. 308, n. 5727, p. 1421–1422, 3 jun. 2005. DOI: 10.1126/science.1113354.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "New aspects of syngas production and use", **Catalysis Today**, v. 63, n. 2–4, p. 159–164, dez. 2000. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00455-7.

ROSTRUP-NIELSEN, J., TRIMM, D. L. "Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 48, n. 1–3, p. 155–165, 30 jun. 1977. DOI: 10.1016/0021-9517(77)90087-2. Acesso em: 16 nov. 2023.

ROSS, Julian RH. Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications. **Elsevier**, 2011.

RUCKENSTEIN, E., HU, Y. H. "Near 100% CO selectivity in CH₄ direct catalytic oxidation at low temperatures (700°C) under unsteady state conditions", **Catalysis Letters**, v. 35, n. 3–4, p. 265–269, 1995. DOI: 10.1007/BF00807182.

SALEM, R. E. P., CHINELATTO, A. S. A., CHINELATTO, A. L. "Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação", **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108–116, mar. 2014a. DOI: 10.1590/S0366-69132014000100016.

SANTOS, D. "Bi-reforma do biogás para a produção de hidrogênio utilizando precursores do tipo perovskita a base de níquel e lantânio suportados em óxidos mistos de cério-zircônia". 2017. **Universidade Federal de Uberlândia**, 2017. DOI: 10.14393/ufu.di.2019.77.

SANTOS, G. U. DOS, OKAMOTO, S., CORTEZ, G. G. "síntese e caracterização de óxidos mistos v/mn-co-al a partir de precursores tipo hidrotalcita e avaliação catalítica na reação de decomposição do isopropanol". jul. 2017. **Anais [...]** São Paulo, Editora Blucher, jul. 2017. p. 72–81. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2017-013.

SCHWENGBER, C. A., DA SILVA, F. A., SCHAFFNER, R. A., *et al.* "Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3688–3695, set. 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.07.001.

SHANG, Z., LI, S., LI, L., *et al.* "Highly active and stable alumina supported nickel nanoparticle catalysts for dry reforming of methane", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 302–309, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.019.

SHAREEF, M. F., ARSLAN, M., IQBAL, N., *et al.* "Development of Hydrotalcite Based Cobalt Catalyst by Hydrothermal and Co-precipitation Method for Fischer-Tropsch Synthesis", **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 12, n. 3, p. 357–363, 1 dez. 2017. DOI: 10.9767/bcrec.12.3.762.357-363.

SHEN, Y., LUA, A. C. "Sol-gel synthesis of Ni and Ni supported catalysts for hydrogen production by methane decomposition", **RSC Adv.**, v. 4, n. 79, p. 42159–42167, 2014. DOI: 10.1039/C4RA04379K.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. 1ª Edição. Rio de Janeiro: **Synergia**, 2011.

SONG, D. H., JUNG, U. H., KIM, Y. E., *et al.* "Influence of Supports on the Catalytic Activity and Coke Resistance of Ni Catalyst in Dry Reforming of Methane", **Catalysts**, v. 12, n. 2, p. 216, 14 fev. 2022. DOI: 10.3390/catal12020216.

SUCHANEK, W. L. "Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α -Al₂O₃) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 2, p. 399–412, 27 fev. 2010. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x.

SUGIMOTO, T., HASHIMOTO, T. "Preparation of Dense Ba_{1-x}Sr_xZr_{1-y}Y_yO_{3- δ} (y = 0.0, 0.1) Ceramics by Pechini Method", **Electrochemistry**, v. 82, n. 10, p. 833–838, 2014. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.833.

SUHASINEE BEHERA, P., BHATTACHARYYA, S., SARKAR, R. "Effect of citrate to nitrate ratio on the sol-gel synthesis of nanosized α -Al₂O₃ powder", **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15221–15226, dez. 2017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.057.

TAUSTER, S. J., FUNG, S. C., GARTEN, R. L. "Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide", **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 170–175, 1 jan. 1978. DOI: 10.1021/ja00469a029.

TROVARELLI, A., LLORCA, J. "Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?", **ACS Catalysis**, v. 7, n. 7, p. 4716–4735, 7 jul. 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b01246.

TRUEBA, M., TRASATTI, S. P. " γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects", **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, 24 set. 2005a. DOI: 10.1002/ejic.200500348.

VAN DE VOORDE, M., SELS, B. (Org.). **Nanotechnology in Catalysis**. [S.l.], Wiley, 2017.

WANG, P., WANG, S., LIN, R., *et al.* "Pre-Coking Strategy Strengthening Stability Performance of Supported Nickel Catalysts in Chloronitrobenzene Hydrogenation", **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1156, 26 set. 2021. DOI: 10.3390/catal11101156.

WANG, S., LU, G. Q. (Max), MILLAR, G. J. "Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art", **Energy & Fuels**, v. 10, n. 4, p. 896–904, 1 jan. 1996. DOI: 10.1021/ef950227t.

XIAO, Z., LI, P., ZHANG, S., *et al.* " Effects of Metal-Support Interactions and Interfaces on Catalytic Performance over M₂O₃-Supported Ni Catalysts", **International Journal of Energy Research**, v. 2023, p. 1–14, 9 fev. 2023. DOI: 10.1155/2023/6504914.

XU, J., SUN, K., ZHANG, L., *et al.* "A Novel Synthesis Route of Butyric Acid from Hydrogenation of Maleic Anhydride over Pd/TiO₂ Catalysts", **Catalysis Letters**, v. 107, n. 1–2, p. 5–11, fev. 2006. DOI: 10.1007/s10562-005-9724-z.

XUE, L., WEI, J., ZHANG, D., *et al.* "Tuning the structure of alumina", **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 4, p. 1119–1126, 26 ago. 2015. DOI: 10.1007/s10934-015-9987-8.

YUAN, Q., YIN, A.-X., LUO, C., *et al.* "Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability", **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 11, p. 3465–3472, 1 mar. 2008. DOI: 10.1021/ja0764308.

ZHANG, W., WANG, Y., XIE, M., *et al.* "Ordered crystalline mesoporous γ -alumina fabricated by vacuum-promoted self-assembly and alkaline hydrothermal method", **Materials Letters**, v. 163, p. 122–125, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.082.

ZHANG-LONG, G., LI-QIONG, H., WEI, C., *et al.* "Effects of Promoter on NiMgAl Catalyst Structure and Performance for Carbon Dioxide Reforming of Methane", **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 30, n. 4, p. 723–728, 2014. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201402242.

APÊNDICE:
RELATÓRIO DE ESTÁGIO
SUPERVISIONADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQ
ESTÁGIO SUPERVISIONADO - DEQ0537

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO: ESTUDO E
ACOMPANHAMENTO DAS UNIDADES DE PROCESSAMENTO
E TRATAMENTO DE FLUIDOS DO POLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ

Raony Assunção da Silva Borges

Natal – RN

2012

Raony Assunção da Silva Borges

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO: ESTUDO E
ACOMPANHAMENTO DAS UNIDADES DE PROCESSAMENTO
E TRATAMENTO DE FLUIDOS DO POLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ

Relatório de estágio supervisionado apresentado junto ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de graduado em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Supervisores: Eng.^a Andressa Mendes Costa

Eng.^a Roberta Viana Araújo Chaves

Período: 30 de Julho de 2012 a 31 de Dezembro de 2012

Natal – RN

2012

DEDICATÓRIA

Este relatório de estágio é dedicado:

A Deus por ter me ajudado em todos os momentos, por abrir caminhos e me guiar para as melhores escolhas. Dando-me força e sabedoria para superar todas as dificuldades encontradas.

*Aos meus pais, **Zilda de Zé da Silva Borges e Sebastião Dantas Borges**, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida, pelo amor, educação, apoio e confiança que em mim depositaram.*

*As minhas irmãs **Vitória Régia da Silva Borges e Vida Maria da Silva Borges**, meu irmão **Jacques Cousteau da Silva Borges**, e sua esposa **Geisy do Nascimento Bento Borges**, pelo carinho e apoio em todos os momentos dessa caminhada. E aos meus sobrinhos.*

A mim, por essa conquista.

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar este estágio e concluí-lo.

A minha família, em especial aos meus pais **Sebastião Dantas Borges e Zilda de Zé da Silva Borges**, por terem confiado e acreditado em mim e hoje presenciarem a realização desse sonho.

A todo o corpo docente do DEQ, pela dedicação em compartilhar conhecimentos para minha formação. Em particular a Prof.^a **Josette Lourdes de Sousa Melo**, o Prof. **Gilson Gomes de Medeiros** e ao Prof. **Domingos Fabiano de Santana Souza**, pela orientação e dedicação, que contribuiu para o meu crescimento individual e profissional.

A todos do **PRH-14 da ANP**, pelo apoio e suporte.

Aos meus colegas de graduação: **Felipe Pedro da Costa Gomes, Maycon Bruno de S. Silva, Antônio Italo Alves de Oliveira, Mariana Caroline de Góis M. Guimarães, Priscilla Cibelle de Souza** por me ajudarem a superar as dificuldades encontradas ao longo destes quatro anos na UFRN e pelos momentos divertidos que passamos. Em especial aos meus amigos: **Janaína Medeiros da Silva, Pedro Glauto de Farias e Silva, Marília Caroline Cavalcante de Sá e Petrucia Karine Santos de Brito**, pelo papel importante que vocês tiveram.

Ao meu orientador de estágio da **Carlson Pereira de Souza**, por conduzir o desenvolvimento desse trabalho.

As minhas supervisoras de estágio da Petrobras engenheiras **Andressa Mendes Costa, Roberta Viana Araújo Chaves**, pelos valiosos conhecimentos compartilhados que muito contribuíram para minha formação prática de engenheiro, e minha co-supervisora engenheira de segurança **Sheyla Foeppel Uchoa Rocha**, por toda orientação, dedicação e companheirismo.

Ao Engenheiro **Fabrisio Campos Moreira**, Gerente Setorial da Unidade de Operação e Processamento de Fluidos do Polo de Guamaré, por ter concedido a oportunidade de estágio na área de processo em uma empresa de referência internacional como é a Petrobras, e por toda orientação e dedicação.

À Petrobras, pela oportunidade do estágio, por toda estrutura e suporte que contribuiu de forma grandiosa para o meu desenvolvimento profissional e pessoal, e por me aceitar de portas abertas, permitindo-me vivenciar na prática os conhecimentos adquiridos durante a graduação. Aos engenheiros de processamento **Ricardo Bagdonas, Rui Motomu Itto, Murilo Petry Prado e Max Dantas Gadelha de Freitas**, e ao engenheiro de equipamentos **Claudio Luiz Pontes**, que contribuíram para enriquecer meus conhecimentos durante o período de estágio. Em especial aos amigos da OPF: **Irismar Lira de Araújo, Auberan Varela de Souza, João Maria A. do Nascimento e Angélica Soares da Silva**. E ainda aos supervisores e aos operadores do Polo Industrial de Guamaré pela paciência e atenção dedicadas ao esclarecer minhas dúvidas, em destaque, ao operador **Igor Pereira Monastirski**.

Ao Gerente do UTPF **Gilberto Hosokawa** pela concessão da vaga de estágio.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma nesse período, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. DESCRIÇÃO DA EMPRESA	10
2.1. Petrobras	11
2.2. Polo Industrial de Guamaré	12
2.3. Datas Importantes	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1. Descrição geral das operações na UTPF, e RPCC no Polo de Guamaré.....	16
3.2. Descrição das unidades de tratamento e processamento de fluido no Polo de Guamaré 19	
3.2.1. Descrição das operações auxiliares no Polo de Guamaré.....	19
3.2.1.1. Operações de medição de fluidos do Polo Industrial de Guamaré.....	19
3.2.1.1.1. Medição da produção bruta de petróleo de Ubarana	20
3.2.1.1.2. Medição da produção bruta de petróleo de Pescada e Arabaiana.....	21
3.2.1.1.3. Operação da EMED de gás de coleta de Ubarana.	21
3.2.1.1.4. Operação da EMED de gás de injeção e gás lift de Ubarana	21
3.2.1.1.5. Operação da EMED de Pescada	22
3.2.1.2. Sistema de coleta de condensado (Slug-catcher).....	22
3.2.1.3. Unidade de estabilização de condensado de Pescada e Arabaiana.....	23
3.2.1.4. Estação de compressão de Ubarana (ECUBs).....	24
3.2.1.5. Unidade central de compressores de Ar	26
3.2.1.5.1. Ar de instrumentos	27
3.2.1.5.1. Ar de serviço.....	27
3.2.2. Descrição das unidades de tratamento de fluidos no Polo de Guamaré	27
3.2.2.1. Tratamento do óleo	28
3.2.2.1.1. Estação de Tratamento de Óleo (ETO).....	29
3.2.2.2. Tratamento da água	31
3.2.2.2.1. Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).....	32
3.2.2.2.2. Unidade de Remoção de Sulfetos (URS)	34
3.2.2.2.3. Estação de Injeção de água de Ubarana (EIA)	35
3.2.2.2.4. Estação de Tratamento de Água (ETA).....	37
3.2.2.3. Tratamento do gás	39
3.2.2.3.1. Unidade de Tratamento de Gás (UTG).....	39
3.2.3. Descrição das unidades de processamento de fluidos no Polo de Guamaré	42

3.2.3.1. Processamento de gás natural	42
3.2.3.1.1. Unidade de Processamento de Gás Natural I (UPGN I).....	43
3.2.3.2. Processamento do óleo	53
3.2.3.2.1. Unidade de Diesel.....	53
3.2.3.2.2. Unidade de QAV – Querosene de Aviação.....	56
3.2.3.2.3. Unidade de tratamento cáustico de QAV	60
4. ATIVIDADES REALIZADAS	64
4.1. Atividades propostas no plano de estágio	66
4.1.1. Estudo das unidades da UTPF do Polo Industrial de Guamaré.....	66
4.1.2. Acompanhamento diário das unidades	66
4.1.3. Elaboração de planilha de análise das auditorias em PT da OPF	67
4.1.4. Estudo e análise de um trocador de calor casco e tubos	69
4.1.5. Elaboração de planilha de indicadores de eficiência das Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs)	70
4.1.6. Elaboração de planilhas para criação do ambiente APLAT do módulo By-Pass da UO-RNCE/UTPF/OPF	71
4.1.7. Análise das interfaces e condições de fornecimento de serviços entre as unidades do ABAST e do E&P	72
4.1.8. Estudo e análise da eficiência térmica dos fornos da UTPF.....	73
4.1.9. Elaboração de planilha para dados da caracterização e monitoramento da qualidade da água de consumo humano na UTPF.	75
4.2. Outras atividades realizadas	77
4.2.1. Acompanhamento da intervenção das ETEs da UTPF.....	77
4.2.2. Visita ao laboratório	78
4.2.3. Participação nas reuniões semanais de análise crítica	78
4.2.4. Visita à sonda de perfuração, próximo ao Polo Industrial de Guamaré	80
4.2.5. Participação da Semana Interna de Prevenção de Acidentes do Trabalho	80
4.3. Cursos realizados oferecidos pela Petrobras	81
4.3.1. Curso de Segurança, Meio Ambiente e Saúde (SMS) para operações realizadas no Polo Industrial de Guamaré	81
4.3.2. Curso de treinamento modular de Excel Avançado	81
5. CONCLUSÕES	83
6. REFERÊNCIAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Foto aérea do Polo Industrial de Guamaré.....	13
Figura 2: Macrofluxo do processo produtivo	18
Figura 3: Fluxograma dos processos de medição no Polo de Guamaré	22
Figura 4: Macrofluxo do tratamento de fluidos no polo de Guamaré	28
Figura 5: Fluxograma geral do tratamento de óleo no polo de Guamaré.....	29
Figura 6: Diagrama de blocos do processo da ETO	31
Figura 7: Diagrama de blocos do processo da ETE.....	36
Figura 8: Diagrama de blocos do processo da ETA	38
Figura 9: Diagrama de blocos do processo da UTG I e II.....	41
Figura 10: Diagrama de blocos do processo da UPGN I.....	47
Figura 11: Diagrama de blocos do processo da UPGN II	50
Figura 12: Diagrama de blocos do processo da UPGN III	52
Figura 13: Diagrama de blocos do processo da Unidade de Diesel	56
Figura 14: Diagrama de blocos do processo da Unidade de QAV.....	60
Figura 15: Diagrama de blocos do processo da Unidade Tratamento de QAV	63
Figura 16: Tela da planilha geral de acompanhamento.....	67
Figura 17: Tela da planilha análise das auditorias em PT	68
Figura 18: Tela da planilha com os dados de projeto e variáveis em análise.....	69
Figura 19: Tela da planilha com análise da carga térmica do permutador	70
Figura 20: Tela da planilha de indicadores de eficiência das UPGNs.....	71
Figura 21: Tela da planilha de informações das matrizes de intertravamento	72
Figura 22: Tela da planilha de indicadores de utilidades e serviços	73
Figura 23: Tela da apresentação dos indicadores de utilidades e serviços.....	73
Figura 24: Tela da planilha do cálculo de rendimento dos fornos.....	74
Figura 25: Tela da planilha de monitoramento da qualidade da água na UTPF	76
Figura 26: Trabalho conjunto das equipes na substituição do header de descarga das ETEs	77

BORGES, Raony Assunção da Silva - Estudo e Acompanhamento das Unidades de Processamento e Tratamento de Fluidos do Polo Industrial de Guamaré. Relatório de Estágio Supervisionado - Petrobras S.A., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal - RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Supervisores: Eng.^a Andressa Mendes Costa; Eng.^a Roberta Viana Araújo Chaves

Resumo: O Estágio Supervisionado (DE0537) no curso de graduação em Engenharia Química da UFRN é uma atividade de caráter obrigatório, sendo entendido como uma oportunidade de aprendizado e desenvolvimento de competências profissionais na área de formação, além da complementação do ensino, por meio de atividades de aprendizagem profissional, cultural e social para o estudante, através da participação em situações práticas de trabalhos ligados diretamente a sua área de formação. Assim, o presente relatório visa relatar as atividades realizadas pelo aluno Raony Assunção da Silva Borges, durante o estágio supervisionado, na empresa Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobrás, realizado nas dependências da Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE), na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF) do Polo Industrial de Guamaré, no setor de Operação do Processamento de Fluidos (OPF), no período de 30 de Julho de 2012 a 31 de Dezembro de 2012, com carga horária superior a 360 horas, sob orientação do professor Carlson Pereira de Souza do Departamento de Engenharia Química da UFRN, e supervisão das engenheiras de processamento Andressa Mendes Costa e Roberta Viana Araújo Chaves. No referido estágio foi promovido o contato do aluno com as atividades do engenheiro químico nas unidades de processamento e tratamento de fluidos do polo de Guamaré, durante esse período foram desenvolvidas as seguintes atividades: estudo das unidades da UTPF; acompanhamento diário das características das cargas e dos produtos do processo; análise da eficiência térmica dos fornos da UTPF; estudo e análise de um trocador de calor; acompanhamento da intervenção das ETEs; visita ao laboratório; visita à sonda de perfuração; participação semanal em reuniões de análise crítica com o gerente, engenheiros e supervisores; elaboração de planilhas de acompanhamento para a otimização do processo; participação em diversos cursos e palestras para conhecimento e auxílio nas atividades desenvolvidas, entre outras atividades.

Palavras-chave: Petrobrás. Guamaré. UTPF. OPF. UPGN. Engenharia de Processos.

CAPÍTULO 01 – INTRODUÇÃO

Neste relatório serão apresentadas as atividades desenvolvidas, descrição dos fatos observados, fundamentados em conhecimentos adquiridos, e experiências vivenciadas referentes ao estágio supervisionado realizado na Petrobras, no setor de Operação do Processamento de Fluidos (OPF), na área da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF) pertencente à Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE).

Em cumprimento a carga horária remanescente para a conclusão do curso de Engenharia Química, e atendendo o cronograma do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Estágio Supervisionado a que se refere esse relatório foi realizado durante o período de 30 de Julho de 2012 a 31 de Dezembro de 2012, objetivando integrar os conhecimentos adquiridos na graduação com as diversas experiências práticas vividas em uma empresa de grande porte, com foco na área de tratamento e processamento de fluidos.

O Estágio é uma atividade acadêmica específica, definido como o ato educativo escolar supervisionado, desenvolvido no ambiente de trabalho, que visa proporcionar aprendizagem prática, mediante experiências profissionais, sob a responsabilidade e coordenação da Instituição de Ensino e assistidos por um Supervisor Técnico na área de desenvolvimento do Estágio. Sendo assim, não gera oportunidade de admissão, apenas visa o conhecimento prático.

A Petrobras esporadicamente, através do Instituto Euvaldo Lodi (IEL), promove processo seletivo para o Programa de Estágio da Petrobras para acadêmicos das áreas de engenharia. Assim, o estágio na empresa visa contribuir para o aprendizado e desenvolvimento de competências profissionais na área de formação do estagiário, preparando-o para o mercado de trabalho. Portanto, constitui-se em importante instrumento de conhecimento e de integração do aluno na realidade social, do trabalho e econômica em sua área profissional de formação.

O presente relatório está organizado em seis capítulos: no Capítulo 1, é feita uma introdução geral; no Capítulo 2, apresenta-se uma descrição sucinta da empresa; no Capítulo 3, aborda-se a fundamentação teórica referente à área de atuação do estágio; no Capítulo 4, são relatadas as atividades desenvolvidas durante o estágio; e no Capítulo 5, são apresentadas as

CAPÍTULO 02 – DESCRIÇÃO DA EMPRESA

2.1. Petrobras

A Petrobras S.A. (Petróleo brasileiro S.A.) é empresa integrada de energia, que de forma rentável com responsabilidade social e ambiental, buscando a ecoeficiência nos processos e produtos. Está presente em 27 países, além de manter atividades na maior parte dos estados do Brasil, e tem ações negociadas nas principais bolsas de valores do mundo. Sociedade anônima de capital aberto que tem como acionista majoritário o governo do Brasil, a Petrobras atua nos seguintes setores: exploração e produção, refino, comercialização e transporte de óleo e gás natural, petroquímica, distribuição de derivados, energia elétrica, biocombustíveis e outras fontes renováveis de energia.

Várias dessas atividades são desenvolvidas pelas cerca de 300 subsidiárias, coligadas e controladas, que compõem o Sistema Petrobras, tendo a Petrobras S.A. como controladora. Esse grupo de empresas está distribuído por diferentes regiões do Brasil e localidades no exterior. A companhia também tem participação em negócios com diversas outras empresas, dentro e fora do país.

Marcada por uma trajetória de superação de desafios que conduziu a companhia a avanços tecnológicos significativos, como a conquista da liderança em exploração e produção de petróleo em águas profundas e a descoberta de óleo e gás na camada Pré-sal, a Petrobras é hoje a maior companhia da América Latina (Petróleo Brasileiro S.A.).

Criada em 3 de outubro de 1953 pelo então presidente Getúlio Vargas, a companhia vem, desde então, contribuindo sistematicamente para o desenvolvimento do país. Do salto tecnológico que representou a exploração em águas profundas à descoberta das imensas reservas de óleo e gás na camada Pré-sal, passando pela conquista da autossuficiência em 2006, a Petrobras impulsiona o crescimento do país por cinco décadas. Depois de mais de 40 anos de monopólio, a Petrobras passou a competir com outras empresas estrangeiras em 1997, quando o governo abriu as atividades da indústria petrolífera à iniciativa privada. A partir daí foram criadas a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), responsável pela regulação, fiscalização e contratação das atividades do setor e o Conselho Nacional de Política Energética, órgão encarregado de formular a política pública de energia.

Os 50 anos da Petrobras foram comemorados em 2003, com a produção de petróleo no Brasil e no exterior superando a marca de dois milhões de barris diários. No mesmo ano, a empresa democratizou suas políticas de patrocínio, por meio de seleções públicas destinadas a projetos culturais, ambientais e sociais. Em 2004, as energias renováveis ganharam impulso

com a inauguração da primeira usina eólica, na cidade de Macau, no Rio Grande do Norte. O empreendimento foi o primeiro da Petrobras a receber a certificação de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), segundo o Protocolo de Kioto (Petróleo Brasileiro S.A.).

Em 2007, a companhia anunciou a descoberta da área de Tupi, na Bacia de Santos, com grande concentração de petróleo e gás em seções da camada Pré-sal, localizada em grandes profundidades na costa brasileira. A camada Pré-sal prolonga-se por 800 quilômetros, de Santa Catarina ao Espírito Santo, e guardas estimados 80 bilhões de barris de petróleo e gás. A nova fronteira exploratória poderá aumentar em 50% as reservas de óleo e gás no país. A quantidade de petróleo encontrado é tão significativa que colocará a Petrobras e o Brasil em um novo cenário na indústria mundial. Em 2008, foi criada a subsidiária Petrobras Biocombustível, empresa responsável pelo desenvolvimento de projetos de produção e gestão de etanol e biodiesel. No dia 1º de maio de 2009, teve início à produção em Tupi, área do Pré-sal com jazidas de óleo leve e gás natural.

A Petrobras completa 59 anos, em um momento especial de sua história, registrando uma produção diária no Pré-sal de mais de 200 mil barris por dia.

A produção de petróleo deverá passar dos 2 milhões de barris/dia produzidos no ano passado para 4,2 milhões de barris em 2020. Atualmente a Petrobras é líder no setor petrolífero brasileiro e expande as operações para estar entre as cinco maiores empresas integradas de energia até 2020. Com a missão de atuar de forma segura e rentável, com responsabilidade social e ambiental, nos mercado nacional e internacional, fornecendo produtos e serviços adequados às necessidades dos clientes e contribuindo para o desenvolvimento do Brasil e dos países onde atua (Petróleo Brasileiro S.A.).

2.2. Polo Industrial de Guamaré

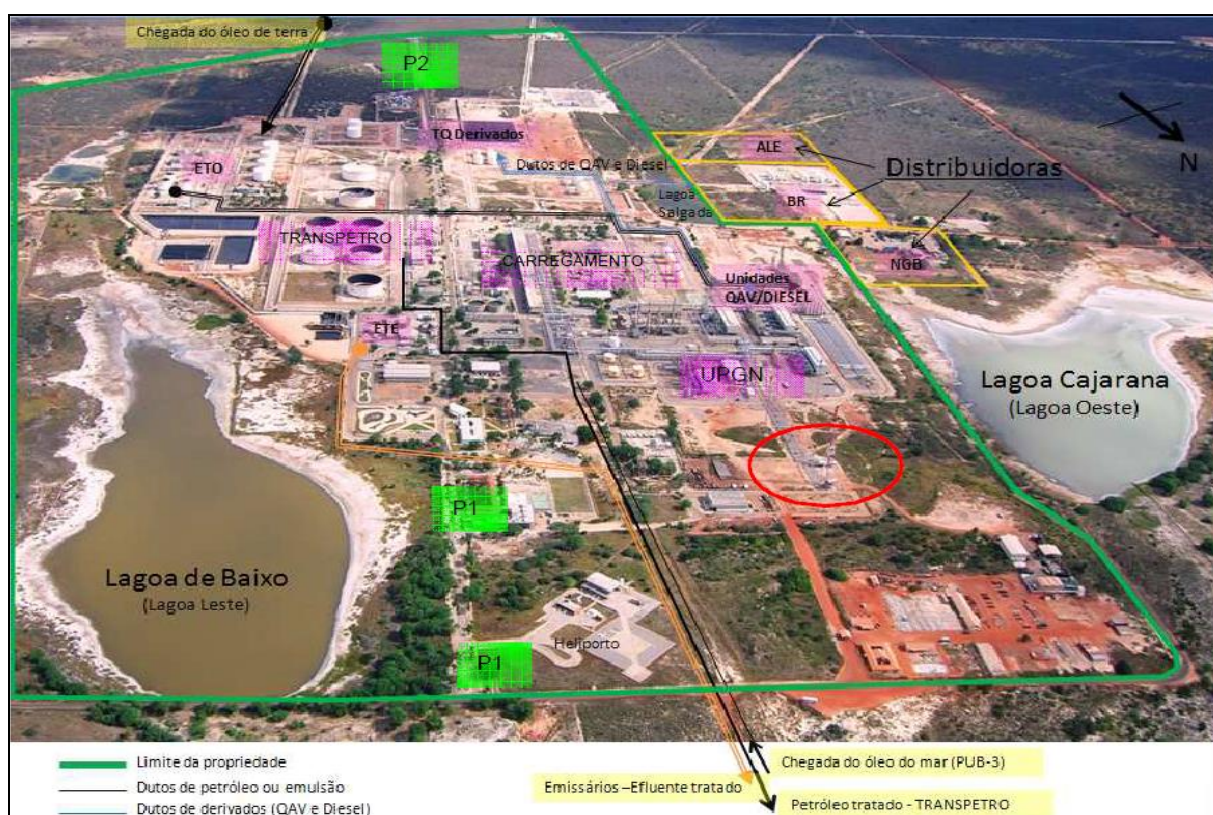
A Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE) está ligada a Gerência Executiva de E&P Norte e Nordeste. A UO-RNCE tem sede em Natal, e na sua estrutura possui uma Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos instalada no Polo Industrial Petrobras de Guamaré, além de três Ativos de Produção - Mossoró, Alto do Rodrigues e Mar.

A produção de petróleo e gás ocorre, em 71 campos produção, sendo 61 terrestres e dez marítimos, na Bacia Potiguar. No Ceará são dois campos terrestres e quatro marítimos. É no Rio Grande do Norte, na região do Vale do Açu, que está em operação o Projeto de

Injeção Contínua de Vapor (Vaporduto), sendo considerado o maior do mundo, com uma extensão de aproximadamente 30 km, e o primeiro a operar com vapor superaquecido.

O Polo Industrial de Guimarães situa-se no Estado do Rio Grande do Norte, inserido em área de vegetação nativa do tipo caatinga, está localizado próximo a cidade de Guimarães, na rodovia RN-221, Km-25, distando: 170 Km da cidade de Natal, aproximadamente 4 km do litoral e 500 metros do Centro de Defesa Ambiental – CDA, compreendendo uma área de aproximadamente 2 250 Mm². Nas modernas instalações da unidade, são desenvolvidas as atividades de tratamento e processamento do petróleo e gás natural que são transformados em produtos de consumo para o mercado.

O Polo de Guimarães (Figura 1) é constituído por um terminal de armazenamento e transferência de petróleo, três unidades de processamento de gás natural (UPGN), uma planta de produção de diesel, uma unidade de querosene de aviação (QAV), duas planta experimental de biodiesel, uma planta de produção de gasolina e três estações de tratamento de efluentes, que tratam a água que é separada do petróleo, antes de devolvê-las ao meio ambiente pelos emissários submarinos.



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 1: Foto aérea do Polo Industrial de Guimarães

2.3. Datas Importantes

- 1973 - Primeira descoberta marítima no RN (Campo de Ubarana).
- 1976 - Devido ao grande potencial de produção do campo de Ubarana surgem à necessidade de se construir uma Unidade Industrial de Processamento (futuro Polo Industrial de Guamaré).
- 1983 - Início do funcionamento do Polo Industrial de Guamaré.
- 1985 - Construção da primeira Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN I).
- 1986 - Construção do terminal de armazenamento e transferência.
- 1992 - Construção da Estação de Tratamento de Óleo (ETO) e de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).
- 1997- Certificação ISO 9002 para o processo de produção de gás industrial e gás de cozinha (GLP).
- 1998 - Certificação ISO 9002 para o processo de produção de petróleo.
- 1999 - Início de operação da Unidade de Diesel.
- 2001 - Início de operação da nova Unidade de Diesel e da Instalação da UPGN II.
- 2002 - Início da instalação da Unidade de QAV (Querosene de Aviação).
- 2005 - Início de operação da Unidade de QAV.
- 2006 - Início de operação da unidade experimental de Biodiesel II, UPGN III e o novo Sistema de Tocha (Flare).
- 2009 - Início de operação da RPCC dentro do Polo Industrial de Guamaré.
- 2010 - Início da operação da Unidade de Gasolina.
- 2010 - Unidade de Remoção de Sulfetos.
- 2010 - Implantação do Operador Global do Óleo da UO-RNCE.
- 2012 - Implantação do Operador Global de Gás da UO-RNCE.
- 2012 - Início do fornecimento de GNC para o interior – Carretas.
- 2013 - Estação de Injeção de Água no Campo de Ubarana (EIA).

CAPÍTULO 03 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Descrição geral das operações na UTPF, e RPCC no Polo Industrial de Guamaré

A Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF) é uma unidade operacional do sistema Petrobras, integrante da Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE), conjuntamente com a Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), refinaria do sistema Petrobras, integrante do Abastecimento denominada UO-RPCC, constituíssem em grande parte as instalações e operações do Polo Industrial de Guamaré.

No Polo de Guamaré, o petróleo bruto proveniente do campo de Ubarana passa inicialmente por um processo de separação com a finalidade de se recuperar o gás natural remanescente. Em seguida, é submetido a um tratamento térmico, em tanques de lavagem a quente, objetivando a sua especificação em termos de teor de água (BSW) e salinidade na Estação de Tratamento de Óleo (ETO). O petróleo tratado segue para os tanques de carga da Unidade de Diesel da RPCC.

O petróleo bruto dos campos de Pescada e Arabaiana é recebido em um coletor de condensado (Slug-catcher), responsável pela separação das fases gasosa e líquida. A fase gás é enviada para a Estação de compressores de Ubarana (ECUB), passando previamente por um tratamento para remoção dos compostos sulfurosos, prejudiciais aos processos subsequentes. A fase líquida do Slug-catcher é tratada na Unidade de estabilização de condensado de Pescada e Arabaiana, onde através de tratamento térmico e quebra de pressão o gás natural remanescente é recuperado e a água é drenada para a estação de tratamento de efluentes. O petróleo tratado dos campos de Pescada e Arabaiana é, por fim, enviado para os tanques de carga das Unidades de Diesel e QAV.

Enquanto o petróleo bruto proveniente dos campos de terra é recebido em tanques de separação, com a finalidade de remover a água livre. Em seguida o petróleo é submetido a tratamentos térmico e eletrostático, com a finalidade de remover o restante da água, que está emulsificada. Parte do petróleo de terra tratado alimenta os tanques de carga da Unidade de Diesel e Unidade de QAV. A outra parte do petróleo dos campos terrestres, após tratamento, é entregue à TRANSPETRO para armazenamento, e posterior transferência aos navios tanques, os quais efetuam o transporte para as refinarias (ABAST) onde será transformado nos vários derivados como gasolina, diesel, óleo combustível e outros.

O gás natural que chega ao polo industrial, proveniente dos campos marítimos e terrestres, é comprimido na Estação de Compressores de Ubarana (ECUB) para possibilitar o seu processamento nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs).

Nas UPGNs o gás natural é processado utilizando-se os processos de recuperação de líquidos tais como: absorção refrigerada e turbo-expansão, com variações de temperatura e pressão, extraindo-se os seguintes produtos:

- Gás liquefeito de petróleo (GLP), conhecido como gás de cozinha, composto pelas frações intermediárias;
- Gás industrial, composto pelas frações leves e
- Gasolina natural composta pelas frações mais pesadas do gás.

O gás industrial produzido nas UPGNs é recomprimido na ECUB e injetado no gasoduto Guamaré - Cabo, denominado Nordestão, para consumo nas indústrias do RN, PB e PE e no gasoduto Guamaré-Fortaleza, ou Gasfor, para consumo nas indústrias do Ceará.

O GLP é armazenado em esferas sendo transferido e faturado diariamente para as carretas transportadoras pertencentes aos clientes, ou através de dutos, cujo abastecimento é feito na área de carregamento.

A gasolina natural é enviada para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres.

No sistema de tratamento de efluentes (ETEs), além de receber a drenagem de águas contaminadas, mediante bombeio e transporte por tubulações, oriundas das unidades, recebe em maior quantidade o efluente do pré-tratamento do petróleo (Tanques a quente da ETO).

Na Unidade de Diesel é produzido o óleo diesel, utilizando o processamento do tipo destilação atmosférica. Depois de produzido, o óleo diesel é armazenado em tanques, sendo transferido diariamente para a BR distribuidora através de duto ou para as carretas, cujo abastecimento é realizado na área de carregamento.

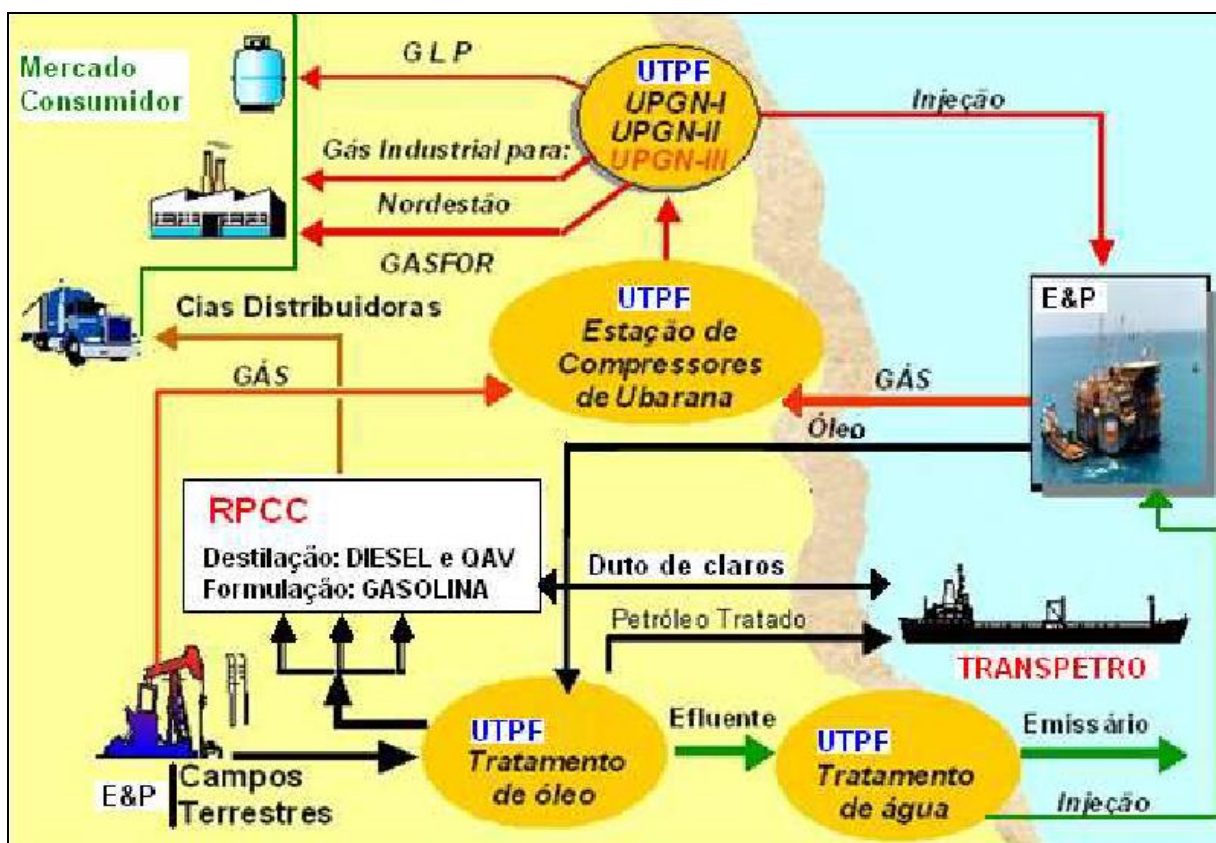
Na Unidade conjunta de QAV e Diesel são produzidos o diesel e querosene por destilação atmosférica. Após destilado, o querosene é tratado na unidade de tratamento cáustico regenerativo, onde é especificado o querosene de aviação (QAV). Depois de produzido, o óleo diesel e o QAV são armazenados em tanques e transferidos diariamente para a BR distribuidora através de duto ou para as carretas, cujo abastecimento é realizado na área de carregamento.

As duas unidades (Unidade de Diesel e Unidade conjunta de QAV e Diesel) também produzem a NAFTA petroquímica e o RAT (resíduo atmosférico). O RAT é enviado para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres e marítimos.

Na Produção de gasolina a Nafta petroquímica produzida nas unidades é tratada na UTC (unidade de tratamento caustico) e misturada a Nafta craqueada (oriunda de outras refinarias do sistema Petrobrás). A mistura é padronizada e homogeneizada nos tanques de formulação de gasolina. A gasolina é disponibilizada para empresas distribuidoras através de duto.

Existem ainda duas Unidades experimentais de Biodiesel, sendo uma denominada Rota Óleo (UEB 1) e a outra denominada Rota Semente (UEB 2).

A Figura 2 é a representação das movimentações das correntes de fluidos e processos produtivos do Polo Industrial de Guamaré.



Fonte: Petrobras - Guamaré

Figura 2: Macrofluxo do processo produtivo

3.2. Descrição das unidades de tratamento e processamento de fluidos no Polo Industrial de Guamaré

3.2.1. Descrição das operações auxiliares no Polo de Guamaré

3.2.1.1. Operações de medição de fluidos do Polo Industrial de Guamaré

A Petrobras, como detentora do monopólio de execução de exploração e produção de petróleo e gás natural no Brasil por 44 anos, foi responsável pela medição, arrecadação e distribuição dos royalties aos estados, municípios e Governo Federal.

Com a mudança da legislação no setor petróleo nacional, no final dos anos 90, dentre estes itens estava o processo de medição dos volumes produzidos, a fim de otimizar a produção e minimizar as perdas. Com a transferência da gestão do monopólio nacional do petróleo para a ANP, a Petrobras foi obrigada a passar por grandes mudanças, a fim de enfrentar novos desafios. Direcionando investimentos para medição, tendo em vista a crescente importância da metrologia na Companhia.

Dentre as diversas atividades desenvolvidas pela maior Companhia de Petróleo do país encontra-se a de medição do petróleo e do gás natural produzidos nas concessões. As medições dos volumes produzidos do petróleo e do gás natural e suas propriedades têm seus procedimentos operacionais, ferramentas e equipamentos, todos regulamentados por uma legislação normativa nacional e internacional, a fim de garantir a rastreabilidade do que foi mensurado dentro de uma conotação metrológica. No Polo Industrial de Guamaré encontram-se processos específicos de medição de petróleo e gás dos volumes produzidos nas unidades (SILVA, 2005).

A Estação de Medição de Fluidos do Polo Industrial de Guamaré é definida como EMED, contendo todos os equipamentos e instrumentos necessários à execução da medição no campo. Sendo formada por conjunto de equipamentos destinados à medição fiscal, transferência de custódia e de apropriação de óleo e gás. Composta geralmente por:

- Transmissores de campo (vazão, temperatura e pressão);
- Computadores de vazão, IHM (interface homem máquina);
- Tubulações;
- Periféricos (analisadores de BS&W e densidade, amostradores automáticos, filtros, condicionadores de fluxo, válvulas, etc.).

Os tipos de medição existentes preconizadas pela ANP, de acordo com o Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural, anexado a portaria conjunta N° 1, de 19.6.2000 – DOU 20.6.2000, realizada em campo nos sistema de medição são:

- Medição fiscal: Medição dos volumes de produção fiscalizada efetuada num ponto de medição da produção a que se refere o inciso IV do art. 3º do Decreto n.º 2.705, de 03/08/1998. Após esta medição o óleo muda de dono, passa da União para a concessionária;
- Medição fiscal compartilhada: Medição fiscal dos volumes de produção de dois ou mais campos, que se misturam antes do ponto de medição;
- Medição operacional: Medição para controle da produção que inclui medições de petróleo e gás natural para consumo como combustível ou para qualquer outra utilização dentro do campo; do gás utilizado para elevação artificial, injeção, estocagem, ventilado ou queimado em tocha; da água produzida, injetada, captada ou descartada; do petróleo transferido; do gás natural para processamento; do petróleo e gás natural transportado, estocado, movimentado com transferência de custódia, importado ou exportado;
- Medição para apropriação: Medição a ser utilizada para determinar os volumes de produção a serem apropriados a cada campo em um conjunto de campos com medição compartilhada ou a cada poço em um mesmo campo.

3.2.1.1.1. Medição da produção bruta de petróleo de Ubarana

A produção bruta de óleo de Ubarana, ao chegar à UTPF, recebe uma injeção de desemulsificante, onde parte do gás associado é eliminada do petróleo. Em seguida a emulsão segue para um tanque de lavagem a quente, nesse tanque há a drenagem de água e liberação de hidrocarbonetos gasosos que são direcionados para um queimador. O óleo ao sair desse tanque passa pela EMED e segue para tanques onde é misturado ao petróleo do campo de Pescada e a uma parte do petróleo dos campos de terra a fim de compor a carga da Unidade de Diesel da RPCC.

A operação da EMED de Ubarana é realizada pela UTPF/OPF com apoio da equipe de manutenção da RPCC que se encarregará de realizar as calibrações e intervenções necessárias para o perfeito funcionamento dos instrumentos de medição dessa estação.

A EMED de Ubarana deve operar dentro do range de vazão adequado à medição. A faixa de operação situar-se entre 12,5 m³/hora e 70 m³/hora, devido às variações da vazão por picos de produção (de grande ocorrência principalmente nas passagens de “pig”), ser absorvidas através da redução do estoque de água no tanque recebedor. Em relação à vazão mínima, quando estiver operando abaixo de 12,5 m³/hora, deve-se parar a transferência para os tanques de carga até que se tenha carga suficiente para voltar a operar acima da vazão mínima.

3.2.1.1.2. Medição da produção bruta de petróleo de Pescada e Arabaiana

O fluxo multifásico (gás, óleo e água) proveniente dos campos de Pescada é direcionado para um Slug-catcher onde ocorre a separação da emulsão do gás.

A emulsão que sai do Slug-catcher segue para a unidade de estabilização onde há a liberação de gás natural e a quebra da emulsão óleo/água. O óleo segue para uma EMED e em seguida é direcionado para os tanques de carga da Unidade de Diesel.

3.2.1.1.3. Operação da EMED de gás de coleta de Ubarana.

O gás natural proveniente dos campos de Ubarana é recebido no vaso coletor, onde são recolhidos condensados e água arrastados por esse gás. Em seguida o gás passa pela EMED e é misturado ao gás proveniente dos campos de Pescada e da Área Sul de Mossoró. O gás resultante dessa mistura é succionado pelas máquinas da ECUB fases III, IV, V ou VI, onde tem sua pressão elevada para 70 kgf/cm², e é direcionado para a Unidade de Tratamento de Gás de Alta Pressão (UTG de Alta) e Unidade de Secagem do Gás (USG I e II), onde são removidos o H₂S e a umidade, respectivamente. Após esse tratamento, o gás natural segue para as Unidades de Processamento de Gás Natural. A EMED de Gás de Coleta de Ubarana é operada pela OPF, via supervisor da ECUB/UPGN, diretamente da sala de controle.

3.2.1.1.4. Operação da EMED de gás de injeção e gás lift de Ubarana

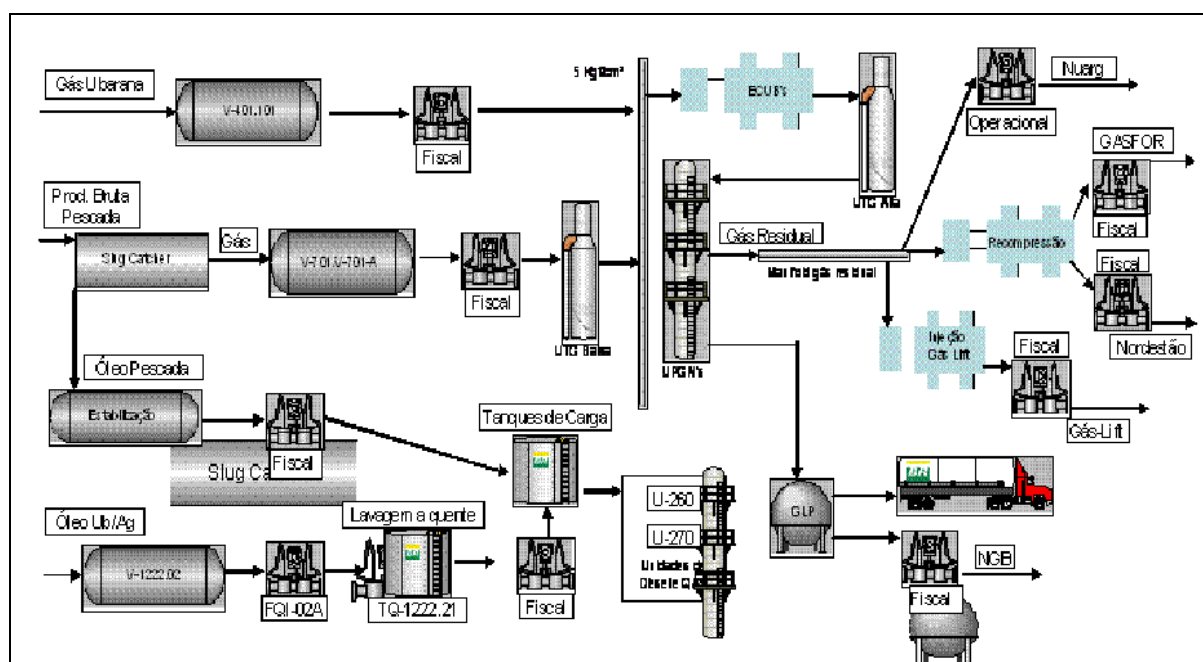
Parte do gás industrial oriundo do processamento nas UPGNs da UTPF segue para a sucção dos compressores de injeção, onde tem sua pressão elevada para cerca de 170 kgf/cm², e em seguida passa por uma EMED e segue para o campo de Ubarana, onde pode ser utilizado tanto para injeção, como também para gás lift. A pressão na chegada deste duto deve ficar entre 120 a 140 Kgf/cm². Na Plataforma, após a derivação para os poços de injeção, há uma quebra de pressão para adequação ao gás lift, seguida de uma EMED e derivação para gás lift nas plataformas de Ubarana. Nesta plataforma tem origem um duto de gás lift para o campo de Agulha.

A EMED de Gás de Injeção / Gás lift de Ubarana é operada pelo OPF, via supervisão da ECUB/UPGN, diretamente da sala de controle.

3.2.1.1.5. Operação da EMED de Pescada

O fluxo multifásico (gás, óleo e água) proveniente dos campos de Pescada é direcionado para um Slug-catcher onde o gás é separado do líquido e é direcionado para a EMED. Em seguida o gás é misturado à corrente de gás proveniente dos campos de Serra e Salina Cristal, antes de seguir para a UTG de Baixa, onde tem reduzido seu teor de H₂S. Em seguida o gás de Pescada é misturado ao gás de Ubarana e da Área Sul de Mossoró e segue o caminho descrito para o Gás de Ubarana.

A Figura 3 representa o fluxograma dos processos de medição de fluidos no Polo Industrial de Guamaré.



Fonte: Petrobras - Guamaré

Figura 3: Fluxograma dos processos de medição no Polo de Guamaré

3.2.1.2. Sistema de coleta de condensado (Slug-catcher)

Todo o fluido produzido hoje na área de Pescada ao chegar ao Polo Industrial de Guamaré é encaminhado para o coletor de condensado (Slug-catcher) que tem por principal finalidade amortecer o impacto que a frente líquida provoca ao chegar, devido instabilidade no processo de transferência entre as plataformas de produção e o polo.

Adicionalmente, o coletor também separa o gás da fase líquida e separa parte ou toda a água livre que acompanha os hidrocarbonetos líquidos.

A eficiência da separação líquido/líquido no coletor de condensado é função do tempo de residência do líquido em seu interior. Quanto maior a produção, menor será o tempo de residência e maior a quantidade de água que será carregada pelo óleo do coletor para o sistema de estabilização.

Uma vez por semana ou a critério da equipe de operação das plataformas, é passado um “pig”¹ de limpeza no duto. Esta operação é realizada de forma conjunta com a equipe de operação do Polo uma vez que é preciso haver espaço no coletor de condensado para o recebimento do volume de líquido que será deslocado pelo “pig”.

Durante o recebimento de “pig”, o óleo é enviado para a ETO (tanques) e a Unidade de Diesel é parada.

O Slug-catcher é formado por 16 tubos de 42” com 180 m de comprimento cada, dividido em dois tramos de 8 tubos para possibilitar manutenção sem paralisação da produção.

O Slug-catcher também tem por finalidade o armazenamento do líquido produzido no espaço de tempo em que é separado em gás água e óleo.

Parte do Óleo é encaminhado para os tanques, outra corrente é encaminhada para a Unidade de Estabilização e a partir dela para alimentar a Unidade de Produção de Diesel. Se por qualquer razão, o sistema de estabilização estiver fora de operação, esta corrente é desviada diretamente para carga da Unidade de Diesel.

A água produzida no Slug-catcher é separada neste sistema e drenada por sistema automatizado a partir do controle de nível de interface água/óleo. O gás produzido Slug-catcher, é encaminhado para a Unidade de Compressão.

3.2.1.3. Unidade de Estabilização de Condensado de Pescada e Arabaiana

No âmbito do empreendimento para o desenvolvimento de Pescada e Arabaiana, foram implantadas ampliadas as instalações do Polo Industrial de Guamaré para permitir o processamento da produção desses campos marítimos. Desta forma, fora construída a Unidade de Estabilização de Condensado e Diesel.

Com a finalidade de remover os Sais (150.000 ppm NaCl) e outras impurezas encontrados na Carga da Unidade, os condensado dos Poços de Pescada, Arabaiana é então foram submetidos basicamente ao processo de Dessalinação, onde o óleo cru é pré-aquecido e adicionado água doce para dissolver, sais e sólidos contidos no óleo cru.

¹PIG é a abreviatura de Pipeline Intervention Gadget. São dispositivos utilizados para limpeza de dutos.

Estes sais (Cloreto de sódio, magnésio e cálcio) se encontram normalmente dissolvidos na água residual contida no óleo cru.

A água é encontrada no óleo cru sob forma de gotículas, tão largamente dispersas, que é impossível, ou no mínimo antieconômico, removê-la pelo processo de decantação.

Desde que muitas impurezas em suspensão são carregadas juntamente com os glóbulos de água dispersa, uma grande parte delas pode ser removidas durante o processo de dessalinação.

Nesta etapa é injetada na carga (Óleo Cru) uma pequena vazão de inibidor de incrustação. É injetada ainda uma pequena vazão de desemulsificante. A corrente composta de óleo cru + água doce + inibidor de incrustação + desemulsificante totalmente misturados entra em um vaso dessalgador, onde passa através de um campo elétrico de alta voltagem, mantidos entre paredes de eletrodos metálicos. As forças elétricas de campo assim criado provocam uma coalescência das gotículas de água presentes na corrente, formando gotas maiores, estas gotas maiores têm massa suficiente para decantar rapidamente através do óleo cru, indo para o fundo do vaso, sendo constantemente drenada para uma Unidade de Tratamento de Efluentes.

Obs.: Os contaminantes com sais, água e sólidos causam sérios danos à unidade, se não forem removidos do óleo cru, diminuirá o tempo de campanha e provocará uma operação ineficiente da unidade. Citando alguns efeitos específicos resultantes da presença de sais:

- Os sais são transformados a ácido clorídrico, o que pode causar corrosão acentuada nas torres e tubulações;
- Os sais sólidos são depositados nos trocadores de calor e tubos dos fornos, causando entupimentos, baixa eficiência de transferência de calor nos trocadores e superaquecimento localizado nos tubos dos fornos;
- O sal atua como catalisador para deposição de coque no interior dos tubos dos fornos da unidade e tubulações;
- Sais e Sólidos concentrados nos resíduos do óleo resultam em um teor de cinzas muito alto, causando a desvalorização do produto.

3.2.1.4. Estação de Compressão de Ubarana (ECUBs)

A Estação de Compressão de Ubarana (ECUBs) tem como finalidade comprimir o gás oriundo dos campos de terra e de mar da bacia potiguar e assim promover as adequações

de pressões para possibilitar processamento do gás nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs).

A Estação de Compressão de Ubarana (ECUBs) do Polo Industrial de Guamaré é composta pelo grupo de compressores da ECUBs fases de I a IV, contendo como principais equipamentos: cinco compressores alternativos para injeção, quatro compressores alternativos para recompressão, treze compressores alternativos para coletas, com acionamento elétrico e um compressor alternativo para GNC; pelo grupo de compressores da ECUB fase V, contendo como principais equipamentos: quatro turbinas centrífugas e pelo grupo de compressores da ECUB fase VI, contendo como principais equipamentos: três compressores centrífugos de acionamento elétrico.

As ECUBs do Polo Industrial de Guamaré comprimem o gás natural oriundo dos campos de Pescada/Arabaiana (RN), Sul de Mossoró (RN) e Ubarana/Agulha (RN). Os compressores comprimem o gás natural de uma pressão de 5 kgf/cm² para 70 kgf/cm². Existe alinhamentos nestas unidades que permitem o gás ser enviado de qualquer fase de compressão para as UPGNs.

A unidade das ECUBs fases de I a IV comprime gás combustível para diversas finalidades, dentre elas estão: o envio de gás para injeção nos poços das plataformas, recompressão para envio de gás para os gasodutos NORDESTÃO e GASFOR, além do envio de gás para processamento nas unidades do Polo de Guamaré.

Já a unidade da ECUB fase V tem a finalidade apenas de elevar a pressão do gás natural oriundo dos campos produtores, em mar e em terra, para que seja possível processá-lo em qualquer das unidades de processamento de gás natural (UPGNs) do Polo de Guamaré.

Porém a alimentação da unidade da Estação de Compressores de Ubarana fase VI (ECUB VI) atende preferencialmente as unidades: UTG III (Unidade de tratamento de Gás Natural-III), USG II (Unidade de Secagem de Gás II) e UPGN III (Unidade de Processamento de Gás Natural III).

A Estação de Compressão de Ubarana de gás natural VI, mais recente, está instalada em paralelo com as três estações de compressores já existentes, ECUB III a V. A nova estação opera com capacidade fixa, enquanto que a capacidade total de compressão para a planta de Guamaré é controlada pela ECUB V já existente.

A unidade inclui três conjuntos de compressores centrífugos, cada um com 33% da capacidade total, instalados em paralelo, não tendo compressor reserva. Cada conjunto tem dois estágios de compressão, com uma separação preliminar de condensado,

com uma capacidade total de 700.000 m³/dia chegando a uma pressão de descarga de 75,00Kgf/cm²g.

Os pontos e intervalos de conexão são providos para instalação futura de uma nova estação de compressão, com a mesma capacidade da ECUB VI. Os coletores de sucção, descarga e da tocha, são dimensionados para o aumento futuro da capacidade.

3.2.1.5. Unidade Central de Compressores de Ar

A Unidade Central de Compressores de Ar foi criada de modo a centralizar todas as máquinas de compressão de ar sendo possível operá-las a partir da Sala de Controle. A localização da Central compreende a área próxima aos compressores da ETA, protegidas por cobertura de alvenaria.

Os tipos de compressores utilizados são do tipo isento de óleo, centrífugo ou de parafuso. A pressão de projeto na descarga dos compressores dimensionada fornecer uma pressão em qualquer ponto do anel de distribuição de no mínimo 8 kgf/cm²G. Os compressores possuem sistema de resfriamento do ar comprimido através de “Air Coolers”, não havendo a utilização de água de resfriamento, sendo projetados para capacidade máxima das máquinas com perda de carga menor que 0,3kg/cm². Os compressores são dotados de filtros na sucção que devem estar corretamente localizados e adequados para o tipo de atmosfera.

Os compressores operaram em paralelo, nas seguintes condições:

- Na configuração mínima de 3 compressores, o sistema foi dimensionado de forma que o equipamento de menor capacidade atenda a demanda de todo o ar de instrumentos em caso de falhas;
- Não haver segregação de compressor para ar de instrumento e ar de serviço;
- Um dos compressores está como reserva.

Os três compressores são iguais, de modo que todos possuem igual capacidade ou capacidade superior à demanda total de ar de instrumento, mais 30% de reserva. A capacidade dos compressores deve ser tal que a vazão de ar de serviço e ar de instrumento seja suprida por 2 compressores, obrigando um compressor estar em reserva.

Os acionadores dos compressores são por motores elétricos e recebem energia elétrica de fonte confiável e com redundância. É previsto uma verificação do sistema de alimentação elétrica para garantir o funcionamento ininterrupto de no mínimo um compressor.

3.2.1.5.1. Ar de instrumentos

O ar de instrumento não deve conter partículas sólidas superior a 3 μm . O teor de óleo no ar de instrumento deve ser inferior a 1 ppm em volume nas condições de processo. O Sistema de Secagem deverá garantir o Ponto de Orvalho (Dew Point) do ar de instrumento no mínimo 10 °C abaixo da temperatura ambiente e menor que 4 °C medido nas condições de processo e pressão de trabalho, conforme normas.

3.2.1.5.1. Ar de serviço

Visando atender a utilização do ar de serviço em aplicações de processo, redução do nível de corrosão nas tubulações de ar de serviço, redução da carga de umidade nas secadoras de adsorção e aumento da vida útil do adsorvente e/ou ciclo operacional das secadoras, deverá atender a seguinte condição:

O ponto de orvalho do ar de instrumentos deve ser menor que 10 °C abaixo da menor temperatura ambiente, apurado pelo histórico dos últimos 30 anos. Em locais onde a temperatura ambiente for maior que 15 °C, o ponto de orvalho deverá ser de 5 °C ou menor, medido nas condições de processo.

3.2.2. Descrição das unidades de tratamento de fluidos no Polo Industrial de Guamaré

A água produzida é um dos contaminantes mais indesejados na produção de petróleo, por conter sais, microrganismos, gases dissolvidos e materiais em suspensão. Os valores de sais dissolvidos chegam a ultrapassar três vezes os valores normalmente encontrados na água do mar. Ela é mais rica em cálcio, mas contém teores de magnésio, bário e estrôncio, e quantidades menores de sulfato (RIBEIRO, 2000).

Frequentemente estão presentes diversos microrganismos, como bactérias, algas e fungos, que podem gerar substâncias corrosivas em seus metabolismos (ácidos sulfídricos, sulfúricos etc.). Contém também sólidos provenientes das rochas (siltes, argilas etc.), de processos corrosivos (óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro) e de incrustações (carbonato de cálcio e sulfetos de bário, cálcio e estrôncio) (RIBEIRO, 2000).

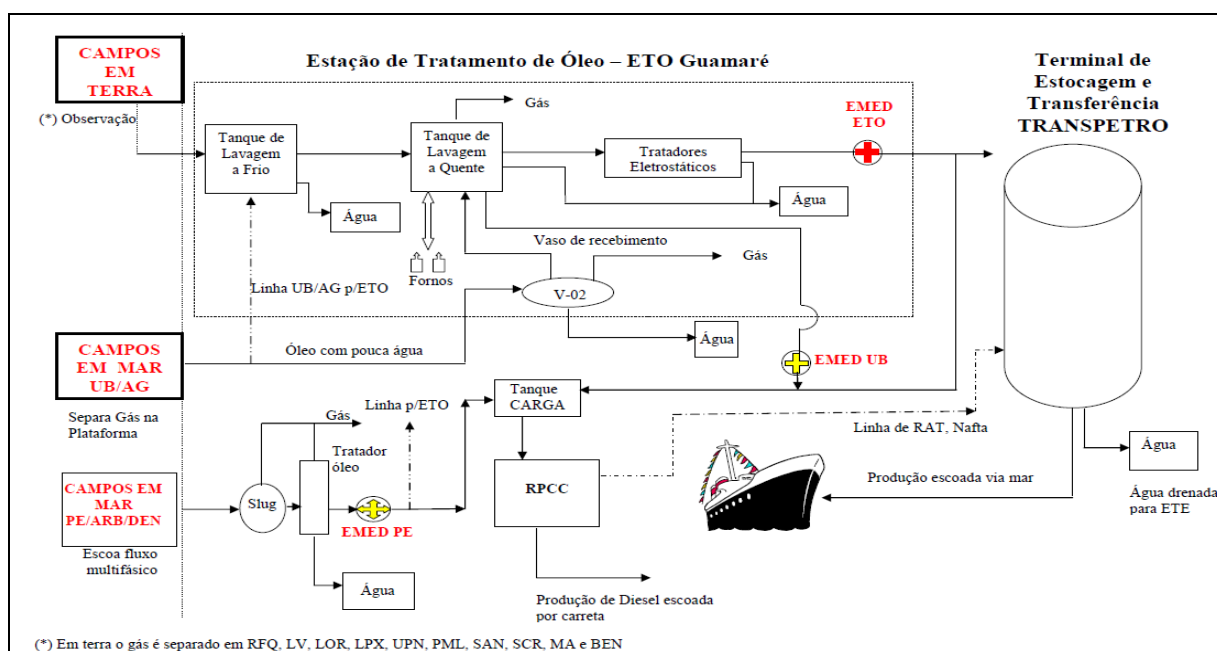
Submetida a variações de temperatura e pressão, a água pode, em virtude de sua composição, desencadear processos de corrosão e incrustação, que resultam em danos às tubulações, equipamentos e acessórios, furos em linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor, não só nas plantas de processamento primário, mas também no transporte e refino.

O máximo teor de água e sal contido no petróleo aceito pelas refinarias é:

- Água: 1% BSW (relação entre o volume de água e sedimentos e o volume de emulsão);
- Sal: 285 mg/l (miligramas de sais dissolvidos por litro de petróleo).

É necessário, então, eliminar o máximo de água associada ao petróleo. Grande parte dessa água é separada por decantação (água livre) no separador de produção. O restante permanece em forma de emulsão e, para removê-la, é preciso utilizar processos termoquímicos e elétricos que aumentem a velocidade de coalescência.

A Figura 4 representa o macro fluxo do tratamento de fluidos no Polo Industrial de Guamaré.



Fonte: Petrobras - Guamaré

Figura 4: Macrofluxo do tratamento de fluidos no polo de Guamaré

3.2.2.1. Tratamento do óleo

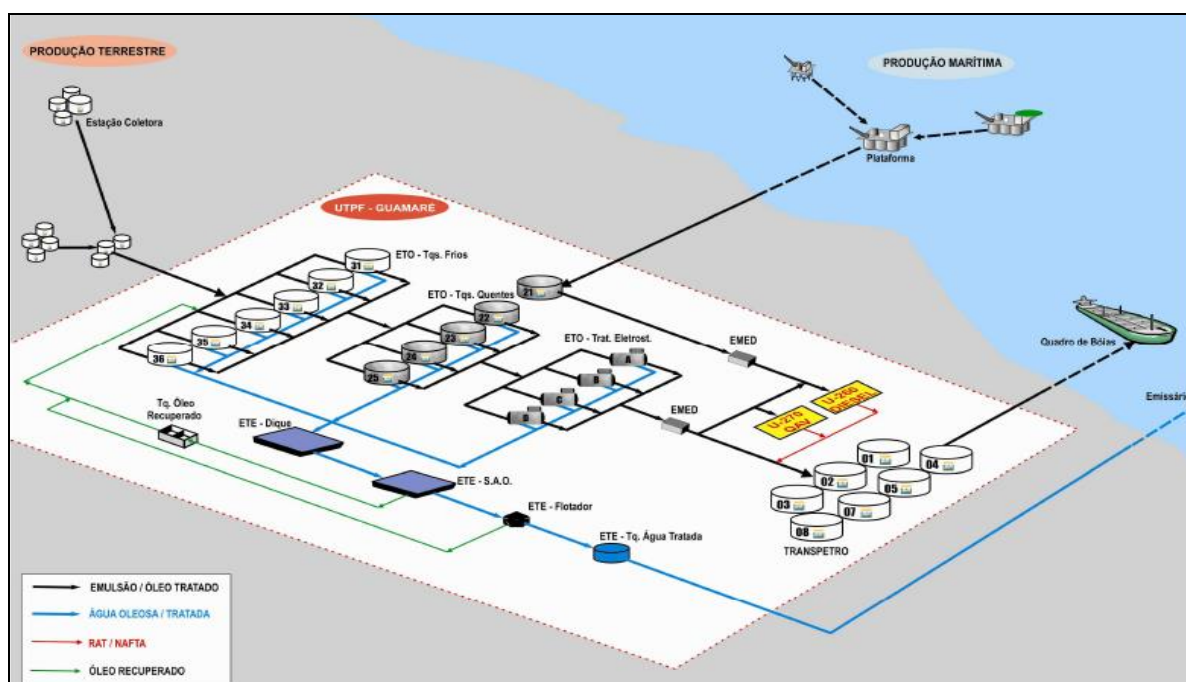
A emulsão de água no óleo tem o óleo como fase contínua e a água como fase dispersa nele. Para desestabilizar essa emulsão, utiliza-se a ação de calor, eletricidade e produtos desemulsificantes (copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno), que enfraquecem e rompem a película que circunda as gotículas de água. Rompendo a película, as gotículas de água se aproximam e se aglutinam (coalescência). Formando gotas maiores, ocorre, em consequência, a decantação dessa água (sedimentação gravitacional) (MORAES, 1990).

Os métodos de quebra de emulsão mais comumente empregados são o termoquímico e o eletrostático, acompanhados sempre do uso de produtos desemulsificantes. Um tempo de residência adequado e uma moderada agitação da emulsão facilitam a atuação desses métodos. O sistema de tratamento de óleo do Polo de Guamaré utilizam tais métodos de tratamento em seus processos.

3.2.2.1.1. Estação de Tratamento de Óleo (ETO)

A Estação de Tratamento de Óleo (ETO) tem como finalidade tratar o petróleo proveniente dos campos terrestres e marítimos da bacia potiguar e entregar o petróleo especificando em termos de teor de água e salinidade para a TRANSPETRO e para a Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC). Na ETO o óleo proveniente dos campos de Ubarana e Terra chegam com BSW em torno de 85%, sai com BSW menor que 1%.

A Unidade de Tratamento de Óleo de Guamaré é composta por seis tanques de lavagem a frio de 6.400 m³, cada; cinco tanques de lavagem a quente de 3.500 m³, cada; quatro tratadores eletrostáticos com capacidade de processamento de 670 m³/h; dois fornos com capacidade térmica de 10 Gcal/h, cada; um vaso separador de gás; quatro tanques de carga de 5.070 m³, cada; um Slug-catcher e dois tratadores de óleo leve. A Figura 5 representa o fluxograma geral do tratamento de óleo no Polo Industrial de Guamaré.



Fonte: Petrobras - Guamaré

Figura 5: Fluxograma geral do tratamento de óleo no polo de Guamaré

O petróleo bruto do campo de Ubarana passa por um processo de separação, no vaso separador de gás, com a finalidade de se recuperar o gás natural remanescente. É submetido, em seguida, a um tratamento térmico, em um tanque de lavagem a quente, objetivando a sua especificação em termos de teor de água e salinidade. O petróleo tratado segue para os tanques de carga da Unidade de Diesel da RPCC.

O petróleo bruto dos campos de Pescada e Arabaiana é recebido em um coletor de condensado (Slug-catcher), responsável pela separação das fases gasosa e líquida. A fase gás é enviada para a ECUB (Estação de compressores de Ubarana), passando previamente por um tratamento para remoção dos compostos sulfurosos, prejudiciais aos processos subsequentes. A fase líquida do Slug-catcher é tratada na Unidade de estabilização de condensado de Pescada e Arabaiana, onde através de tratamento térmico e quebra de pressão o gás natural remanescente é recuperado e a água é drenada para a estação de tratamento de efluentes. O petróleo tratado dos campos de Pescada e Arabaiana são, por fim, enviado para os tanques de carga das Unidades de Diesel e QAV.

O petróleo bruto proveniente dos campos de terra é recebido em tanques de separação a frio, com a finalidade de remover a água livre. Em seguida o petróleo é submetido a tratamentos térmico, nos tanques de lavagem a quente, e eletrostático, nos tratadores de óleo (TO's), com a finalidade de remover o restante da água, que está emulsificada. Parte do petróleo de terra tratado alimenta os tanques de carga das Unidades de Diesel e da Unidade de QAV da RPCC. A outra parte do petróleo dos campos terrestres, após tratamento, é entregue à TRANSPETRO para armazenamento, e posterior transferência aos navios tanques, os quais efetuarão o transporte para as refinarias (ABAST) onde será transformado nos vários derivados como gasolina, diesel, óleo combustível e outros. O tratamento da água restante tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção ou descarte. A figura 6 indica por meio de diagrama de blocos o processo geral da ETO.



Figura 6: Diagrama de blocos do processo da ETO

3.2.2.2. Tratamento da água

A água separada do petróleo é um efluente que, quer seja destinada ao descarte (emissário submarino) ou ao seu reuso (reinjeção ou outra utilização, como por exemplo, geração de vapor ou até irrigação), deve ser tratada. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente na forma de emulsão, e condicioná-la adequadamente ao seu destino final. Nas atividades do E&P, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados. A água produzida destinada ao tratamento pode conter concentrações de óleo que variam de 50 a 5000 ppm, possui elevada salinidade (entre 40.000 e 150.000 mg/L de NaCl) e pode conter teor de sólidos suspensos (TSS) variando entre 5 a 2000 ppm. Além disto, microrganismos e gases dissolvidos, carbônico e sulfídrico, podem estar presentes.

Caso a água seja descartada, condição comumente adotada em campos marítimos (offshore), inevitavelmente deverá ser tratada para atender as normas ambientais brasileiras, que atualmente exigem uma concentração limite de óleos e graxas (TOG) de 20 mg/L. Além desta especificação, caso a água seja descartada em corpos hídricos em terra (caso das refinarias, terminais e unidades onshore) outros requisitos específicos da CONAMA 357/2005

devem ser atendidos relativos, por exemplo, à presença de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos; presença de sais e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio e temperatura elevada.

Caso a água seja reinjetada, condição desejável e adotada hoje principalmente pelos campos terrestres, o tratamento deverá ser ainda mais rigoroso deve-se atingir padrões de qualidade que não comprometam a injetividade dos reservatórios e problemas nos equipamentos relacionados à corrosão ou entupimentos.

3.2.2.2.1. Estação de Tratamento de Efluentes (ETE)

A Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) tem como objetivo tratar o efluente proveniente dos tanques de lavagem a frio e dos tanques de lavagem a quente, situados na Estação de Tratamento de Óleo (ETO), bem como qualquer efluente gerado no tratamento de óleo, a exemplo, o efluente dos tratadores de óleo (TO's).

A água produzida vinda de diversos campos de produção de petróleo após separação na Estação de Tratamento de Óleo (ETO) segue para dois diques de contenção para estabilização da carga, que também recebe os demais efluentes industriais na UTPF. Os Diques de Contenção são construídos em concreto revestido com manta de PAD (Polietileno de Alta Densidade), com um volume útil de 20.000 m³ e 11.500 m³, respectivamente. Possuem comportas pneumáticas para controle da vazão encaminhada ao separador água-óleo. Nesta etapa, uma parte do óleo que emerge naturalmente por efeito gravitacional é recuperado através de skimmers.

Em seguida o efluente segue para o separador água-óleo (SAO), cujo objetivo é favorecer um fluxo em regime laminar que provocará o processo de flotação natural, levando a separação física do óleo que é coletado em tubos flautas localizado ao final de cada tanque. É importante ressaltar que todo o óleo recuperado nos diques e no separador água-óleo volta ao início do processo de tratamento da ETO, coletado nos dois tanques de óleo recuperado de 80 m³, cada, para por tanto serem misturado à emulsão inicial.

O Separador água-óleo também construído em concreto armado, com capacidade de 9.000 m³, consiste em dez tanques longitudinais que funcionam em paralelo. A entrada do efluente nas células é realizada por linha de 20 polegadas dotada de válvulas, subdividida em 4 linhas de 10 polegadas para melhor distribuição do fluxo. A laje de fundo do SAO possui pequena inclinação em direção aos poços de coleta de borra, com formato tronco-piramidal, que têm a finalidade de acumular os sólidos eventualmente sedimentados no separador.

Após a etapa descrita acima, o efluente segue para o tanque de recolhimento elevatório, com capacidade de 1.880 m³, sendo deste bombeado para o tanque de mistura rápida das ETE I, II e III onde é iniciado o processo de tratamento químico com uso de polieletrólito (polímero de extração vegetal à base do tanino da acácia negra) para provocar a coagulação e floculação do óleo no efluente. Nesse tanque de mistura rápida ocorre grande turbulência o que favorece a homogeneização do efluente com o polieletrólito.

Em seguida o efluente passa por três tanques de mistura lenta, projetados com placas transversais que imprime ao fluxo um regime laminar, propiciando a floculação do óleo.

Por fim, o efluente segue para os três flotores das ETE I, II e III, com o objetivo de retirar o óleo residual juntamente com o polieletrólito utilizado. O processo consiste na elevação dos flocos de óleo formados através da ascensão das bolhas de ar, provocada pela pressurização de um reciclo do efluente tratado com ar comprimido. Na parte superior do flotor existem palhetas rotacionais que coletam os resíduos de óleo.

O efluente do flotor extravasa através de vertedor e é enviado para o Tanque de Água Tratada. Parte (até 50%) é recirculada para o vaso de saturação do recalque das Bombas de Reciclo. O Vaso de Saturação recebe os efluentes bombeados a alta pressão. Nessa unidade também é feita a injeção de ar comprimido. O ar comprimido, por efeito da alta pressão no vaso, dissolve-se na água em proporção maior do que ocorre à pressão atmosférica. O líquido saturado com ar é encaminhado ao flotor. Antes de atingir o flotor, o líquido tem sua pressão reduzida por uma válvula de controle de pressão, o que provoca a liberação do ar dissolvido em excesso na forma de microbolhas já no tanque de flotação. As bolhas de ar, dentro do flotor, tendem a subir e carregam consigo as partículas (flocos) presentes no efluente do floculador, formando uma camada de material flotante, que é continuamente arrastada pelo mecanismo de raspagem do equipamento, para o dispositivo de saída de material flotado. O mecanismo de flotação compreende também uma ponte raspadora, que varre continuamente o fundo do flotor, encaminhando materiais que eventualmente se sedimentem nessa unidade, para um poço central, de onde esse material deve ser periodicamente removido. O material flotado e sedimentado, é encaminhado para a Bacia de Óleo Recuperado.

O ar introduzido no vaso de saturação é fornecido pelos compressores de ar.

O Flotor é coberto e dotado de dois ventiladores que coletam os vapores orgânicos voláteis exalados durante o processo de flotação e os retiram da unidade, lançando-os para a atmosfera.

Após o tratamento na ETEs o efluente segue para bacias onde ocorre o bombeio para a Unidade de Remoção de Sulfetos, para posterior descarte no mar através dos emissários submarinos I e II, e injeção no campo de Ubarana para estimulação da produção. Cada bomba possui uma sucção independente no tanque de água tratada. Parte do efluente tratado armazenado no tanque também pode ser desviada para um header que alimenta os tanques de produtos químicos do sistema de limpeza do emissário, como alternativa à água de serviço/industrial utilizada.

3.2.2.2.2. Unidade de Remoção de Sulfetos (URS)

A Unidade de Remoção de Sulfetos (URS) da água tratada nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) de Guamaré tem por finalidade tratar a água produzida no Polo de Guamaré quanto ao seu teor de sulfetos, por razões ambientais, para posterior descarte. Um estudo do efluente hídrico do Polo de Guamaré foi feito pelo CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello) para determinar qual o melhor método de tratamento deste efluente, antes do descarte do mesmo no corpo d'água receptor, via emissário submarino, e antes também da injeção para recuperação secundária dos poços do Campo de Ubarana.

Dentre vários métodos oxidativos, como tratamento com radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio foto-irradiado, reação de Fenton, Foto-Fenton, e Foto-catálise heterogênea com dióxido de titânio, o método escolhido para o tratamento do efluente das Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), de acordo com o relatório técnico, “Tratamento da Água Produzida Descartada em Guamaré”, foi à reação de Fenton, que consiste num processo oxidativo de matéria orgânica que utiliza o reagente de Fenton (peróxido de hidrogênio / íons Fe^{2+}). Portanto, os produtos necessários para a dosagem química neste efluente são o peróxido de hidrogênio e o sulfato ferroso.

Embora não seja inflamável, o peróxido de hidrogênio isoladamente é um poderoso oxidante que pode causar até a combustão espontânea em contato com substâncias combustíveis ou alguns metais e ligas metálicas como cobre, ferro, ou bronze. É recomendável evitar o contato do peróxido com estas substâncias combustíveis, ou pelo menos reduzir esse contato, e evitar também o contato com superfícies quentes, pois a reação violenta de degradação do peróxido (liberação de oxigênio, água e calor) em contato com o metal quente pode causar fogo ou até mesmo uma explosão. Muita atenção deve ser dada a vazamentos ou formação de névoas, pois o produto pode causar danos à saúde humana.

O sulfato ferroso sólido ou em solução não apresenta nenhum tipo de perigo. Não é combustível e nem oxidante, atuando na reação de Fenton somente como um catalisador da degradação do peróxido de hidrogênio.

Toda a água tratada deverá passar pelo processo de remoção, tanto a que será descartada via emissário quanto a que será desviada para ser injetada no campo de Ubarana. A injeção de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso será realizada nos tanques de mistura situados à montante de cada flotador. São três tanques em série para cada ETE. No entanto, a adição de produto será feita somente no primeiro tanque de cada uma. Os tanques são abertos, abrigados e possuem agitação. Isso exige a injeção da necessidade de bocal no tanque; a adição será feita pela parte superior do tanque.

3.2.2.2.3. Estação de Injeção de Água de Ubarana (EIA)

A Estação de Injeção de Água de Ubarana (EIA) faz parte do processo de recuperação secundária de petróleo, por injeção de água no Campo marítimo de Ubarana, é utilizado para manutenção da pressão do reservatório e, por consequência, manter a capacidade de produção e aumentar a recuperação de óleo. O sucesso deste processo, entretanto, depende da qualidade da água injetada em termos de diferentes parâmetros químicos, de reservatório e microbiológicos. Identificam-se, no elenco de fatores determinantes, relativamente ao controle de qualidade do fluido de injeção: a presença de microrganismos, de oxigênio dissolvido, e de material particulado em suspensão, os quais se apresentam relacionados a fenômenos de corrosão, de plugueamento e de geração biogênica de H₂S.

A água utilizada para injeção no campo de Ubarana é água salgada e tem origem na produção de petróleo, resultante dos processos de separação da água livre e/ou emulsão presente no óleo bruto que chega à Estação de Tratamento de Óleo (ETO). Esta água chega à ETO misturada com o petróleo bruto, oriundo de áreas produtoras terrestres e marítimas, sendo então, depois de separada do petróleo, direcionada para tratamento na Estação de Tratamento de Efluente (ETE). Na ETE, ela passará pelos processos floculação dos sólidos e flotação, sendo enviada de volta para o mar, através de um sistema de bomba/emissário submarino. É essa água direcionada ao emissário submarino que passará a alimentar a carga da Estação de Injeção de Água de Ubarana, com uma vazão média de 17.280 m³/dia.

Na EIA, essa é submetida inicialmente a um processo de filtragem que ocorre numa primeira etapa nos filtros de areia, que são estruturados através da sobreposição de 3 camadas de leitos filtrantes de pedregulho e areia, e tem como objetivos a eliminação da oleosidade da

água e retenção de maiores particulados, seguido dos filtros de cartucho que possuem elementos filtrantes de 3 μm , fazendo o controle de material particulado em suspensão na água de injeção, os quais apresentam-se relacionados a plugueamento da porosidade do reservatório.

Essa água, na saída da Estação de Injeção de Água será fornecida ao aqueduto, através de um bombeio em série, com as bombas booster e bombas de injeção principal, de forma que a pressão na cabeça dos poços injetores na Plataforma de Ubarana seja de adequada.

A figura 7, abaixo, indica por meio de diagrama de blocos o processo geral do tratamento de efluentes do Polo de Guamaré.

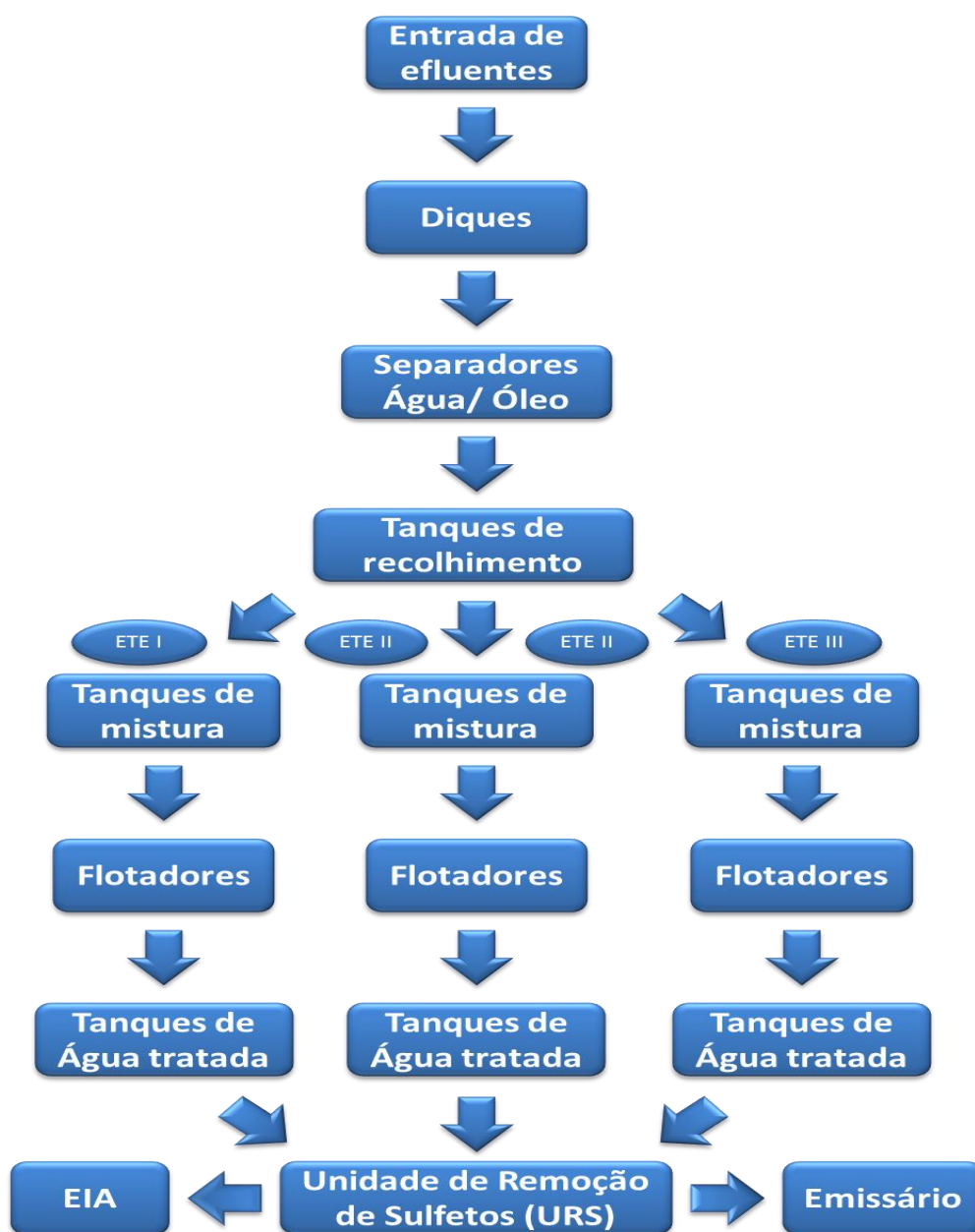


Figura 7: Diagrama de blocos do processo da ETE

3.2.2.2.4. Estação de Tratamento de Água (ETA)

A Unidade de Tratamento de Água (ETA I, ETA II e ETA III) da UTPF recebe água de três poços, sendo dois em operação constante e um em stand by (inativo), a água proveniente dos poços é submetida inicialmente a um processo de aeração. Este processo visa à retirada de ferro e manganês dissolvidos na água através da oxidação pelo oxigênio do ar e consequente precipitação dos compostos de ferro e manganês formados, que serão sedimentados nos tanques de água aerada. Os compostos de ferro e manganês (óxidos) residuais na água bruta serão retirados no Sistema de Filtração.

A água aerada armazenada em tanques é bombeada para a Unidade de Filtração sob Pressão, para que os compostos de ferro e manganês precipitados sejam retirados. A água depois de filtrada é enviada para os tanques de água bruta. A filtração tem como objetivo a retirada dos sólidos em suspensão provenientes da água bruta dos poços existentes e do sistema de aeração.

A água bruta armazenada nos tanques é enviada para a Unidade de Abrandamento. Nessa unidade a água passa por dois vasos com leito de resina catiônica forte em ciclo sódico e capacidade de 30 m³/h cada um. Os vasos operam em paralelo e, portanto a capacidade do sistema é de 60 m³/h. A água abrandada é enviada então para o castelo de água abrandada.

As resinas têm a função de retirar o cálcio e o magnésio da água bruta, as resinas são do tipo catiônicas, impregnadas com sódio, proveniente da lavagem de salmoura (solução de NaCl), durante a sua operação de regeneração. Quando a água bruta passa pelas resinas, ocorre uma troca de íons, com captação do cálcio e magnésio contidos na água e ao mesmo tempo a liberação do sódio que estava na resina.

A água abrandada armazenada no castelo é enviada para as dessalgadoras das Unidades de Diesel e QAV. A água abrandada do castelo também é utilizada como água industrial nas estações de utilidades locais nas Unidades de QAV e tratamento de QAV. A partir do castelo, por gravidade, é também enviada água abrandada para a regeneração das próprias resinas da unidade de abrandamento e também água para a preparação da solução de salmoura no tanque de salmoura.

Parte dessa água abrandada serve de alimentação para o sistema de desmineralização. No polo de Guamaré a Desmineralização é feita por osmose reversa.

O sistema de desmineralização de água por osmose reversa é embasado na concepção de membranas semipermeáveis e filtros, para a produção de água para a lavagem do QAV.

Na unidade de Desmineralização a água passa pelos filtros de areia e carvão e depois por um filtro cartucho. A água então é encaminhada para os dois módulos de permeação. Cada módulo de permeação tem dois passes sendo que cada um deles é composto por duas bombas de pressurização, dois sistemas de membranas, um para cada passe e um tanque pulmão entre o 1º e o 2º passe dos dois módulos. A água desmineralizada produzida é então armazenada no Tanque de água desmineralizada.

Nesta unidade também são fornecidos três sistemas de dosagem de produtos químicos necessários ao processo. O primeiro sistema é constituído por um tanque de ácido cítrico. O segundo sistema é composto por um tanque de soda cáustica e o terceiro sistema é composto por dois tanques de Biocida/Bissulfito/Anti Incrustante. Estes sistemas têm como função a otimização da vida útil das membranas, possibilitando a remoção de incrustações minerais, microrganismos e partículas coloidais orgânicas e inorgânicas.

A água armazenada no castelo é enviada para as áreas industriais, alojamentos e refeitório como água potável. O Sistema de Água de Refrigeração de Máquinas da ECUB e Transpetro vem diretamente do castelo. Por gravidade, o abastecem os reservatórios individuais de água de refrigeração de cada máquina da ECUB e Transpetro. A figura 8 indica por meio de diagrama de blocos o processo do tratamento de água utilizada nas instalações do Polo.

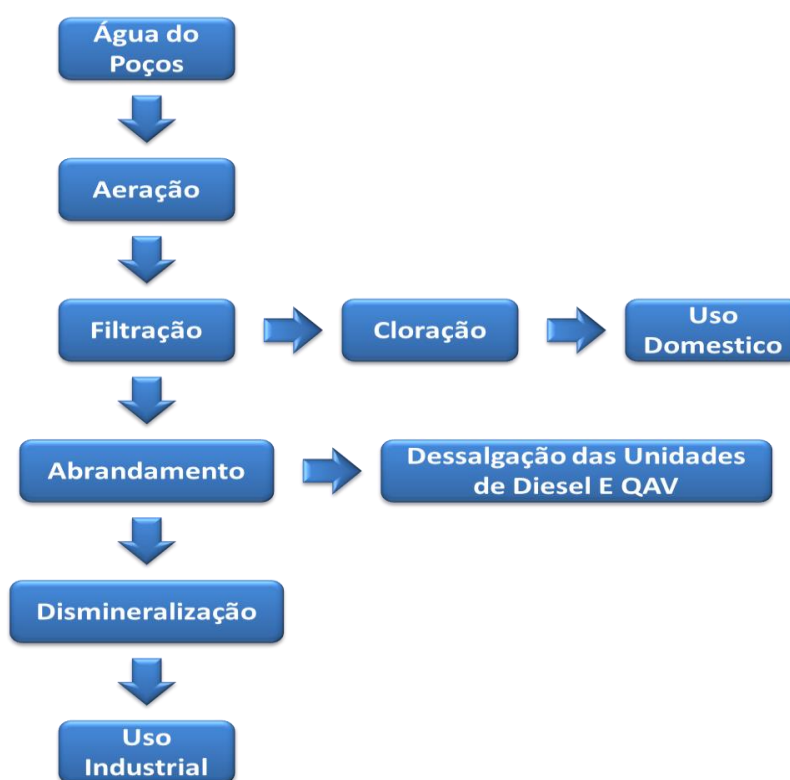


Figura 8: Diagrama de blocos do processo da ETA

3.2.2.3. Tratamento do gás

Após a separação primária e atmosférica do gás natural, ele é destinado à unidade de tratamento e compressão, o tratamento do gás compreende a desidratação (remoção da água para evitar corrosão e formação de hidratos) e a dessulfurização (remoção dos compostos de enxofre causadores de corrosão). De forma que, tratar o gás é submetê-lo a um conjunto de processos (físicos e químicos) com a finalidade de remover ou reduzir os teores de contaminantes, para atender às especificações de mercado, de segurança, transporte ou processamento posterior. Normalmente, as especificações são teores máximos de compostos de enxofre, de água, ponto de orvalho e poder calorífico (KUNERT, 2007).

3.2.2.3.1. Unidade de Tratamento de Gás (UTG)

A unidade de Tratamento de Gás da UTPF, que tem como objetivo promover a remoção de H_2S e umidade, é composta por duas estações: A UTG de baixa pressão, que recebe o gás proveniente dos campos de Pescada e Arabaiana a uma pressão de aproximadamente 5 kgf/cm^2 , e a UTG de alta pressão, que por sua vez recebe o gás oriundo da UTG de baixa e dos campos de Ubarana e de Mossoró. Esta unidade trabalha a uma pressão em torno de 70 kgf/cm^2 . A unidade de secagem tem como função remover a umidade do gás natural e assim evitar formação de hidratos nas UPGNs.

Na unidade de tratamento e processamento de fluido possui instalações de tratamento distribuídas de forma a atender as três unidades de processamento de gás natural, compostas pelas: Unidade de Tratamento de Gás I (UTG I), de baixa pressão, com dez vasos de sulfatreat; Unidade de Tratamento de Gás II (UTG II), de alta pressão, com seis vasos de sulfatreat; Unidade de Tratamento de Gás III (UTG III), de alta pressão, com quatro vasos de sulfatreat; Unidade de Secagem de Gás I (USG I), com três vasos de peneiras moleculares e a Unidade de Secagem de Gás II (USG II), com dois vasos de peneiras moleculares.

O gás proveniente dos campos de Pescada e Arabaiana ao chegar às instalações do Polo de Guamaré passa primeiro por um Slug-catcher para remoção de óleo condensado. O gás que sai do Slug-catcher vai então para o sistema de dessulfurização de baixa pressão, que opera com pressão em torno de $4,5 \text{ Kgf/cm}^2$ a 23°C . O processo de dessulfurização (ou processo Sulfatreat) consiste da remoção de compostos de enxofre contido em correntes de Gás Natural através de contato sólido-gás com catalisador a base do elemento químico Ferro. A corrente de Gás Natural flui através do leito granular de Sulfatreat, onde o H_2S (gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio) reage quimicamente com o catalisador, sendo absorvido por este e formando um

composto estável (dissulfeto de ferro), e liberando Gás Natural para processamento nas UPGNs.

Para favorecer o processo de adsorção o gás natural recebe uma injeção de água antes de entrar nos vasos do sistema de dessulfurização de baixa pressão onde sofre uma redução de 35 ppm para 4 ppm em sua concentração de H_2S . Dos vasos de baixa pressão o gás é comprimido, em uma estação de compressores, a uma pressão de 70,0 Kgf/cm² e uma temperatura de 50°C, depois dessa compressão o gás recebe o fluxo de gás proveniente de Ubarana e Área Sul de Mossoró, já comprimido, e logo após recebe uma injeção de água seguindo então para o sistema de dessulfurização de alta pressão onde a concentração de H_2S é reduzida a aproximadamente 0 ppm. Em seguida, o fluxo gasoso saturado com vapor d'água, segue para o sistema de secagem do gás natural, composto por vasos recheados de peneiras moleculares que por adsorção secam o gás natural.

O consumo de catalisador depende exclusivamente da quantidade de H_2S contido na corrente de Gás Natural processado, ou seja: quanto maior for a concentração de H_2S , maior será a absorção e menor o tempo necessário para "saturação" do leito de Sulfatreat.

O processo de absorção de H_2S é dependente da temperatura e umidade do gás processado. Deve-se evitar a presença de água líquida na entrada dos reatores, pois o excesso de água poderá "lavar" os centros ativos do catalisador, removendo os sítios ativos, responsáveis pela absorção de H_2S . Temperaturas baixas, inferiores a 11°C, reduzem a absorção de H_2S .

Após passar pelo processo Sulfatreat, o gás passa por um processo de secagem de gás. O processo de secagem ocorre por adsorção em peneiras moleculares.

As peneiras moleculares são usadas em muitos processos industriais para secar, purificar e separar uma ampla variedade de gases e líquidos. Elas podem fazer isso por que: como bastões/bolas magnéticos, as peneiras moleculares exercem uma forte atração sobre certos tipos de moléculas e excluem moléculas maiores que os seus poros. Moléculas tais como as da água e do metanol têm pólos elétricos positivos e negativos. Essas moléculas polares são fortemente atraídas pelas peneiras moleculares. Em contra partida, as moléculas não polares, como aquelas do metano ou etano, por exemplo, são fracamente atraídas. Quando uma mistura de água e metano é passada através das peneiras moleculares, a água é adsorvida, mesmo se as moléculas forem suficientemente pequenas para passar facilmente através dos poros. E com isso é liberado o calor. Na maioria dos sistemas a temperatura da corrente do processo aumenta somente alguns graus. A temperatura ambiente as peneiras moleculares tem uma capacidade

relativamente alta para adsorver água. Com a elevação da temperatura da corrente do gás, a capacidade de adsorver é muito inferior. Por essa razão quando as peneiras moleculares se tornarem "saturadas", a molécula adsorvida pode ser removida por aquecimento do leito da peneira molecular com um gás seco e aquecido. E também pode ser regenerada através de uma redução brusca de pressão.

Tanto a UTG de baixa como a de alta têm como produto final o gás natural tratado, que serve como alimentação para as unidades de processamento de gás natural. O gás sai da UTG de alta a uma temperatura de 50 °C e a uma pressão de 69,5 Kgf/cm², um teor de H₂S de 0,3 ppm e um teor máximo de água de 0,5 ppm. A figura 9 indica por meio de diagrama de blocos o processo de tratamento de gás do Polo de Guamaré.

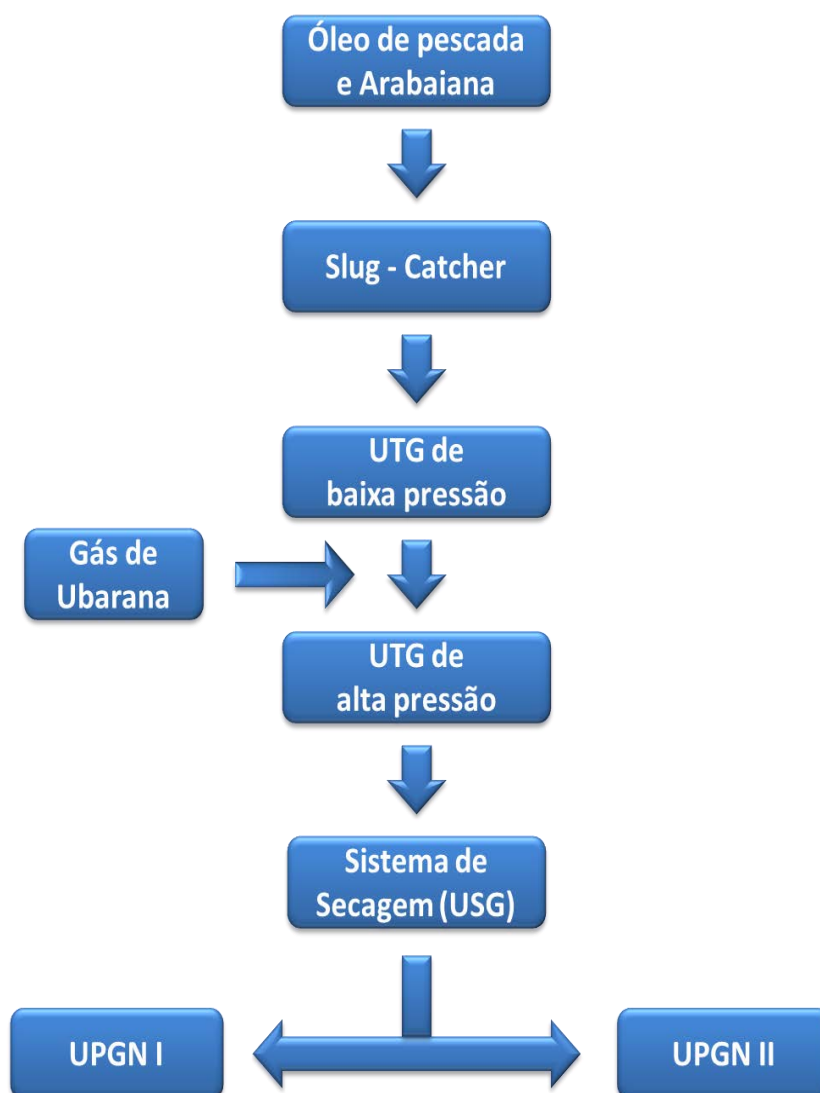


Figura 9: Diagrama de blocos do processo da UTG I e II

3.2.3. Descrição das unidades de processamento de fluidos no Polo de Guamaré

3.2.3.1. Processamento de Gás Natural

As Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs) tem como finalidade processar o gás oriundo dos campos de terra e de mar da bacia potiguar de forma a produzir gás industrial e GLP (gás liquefeito de petróleo) obtendo como subproduto a gasolina natural.

Na UTPF o sistema de processamento de gás natural é dividido em três unidades distintas, conforme equipamentos e processos. A Unidade de Processamento de Gás Natural I (UPGN I) é composta por: uma torre de absorção, uma torre desetanizadora, uma torre de fracionamento de óleo rico, uma torre desbutanizadora, um forno, três chillers a propano, três compressores de propano e dois compressores de gás residual. Já a Unidade de Processamento de Gás Natural II (UPGN II) possui: uma torre demetanizadora, uma torre desetanizadora, uma torre desbutanizadora, um forno, um turbo-expander, dois chillers a propano, três compressores de propano e quatro compressores de gás residual. Enquanto a Unidade de Processamento de Gás Natural III (UPGN III) constitui-se por: uma cold Box (trocador de calor), uma torre demetanizadora, uma torre desetanizadora, uma torre desbutanizadora, um forno, um turbo expander, dois chillers a propano, dois compressores de propano e dois compressores de gás residual.

O gás natural que chega ao Polo Industrial, proveniente dos campos marítimos e terrestres, é comprimido na Estação de Compressores de Ubarana (ECUB) para possibilitar o seu processamento nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs).

O gás natural proveniente dos Campos de Ubarana e Agulha passa pelo Vaso Separador do Gás de Chegada de Ubarana com pressão em torno de 4,5 kgf/cm², onde é separado o gás que será medido na EMED de Ubarana e se junta às produções dos outros campos no Header de Sucção dos compressores da ECUB, e o condensado enviado para o Vaso de Coleta de Condensado de Baixa.

O gás natural proveniente dos Campos de Pescada passa pelo Slug-catcher de Pescada, que separa o gás o óleo, e pelo Vaso separador do gás de Chegada de Pescada com pressão em torno de 4,5kgf/cm², onde é separado o gás que será medido na EMED de Pescada e se junta às produções dos outros campos no Header de Sucção dos compressores da ECUB, e o condensado enviado para o Vaso de Coleta de Condensado de Baixa.

O gás natural proveniente dos Campos da Área Sul de Mossoró passa pelo Slug-catcher e se divide para o Vaso Separador do Gás de Chegada e o Vaso de Coleta de Condensado de

Alta com pressão em torno de 4,5 kgf/cm², onde é separado o gás que será medido na EMED de Ubarana e se junta às produções dos outros campos no Header de Sucção dos compressores da ECUB, e o condensado enviado para o Vaso de Coleta de Condensado de Baixa.

O gás succionado pelo Header de Sucção dos compressores das ECUBs de I a VI é elevada a pressão até 70,0 kgf/cm², pressão esta necessária à operação das plantas de processamento de gás natural.

A partir deste ponto o gás natural é segregado, sendo uma parte tratado e processado pela UPGN III e a outra parte direcionado para as Unidades de Tratamento de Gás, onde é retirado todo H₂S do gás natural pelo Sulfatret, e depois passa pelas Unidades de Secagem de Gás, passando pelas peneiras moleculares onde é retirada toda a umidade do gás e enviado para as UPGN I e UPGN II.

Nas UPGNs o gás natural é processado utilizando-se os processos de recuperação de líquidos tais como: absorção refrigerada e turbo-expansão, com variações de temperatura e pressão, extraindo-se os seguintes produtos:

- Gás liquefeito de petróleo (GLP), conhecido como gás de cozinha, composto pelas frações intermediárias;
- Gás industrial, composto pelas frações leves e
- Gasolina natural composta pelas frações mais pesadas do gás.

O gás industrial produzido nas UPGNs é imediatamente injetado no gasoduto Guamaré - Cabo, denominado Nordestão, para consumo nas indústrias do RN, PB e PE e no gasoduto Guamaré-Fortaleza, ou Gasfor, para consumo nas indústrias do Ceará.

O GLP é armazenado em esferas sendo transferido e faturado diariamente para as carretas transportadoras pertencentes aos clientes, ou através de dutos, cujo abastecimento é feito na área de carregamento.

A gasolina natural é enviada para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres.

Nas UPGNs ainda temos a produção de gás combustível que é utilizado internamente nas nossas unidades.

3.2.3.1.1. Unidade de Processamento de Gás Natural I (UPGN I)

A Unidade de Processamento de Gás Natural I (UPGN I) de Guamaré tem por finalidade separar gases leves, ricos em metano e etano, GLP e gasolina desbutanizada, do gás

natural, oriundo dos diversos Campos de Produção de Gás do Rio Grande do Norte tanto marítimos como Ubarana e Pescada, e também terrestres como Upanema e Riacho da Forquilha em Mossoró.

Dos constituintes do gás natural são separados os três seguintes grupos principais decomponentes:

- a) Metano (C1) e etano (C2), vindo a constituir o gás residual na sua maior parte;
- b) Propano (C3) e butanos (C4), vindo a constituir o GLP;
- c) Pentanos (C5) e mais pesados, que constituirão a gasolina natural.

O processo da UPGN I é dividido em oito sistemas básicos: Desidratação e Resfriamento do gás natural, Absorção, Desetanização de óleo rico, Fracionamento de óleo rico, Desbutanização de Líquido do Gás Natural (LGN), Refrigeração com Propano, Condicionamento de Óleo e Estabilização de condensado.

O processo da UPGN I é dividido em oito sistemas básicos:

- Desidratação e Resfriamento do gás natural;
- Absorção;
- Desetanização de óleo rico;
- Fracionamento de óleo rico;
- Desbutanização de Líquido do Gás Natural (LGN);
- Sistema de Refrigeração à Propano;
- Condicionamento de óleo pobre;
- Estabilização de condensado / Regeneração de Glicol.

O gás natural úmido contém vapor d'água em equilíbrio, que deve ser removido, pois quando em altas pressões e/ou baixas temperaturas irá condensar formando hidratos. Estes hidratos, depositando-se nas linhas e equipamentos, constituindo obstáculos ao fluxo de gás, vindo a diminuir sensivelmente a eficiência do processo.

No processo de desidratação, o agente desidratante é o glicol que é atomizado na corrente de gás por intermédio de aspersores instalados na entrada do permutador gás-gás e no refrigerador de gás. As fases glicol-água e hidrocarbonetos escoam para o vaso separador de glicol onde o glicol contendo água absorvida do gás natural é separado e enviado para o circuito de regeneração.

Após passar pelo sistema de glicol o gás passa por um processo de absorção

Antigamente, adicionava-se solução de glicol a corrente de gás natural que estava sendo refrigerado, mas com a Unidade de Secagem de Gás operando (USG), não se faz mais necessário à utilização do glicol, pois o gás já entra no processo isento de água. O glicol só é utilizado quando precisamos parar a USG.

A absorção das frações mais pesadas que o etano (C₂) contidas no gás natural é efetuada na Torre Absorvedora, onde são promovidos os escoamentos em contracorrente de óleo de absorção (pobre) com o gás rico em frações que se deseja reter. O gás natural, previamente resfriado é admitido na torre na sua parte inferior abaixo do primeiro prato e sobe em direção ao topo da torre em contracorrente com o óleo de absorção que foi admitido no topo da torre também previamente resfriado e pré-saturado com o gás do topo da própria absorvedora. Nesta passagem é efetuada a absorção de cerca de 94% do propano contido no gás natural. O óleo de absorção (rico), contendo as frações C₃ e mais pesados que foram absorvidas do gás natural, vai para o fundo da torre é enviado para o sistema de desetanização. Após pré-saturação, o gás residual é separado e, antes de deixar a UPGN, troca calor com o gás natural na estrada na unidade.

O óleo de absorção contendo as frações C₃ e mais pesados que foram absorvidos na torre de absorção, óleo rico, sai do fundo da mesma e segue para o vaso de expansão de óleo rico. O vapor formado passa pela válvula controladora de pressão deste vaso, entrando a seguir na seção de absorção da Torre Desetanizadora enquanto o líquido deste vaso é aquecido e introduzido na Torre alguns pratos abaixo. O gás separado após o condensador desta Torre, sub-resfria o propano refrigerante e é enviado diretamente para a corrente de gás residual, sendo que parte é utilizada como gás combustível no forno da Unidade e na Estação de Compressores. O líquido retorna à Torre como refluxo. O óleo rico do fundo da Torre Desetanizadora alimenta diretamente a Fracionadora de Óleo Rico.

A função da Fracionadora de Óleo Rico é efetuar a separação do líquido de gás natural (LGN) do óleo de absorção (aguarrás), o qual retorna à Torre Absorvedora. Esta separação ocorre pelo processo de fracionamento onde as frações mais leves constituintes do LGN saem pelo topo da torre, vaporizadas, e o óleo de absorção, constituído por frações bem mais pesadas, desce para o fundo da torre. O produto de fundo da fracionadora de óleo rico passa pelo refeedor da desetanizadora e pelo resfriador de óleo pobre, sendo em seguida bombeado para o aquecedor de carga da desetanizadora, antes de ser novamente bombeado para o topo da torre absorvedora. O produto de topo da fracionadora de óleo rico é totalmente condensado, sendo

Raony Assunção da Silva Borges

uma parte bombeada de volta à torre como refluxo e outra parte bombeada para a torre desbutanizadora. O fundo da fracionadora de óleo rico opera como pulmão de óleo pobre, e o refeedor da mesma é um forno que opera também como fonte de aquecimento do óleo que cede calor aos refeedores da desbutanizadora, regeneradora de glicol, estabilizadora de condensado e da torre condicionadora de óleo.

O LGN proveniente do topo da fracionadora de óleo rico é admitido na Torre Desbutanizadora passando antes nos tubos do aquecedor de carga da desbutanizadora onde troca calor com a gasolina natural que sai do fundo da torre que necessita ser resfriada para ser enviada para armazenamento. O vapor de topo da Desbutanizadora, constituído de propano e butano, é condensado voltando parte à torre como refluxo, e outra parte sendo odorizada e enviada às esferas de armazenamento.

O propano em fase vapor, proveniente do separador, é comprimido em dois estágios e, após ser condensado, segue para o acumulador de propano. Este propano líquido é sub-resfriado pelo vapor que deixa a Desbutanizadora e segue para o economizador onde há separação do líquido e do vapor. Parte do líquido do economizador alimenta o refrigerador de gás e o pré-saturador, onde é vaporizado, e retorna ao vaso. Todo vapor vai para os cilindros interestágios do compressor de propano e o restante do líquido vai para o separador. O propano líquido do separador segue para o condensador da desbutanizadora onde é vaporizado. O propano vaporizado volta para o separador, de onde sai para o primeiro estágio do compressor. A torre de reposição de propano é alimentada por uma corrente proveniente da descarga da bomba do refluxo da fracionadora. O produto de topo é propano livre de butano, e segue para o economizador. O propano líquido do acumulador é usado como refluxo. O produto de fundo da torre retorna ao condensador da fracionadora de óleo rico onde é resfriado e incorporado ao produto de topo dessa torre.

O gás natural contém pequenas quantidades de hidrocarbonetos com ponto de ebulição mais alto que o ponto final desejado para o óleo pobre. Esses hidrocarbonetos são retidos no óleo pobre e, caso eles não sejam removidos, após algum tempo o óleo pobre torna-se mais pesado. A finalidade da condicionadora de óleo é a de manter o peso molecular e o ponto final do óleo pobre pela remoção desses hidrocarbonetos pesados. Uma pequena parte do óleo pobre saído do fundo da fracionadora alimenta continuamente a condicionadora de onde o óleo pobre é tirado como produto de topo e os hidrocarbonetos pesados como produto de fundo. O óleo que sai do topo é totalmente condensado e parte retorna a torre como refluxo. O óleo pobre

isento de hidrocarbonetos pesados retorna ao sistema de circulação de óleo pobre. O produto de fundo da torre é enviado para o tanque de resíduo.

O condensado separado do gás natural é enviado para o Sistema de Estabilização onde troca calor como condensado estabilizado, entrando em seguida no topo da Torre Estabilizadora de Condensado. O vapor do topo desta torre é resfriado e parcialmente condensado sendo o líquido bombeado de volta à torre como refluxo, indo o vapor para a sucção dos compressores da ECUB. O condensado estabilizado é resfriado e enviado à corrente de gasolina natural, o produto de fundo da torre desbutanizadora. A figura 10 indica por meio de diagrama de blocos o processo da UPGN I do Polo de Guamaré.

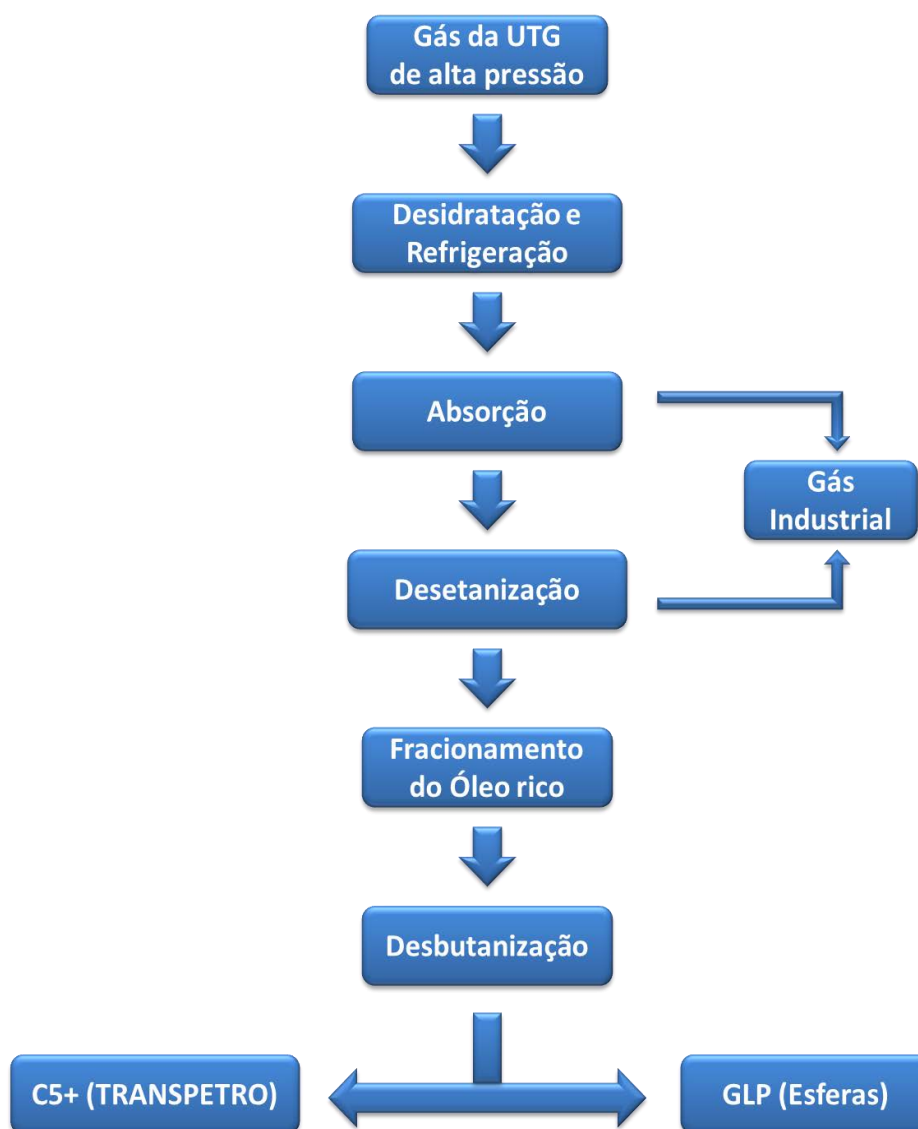


Figura 10: Diagrama de blocos do processo da UPGN I

3.2.3.1.2. Unidade de Processamento de Gás Natural II (UPGN II)

A UPGN II de Guamaré, a exemplo da UPGN I, tem por finalidade separar gases leves, ricos em metano e etano, GLP e gasolina desbutanizada, do gás natural, oriundo dos campos de Mar. Dos constituintes do gás natural, nesta unidade, também são separados os três seguintes grupos de componentes: Gás residual (ou gás industrial), GLP e Gasolina natural.

O processo da UPGN II está dividida em 7 sistemas básicos:

- Sistema de Refrigeração de Gás Natural;
- Sistema Turbo Expansor (T.E.);
- Sistema de Desetanização;
- Sistema de Compressão de Gás Industrial;
- Sistema de Desbutanização;
- Sistema de Despropanização;
- Sistema de Refrigeração a Propano.

Inicialmente o gás entra no sistema de Resfriamento de Gás Natural que consiste em uma série de trocadores de calor onde se objetiva a refrigeração até a liquefação parcial deste, de forma que ele possa chegar ao Turbo Expansor com a menor temperatura possível, bem como realizar o aproveitamento da energia térmica de algumas correntes, realizando trocas, otimizando o consumo de energia.

Esse sistema recebe o gás efluente da UTG, com pressão de 69,0 Kgf/cm², temperatura de 55°C, concentração de H₂S de zero ppm e um teor de água, menor que 0,5 ppm. Esse gás passa por um vaso coletor de condensado, onde o gás sai pelo topo e vai para uma bateria de 6 permutadores para ser refrigerado saindo a uma temperatura de -42,4°C e uma pressão de 67,7 kgf/cm². Durante o processo de resfriamento ocorre a liquefação das frações mais leves do gás natural por esse motivo além dos trocadores de calor gás x gás existem chillers e vasos separadores, para promover a remoção do condensado. O gás que sai desse sistema segue para o Sistema do Turbo Expansor.

O Turbo Expansor consiste um equipamento mecânico que continuamente expande um fluido a uma grande pressão para uma pressão menor, produzindo resfriamento e potência de eixo. Ele é provido por um satisfatório sistema autossuficiente de óleo lubrificante pressurizado e um sistema de gás de vedação. Ao manipular as pás de hélice da guia de entrada do expansor, automaticamente controla a vazão e, conseqüentemente, a pressão de alimentação. O gás

natural movido pelo elevado diferencial de pressão (de $\sim 41,1 \text{ Kgf/cm}^2$) incide diretamente sobre as palhetas do rotor, à alta velocidade, gerando movimento de rotação do rotor. Esse flash (expansão - daí o nome expansor) provoca a queda brusca de temperatura ($-42,4^\circ\text{C}$ para $-78,3^\circ\text{C}$) do próprio gás natural de forma que as frações mais pesadas do gás natural são liquefeitas, originando a partir daí o LGN e o Gás Industrial. Para aproveitar a energia gerada pelo T.E., o mesmo é solidário ao eixo de um compressor centrífugo, utilizado para comprimir o próprio gás industrial liberado do T.E. O LGN que sai do Turbo Expansor segue então para o sistema de desetanização.

O sistema de Desetanização consiste em uma torre de destilação, cujo objetivo é realizar a destilação das frações mais leves do LGN, de tal forma que a etanização (contaminação do LGN pelo etano) fique em níveis que possibilite o processamento do LGN na Torre Desbutanizadora e conseqüentemente do GLP na Torre Despropanizadora, com o processo estabilizado e sem perdas de produção.

O LGN entra na Torre Desetanizadora e por ela saem pelo topo o gás industrial ($\text{C}_1 + \text{C}_2$), e pelo fundo sai o LGN com baixo teor de etano que serve de carga para a Torre de Desbutanizadora.

Devido ao processo de expansão do gás natural (flash) no turbo expansor, para obtenção de baixas temperaturas, faz-se necessário a recuperação da pressão do Gás Industrial, compatibilizando-o com o processo de transferência e distribuição aos consumidores. Isso é realizado através da recompressão do gás, por compressores centrífugos. O compressor opera com o header da sucção a $31,4 \text{ kgf/cm}^2$ e 45°C e após a compressão em único estágio com pressão de descarga de $69,5 \text{ kgf/cm}^2$ e $124,9^\circ\text{C}$.

O LGN com baixo teor de etano entra no sistema de desbutanização que também consiste em uma torre de destilação, cujos objetivos são: fracionar o LGN em duas correntes: GLP (gasoso) e C_5+ líquido; otimizar o corte de GLP, de forma que ele incorpore a máxima etanização (C_2) e frações pesadas (C_5+) sem no entanto sair das especificações da ANP. Para tanto o sistema conta com amostragem/análise do GLP por cromatógrafo em linha, que interage com o processo, corrigindo a temperatura do topo da Torre Desbutanizadora, buscando a composição maximizada do GLP.

Pelo topo da Torre Desbutanizadora sai o GLP e pelo fundo a Gasolina (C_5+). O GLP é enviado então para as esferas de estocagem enquanto o C_5+ é enviado para os tanques de armazenamento. Uma parte do GLP produzido vai para o sistema de reposição de propano

(Torre de Reposição de Propano). Esse sistema entra em operação quando é necessário especificar o propano para completar o inventário da Refrigeração a Propano.

O objetivo do sistema de reposição de propano é produzir o propano refrigerante especificado, utilizado como fluido refrigerante nas UPGNs I e II, a partir do GLP produzido na UPGN II. O sistema conta com uma torre de destilação, reboiler, condensador de topo e bombas, cujo objetivo é produzir um corte (retirada lateral) no GLP, produzindo como destilado o C2 + C3 que, sob controle irão compor o propano refrigerante e, o C4+, como produto de fundo que será enviado de volta à UPGN II.

O sistema de Refrigeração a Propano é composto por vasos, compressores e chillers e trabalha integrado ao sistema de resfriamento de gás natural, cujo objetivo é proporcionar a máxima refrigeração ao gás natural, através dos chillers, utilizando o propano como fluido refrigerante, para que se possa induzir o início da liquefação das frações mais pesadas do gás natural, bem como enviar o gás com a menor temperatura ao T.E. A figura 11 indica por meio de diagrama de blocos o processo da UPGN II do Polo de Guamaré.

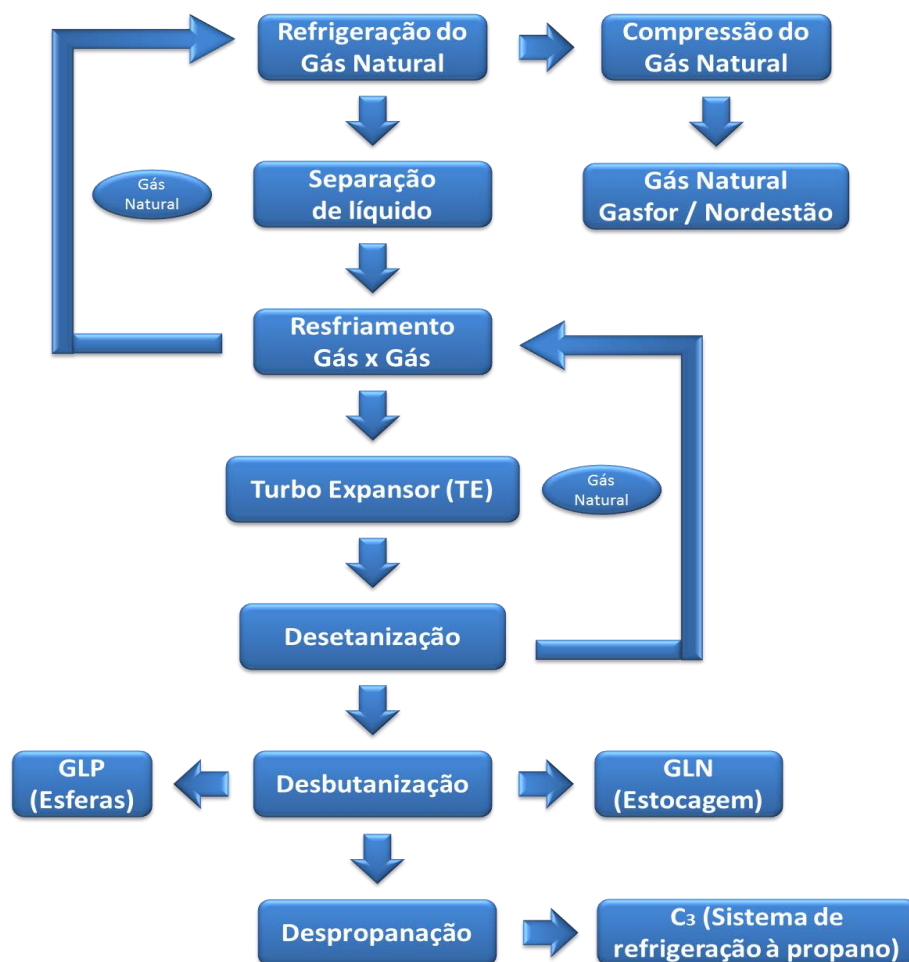


Figura 11: Diagrama de blocos do processo da UPGN II

3.2.3.1.3. Unidade de Processamento de Gás Natural III (UPGN III)

A UPGN-III foi construída para ampliar a capacidade de processamento de gás no Polo Industrial de Guamaré, com os seguintes objetivos:

- Objetivo Principal: Especificar o gás processado efluente (gás industrial) para comercialização, através do atendimento aos requisitos estabelecidos para os teores de metano, etano, propano e mais pesados.
- Objetivo Secundário: Extrair do gás natural bruto, etano (C2), GLP (C3/C4), e pentano plus (C5+) gasolina, com uma recuperação de propano (C3) de não menos que 93,0 por cento molar e uma recuperação de butano plus (C4+) 100 por cento molar.

O processo da UPGN III está dividida em 7 sistemas básicos:

- Unidade Criogênica;
- Sistema Turbo Expansor;
- Unidade De-metanizadora;
- Unidade De-etanizadora;
- Unidade De-butanizadora;
- Sistema de Óleo Térmico;
- Unidade de Refrigeração a Propano.

A UPGN III possui o próprio sistema de dessulfurização e de secagem de gás. Portanto o gás ao chegar a esta unidade passa pelo sistema de tratamento de gás e segue então para o sistema de resfriamento de gás.

O sistema de Resfriamento de Gás Natural consiste em uma coldbox onde é realizada troca térmica entre o gás natural, carga da unidade com várias correntes dos sistemas de demetanização, de desetanização e do sistema Turbo Expansor/compressor.

Do sistema de resfriamento, parte do gás segue para o sistema de demetanização, outra parte segue antes para o Turbo Expansor. Em seguida, segue para desetanizadora onde é realizada a destilação das frações mais leves do LGN, de tal forma que a etanização (contaminação do LGN pelo etano) fique em níveis que possibilite o processamento do LGN na Torre Desbutanizadora. Deste sistema é retirado o gás combustível, usado nas próprias unidades do Polo de Guamaré, e o LGN que segue para o sistema de desbutanização.

A desbutanização do LGN consiste em fracioná-lo em GLP e C5+, otimizar o corte de GLP, de forma que ele incorpore a máxima etanização (C2) e frações pesadas (C5+) sem no entanto sair das especificações. O GLP produzido segue para as esferas de armazenamento para posteriormente ser enviado para venda, já o C5+, ou gasolina natural, que segue para os tanques de óleo da TRANSPETRO e é vendido misturado com o petróleo. A figura 12 indica por meio de diagrama de blocos o processo da UPGN III do Polo de Guamaré.

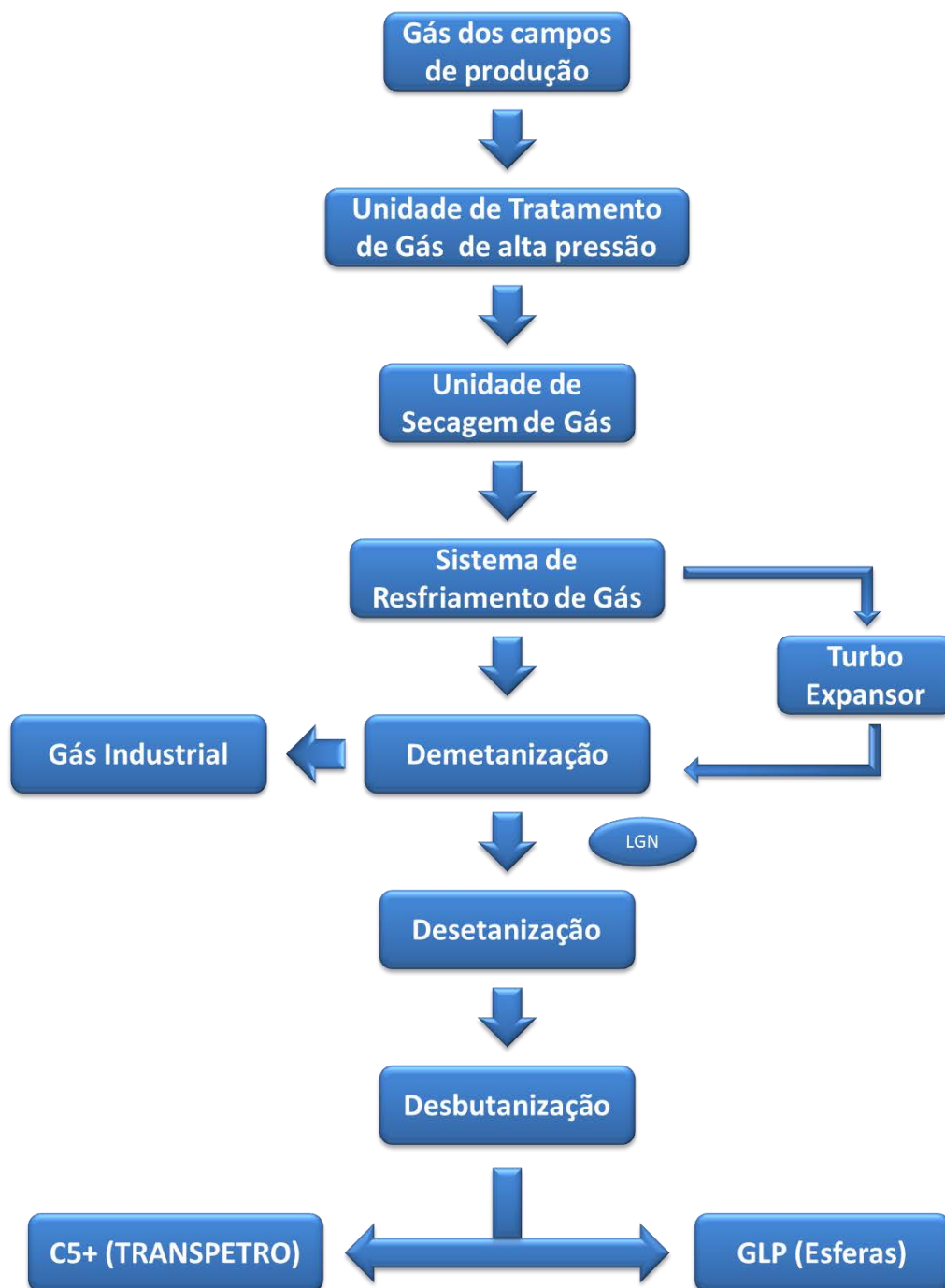


Figura 12: Diagrama de blocos do processo da UPGN III

3.2.3.2. Processamento do óleo

O petróleo é uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, em que predominam os hidrocarbonetos, de modo geral, o óleo proveniente do processamento primário, no sistema de tratamento de óleo. Para que ele tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias-primas, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes, com padrões preestabelecidos para determinados objetivos. Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de maneira conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos de maior qualidade e valor comercial. Atingir este objetivo, com o menor custo operacional, é a diretriz básica da refinação (MORAES, 1990).

3.2.3.2.1. Unidade de Diesel

Esta unidade obtém como produtos: gás, nafta, diesel, e resíduo atmosférico (RAT). A unidade de estabilização de condensado e diesel coleta o óleo proveniente dos campos de Ubarana, Pescada e terra para ser processado nesta unidade. O gás produzido é queimado em queimadores, a nafta e o RAT são misturados e enviados para a TRANSPETRO para ser encaminhado às refinarias, enquanto Diesel produzido nessa unidade sai já especificado, onde é armazenado em tanques pronto para ser transportado através de carretas para o consumidor.

Na unidade de diesel o óleo pré-tratado na ETO passa inicialmente por um permutador no qual troca calor com o diesel que sai da torre retificadora de diesel. Após ser pré-aquecido no trocador de calor petróleo segue para o processo de dessalgação, que é realizado em dois estágios por meio de duas dessalgadoras que trabalham em série. Antes de entrar na primeira dessalgadora a corrente de óleo recebe a injeção de salmoura proveniente do segundo estágio da dessalgação, com o objetivo de promover uma pré-dissolução dos sais contidos na carga de cru. Depois de passar pelo primeiro estágio e antes de entrar na segunda dessalgadora o óleo cru recebe a injeção de água abrandada seguindo para o segundo estágio da dessalgação. O fluxo da carga de cru na dessalgadora flui através de um campo eletrostático de alta voltagem, mantido entre eletrodos metálicos. As gotículas de água coalescem e decantam, indo para o fundo da dessalgadora, formando o lastro d'água (da lavagem), sendo continuamente drenada para a estação de tratamento de efluentes.

O processo de dessalgação visa remover os Sais (Cloretos de sódio, magnésio e cálcio) e outras impurezas encontrados na Carga da Unidade, bem como diminuir ainda mais o teor de água na corrente de petróleo.

Os contaminantes com sais, água e sólidos causam sérios danos à unidade, se não forem removidos do óleo cm, diminuirá o tempo de campanha e provocará uma operação ineficiente da unidade. Citarando alguns efeitos específicos resultantes da presença de sais:

- a) Os sais são transformados a ácido clorídrico, o que pode causar corrosão acentuada nas torres e tubulações;
- b) Os sais sólidos são depositados nos trocadores de calor e tubos dos fornos, causando entupimentos, baixa eficiência de transferência de calor nos trocadores e superaquecimento localizado nos tubos dos fornos;
- c) O sal atua como catalisador para deposição de coque no interior dos tubos dos fornos da unidade e tubulações;
- d) Sais e Sólidos concentrados nos resíduos do óleo resultam em um teor de cinzas muito alto, causando a desvalorização do produto.

Depois de dessalgado o óleo cm entra na torre estabilizadora. Pelo topo da estabilizadora sai o fluxo de hidrocarbonetos leves onde, primeiramente recebe uma injeção de amônia, proveniente de cilindros de amônia. Logo após a injeção de amônia, esta corrente recebe também uma injeção de inibidor de corrosão. Após a injeção dos produtos (amônia e inibidor de corrosão), o fluxo divide-se em 2 passes indo para o condensador de topo da estabilizadora (Air Cooler). Após o permutador, a corrente de hidrocarbonetos (H.C.) parcialmente liquefeita, com entra no topo do vaso acumulador de refluxo da estabilizadora. O gás flui desse vaso pelo topo e segue para o flare. A fase líquida do acumulador de refluxo é constituída de hidrocarbonetos + água ácida. Os hidrocarbonetos são retirados e bombeados, entrando no topo da torre estabilizadora, atuando como refluxo de topo. A água ácida, decantada nesse vaso por diferença de densidade, flui para o vaso de água ácida, sendo retirada para Estação de Tratamento de Efluentes. O controle do pH da água é realizado através de monitoração da mesma por um aparelho medidor de pH, em linha, e ajuste manual da vazão de amônia para o topo da Torre estabilizadora. A base da estabilizadora é aquecida por um reboiler com óleo térmico do forno da UPGN II. O cru estabilizado é bombeado para o forno. Antes de ir para o forno o cru passa por uma bateria de permutadores que aquecem a corrente de óleo através de troca térmica com o produto de fundo da torre fracionadora. Esse aquecimento é feito visando-se um reaproveitamento da carga térmica minimizando o consumo de energia no processo.

O fluxo de cru estabilizado entra no forno, divide-se em dois passes, onde inicialmente recebe calor na zona de convecção, e em seguida da zona de radiação. Dessa última, sai em dois passes, unindo-se posteriormente em uma linha. Agora, com maior parte dos hidrocarbonetos vaporizados entra na Torre fracionadora.

Pelo topo da fracionadora sai um fluxo de hidrocarbonetos leves - Nafta leve onde primeiramente recebe uma injeção de amônia, proveniente dos cilindros de Amônia. Após a injeção de amônia, a nafta leve recebe uma injeção de inibidor de corrosão. Após a injeção de amônia e inibidor de corrosão, o fluxo divide-se em 2 passes e entra no condensador de topo da torre fracionadora (Air Cooler). Da saída do Air Cooler, a nafta leve entra no topo do vaso acumulador de refluxo da fracionadora. A nafta leve do vaso acumulador de refluxo da fracionadora ramifica-se em dois fluxos: o primeiro é bombeado para fora da Unidade como subproduto (nafta leve), juntando-se ao fluxo de nafta pesada do fundo da fracionadora, passando pelo pré-aquecedor de carga da torre estabilizadora. O segundo fluxo de nafta leve é bombeado como refluxo para a fracionadora, entrando acima da bandeja n° 1. O produto de fundo dessa torre é retirado, bombeado e se junta com a nafta leve de fundo do vaso acumulador de refluxo e é resfriado no resfriador do produto de fundo da torre fracionadora - Air Cooler, para ser estocado no TET (Terminal de estocagem e transferência) juntamente com a gasolina natural das UPGNs I/II.

Na torre fracionadora, lateralmente, na altura da bandeja n° 8, tem a retirada de um produto intermediário (diesel + frações leves), que entra na torre retificadora de diesel (Stripper de diesel), acima da bandeja n° 1. Pelo topo da Stripper de diesel saem hidrocarbonetos vaporizados, retornando para a fracionadora, entrando abaixo da bandeja n° 6. A carga térmica necessária ao processo de retificação do diesel é fornecida pelo refeedor que é aquecido com o óleo térmico do forno da UPGN II. Parte do produto de fundo da torre de retificação do diesel circula por um permutador, onde é vaporizado parcialmente retornando à retificadora na seção de esgotamento, abaixo da bandeja n° 6. O diesel, produto de fundo da torre Stripper de diesel, é retirado através de bombas e por se encontrar a uma temperatura muito alta é utilizado para realizar o pré-aquecimento da carga de cru da torre estabilizadora, sendo depois resfriado por um cooler e indo para estocagem final.

A figura 13 indica por meio de diagrama de blocos o processo da Unidade de Diesel do Polo de Guamaré.



Figura 13: Diagrama de blocos do processo da Unidade de Diesel

3.2.3.2.2. Unidade de QAV (Querosene de Aviação)

A unidade de destilação atmosférica, QAV recebe petróleo dos campos de terra, após ser submetidos a um pré-tratamento na ETO. Esta unidade tem capacidade de processar uma carga de 2.500 m³/dia de óleo cru e tem como função básica o processamento de óleo cru em uma unidade integrada, separando a alimentação original nos seguintes produtos: Gás Residual, Nafta, Querosene, Óleo Diesel e Resíduo Atmosférico, através de destilação atmosférica.

O Gás Residual é comprimido e enviado para os sistemas existentes na refinaria. A Nafta é misturada com o resíduo atmosférico e enviada para os tanques da Transpetro, para posteriormente serem enviados por navios às refinarias. O óleo diesel retirado é enviado diretamente para os novos tanques de armazenamento de diesel e o querosene é enviado para tratamento na unidade de retificação, localizada na mesma área física, para então sair especificado como QAV.

Na unidade de QAV o óleo proveniente dos tanques de armazenamento ao entrar na unidade passa inicialmente por uma primeira bateria de trocadores de calor, composta por quatro permutadores, que tem por objetivo promover um pré-aquecimento da carga de cru antes de entrar nas dessalgadoras. No primeiro trocador o petróleo troca calor com o querosene que sai da torre de destilação, no segundo com o reciclo circulante de querosene da fracionadora, no terceiro como o óleo diesel (produto final) e no quarto com o resíduo atmosférico, produto de fundo da fracionadora. Na corrente de alimentação são injetados inibidor de incrustação e desemulsificante, este com o objetivo de ajudar na quebra da emulsão água em óleo dentro das dessalgadoras. Ao deixar o quarto permutador o óleo cru recebe a injeção de salmoura proveniente da segunda etapa do processo de dessalgação (que será mais bem detalhado a seguir) e tem como função gerar um melhor contato com o óleo cru e melhorar a operação das dessalgadoras.

Após passar pela primeira bateria de trocadores e sofrer a injeção de produtos químicos e de salmoura o cru passa por um processo de dessalgação que como a exemplo da unidade de diesel é realizado em duas etapas a fim de promover uma melhor retirada dos sais contidos no óleo cru. A retirada dos sais contidos no óleo cru é um procedimento importante para a eficiência do processo uma vez que:

- A formação de ácido clorídrico, proveniente de sais com o íon cloreto na sua estrutura, pode causar corrosão nas torres e tubulações;
- Os sais sólidos depositam-se nos trocadores de calor e tubos do forno, causando entupimentos, baixa eficiência de troca térmica e superaquecimento localizado nos tubos dos fornos.

O sal atua como catalisador na deposição de coque no interior dos tubos do forno e tubulações.

Após a injeção de salmoura, a mistura passa por uma válvula misturadora que tem como função gerar uma emulsão estável de água em óleo e entra por baixo da primeira dessalgadora.

A corrente de óleo que sai pelo topo da primeira dessalgadora recebe uma injeção de água abrandada e bem como na primeira etapa da dessalgação passa por uma válvula de mistura antes de entrar pela parte inferior da segunda dessalgadora.

Nas dessalgadoras, a emulsão formada é introduzida em um campo elétrico de alta tensão. A ação do campo elétrico faz com que cada gota de óleo esteja sujeita a vibrar na frequência da energia elétrica. O resultado são colisões entre as gotas, gerando maiores gotas de água pela coalescência de muitas pequenas. As maiores gotas assim formadas têm suficiente peso para atravessar o petróleo e se depositar na camada de água acumulada que permanece no fundo do vaso. Os sais solúveis na água, as impurezas do petróleo e os contaminantes que poderiam estar suspensos na água, são eliminados na corrente de salmoura que sai pelo fundo dos vasos.

Ao deixar a segunda etapa de dessalgação pelo topo da dessalgadora o cm dessalgado é bombeado para uma segunda bateria de permutadores composta por mais quatro trocadores de calor. Uma solução Cáustica é injetada na sucção da bomba, a fim de neutralizar o HCl e H₂S presentes no óleo cru.

No primeiro, no terceiro e no quarto trocador de calor da segunda bateria de permutadores o cm dessalgado troca calor com o RAT e no segundo a troca térmica é realizada com o refluxo circulante de óleo diesel.

Depois do pré-aquecimento, o óleo cru é dividido em duas correntes simétricas, antes de entrar no forno para receber o aquecimento final antes de alimentar a torre atmosférica.

O forno é um aquecedor do tipo cilíndrico vertical, de tiragem forçada, com duas seções de troca, a de convecção, no qual o óleo é pré-aquecido e a de radiação, onde ocorre o aquecimento final do óleo. A seção de radiação consiste em uma simples célula vertical cilíndrica, envolvida internamente por duas seções de tubos. Na base da seção de radiação estarão instalados oito queimadores, alimentados pela linha de gás combustível e a linha de ar de combustão proveniente de um ventilador de ar forçado. A seção de convecção consiste em três carreiras de tubos nus e oito carreiras de tubos aletados de forma helicoidal, onde todas as carreiras serão montadas horizontalmente.

A alimentação de gás combustível para o forno é feita a partir do Vaso de Gás Combustível. Neste vaso é promovida a separação de partículas de líquido que possam estar

presentes no gás proveniente do limite de bateria da unidade. O ar de combustão é fornecido por tiragem forçada através do ventilador que está em temperatura ambiente.

O óleo cru, parcialmente vaporizado no forno, é então introduzido na zona de flash da torre atmosférica.

A mistura vapor-líquido proveniente do forno atinge a torre atmosférica no local conhecido como zona de flash ou zona de vaporização, gerando duas correntes: uma líquida que desce em direção ao fundo da coluna, e outra constituída de vapores que sobem em direção ao topo da torre. A corrente líquida é rica nos compostos mais pesados do petróleo, porém, conterà também em menor quantidade, compostos mais leves, principalmente os componentes mais pesados da faixa de destilação do diesel atmosférico. Analogamente, os vapores serão constituídos do diesel atmosférico e mais leves, porém, também conterà componentes da faixa de destilação do RAT. Isto porque, entre a saída do forno e a zona de flash estará ocorrendo equilíbrio líquido-vapor e, na zona de flash, ocorre à separação mecânica entre as duas fases, o que implica em arraste de gotículas de líquido de RAT (de cor escura) pelos vapores. A quantidade possível de ser vaporizada, ou seja, a porcentagem vaporizada em relação ao petróleo é função: da carga térmica dos fornos, da pressão da zona de flash e da temperatura de craqueamento. Procura-se sempre vaporizar um pouco mais que o necessário para a obtenção dos produtos laterais e de topo. Portanto o sobrevaporizado (ou "overflash") irá se constituir no refluxo líquido dos pratos situados entre a retirada do diesel e a zona de flash. A inexistência do sobrevaporizado implicará no escurecimento do diesel, pois não haverá refluxo para reter o líquido arrastado e os vapores de hidrocarbonetos pesados do flash.

O vapor situado na parte superior da torre atmosférica recebe uma injeção de solução de amônia e de inibidor de corrosão. O vapor é então parcialmente condensado por um air cooler (Condensador de topo da Torre atmosférica) fluindo para o vaso de produto de topo da torre atmosférica. Este vaso é provido de uma bota cuja função é coletar a água que foi condensada no Air cooler e separá-la da fase de hidrocarbonetos. Neste vaso também ocorre à presença de gás que é aliviado para o flare.

Da torre de fracionamento saem os seguintes produtos: A nafta, o querosene, o diesel e o RAT. A nafta é misturada com o resíduo atmosférico e enviada para a corrente de petróleo que vai para os tanques da Transpetro, para posteriormente serem enviados para refinarias através de navios. O diesel vai para a torre de retificação de diesel e depois enviado para os tanques de armazenamento de produtos acabados. Já o querosene após passar por uma retificação em uma torre retificadora é enviado à unidade de tratamento cáustico regenerativo,

para ser tratado e então sair especificado como QAV. A figura 14 indica por meio de diagrama de blocos o processo da Unidade de QAV do Polo de Guamaré.

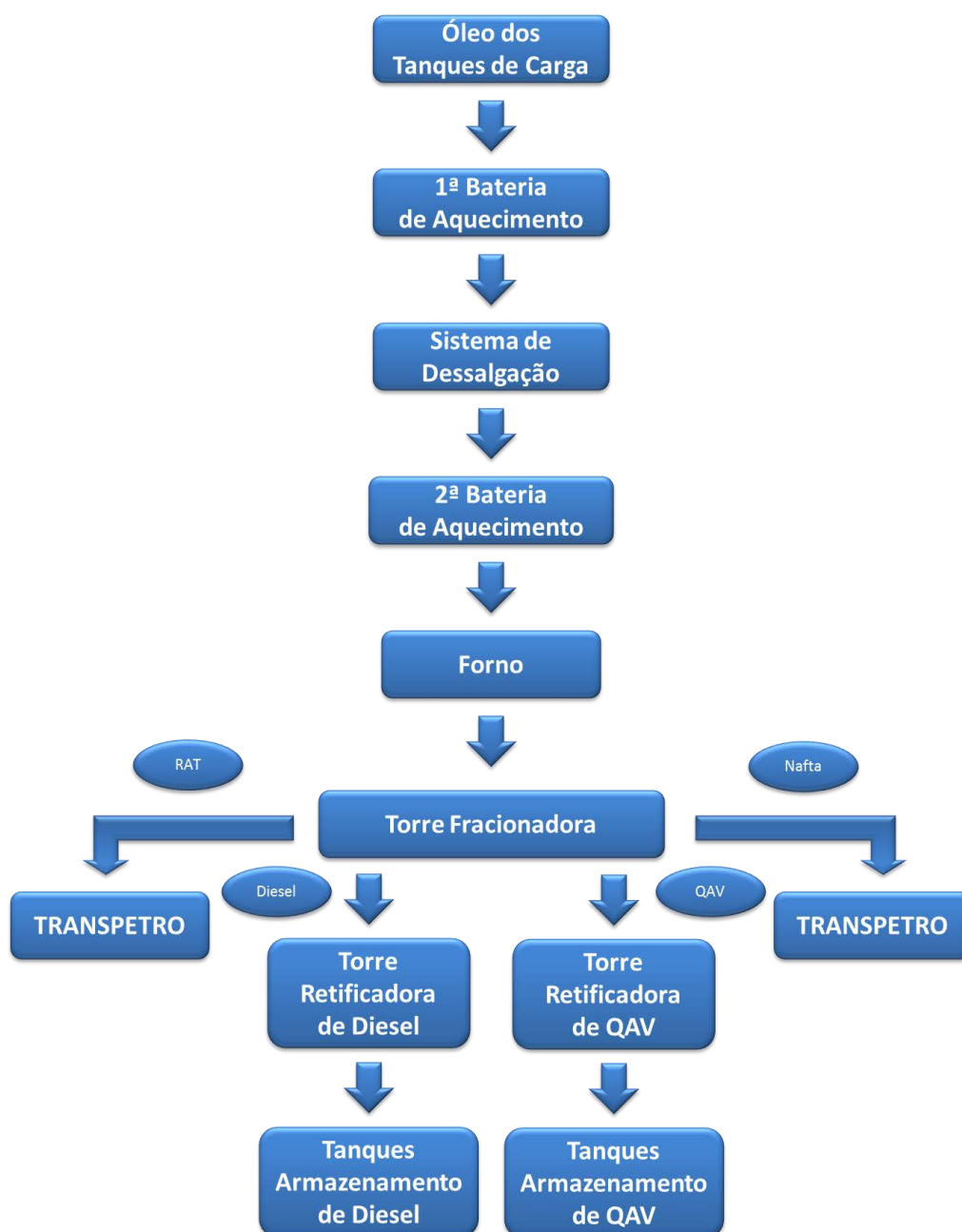


Figura 14: Diagrama de blocos do processo da Unidade de QAV

3.2.3.2.3. Unidade de tratamento cáustico de QAV

A unidade de tratamento cáustico regenerativo visa especificar o querosene da Unidade de QAV como querosene de aviação. Esse tratamento torna-se necessário porque o querosene de aviação deve ser constituído quase exclusivamente por hidrocarbonetos derivados das seguintes fontes convencionais: petróleo, condensados líquidos de gás natural, óleo pesado,

óleo de xisto. Tendo, portanto, quantidades mínimas de partículas contaminantes, acidez, enxofre. Além de atender especificações como ponto inicial de ebulição, ponto de fulgor, ponto de congelamento, massa específica poder calorífico, ponto de fuligem.

O querosene de aviação produzido na Unidade de Destilação Atmosférica é bombeado para o Vaso de Pré-Lavagem Cáustica. Nesse vaso o querosene entra em contato com a solução cáustica diluída (3,3 °Bé ou 2,2% em peso). O propósito desta lavagem é remover qualquer traço de H₂S presente, que tem um efeito prejudicial no processo de oxidação que converte as mercaptanas em dissulfetos, permitindo que o produto passe no teste de corrosão. Outra função da soda é a redução do teor de acidez total do querosene através da neutralização dos ácidos naftênicos, carboxílicos, graxos e fenóis presentes na alimentação. Estes compostos são prejudiciais à qualidade do produto, pois aumentam a corrosividade, interfere a estabilidade térmica e afetam a eficiência dos reatores, no processo de oxidação das mercaptanas. Pela reação de oxidação nos reatores (ver mais adiante), se estes ácidos estiverem presentes no reator, os mesmos reagirão com a soda presente, necessária para permitir o processo de oxidação das mercaptanas. Portanto mais soda seria necessária para a operação nos reatores, conseqüentemente, o processo de realcalinização dos reatores seria mais frequente. Outro fator importante é que tanto a presença do H₂S, como também dos outros ácidos no reator, podem causar a formação de espuma (sabão) no reator, prejudicando assim a eficiência dos mesmos.

A corrente de querosene do vaso de pré-lavagem cáustica é encaminhada para o Filtro de Areia. Essa filtração tem como objetivo reter a solução de soda cáustica arrastada pelo querosene bem como reter compostos surfactantes (Naftenatos e Fenolatos) da corrente de QAV oriundo do vaso de pré-lavagem cáustica por meio da coalescência e retenção destes compostos por filtração no leito de areia.

O querosene que deixa o filtro de areia é enviado para os reatores para que ocorra a reação de oxidação das mercaptanas a dissulfeto. Para que as mercaptanas presentes sejam oxidadas, o querosene isento de soda cáustica é misturado com ar comprimido em excesso proveniente de um compressor. A vazão de ar é manipulada com a mudança da vazão de querosene, de acordo com o ajuste do controle da razão querosene / ar. Ou seja, qualquer variação na vazão de alimentação de querosene, o ar necessário para oxidação das mercaptanas é regulado automaticamente, conforme a relação vazão querosene / ar (constante).

O querosene com ar dissolvido flui então através do leito de carvão ativado dos Reatores (operação em paralelo) impregnado com catalisador (ftalocianina de cobalto) e saturado com soda cáustica.

Para que as mercaptanas sejam oxidadas é necessário que o leito dos reatores esteja saturado com solução cáustica, para que a reação possa ocorrer. Assim na primeira equação temos a reação da soda com a mercaptana (R-SH) formando-se um mercaptidíio de sódio (NaSR). Na segunda reação, o mercaptidíio de sódio em solução aquosa e em presença de ar é oxidado regenerando a soda; e 2 radicais de mercaptana se juntam formando o dissulfeto (RSSR). Desta forma as mercaptanas são oxidadas e o dissulfeto (RSSR) formado fica dissolvido na fase aquosa (solução de soda cáustica). É necessário assegurar que todo o ar injetado estará disponível para o processo de oxidação. Em outras palavras, o ar deve estar totalmente dissolvido na fase líquida, o que é conseguido utilizando-se uma pressão de operação apropriada.

A saída dos reatores é enviada para o vaso decantador de soda cáustica, que separa a fase aquosa do querosene de aviação. O objetivo deste Vaso é o de reter soda gasta rica em compostos surfactantes (Naftenatos e Fenolatos) da corrente de QAV oriundo dos reatores por meio de decantação. Esta soda contaminada se passar para os Filtros de Argila tira o QAV de especificação com relação à estabilidade oxidativa.

O querosene que deixa esse vaso é enviado para o Vaso de Lavagem de Querosene, onde o querosene é lavado com água desmineralizada. O objetivo da lavagem aquosa no QAV é de retirar as impurezas indesejáveis (agentes surfactantes), principalmente a soda que deixou de decantar no vaso decantador de soda. Essa lavagem é essencial para ajudar na especificação do produto quanto à estabilidade térmica e a tolerância a água.

Ao deixar o topo do vaso de lavagem o querosene de aviação é enviado para o Filtro de Sal. O objetivo do filtro de sal é a proteção dos filtros de argila, com a retirada da água arrastada do vaso de lavagem e de 30% da água dissolvida no QAV.

O querosene proveniente do vaso de lavagem é encaminhado para o Filtro de Argila (a unidade dispõe de dois, sendo um reserva), onde surfactantes e traços de outros compostos solúveis em óleo são removidos.

O querosene de aviação tratado e especificado que deixa o filtro de argila é então enviado sob controle de vazão para estocagem.

A figura 15 indica por meio de diagrama de blocos o processo da Unidade de Tratamento de QAV do Polo de Guamaré.

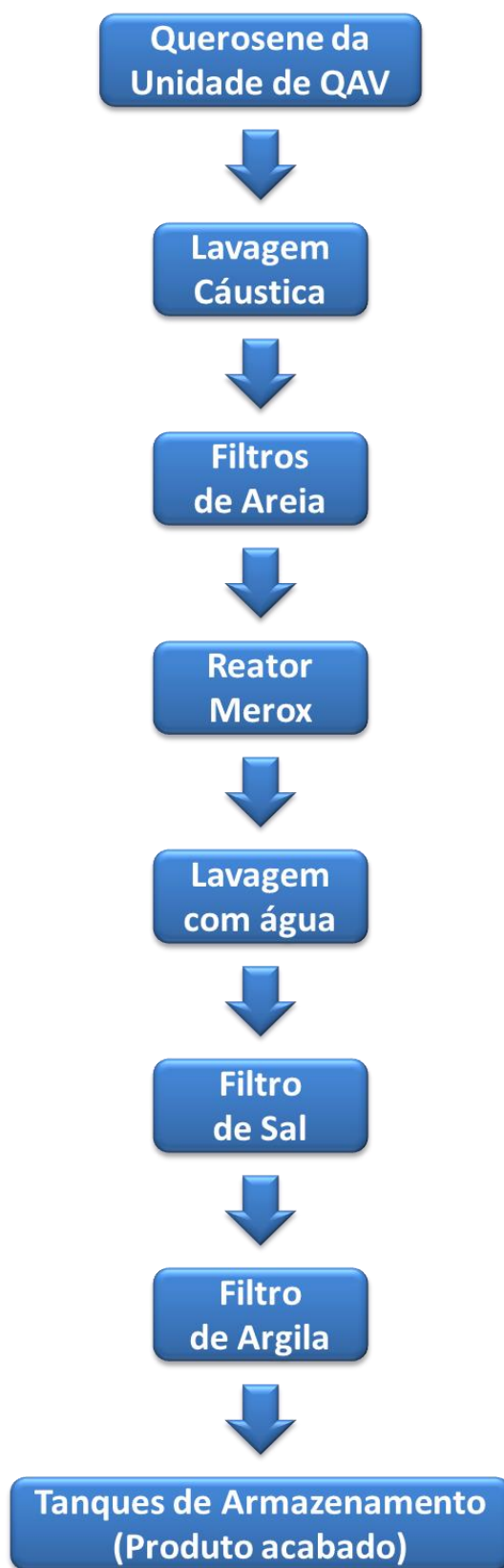


Figura 15: Diagrama de blocos do processo da Unidade Tratamento de QAV

CAPÍTULO 04 – ATIVIDADES REALIZADAS

Ao longo do estágio realizado na Petrobras, durante o período de 30 de Julho a 31 de Dezembro de 2012, perfazendo um total de 360 horas, foram desenvolvidas diversas atividades junto à empresa, que serão descritas a seguir. O estagiário foi inserido em uma subdivisão da engenharia de processo denominada, Otimização de Processo.

A Otimização de Processo foi uma ideia recente implantada pela gerência, que tem por objetivo, tornar o controle do processo mais eficaz, onde seu uso permite direcionar a produção, de acordo com fatores que influenciam para a obtenção dos melhores resultados. Nesse sentido são efetuados estudo e acompanhamento das principais variáveis do processo e análise de anomalias, possibilitando assim intervenções para corrigir esses desvios e manter o processo ocorrendo de forma mais regular minimizando as perdas.

Antes do início das atividades do estágio, houve a participação do Programa de Ambientação de Estágio, promovido pela gerência de Recursos Humanos (RH), no dia 30 de julho, durante a manhã e tarde, no auditório do RH, juntamente com estagiários de outros setores.

Os estagiários participaram de palestras sobre o processo de estágio na UO-RNCE, a história da Unidade, utilização do correio Lotus Notes, além de receberam orientações sobre práticas de Segurança da Informação, Código de Ética do Sistema Petrobras, Segurança Patrimonial e ainda informações de SMS.

A iniciativa do Programa de Ambientação de Estágio é importante para informar os estudantes sobre as políticas e diretrizes que regem a Petrobras, como a de SMS, além de apresentar a eles os principais programas de responsabilidade socioambiental apoiados pela UO-RNCE e a política de segurança da informação. Essas e outras informações foram fornecidas por empregados das áreas de SMS (Segurança, Meio Ambiente e Saúde), RH (Recursos Humanos), SOP (Suporte Operacional), e TIC (Tecnologia da Informação e Telecomunicações), que ministraram palestras para os recém-chegados.

O Programa tem por objetivo inserir estudante no ambiente profissional, e auxiliá-lo a desenvolver habilidades e nortear os diversos caminhos que podem ser seguidos no universo de sua futura profissão.

4.1. Atividades propostas no plano de estágio

4.1.1. Estudo das Unidades da UTPF do Polo Industrial de Guamaré

Esta atividade teve como objetivo conhecer as unidades do Polo de Guamaré, buscando-se uma familiarização com os processos nele existente e associar a prática aos conhecimentos adquiridos na graduação.

Para realizar esses estudos foram utilizados manuais de operações das unidades, fluxogramas de processos, fluxogramas de engenharia e ainda explicações fornecidas pelo engenheiro orientador de estágio, pelos outros engenheiros responsáveis pela produção e pelos operadores de campo e de painel. Também foram realizadas visitas às áreas operacionais para reconhecimento da área e melhor entendimento dos processos.

4.1.2. Acompanhamento diário das unidades

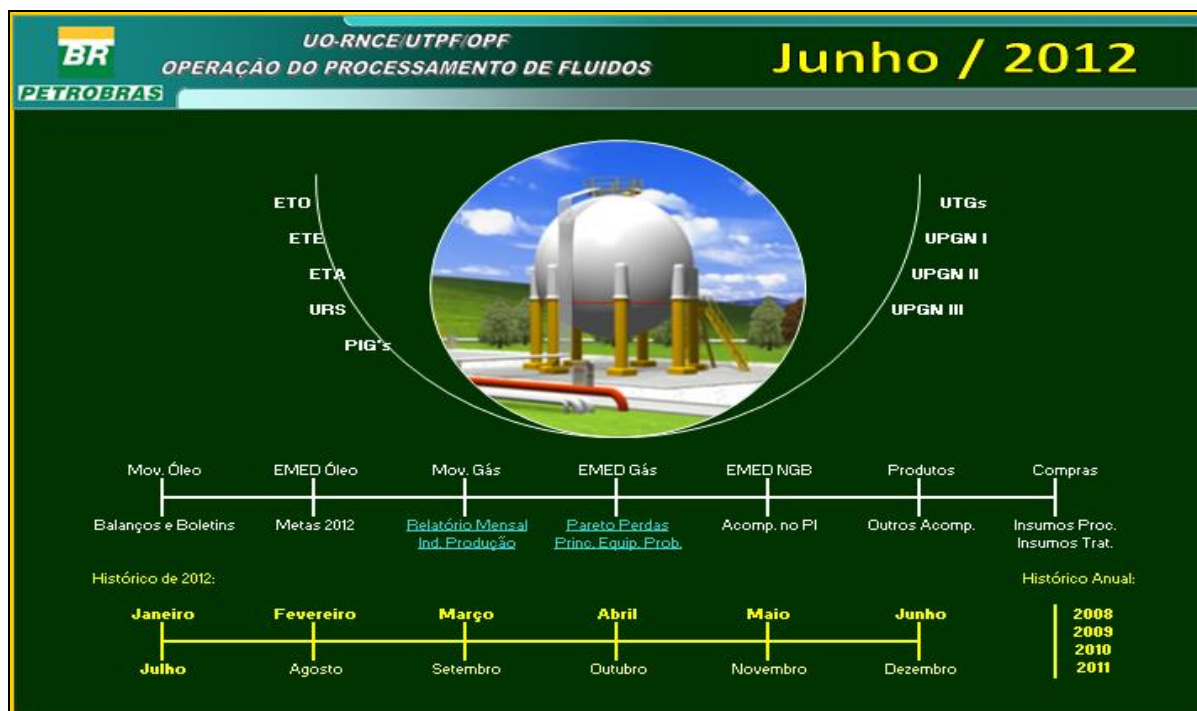
Uma das funções desenvolvida pelos engenheiros da otimização é o acompanhamento diário das unidades do Polo. Nesta atividade, foi realizado diariamente um acompanhamento das características das cargas das unidades, do comportamento das variáveis dos processos, bem como dos produtos e efluentes obtidos no processamento e tratamento do gás e óleo. Nesse acompanhamento, buscou-se fornecer recursos para se analisar anomalias no processo, possibilitando intervenções para corrigir esses desvios e manter o processo ocorrendo de forma mais regular e minimizando as perdas. Além disso, os dados obtidos possibilitam realizar estudos de eficiências e desempenho de equipamentos, identificando mal funcionamento que possa vir a causar ou que já esteja causando irregularidades no processo.

Os dados necessários para realizar essa atividade foram disponibilizados de maneira sucinta nas planilhas de acompanhamento e no PLANT INFORMATION (PI), um software que possibilita a visualização das variáveis do processo em tempo real.

As planilhas contêm dados dos quais se podem acompanhar o comportamento da carga das unidades, das variáveis dos processos, e dos produtos e efluentes obtidos nas unidades. Essas planilhas possuem em cada aba o acompanhamento de um parâmetro do processo ou características das cargas e produtos, com tabelas e gráficos de tendências. Elas também contêm links que possibilitam a navegação por entre elas de forma a facilitar a visualização dos dados.

Essas planilhas são alimentadas com dados dos balanços de massa das unidades, dados dos boletins, que contêm informações dos valores apresentados pelas variáveis de processo,

dados de análises do processo realizadas pelo laboratório e dados obtidos do PI. Na figura 16 é mostrada a tela geral de acompanhamento dos processos da UTPF/OPF.



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 16: Tela da planilha geral de acompanhamento

4.1.3. Elaboração de planilha de análise das auditorias em PT da OPF

A Permissão de Trabalho (PT) é um documento que controla a execução de trabalhos de manutenção, montagem, desmontagem, construção, inspeção ou reparo de equipamentos, sob responsabilidade, ou seja, de todas as modalidades de trabalho que envolve riscos de acidentes com lesão pessoal, danos à saúde, danos materiais, agressão ao meio ambiente ou descontinuidade operacional, além do dano para a imagem da Petrobras (em seus diversos níveis, desde a fixação de um prego, para a montagem de um armário, à montagem de um sistema de alto risco). Também é um meio de comunicação entre o gerente da instalação, seus supervisores, seus operadores e executantes do serviço.

O processo de emissão da PT requer muita responsabilidade e preparo. Tanto o requisitante quanto o emitente passam por um curso, com oito horas de duração. Ministrado no CENPES por técnicos da área de Segurança Meio Ambiente e Saúde, o curso capacita os emitentes para atuar no processo e oferece uma carteirinha aos alunos, que os credencia a requisitar ou emitir uma PT.

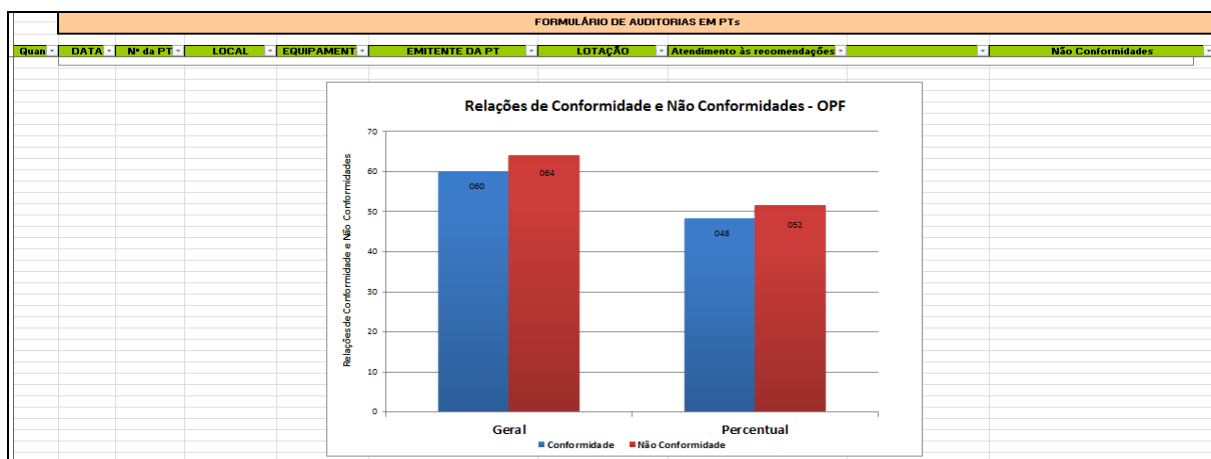
Com o intuito de tornar o processo de emissão ainda mais eficiente, umas séries de auditorias nas permissões de trabalho são feitas regularmente no Polo de Guamaré, mas Raony Assunção da Silva Borges

especificadamente no setor de operação do processamento de fluidos. Nisso é montando grupos de auditores (com a ajuda de auditores externos, supervisores e do próprio SMS) para obter informações sobre a qualidade das permissões nas várias etapas do processo: desde o acompanhamento do trabalho do emitente até a finalização do trabalho, ou seja, a verificação das condições de segurança do local após a realização de uma determinada tarefa. É importante que todos os trabalhos sejam feitos somente com a PT em mãos.

Em suma, pode-se dizer que as características essenciais de um Sistema de Permissão para Trabalho são as seguintes:

- Identificar claramente quem pode autorizar determinados tipos de trabalho e quem é o responsável pelas precauções necessárias;
- Treinamento e capacitação no uso das Permissões para Trabalho;
- Monitoramento para assegurar que os trabalhos sejam executados como planejado;
- Auditoria nas Permissões de Trabalho para averiguar a precisão das normas de segurança nela contidas.

Para tanto fora elaborado uma planilha de análise das auditorias em Permissões para Trabalho (PT) da OPF, de acordo com as conformidades e não conformidades encontradas nos períodos analisados, de janeiro a setembro, explicitando graficamente os pontos cruciais, conforme a figura 17 abaixo:



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 17: Tela da planilha análise das auditorias em PT

4.1.4. Estudo e análise de um trocador de calor casco e tubos

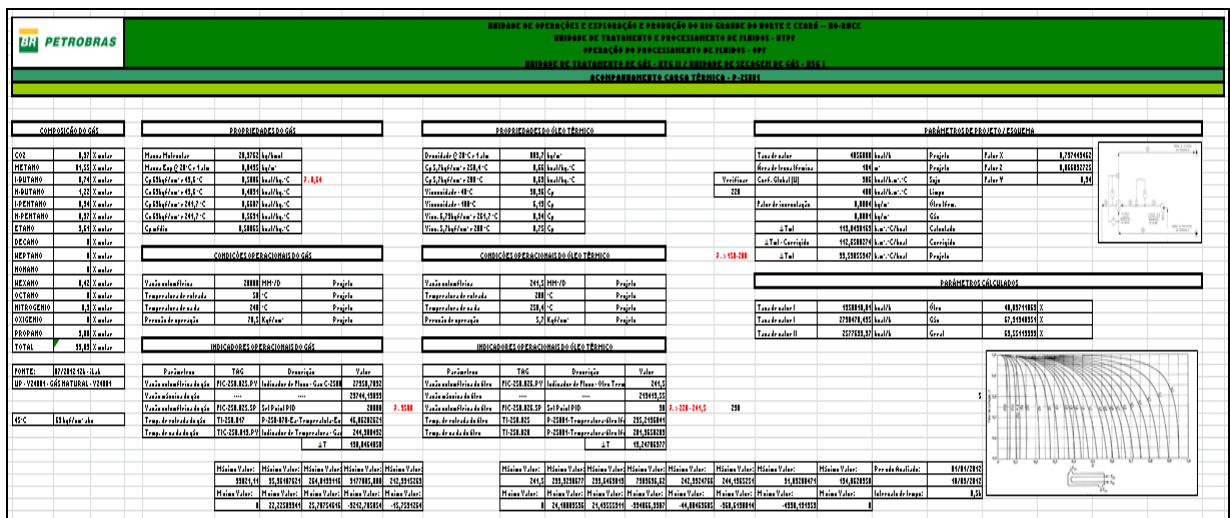
Essa atividade teve como objetivo analisar a desempenho de um trocador de calor (P-250.01) da UPGN III que apresentava baixa eficiência e avaliar as taxas de troca térmica entre os fluidos e o coeficiente de incrustações.

O referido trocador é constituído por um conjunto de tubos envolto por um casco, denominado trocador de calor casco e tubos, onde um dos fluidos circula no interior dos tubos e o outro fluido escoo no lado externo aos tubos. Os fluidos utilizados nesse processo são o gás natural passando nos tubos e o óleo térmico no casco.

As variáveis envolvidas em um equipamento de troca térmica são muitas e quase sempre interdependentes. Para avaliar o desempenho de um trocador já em operação foi preciso conhecer bem essas variáveis.

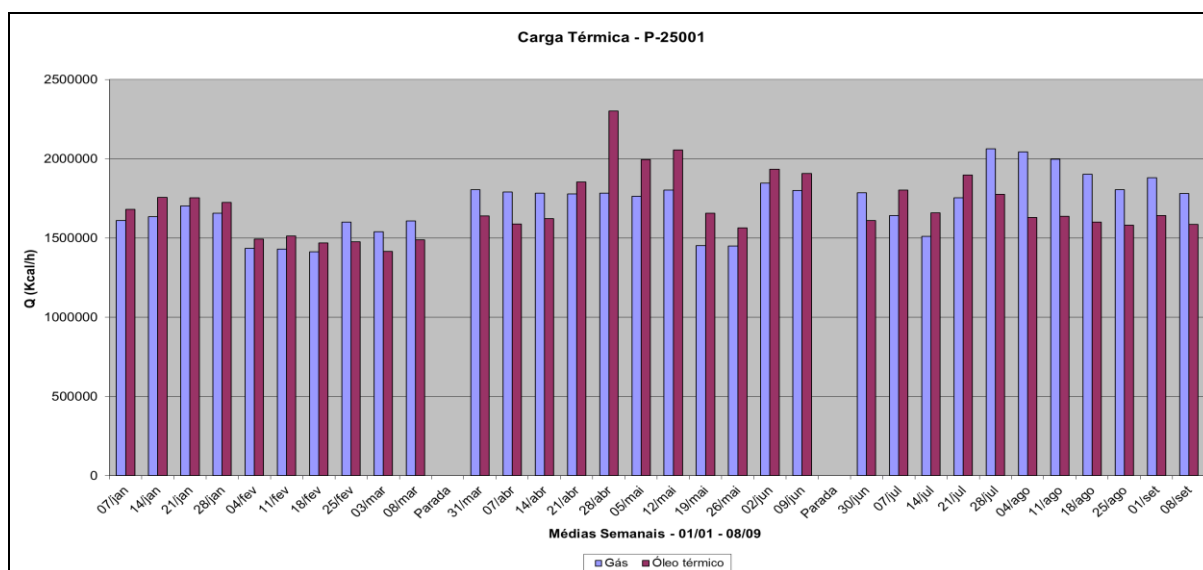
Nesse estudo realizou-se o levantamento das propriedades físico-químicas dos fluidos que circulam no trocador, as temperaturas do processo e algumas variáveis geométricas e de operação, que influenciam decisivamente no desempenho de um trocador de calor. Lembrando que os valores dessas propriedades variam em função da temperatura que, por sua vez, se altera ao longo de um trocador de calor.

A variável escolhida para avaliar a eficiência do trocador foi o coeficiente global de troca térmica (U), que é função da taxa de calor trocado (q), da média logaritmo de temperatura (ΔT_{ml}) e da área de troca térmica (A). As Figuras 18 e 19 mostram as planilhas elaboradas nesta atividade, com os dados de projeto e os valores obtidos das variáveis em análise, bem como as equações utilizadas.



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 18: Tela da planilha com os dados de projeto e variáveis em análise



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 19: Tela da planilha com análise da carga térmica do permutador

Para obtenção dos dados físico-químicos, foi realizada uma consulta à folha dados do trocador e os dados de processo, tais como: vazões dos fluidos e temperaturas de entrada, realizou-se o acompanhamento dessas variáveis no PI (PLANT INFORMATION) no período de sete dias.

Através da análise do coeficiente de troca térmica e do fator de incrustação foi concluído que a baixa eficiência era devido às incrustações depositadas no lado do casco. Com isso foi definido uma data para intervenção do trocador, recomendando-se a limpeza apenas no lado casco utilizando recursos internos. A intervenção foi feita com raqueteamento para isolar o trocador, viabilizando a inspeção interna do casco e teste hidráulico.

4.1.5. Elaboração de planilha de indicadores de eficiência das Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs)

Na otimização de processos é imprescindível o acompanhamento e visualização de indicadores importantes no processo, visando um levantamento dos parâmetros operacionais das UPGNs, a fim de mostrar um comparativo operacional, frente às outras Unidades de Processamento de Gás Natural do sistema Petrobras, fez necessário, a organização dos mesmos, em tabela autoexplicativa.

Enfatizando os principais fatores influenciáveis nas unidades, cronologicamente, coletaram-se dados da engenharia e supervisão, no período de Janeiro até meados do fim de 2012, envolvendo pontos referentes à eficiência de recuperação de líquidos, queima de gás,

Trips das unidades, acidentes com e sem afastamento e a distribuição de operadores no setor do gás, conforme figura 20 abaixo:

UNIDADE DE OPERAÇÕES E EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DO RIO GRANDE DO NORTE E CEARÁ – UO-RNCE															
UNIDADE DE TRATAMENTO E PROCESSAMENTO DE FLUIDOS – UTPF															
OPERAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE FLUIDOS – OPF															
INDICADORES DE EFICIÊNCIA DAS UNIDADES DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL – UPGN'S															
POLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ - 2012															
UPGN's	1. UPGN I					2. UPGN II					3. UPGN III				
INDICADOR DE EFICIÊNCIA	1) EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE LÍQUIDOS														
Meses Avaliados	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio
Total GLP e C5+ (m³/mês)	2655	7269	8998	5643	Planta Parada	11264	11387	3230	8381	10343	5332	Planta Parada	7833	6150	10802
Vazão GN - entrada (mil Nm³/mês)	8882	21368	29302	18463		36503	36375	10052	23415	29920	16517		23223	19340	34700
Riqueza do GN entrada (%v/v)	-	7,59	7,67	7,47		7,45	7,66	-	7,55	7,34	7,01		7,62	7,24	6,68
Meses Avaliados	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro
Total GLP e C5+ (m³/mês)	6633	428	Planta Parada	Planta Parada	Planta Parada	3125	8863	10567	10324	8262	10282	11408	10603	9988	10723
Vazão GN - entrada (mil Nm³/mês)	19622	1406				8936	25477	30043	28861	24240	33012	34915	32888	31866	34604
Riqueza do GN entrada (%v/v)	7,8	-				-	7,1	7,32	7,7	7,5	6,8	7	6,8	6,9	6,85
Meses Avaliados	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro			
Riqueza do GN entrada - Média (%v/v)	7,23	7,63	7,62	7,29	6,99	7,25	7,03	7,15	7,28	7,18	---	---	---	---	---
INDICADOR DE EFICIÊNCIA	2) QUEIMA DE GÁS														
Meses Avaliados	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro			
Quantidade de Gás Queimado (mil m³/mês)	676	825	583	628	433	222	357	355	425	788	---	---	---	---	---
Meta de Gás Queimado (mil m³/mês)	558	522	589	600	682	580	620	620	600	638	---	---	---	---	---
INDICADOR DE EFICIÊNCIA	3) TRIPS DAS UNIDADES														
Meses Avaliados	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro			
Ocorrência de Trips															
INDICADOR DE EFICIÊNCIA	4) ACIDENTES COM E SEM AFASTAMENTO														
Meses Avaliados	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro			
Acidentes com afastamento															
Acidentes sem afastamento															
INDICADOR DE EFICIÊNCIA	5) OPERADORES GÁS / TURNO														
Área	Supervisores		UPGN I	UPGN II	UPGN III	Carregamento: GLPIC5+		Intervenções		Compressores	Turbina/Tratamento Gás				
Campo															
Panel															

Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 20: Tela da planilha de indicadores de eficiência das UPGNs

4.1.6. Elaboração de planilhas para criação do ambiente APLAT do módulo By-Pass da UO-RNCE/UTPF/OPF

Uma das ferramentas utilizadas na otimização de processo foi à elaboração de planilhas para melhor visualização de algumas variáveis do processo. Essas planilhas continham informações do processo de forma resumida que eram apresentadas nas reuniões e discutidas pelos engenheiros.

O sistema de Administração de Plataformas e Áreas Terrestres (APLAT) é um sistema corporativo de gerenciamento integrado que proporciona melhoria operacional, padronização e redução de riscos nas operações.

O módulo mais utilizado do APLAT é o de Permissão de Trabalho (PT), que auxilia no planejamento e análise das atividades que estão sendo executadas de acordo com o grau de periculosidade envolvido. Para a aplicação nas unidades terrestres, este módulo foi adaptado levando em consideração as especificidades das atividades onshore.

As planilhas implementadas como atividades de estágio foram necessários para a criação do ambiente APLAT do módulo By-Pass da UO-RNCE/UTPF/OPF, com o cadastramento no APLAT de informações contidas nas matrizes de Intertravamento das unidades da UTPF. A figura 21 mostra a planilha com as informações da matriz de intertravamento da UPGN III, no sistema de dilúvio da UTG III, e as respectivas abas dos componentes dos processos.

LISTAGEM DE TAGS DE BYPASS				UNIDADE: Sistema de Dilúvio UTG III		
SIGLA DA TAG	DESCRIÇÃO DA TAG	AREA RESPONSÁVEL	SISTEMA/PROCESSO	EQUIPAMENTO	PÓLO/ESTAÇÃO	
B1	PARTIDA DO SISTEMA DE INCÊNDIO (B1)	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
B2	PARTIDA DO SISTEMA DE INCÊNDIO (B2)	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
B3	PARTIDA DO SISTEMA DE INCÊNDIO (B3)	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
B4	PARTIDA DO SISTEMA DE INCÊNDIO (B4)	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
FSH-401-357	VAZÃO ALTA LINHA 16' -AF-401-721-BH FIT-357	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
FSH-401-358	VAZÃO ALTA LINHA 16' -AF-401-721-BH FIT-358	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
PSL 365 OU 366	PRESSÃO BAIXA DE ÁGUA (PSL 365 OU 366)	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
DEM-ÁGUA	DEMANDA DE ÁGUA	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	-	GUAMARÉ/UO-RNCE	
DEM-BOMBA-A	DEMANDA DE BOMBA-A	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	BOMBA-A	GUAMARÉ/UO-RNCE	
DEM-BOMBA-B	DEMANDA DE BOMBA-B	UTPF/OFF	Sistema de Dilúvio UTG III	BOMBA-B	GUAMARÉ/UO-RNCE	

Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 21: Tela da planilha de informações das matrizes de intertravamento

4.1.7. Análise das interfaces e condições de fornecimento de serviços entre as unidades do ABAST e do E&P

A prestação de serviços relacionados com a operação das unidades industriais e o fornecimento de utilidades necessárias à continuidade operacional entre a Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC) - ABAST, e a Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE) - E&P, correspondem parâmetros importantes no acompanhamento de insumos e condições operacionais do Polo de Guamaré.

Assim para permitir um acompanhamento adequado da execução dos serviços e o abastecimento de utilidades nas condições de fornecimento necessárias a continuidade operacional das unidades da RPCC, considerando a melhor relação de custo x benefícios, foi feita uma análise no período de março a agosto de 2012, em planilha Excel por meios de informações obtidos no PI (PLANT INFORMATION) e nos balanços das unidades de tratamento de fluidos, na forma de dados semanais ou por médias diárias das correntes de processo, visando à plena operação entre as unidades do Polo de Guamaré. Os serviços e as utilidades fornecidos pela UO-RNCE para a RPCC, analisados, de acordo, com especificações estabelecidas nos padrões fornecidos foram:

- Gás combustível;
- Ar de serviço;
- Ar de instrumentos;
- Água de refrigeração de máquinas;
- Água desmineralizada;
- Água de incêndio;
- Água de serviço;
- Água para dessalgação de petróleo;

- Carregamento de produtos: Diesel e QAV;
- Fornecimento de petróleo especificado.

Assim por meio de reunião realizada pelas gerencias, através da apresentação Power Point, de forma resumida graficamente, ficou estabelecido que as partes fizessem o acompanhamento deste Protocolo de Prestação de Serviços (PPS) através de reuniões periódicas e com avaliação dos resultados da Pesquisa de Satisfação entre as unidades. A figura 22 mostra a planilha de utilidades e serviços entre as unidades do ABAST e do E&P, e A figura 23 mostra a apresentação apresentada a gerência dos indicadores de utilidades e serviços fornecidos pela UTPF para a RPCC.

UNIDADE DE OPERAÇÕES E EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DO RIO GRANDE DO NORTE E CEARÁ - UO-RNCE							
UNIDADE DE TRATAMENTO E PROCESSAMENTO DE FLUIDOS - UTPF							
OPERAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE FLUIDOS - OPF							
INTERFACES E CONDIÇÕES DE FORNECIMENTO DE SERVIÇOS ENTRE AS UNIDADES DO ABAST E DO E&P							
I - Fornecimento pela UN-RNCE							
1. Unidade de Diesel - U-260				2. Unidade de QAV (U-270/U-280)			
1.1. Gás combustível para o Forno F-26001				2.1. Gás combustível para o Forno F-27001			
Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)	Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)
Pressão	5 Kgf/cm ²	Gás Combustível	PIC260051	Pressão	5 Kgf/cm ²	Gás Combustível	PIT401322
Vazão	22 Mm ³ /dia	Gás Combustível	FI260025	Vazão	22 Mm ³ /dia	Gás Combustível	FI270013
P.C.S.	14.000 Kcal/Mm ³	Gás da T-290.02	?	P.C.S.	14.000 Kcal/Mm ³	Gás da T-290.02	?
P.C.S.	9.500 Kcal/Mm ³	Gás da interlig	?	P.C.S.	9.500 Kcal/Mm ³	Gás da interlig	?
1.2. Carga térmica para a Unidade U-260				2.2. Carga térmica para a Unidade U-270			
Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)	Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)
Temperatura mínima	280 °C	Óleo térmico	TI260016	Temperatura mínima	270 °C	Óleo térmico	TI270067
Vazão máxima	250 m ³ /h	Óleo térmico	FIC260008	Vazão máxima	23 m ³ /dia	Óleo térmico	FIC270023
1.3. Sistema de tocha para gases				2.3. Sistema de tocha para gases			
Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)	Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)
-----	-----	-----	----	-----	-----	-----	----
1.4. Água para dessalgação				2.4. Água para dessalgação			
Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)	Parâmetros	Unidade	Referência	Medidor (TAG/LINK)
Vazão máxima	190 m ³ /dia	Água industrial	LINK	Vazão	190 m ³ /dia	Água industrial	LINK
Pressão superior	24 Kgf/cm ²	Água industrial	PI260030	Pressão superior	24 Kgf/cm ²	Água industrial	PI270009
Dureza	< 10 ppm	Água industrial	iLaB	Dureza	< 10 ppm	Água industrial	iLaB
Salinidade	~ 600 ppm	Água industrial	?	Salinidade	~ 600 ppm	Água industrial	?
1.5. Tratamento de efluente das dessaladoras				2.5. Tratamento de efluente das dessaladoras			

Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 22: Tela da planilha de indicadores de utilidades e serviços



Fonte: Petrobras - UTPF

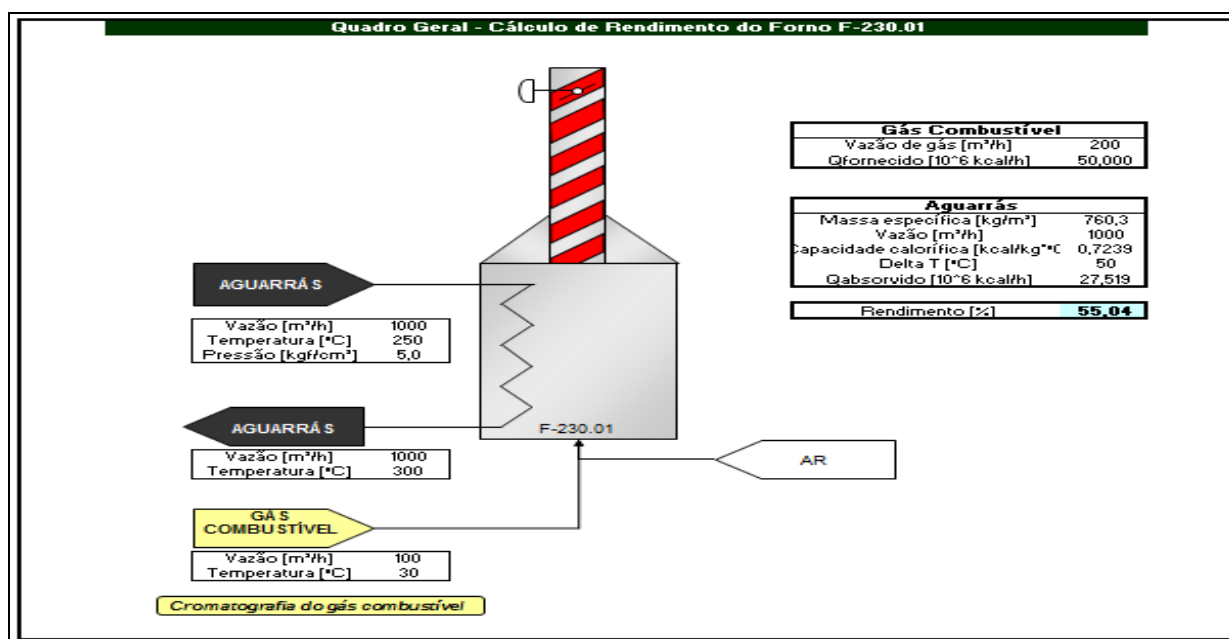
Figura 23: Tela da apresentação dos indicadores de utilidades e serviços

4.1.8. Estudo e análise da eficiência térmica dos fornos da UTPF

Eficiência térmica de um forno é definida como a relação entre a taxa de energia (carga térmica) absorvida pelas correntes de processo que passam pelas serpentinas (carga do forno, geração de vapor d'água, superaquecimento de vapor etc.) e a taxa de energia total cedida ao forno. Dois métodos podem ser usados para este cálculo: o método direto e o método indireto (ou das perdas).

$$\eta = \frac{\text{Taxa de energia absorvida}}{\text{Taxa de energia cedida}} \times 100 \quad (1)$$

O Método direto, a qual foi utilizado, consiste na aplicação direta da fórmula (1). A carga térmica absorvida pelo(s) fluido(s) de processo é calculada por um balanço de energia entre a entrada e a saída das serpentinas do forno, conhecendo-se as propriedades e a vazão dos fluidos de processo, as temperaturas e as pressões na entrada e na saída das serpentinas do forno. A carga térmica cedida ao forno é calculada, conhecendo-se o tipo de combustível (composição do gás combustível e densidade do óleo combustível) e as vazões, as temperaturas e as pressões do combustível, do vapor de nebulização e do ar de combustão, conforme a figura 24 elaborada na planilha de estudo de eficiência térmica dos fornos.



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 24: Tela da planilha do cálculo de rendimento dos fornos

A taxa de energia cedida é composta de duas parcelas: a taxa de calor liberada na combustão pela queima do combustível (vazão do combustível multiplicada pelo seu poder calorífico na temperatura de referência de 25 °C) e os créditos de taxa de energia associados ao

combustível, ao ar e ao vapor de nebulização por estarem a temperaturas superior a de referência (25 °C).

Os principais problemas deste método estão associados aos erros provocados pela medição das vazões de combustível (quando existe por forno) e ao vapor de nebulização (quando existe), e a grande sensibilidade do cálculo a estes valores. Quando se queima apenas um combustível não é necessário o conhecimento da vazão, pois o cálculo é feito por base de cálculo; e dificuldade do cálculo da carga térmica absorvida, em alguns casos, inerente à determinação das propriedades termodinâmicas dos fluidos de processo (na entrada e na saída).

Esse método é normalmente usado em projetos, onde a eficiência é definida e a taxa de energia absorvida é calculada por balanço de energia e queremos calcular a vazão de combustível. A eficiência pode ser calculada em relação ao Poder Calorífico Superior (PCS) ou ao Inferior (PCI). Normalmente, a eficiência usada é em relação ao PCI, pois não é desejável a condensação do vapor d'água presente nos gases de combustão, devido aos problemas de corrosão que eles acarretam. Por isto, os gases de combustão não são normalmente resfriados a uma temperatura abaixo do seu ponto de orvalho. Nisso foram coletados dados cromatográficos do gás combustível no período analisados, e feita a análise de eficiência dos fornos, constatando moderada eficiência dos mesmos.

4.1.9. Elaboração de planilha para dados da caracterização e monitoramento da qualidade da água de consumo humano na UTPF.

Com objetivo de monitorar a qualidade da água de consumo humano na UTPF dentro dos padrões de potabilidade exigidos pelos órgãos fiscalizadores, por meio de ensaios realizados no Laboratório de Análise de Fluidos (LAF) responsável pela preparação do material para coleta, execução da coleta, preservação das amostras e análises para a determinação dos parâmetros definidos neste monitoramento, foi feito a elaboração de planilha para acompanhamento dos dados da caracterização e monitoramento da qualidade da água analisadas.


As análises realizadas no LAF para acompanhamento dos padrões de potabilidade foram: análise de fluoreto, cloro residual, pH, cor aparente, coliformes totais e fecais, ácidos haloacéticos total, cloroaminas, microcistinas e saxitoxinas;

De forma a verificar, tais parâmetros, mensalmente, de acordo o limite imposto pelo ministério da saúde (MS), no período de janeiro a novembro de 2012, fora elaborada planilha especificada e sob jurisdição da química responsável, como mostrado na figura 25.

Para realizar o monitoramento foram coletadas amostras mensais em pontos definidos como cruciais ao acompanhamento do programa, definidos abaixo:

- Cisterna;
- Biodiesel;
- Tranpetro;
- Restaurante;
- Alojamento novo;
- Tanque de armazenamento;
- Alojamento antigo;
- Prédio administrativo;
- Caldeiraria nova;
- Sala de controle;
- Portaria.

A elaboração de procedimentos e rotinas de caracterização e monitoramento de água captada e tratada para fins de uso para consumo humano, preparo de alimentos e higiene pessoal, bem como outras diretrizes gerais para gestão sanitária da água destinada a consumo humano, constitui-se importante ferramenta de verificação de fornecimento de água adequada às instalações do polo, sendo portando a água potável definida como a água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde.

 BOLETIM DE RESULTADOS ANÁLISE DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO													
SOLICITANTE: UN-RNCE/SMS										DATA EMISSÃO: 04/05/2012			
At:													
IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA: MONITORAMENTO DA POTABILIDADE MENSAL										DATA DA COLETA: 13/03/2012			
Nº AMOSTRA:													
ORIGEM: UTPF/OPF													
	Limite MS 2914 (mg/L e microg/L)	Unidade	Cisterna Nova do Cacis	Biodiesel	Restaurante	Prédio ADM	Caldeiraria Nova	Sala Controle	Tranpetro	Portaria	Alojamento Novo	Alojamento Antigo	TQ-401.516 A/B
Fluoreto	1,5	mg/L	1,6617		1,6317	1,533	1,5757	1,5821	1,5883	1,5638	1,3261	1,3804	1,6252
Cloro Residual	0,2 a 2,0	mg/L	0,84		<0,02	<0,02	0,04	0,03	0,02	0,03	0,68	0,67	0,11
pH	6 a 9,5		8,3		8,1	8,2	8,1	8	8,2	8,1	8,4	8,3	8,2
Cor Aparente	15	uH	32		39	26	26	29	30	21	23	22	24
Coliformes Totais	ausente		ausente		ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Coliformes fecais	ausente		ausente		ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Microcistinas	1		<0,10		<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10

Obs.: 1) Os resultados dessas análises aplicam-se tão somente às amostras coletadas

Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 25: Tela da planilha de monitoramento da qualidade da água na UTPF

4.2. Outras atividades realizadas

4.2.1. Acompanhamento da intervenção das ETEs da UTPF

Durante o período do estágio, no embarque para o Polo Industrial de Guamaré, ocorreu à intervenção nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), onde foi possível acompanhar os procedimentos realizados e os processos existentes nas unidades, bem como entender o sistema operacional.

As paradas no polo são planejadas e realizadas em períodos pré-determinados com o objetivo de realizar inspeções e manutenções em equipamentos nas unidades.

As paradas podem ser total ou parcial. Total quando toda a unidade para e as intervenções mencionadas são realizadas. Parcial quando apenas parte da unidade é isolada para, isto é feito um by-pass e o restante da unidade continua a funcionar. Geralmente esse tipo ocorre apenas quando é necessário intervenção em apenas um equipamento ou linha do processo, como por exemplo, o ocorrido nas ETEs.

Resultado de um trabalho conjunto de equipes da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF), da Engenharia de Produção (ENGP) e de Planejamento e Gestão (PG), no dia 4 de setembro foi realizado na UTPF a intervenção nas ETEs objetivou a substituição do header de descarga (sistema coletor de fluidos) das Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) para os emissários submarinos, de modo, a contribuir para o aumento da confiabilidade operacional do processo de recebimento de petróleo dos campos de produção, conforme mostrado na figura 26.



Fonte: Petrobras - UTPF

Figura 26: Trabalho conjunto das equipes na substituição do header de descarga das ETEs

Os trabalhos foram executados e coordenados pela UTPF/DPCM com o apoio das gerências setoriais de Operação do Processamento de Fluidos (UTPF/OPF), Segurança (UTPF/SEG), com a colaboração da Engenharia de Instalações, Processamento e Automação (ENGP/EIPA), da Segurança nas Operações de Produção e Eficiência Operacional (ENGP/SOPEO), Controle da Produção, Desempenho e Gestão (PG/CPDG).

Os serviços foram realizados no tempo planejado, sem ocorrência de incidentes e acidentes ou perdas de produção. O sucesso obtido neste evento foi suportado pela elaboração de um planejamento criterioso, bem como pela aplicação de procedimentos operacionais e de segurança adequados à execução das tarefas.

4.2.2. Visita ao laboratório

A visita ao laboratório teve como objetivo promover o conhecimento das análises do processo feitas pelo laboratório, visto que as mesmas serviam de medidas para acompanhamento do processo. Para facilitar a visão crítica sobre os resultados acompanhados foi necessário ter conhecimento de como tal medida era obtido.

A visita foi realizada durante um dia, para que se tivesse apenas uma ideia de quais análises eram realizadas. Com o acompanhamento de um dos engenheiros de processo e de um dos técnicos do laboratório, foi obtida uma explicação geral sobre todos os ensaios feitos do laboratório, detalhando-se alguns equipamentos e explicando o princípio de funcionamento dos mesmos. Com isso, foi possível entender a origem de alguns dados que eram alimentados na planilha de acompanhamento.

4.2.3. Participação nas reuniões semanais de análise crítica

Semanalmente, eram realizadas reuniões com o gerente, o engenheiro de processamento responsável pelo processo, com os supervisores das áreas de processamento, tratamento, laboratório e manutenção, com o propósito de discutir assuntos pertinentes à operação e processamento de fluidos de forma a se manter um controle sobre o processo administrativo da operação a partir da exposição dos eventos ocorridos durante a semana.

No momento da reunião, havia também distribuição de tarefas entres os engenheiros e supervisores a fim de se realizar ações que mantivessem o processo operando da melhor forma possível.

Semanalmente as reuniões de análise crítica da UTPF/OPF eram focadas em temas para melhor desenvolvimento das ações. Para tanto, as reuniões ficavam geralmente programadas

para as terças de cada semana, no turno na manhã, a reunião se prosseguia conforme o cronograma abaixo:

1. Balanço de Auditorias Comportamentais e de Planos de Trabalho (PT) (15 min)
 - a. Principais não-conformidades e boas práticas aplicadas
2. Intervenções em andamento na semana (15 min)
3. Resultados de produção da semana (15 min)
 - a. Produção das correntes de chegada de gás;
 - b. LGN;
 - c. Etanização do GLP;
 - d. Produção das correntes de óleo;
 - e. H₂S no petróleo tratado;
 - f. TOG e Sulfeto do emissário;
 - g. Diferenças de medição.

SEMANA “RESULTADOS”

4. Indicadores do Termo de Compromisso (30 min):
 - a. Consumo de produtos químicos (eficiência da dosagem) e insumos (filtros, Sulfatreat, etc);
 - b. Consumo de energia elétrica.

SEMANA “GESTÃO”

4. Itens de Gestão (30 min):
 - a. RTAs pendentes;
 - b. CPAs pendentes;
 - c. Declarações de treinamentos pendentes e a vencer;
 - d. GMs pendentes;
 - e. Segurança da Informação.

SEMANA “SMS”

4. Indicadores de SMS (30 min):
 - a. Realização de Auditorias Comportamentais;
 - b. Inibição das matrizes de intertravamentos;

- c. Discussão de desvios de processo;
- d. Discussão de RTAs de incidentes;
- e. Andamento de Ações de Hazops.

SEMANA “PROJETOS”

- 4. Situação dos projetos solicitados ao DPCM (30 min):
 - a. Principais projetos na área de processamento;
 - b. Principais projetos na área de tratamento;
 - c. Discussão de novas demandas.

- 5. Plano de Ações da OPF pendentes ou com vencimento para o dia da reunião (15 min);

Minha participação nessa reunião se deu em função do trabalho realizado, o acompanhamento do processo. Nessa reunião era exposto um resumo dos eventos ocorridos na semana bem como estudos realizados sobre os processos. Na ocasião, também novas tarefas eram destinadas a serem realizadas.

4.2.4. Visita à sonda de perfuração, próximo ao Polo Industrial de Guamaré

Durante embarques periódicos ao Polo de Guamaré houve a oportunidade de visitar uma sonda de perfuração, próxima ao Polo de Guamaré. Junto com o Engenheiro de Processamento Murilo, fomos recebidos pelo encarregado da sonda, que nos instruiu medidas de segurança, e nos informou os procedimentos das perfurações na região, a qual o objetivo no campo era diminuir a quantidade de poços perfurados por área, mas devido às irregularidades do terreno havia a necessidade de fazer perfurações direcionais.

O encarregado nos deu explicações do funcionamento da sonda e de seus componentes, e também as funcionalidades dos sistemas de perfuração, sustentação e principalmente o de circulação de fluido.

4.2.5. Participação da Semana Interna de Prevenção de Acidentes do Trabalho

A Semana Interna de Prevenção de Acidentes do Trabalho (Sipat) juntamente com a Semana do Coração teve início na Petrobras no RN e no CE em 17 de setembro, oferecendo diversas atividades para força de trabalho. Os eventos seguiram em toda a semana, abrangendo as instalações da Companhia em Natal, Alto do Rodrigues, Guamaré, Fortaleza e Paracuru,

bem como nas plataformas situadas nos dois Estados. Em Mossoró, a Sipat ocorreu de 22 a 26 de outubro.

A Sipat 2012 foi realizada na Petrobras nas instalações do Rio Grande do Norte e do Ceará realizando atividades como o Shiatsu na Praça, a Blitz de Trânsito, palestras sobre alimentação e higiene no trabalho e tratando dos cuidados necessários com o coração, verificação de pressão arterial e glicemia, degustação de alimentos saudáveis, além da Caminhada de Revezamento.

4.3. Cursos realizados oferecidos pela Petrobras

4.3.1. Curso de Segurança, Meio Ambiente e Saúde (SMS) para operações realizadas no Polo Industrial de Guamaré

Com duração de duas horas, o curso foi realizado com o objetivo de obter todas as instruções de segurança para poder ser autorizada a acompanhar as unidades operacionais do polo, tendo-se como foco a prevenção de acidentes e opções de rotas de fugas para a possível ocorrência dos mesmos.

4.3.2. Curso de treinamento modular de Excel Avançado

Foi feito, como atividade no estágio, um curso de treinamento de Excel Avançado com duração total de 40 horas, dividido em cinco módulos, sendo lecionado por um Técnico de Operação da gerência de Programação e Controle do Ativo de Produção RNCE Mar, que trabalha com o software e já desenvolveu aplicativos que se encontram disseminados na UO-RNCE.

Os cinco módulos foram:

- Módulo I: Funções;
- Módulo II: Recursos avançados na construção de planilhas;
- Módulo III: Gráficos Profissionais;
- Módulo IV: Tabela Dinâmica;
- Módulo V: Macros e VBA.

O objetivo desse curso foi conhecer ferramentas avançadas do software e aplicá-las nas implementações das planilhas utilizadas na otimização de processos, bem como no auxílio as atividades desenvolvidas no estágio.

CAPÍTULO 05 – CONCLUSÃO

5. CONCLUSÕES

O estágio supervisionado cumpriu os objetivos a que se propõe, possibilitando ao aluno a aplicação dos conhecimentos teóricos adquiridos na Universidade no curso de Engenharia Química, completando assim, a parte curricular necessária para conclusão do mesmo.

O contato direto aluno-empresa, trouxe benefícios, constituindo um vínculo importante, de forma agradável e satisfatória, promovendo a interação com diversos profissionais, aquisição de conhecimentos e práticas operacionais. A participação ativa na empresa executando atividades específicas desenvolvidas por um Engenheiro Químico, ao nível de responsabilidades do cargo de um profissional desta área de atuação, enriquece a formação e experienciais na área de processos, ajudando a entender como deve ser a postura de um profissional e, conseqüentemente nos auxiliando a ter um caráter ético no ambiente de trabalho.

A falta de familiaridade na utilização de ferramentas como o Excel, que pouco utilizamos durante as disciplinas na faculdade, constituiu-se na principal dificuldade encontrada durante o desenvolvimento das atividades de estágio. Porém esse obstáculo foi superado, não impedindo a realização das atividades propostas. E a necessidade de uso desse tipo de ferramentas proporcionou uma ampliação dos conhecimentos que, certamente, ajudarão no decorrer de futuras atividades profissionais.

Poder realizar um estágio dentro de uma unidade de processamento foi, sem dúvida, muito enriquecedor para a formação profissional, permitindo conhecer de perto uma unidade de processamento, ver os equipamentos funcionando, ter oportunidade de acompanhar inspeção em equipamentos, ver como é por dentro um trocador de calor, como é o sistema de pratos de uma torre de destilação. Tais conhecimentos são oportunidades únicas durante a graduação e tornam o aluno mais preparado para entrar no mercado de trabalho.

No que diz respeito à empresa, foi excelente poder estagiar em uma empresa como a Petrobras que fornece toda a estrutura física e de conhecimentos necessários para desenvolver as atividades propostas, disponibilizando acesso a informações, seja por meio eletrônico (intranet), seja por meio físico (Biblioteca própria), que se apresentaram como ferramentas importantes para desenvolver as atividades necessárias, bem como contribui enormemente para aumentar os conhecimentos de forma geral.

Outro ponto muito importante do estágio foi possibilitar a vivência do aluno com o ambiente de uma indústria, não somente em relação à familiarização com os processos, mas também no que diz respeito às relações interpessoais, ajudando a entender como deve ser a postura de um profissional e, conseqüentemente nos ajudando a ter um caráter ético no trabalho.

CAPÍTULO 06 – REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Acesso em 05 de Setembro de 2012, disponível em Resolução ANP N° 16, de 17/08/2008 – DOU 18/06/2008, disponível em: <http://www.anp.gov.br>.

BASTOS, Eduardo Costa; VAZ, Célio Eduardo Martins; NOVAES, Luciano Sepúlveda. **Operação de unidade de processamento de gás**. Apostila. Petrobras. Macaé: E&P-SSE/UN-BC, 1995.

DE MEDEIROS, Gilson Gomes et al. **Fundamentos do Gás Natural**. Natal: CTGás, 1999.

GUO, B., GHALAMBOR, A. **Natural Gas Engineering Handbook**. Gulf Publishing Company, Houston, Tx, 2005.

KUNERT, Rosana; SILVA, André L. F; RAMALHO, João B. V. S; SOUZA FILHO, José E. S; MELO, Marcel V.; LEITE, Mauro M.; BRASIL, Nilo I.; PEREIRA Jr, Oswaldo A. P; OLIVEIRA, Roberto C. G; ALVES, Robson P; COSTA, Roni F. D; GOMES, Walmir. **Processamento primário de petróleo**. Apostila do programa de formação, 2007.

MORAES, Hamilton Nere. **Operação de unidade de processamento de óleo**. Apostila. Petrobras. Macaé: E&P-SSE/UN-BC, 1990.

NUPEG. Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás. **Descrição da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos**. Acesso em 15 de Outubro de 2012, disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/>.

PAIVA, J. W.. Curso de Especialização em Engenharia de Petróleo e Gás Natural: **Condicionamento e Processamento do Gás Natural**. UNP, Natal 2009.

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A. **Nossa História**. Acesso em 12 de Setembro de 2012, disponível em Petrobras: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/nossa-historia/>.

RACHID, Luciana. **Processamento primário do gás natural**. Apostila. Petrobras. E&P-SSE/UN-BC, 1991.

RIBEIRO, João Carlos. **Água produzida**. Apostila. Petrobras. Macaé: E&P-SSE/UN-BC, 2000.

SILVA, P.S., SILVA FILHO, J.A.P., **A Importância da Metrologia na Petrobras**, Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior – 12, SENAI, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2005.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

Sites internos Petrobras. Acesso em 5 de Setembro a 15 de novembro de 2012, disponível em: <http://www.petrobras.com.br/>.

Manuais de Operação das Unidades; Instruções Técnicas de Operação.