

Tese de Doutorado

Pirólise da Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais

Cícero de Souza Lima

Natal, março de 2014

PIRÓLISE DE BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO UTILIZANDO NANOMATERIAIS

Cícero de Souza Lima

Natal/RN, Março de 2014

Divisão de Serviços Técnicos

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

Lima, Cícero de Souza.

Pirólise da borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais /
Cícero de Souza Lima. – Natal, RN, 2014.
141 f.; il.

Orientador: Antônio Souza de Araújo.

Co-orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

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

1. Borra Oleosa de Petróleo – Tese. 2. Resíduo Sólido – Tese. 3.
Pirólise – Tese. 4. Energia – Tese. 5. Meio Ambiente – Tese. I.
Araújo, Antônio Souza de. II. Chiavone Filho, Osvaldo. III.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 622.323

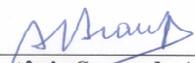
Cícero de Souza Lima

Pirólise da Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como pré-requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Petróleo.

APROVADA EM 21/03/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo
Orientador – UFRN



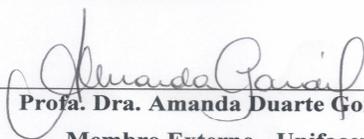
Prof. Dr. Osvaldo Chiovone Filho
Co-Orientador



Prof. Dr. Glauber José Turolla Fernandes
Membro Externo – CTGAS-ER



Profa. Dra. Ana Catarina Fernandes Coriolano
Membro Externo – UNP



Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim
Membro Externo - Unifacex

Título: Pirólise da Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais

Autor: Cícero de Souza Lima

Orientador: Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo

Co-Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone

RESUMO

A borra oleosa (BO) de petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, impurezas orgânicas, inorgânicas e água. Um dos grandes problemas encontrados atualmente na indústria de petróleo é o gerenciamento (acondicionamento, armazenamento, transporte e destino) de resíduos. Os nanomateriais (catalisadores) mesoporosos e microporosos são considerados promissores em processos de refino de petróleo e como adsorventes para proteção ambiental. O objetivo deste trabalho foi estudar a BO de petróleo oriunda do processamento primário (bruta e tratada) e resíduo de vácuo, com aplicação de análise termogravimétrica, técnica de pirólise térmica e catalítica com nanomateriais, visando a produção de derivado de petróleo. As borras extraídas em um equipamento *soxhlet* foram analisadas por análise elementar, cromatografia em camada fina, termogravimetria (TG) e pirólise acoplado a um cromatográfico gasoso/espectro de massa (Py-GC/MS). Os catalisadores AIMCM-41 e AISBA-15 foram sintetizados com uma razão molar de silício/alumínio de 50 (Si/Al = 50), usando tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de silício e pseudobuhemita (AlOOH) como a fonte de alumínio. Os catalisadores indicam que os materiais apresentaram estrutura hexagonal, área específica de 783,6 m²/g para o AIMCM-41, 600 m²/g para o AISBA-15.1 e 377 m²/g para o AISBA-15.2). A BO extraída apresentou de 65 a 95% de componentes orgânicos (óleo), de 5 a 35% de componentes inorgânicos (sais e óxidos) e diferentes composições dos derivados. Os catalisadores tipo AISBA-15 apresentaram melhor desempenho na obtenção dos derivados de petróleo, aumentando em 20% a produção de querosene e gásóleo leve. O potencial energético da BO foi elevado, pois ela pode ser utilizada como combustível e processada com outras cargas pesadas do petróleo para a produção de diferentes derivados de petróleo.

Palavras-Chave: Borra Oleosa de Petróleo; Resíduo Sólido; Pirólise; Energia; Meio Ambiente

ABSTRACT

The oily sludge is a complex mix of hydrocarbons, organic impurities, inorganic and water. One of the major problems currently found in petroleum industry is management (packaging, storage, transport and fate) of waste. The nanomaterials (catalysts) mesoporous and microporous are considered promising for refining and adsorbents process for environment protection. The aim of this work was to study the oily sludge from primary processing (raw and treated) and vacuum residue, with application of thermal analyses technique (pyrolysis), thermal and catalytic pyrolysis with nanomaterials, aiming at production petroleum derived. The sludge and vacuum residue were analyzed using a soxhlet extraction system, elemental analysis, thin layer chromatography, thermogravimetry and pyrolysis coupled in gas chromatography/mass spectrometry (Py – GC – MS). The catalysts AlMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2 were synthesized with molar ratio silicon aluminum of 50 ($\text{Si/Al} = 50$), using tetraethylorthosilicante as source of silicon and pseudobuhemita (AlOOH) as source of aluminum. The analyzes of the catalysts indicate that materials showed hexagonal structure and surface area ($783,6 \text{ m}^2/\text{g}$ for AlMCM-41, $600 \text{ m}^2/\text{g}$ for AISBA-15.1, $377 \text{ m}^2/\text{g}$ for AISBA-15.2). The extracted oily sludge showed a range 65 to 95% for organic components (oil), 5 to 35% for inorganic components (salts and oxides) and compositions different of derivatives. The AISBA-15 catalysts showed better performance in analyzes for production petroleum derived, 20% increase in production of kerosene and light gas oil. The energy potential of sludge was high and it can be used as fuel in other cargo processed in refinery.

Keywords: Oily Sludge; Solid Waste; Pyrolysis; Energy; Environment

AGRADECIMENTOS

A **Deus** supremo criador, mantenedor e benfeitor de toda minha vida.

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

A minha **amada noiva**, Eliane Barbosa, pela companhia, pelo amor, apoio, como também esteve ao meu lado com muito carinho e com tamanha paciência auxiliando-me nos momentos de preocupação.

Ao meu **orientador**, Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo pela amizade, pela confiança, pelos ensinamentos que certamente servirão como verdadeiros tesouros para minha vida profissional.

Ao meu **Co-orientador**, Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho pela amizade e pelo apoio financeiro junto ao PRH-14/PETROBRAS.

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

A profa. **Dra. Ana Catarina Fernandes Coriolano (UNP)** por ter aceitado participar da banca de defesa.

A Profa. **Dra. Amanda Duarte Gondim (UNIFACEX)** por ter aceitado fazer parte da banca de defesa e por ter contribuindo com suas correções.

A todos do **Departamento de Ciência e Engenharia de Petróleo/UFRN** que contribuíram nesta trajetória.

A todos do **PRH-14, Agência Nacional do Petróleo – ANP/Petrobras** pela concessão da bolsa de estudos e apoio financeiro, pela paciência e a compreensão.

À **Petrobras** pelas amostras cedidas para a realização deste trabalho.

Aos **meus amigos e amigas do LCP** pela amizade, pelas palavras de incentivo, pela disponibilidade em ajudar em alguns procedimentos experimentais, e pelos ensinamentos para esta tese.

Ao **laboratório de mecânica dos pavimentos-LMP/UFC** pela realização das análises cromatográficas das borras.

Ao **laboratório central analítica-UFPE** pela realização das análises elementar das borras e do resíduo de vácuo.

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

“A vida me ensinou a nunca desistir, nem ganhar, nem perder, mas procurar evoluir”.

(Chorão)

SUMÁRIO

Resumo.....	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas	xix
1. INTRODUÇÃO GERAL	01
2. OBJETIVOS	05
2.1 GERAL	05
2.2 ESPECÍFICO	05
3. ASPECTOS TEÓRICOS	06
3.1 Indústria de Petróleo	07
3.1.1 Petróleo no Mundo	07
3.1.2 Petróleo no Brasil	09
3.1.3 Química do Petróleo	10
3.1.4 Processamento Primário	15
3.2 Refino de Petróleo	18
3.2.1 Destilação Atmosférica	20
3.2.2 Destilação a Vácuo	22
3.2.3 Coqueamento Retardado de Petróleo	24
3.2.4 Craqueamento Catalítico de Petróleo	25
3.3 Resíduos na Indústria de Petróleo	29
3.4 Pirólise	34
3.4.1 Pirólise Lenta	35
3.4.2 Pirólise Rápida	36
3.5 Materiais Nanoestruturados Mesoporosos (Nanomateriais)	37

4.	ESTADO DA ARTE	39
4.1	Resíduos Sólidos Gerados na Indústria de Petróleo	39
4.2	Borra Oleosa de Petróleo dos Sistemas de Produção	42
4.3	Tratamentos da Borra Oleosa de petróleo	45
4.4	Tratamento de Resíduo de Vácuo e Outros Resíduos	46
5.	METODOLOGIA	48
5.1	Borra Oleosa de Petróleo	49
5.1.1	Borra Oleosa de Petróleo – Origem das Amostras	49
5.1.2	Extração <i>Soxhlet</i> e Análise de FRX da Parte Inorgânica das Borrás	49
5.1.3	Densidade das Borrás Oleosas de Petróleo	51
5.1.4	Análise Elementar das Borrás Oleosa de Petróleo	51
5.1.5	Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos das Borrás	52
5.2	Resíduo de Vácuo	55
5.2.1	Análise Elementar do Resíduo de Vácuo	55
5.2.2	Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos do Resíduo de Vácuo	55
5.3	Síntese Hidrotérmica dos Materiais Nanoestruturados	56
5.3.1	Síntese Hidrotérmica do AIMCM-41	56
5.3.2	Síntese Hidrotérmica do AISBA-15.1 e AISBA-15.2	57
5.4	Análise dos Materiais Nanoestruturados	59
5.4.1	Análise de Difração de Raio X	59
5.4.2	Análise de Adsorção e Dessorção em Nitrogênio	59
5.4.3	Análise Termogravimétrica dos Catalisadores	59
5.5	Análise Catalítica das Borrás Oleosas e do Resíduo de Vácuo	60
5.5.1	Análise Termogravimétrica	60
5.5.2	Análise de Pirólise Térmica e Catalítica Acoplada a um Cromatográfico Gasoso e a um Espectrômetro de Massa (Py – GC – MS)	61
5.6	Cálculo de Potencial Energético das Borrás Oleosas de Petróleo e do Resíduo de Vácuo	62
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
6.1	Extração Sólido-Líquido <i>Soxhlet</i> e Análise dos Metais por FRX da	

	Borra Oleosa (BO)	65
6.2	Análise de Densidade da Borra Oleosa (BO) Tratada	67
6.3	Análise Elementar das Borra Tratada e do Resíduo de Vácuo	68
6.4	Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos da Borra e do Resíduo de Vácuo	70
6.5	Caracterização dos Catalisadores Nanoestruturados	72
6.5.1	Difração de Raio X dos Catalisadores	72
6.5.2	Isotermas de Adsorção e Dessorção dos Catalisadores AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2	75
6.5.3	Análise Termogravimétrica dos Catalisadores AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2	77
6.6	Análise Térmica, Catalítica da Borra Oleosa sem e com Tratamento	79
6.6.1	Análise Termogravimétrica da Borra Oleosa sem e com Tratamento	79
6.6.2	TG e DTG das Borrás Oleosas sem Tratamentos	80
6.6.3	TG e DTG das Borrás Oleosas Tratadas	85
6.6.4	TG e DTG das Borrás Oleosas Tratadas com os Catalisadores AISBA-15.1 e AISBA-15.2	89
6.6.5	Análise Térmica da Borra 4 com AISBA-15.1 e com o AIMCM-41	96
6.6.6	TG e DTG do Resíduo de Vácuo sem e com AIMCM-41	98
6.7	Análise de Pirólise Térmica e Catalítica Acoplada a um Cromatográfico Gasoso e um Espectro de Massa (Py – GC – MS) da Borra Oleosa (BO) de Petróleo	99
6.8	Cálculo de Potencial Energético das Borrás e do Resíduo de Vácuo ...	105
6.8.1	Combustão das Borrás Oleosas de Petróleo	105
6.8.2	Cálculo de Combustão para as Borrás	105
6.8.3	Poder Calorífico das Borrás Oleosas em Forma de Combustíveis	108
6.8.3.1	<i>Poder Calorífico Superior (PCS) ou Bruto</i>	108
6.8.3.2	<i>Poder Calorífico Inferior ou Líquido (PCI)</i>	109
7.	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1 - Introdução Geral

Figura 1.1	Estimativa de resíduo gerado na Indústria de petróleo	02
-------------------	---	----

Capítulo 3 – Aspectos Teóricos

Figura 3.1	Tipo de porfirina presente no petróleo	10
Figura 3.2	Constituintes do petróleo	12
Figura 3.3	Moléculas de aromáticos heteroátmos (S, N, O) presentes no petróleo	13
Figura 3.4	Moléculas de resinas com heteroátomos presentes no petróleo ..	14
Figura 3.5	Moléculas de asfaltenos com heteroátmos presentes no petróleo	14
Figura 3.6	Separador água e óleo na refinaria Clara Camarão	16
Figura 3.7	Funcionamento de um SÃO	16
Figura 3.8	Tratamento de óleo e efluente do campo Fazenda Belém	17
Figura 3.9	Definição dos rendimentos das frações básicas do refino sobre a PEV.....	19
Figura 3.10	Torre de destilação atmosférica	21
Figura 3.11	Torre de destilação a vácuo	23
Figura 3.12	Cargas de entrada e saídas em uma UCR ou UCP	25
Figura 3.13	Entradas e saídas da UFCC e rendimentos mássicos das correntes	26
Figura 3.14	Carbocátion no sítio ativo de um catalisador	27
Figura 3.15	Arranjo hexagonal do catalisador MCM-41	38
Figura 3.16	Estruturas hexagonais do SBA-15	39

Capítulo 4 – Estado da Arte

Figura 4.1	Resíduo passivo (anos anteriores) no RN	40
Figura 4.2	Planta de produção e tratamento de água produzida	44
Figura 4.3	Aterros ou diques para disposição de borras	45

Capítulo 5 – Metodologia

Figura 5.1	Borra oleosa bruta	49
Figura 5.2	Sistema <i>soxhlet</i> automático	50
Figura 5.3	Cartucho com papel de filtro	50
Figura 5.4	Densímetro digital	51
Figura 5.5	Amostrador automático e tubo de quartzo	52
Figura 5.6	Cromatográfico com detector de ionização de chama	53
Figura 5.7	Processo de filtração com filtros miliporosos	54
Figura 5.8	Suporte metálico para <i>sportar</i> as amostras	54
Figura 5.9	Cubas de hexano, tolueno e diclometano com metanol	54
Figura 5.10	Roteiro para síntese do AIMCM-41	57
Figura 5.11	Roteiro para síntese do AISBA-15	58
Figura 5.12	Esquema para calcinação do AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2	58
Figura 5.13	Equipamento para análise termogravimétrica	60
Figura 5.14	Sistema para pirólise térmica e catalítica	61
Figura 5.15	Sistema para caracterização de produtos da pirólise	62

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

Figura 6.1	Parte inorgânica da borra oleosa de petróleo	65
Figura 6.2	Parte orgânica da borra oleosa de petróleo	65
Figura 6.3	Variação da viscosidade com a temperatura de petróleos	68
Figura 6.4	Análise elementar das borras oleosas e resíduo de vácuo	70

Figura 6.5	Dados de análise SARA das borras oleosas e resíduo de vácuo	72
Figura 6.6	Difratograma de raio x do AIMCM-41	73
Figura 6.7	Difratograma de raio x do AISBA-15.1	73
Figura 6.8	Difratograma de raio x do AISBA-15.2	74
Figura 6.9	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K do AIMCM-41	75
Figura 6.10	Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K do AISBA-15.1	76
Figura 6.11	Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K do AISBA-15.2	76
Figura 6.12	Curva TG e DTG para o AIMCM-41 calcinado a 10°C/ min ⁻¹ ...	78
Figura 6.13	Curva TG e DTG para o AISBA-15.1 calcinado a 10°C/ min ⁻¹ ..	78
Figura 6.14	Curva TG e DTG para o AISBA-15.2 calcinado a 10°C/ min ⁻¹ ..	79
Figura 6.15	Curvas de TG para as borras oleosas sem tratamento a 10°C/ min ⁻¹	80
Figura 6.16	Curvas de TG para as borras oleosas com tratamento a 10°C/ min ⁻¹	80
Figura 6.17	TG e DTG da borra oleosa 1 sem tratamento	81
Figura 6.18	TG e DTG da borra oleosa 2 sem tratamento	82
Figura 6.19	TG e DTG da borra oleosa 3 sem tratamento	83
Figura 6.20	TG e DTG da borra oleosa 4 sem tratamento	84
Figura 6.21	TG e DTG da borra oleosa 1 com tratamento	85
Figura 6.22	TG e DTG da borra oleosa 2 com tratamento	86
Figura 6.23	TG e DTG da borra oleosa 3 com tratamento	87
Figura 6.24	TG e DTG da borra oleosa 4 com tratamento	88
Figura 6.25	TG e DTG da borra oleosa 1 com catalisador AISBA-15.1	89
Figura 6.26	TG e DTG da borra oleosa 1 com catalisador AISBA-15.2	90
Figura 6.27	DTG da borra oleosa 1 com catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2	91
Figura 6.28	TG e DTG da borra oleosa 2 com catalisador AISBA-15.1.....	91
Figura 6.29	TG e DTG da borra oleosa 2 com catalisador AISBA-15.2	92
Figura 6.30	TG e DTG da borra oleosa 3 com catalisador AISBA-15.1	92
Figura 6.31	TG e DTG da borra oleosa 3 com catalisador AISBA-15.2	93

Figura 6.32	TG e DTG da borra oleosa 4 Tratada com catalisador AISBA-15.1	94
Figura 6.33	TG e DTG da borra oleosa 4 tratada com catalisador AISBA-15.2	96
Figura 6.34	TG e DTG da borra oleosa 4 tratada com AIMCM-41	97
Figura 6.35	TG e DTG do resíduo de vácuo	98
Figura 6.36	TG e DTG do resíduo de vácuo com AIMCM-41	99
Figura 6.37	Py – GC – MS da borra oleosa 1	100
Figura 6.38	Py – GC – MS da borra oleosa 2	101
Figura 6.39	Py – GC – MS da borra oleosa 3	102
Figura 6.40	Py – GC – MS da borra oleosa 4	103
Figura 6.41	Py – GC – MS da borra oleosa 4 com o AISBA-15.1	104
Figura 6.42	Potencial energético e fumos liberados das borras oleosas	110

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3 – Aspectos Teóricos

Tabela 3.1	Análise elementar do petróleo	11
Tabela 3.2	Derivados de petróleo e faixas típicas de corte	20
Tabela 3.3	Principais reações químicas no craqueamento catalítico de petróleo	28
Tabela 3.4	Impactos ambientais dos processos em uma refinaria de petróleo	31
Tabela 3.5	Resíduos sólidos em uma refinaria de petróleo	33
Tabela 3.6	Tecnologia de pirólise, condições e produtos	36

Capítulo 4 – Estado da Arte

Tabela 4.1	TOG em várias etapas de um sistema de tratamento de água oleosa	44
-------------------	---	----

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

Tabela 6.1	Análise elementar da parte Inorgânica das borras oleosas 1, 2, 3 e 4	66
Tabela 6.2	Análise elementar das borras oleosas e resíduo de vácuo	69
Tabela 6.3	Análise SARA das borras oleosas e do resíduo de vácuo	71
Tabela 6.4	Valores do ângulo θ e suas distâncias interplanares para o suporte dos catalisadores, com razão Si/Al = 50	75
Tabela 6.5	Propriedades superficiais dos catalisadores	77
Tabela 6.6	Perda de massa do suporte do AIMCM-41, AISBA-15.1 e	

	AISBA-15.2	79
Tabela 6.7	Perda de massa por faixas de temperaturas para borra oleosa 1 bruta	81
Tabela 6.8	Perda de massa por faixas de temperaturas para borra oleosa 2 bruta	82
Tabela 6.9	Perda de massa por faixas de temperaturas para a borra oleosa 3 bruta	83
Tabela 6.10	Perda de massa por faixas de temperaturas para borra oleosa 4 bruta	84
Tabela 6.11	Perda de massa por faixas de temperaturas para borra oleosa 1 tratada	85
Tabela 6.12	Perda de massa por faixas de temperaturas para a borra oleosa 2 tratada	86
Tabela 6.13	Perda de massa por faixas de temperaturas para a borra oleosa tratada	87
Tabela 6.14	Perda de massa por faixas de temperaturas para borra oleosa 4 tratada	88
Tabela 6.15	Perda de massa para borra oleosa 1 com o catalisador AISBA- 15.1 e AISBA-15.2	90
Tabela 6.16	Perda de massa para borra oleosa 2 com o catalisador AISBA- 15.1 e AISBA-15.2	93
Tabela 6.17	Perda de massa para borra oleosa 3 com o catalisador AISBA- 15.1 e AISBA-15.2	94
Tabela 6.18	Perda de massa para borra oleosa 4 com o catalisador AISBA- 15.1 e AISBA-15.2	95
Tabela 6.19	Perda de massa para borra oleosa 4 com o catalisador AISBA- 15.1 e AIMCM-41	97
Tabela 6.20	Perda de massa por faixas de temperaturas do resíduo de vácuo com AIMC-41.....	98
Tabela 6.21	Dados de pirólise térmica da borra oleosa 1	100
Tabela 6.22	Dados de pirólise térmica da borra oleosa 2	101
Tabela 6.23	Dados de pirólise térmica da borra oleosa 3	102
Tabela 6.24	Dados de pirólise térmica da borra oleosa 4	103

Tabela 6.25	Dados de pirólise térmica da borra oleosa 4 com AISBA-15.1 ..	104
Tabela 6.26	Composição elementar das borras oleosas para cálculo de combustão	105
Tabela 6.27	Poder calorífico das borras e do resíduo de vácuo	110

LISTA DE ABREVIATURAS

A/O	Emulsão água em óleo
ANP	Agência nacional de petróleo, gás e biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American society for testing materials</i>
BO	Borra oleosa
BSW	<i>Basic Water and Sediment</i>
CVP	Coque verde de petróleo
DRX	Difração de raio x
DTG	Termogravimetria derivada
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FID	<i>Detector de ionização de chama</i>
FRX	Fluorescência de raio x
GC	GC – <i>Gas chromatography</i> – Cromatografia gasosa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GOLK	Gasóleo leve de coqueamento
GOMK	Gasóleo médio de coqueamento
GOPK	Gasóleo pesado de coqueamento
IDEMA	Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente
MS	<i>Mass Spectrometry</i> – Espectômetro de massa
NLK	Nafta leve de coqueamento
NPK	Nafta pesada de coqueamento
O/A	Emulsão óleo em água
OD	Óleo decantado
OLC	Óleo leve de reciclo
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PEV	Ponto de ebulição verdadeiro
Py	Pirólise
QAV	Querosene de aviação
RASF	Resíduo asfáltico
RAT	Resíduo atmosférico

RV	Resíduo de Vácuo
SAO	Separador água e óleo
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SBA-15	Santa bárbara amorphous
TCC	<i>Thermafor Catalytic Cracking</i>
TEOS	Tetraetilortosilicatos
TG	Termogravimetria
TOG	Teor de óleo e graxas
UCP	Unidade de coque de petróleo
UCR	Unidade de coqueamento retardado
UFCC	Unidade de craqueamento catalítico fluido

Capítulo 1

Introdução Geral

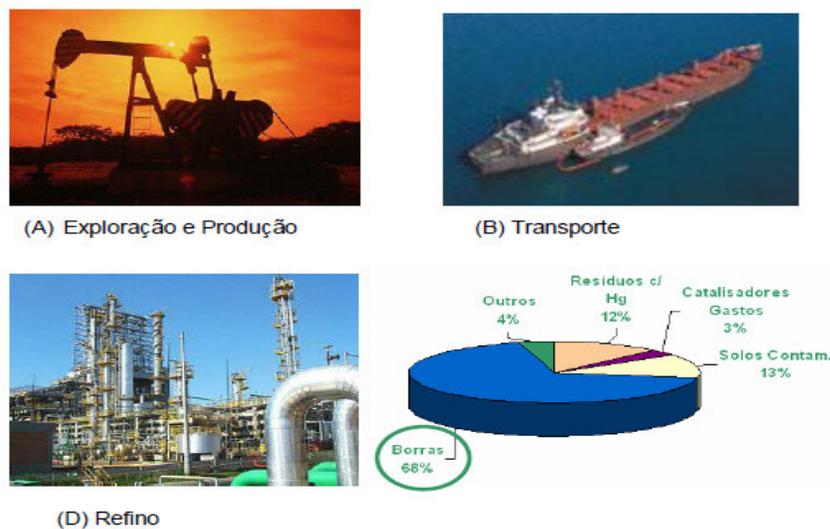
1. INTRODUÇÃO GERAL

Um dos grandes problemas encontrados atualmente na indústria de petróleo é o gerenciamento (acondicionamento, armazenamento, transporte e destino) de resíduos. Esse tem se tornado um assunto de grande importância no contexto nacional e internacional. Existem diferentes exemplos que podem ser citados com o gerenciamento inadequado dos resíduos sólidos de Classe I, classificados como um dos mais perigosos.

O lançamento indevido de resíduos sólidos, líquidos e gasosos de diferentes fontes ocasiona modificações nas características do solo, da água e do ar, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente. A poluição ocorre quando esses resíduos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde de homens, plantas e animais.

Os resíduos sólidos tipicamente gerados na indústria de petróleo e de refino de petróleo incluem a lama dos separadores de água e óleo, a lama dos flutuadores a ar dissolvido e a ar induzido, os sedimentos do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, borras oleosas, as argilas de tratamento, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além de sólidos emulsionados em óleo (Xu *et al.*, 2014, Mariano, 2001). A Figura 1.1. apresenta que a maior parte dos resíduos gerados na indústria de petróleo são borras oleosas.

Figura 1.1. Estimativa de resíduo gerado na indústria de petróleo.



Fonte: (Peckler, 2010)

Nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás, é gerada uma grande variedade de resíduos sólidos e de outra natureza. As borras oleosas de maneira geral se formam durante as operações de produção, transporte, estocagem e refino do petróleo (Zhang *et al.*, 2012, Liu *et al.*, 2009). No entanto, de acordo com sua origem, as composições encontradas podem ser bem variadas. Observando as etapas de processo de refino é possível localizar suas principais fontes e contribuições percentuais em termos de geração total de resíduos (Castro *et al.*, 2011).

A proteção ao meio ambiente se dá pela diminuição ou eliminação dos resíduos sólidos gerados, que deixariam de ser incinerados ou depositados em aterros gerando possíveis contaminações. Os resíduos podem ser ainda co-processados em diferentes processos físicos ou químicos com materiais nanoestruturados mesoporos (Pirólise de Resíduos), contribuindo para geração de energia (Hu *et al.*, 2013, Creilier e Dweck, 2009) e um passivo ambiental. Projetos envolvendo reciclagem de materiais têm sido cada vez mais empregados, tanto a nível operacional quanto a nível administrativo, visando sempre a conservação do meio ambiente. A reciclagem realizada nas áreas operacionais, pode proporcionar avanços no desenvolvimento da performance ambiental. Quando não for viável a sua reutilização pela própria refinaria, pode se formar convênios com terceiros que levariam o material descartado sem altos custos para refinaria (Velghe *et al.*, 2013, Shie *et al.*, 2003).

O uso de materiais nanoestruturados mesoporosos têm sido empregados como catalisadores em diversos seguimentos da indústria de petróleo. Estudos relacionados à pirólise de petróleo têm sido realizados nos últimos anos por pesquisadores de diversas Universidades Brasileiras com o objetivo de tratar, reaproveitar e dar um destino para diversos resíduos gerados durante a produção, bem como o refino de petróleo.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a borra oleosa de petróleo (BO) de petróleo oriunda do processamento primário (bruta e tratada) e para efeito de comparação utilizou-se o resíduo de vácuo (RV) de uma refinaria, com aplicação de análise termogravimétrica, técnica de pirólise térmica e catalítica com nanomateriais, visando à produção de derivado de petróleo.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i) Extrair pelo equipamento *soxhlet* os componentes orgânicos e inorgânicos da BO;
- ii) Caracterizar os componentes inorgânicos extraídos da BO por meio da técnica de fluorescência de raio x (FRX);
- iii) Caracterizar as borras oleosas por meio de ensaio de densidade, análise elementar e análise cromatográfica;
- iv) Avaliar o comportamento térmico e catalítico (análise termogravimétrica) da BO e do RV na presença do nanomateriais;
- v) Avaliar a pirólise térmica e catalítica da BO através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa;
- vi) Calcular o potencial energético durante uma combustão da BO e do RV com auxílio da análise elementar.

Capítulo 3
Aspectos Teóricos

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1. Indústria de Petróleo

A palavra petróleo origina-se do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), isso significa óleo que vem da pedra ou está armazenado em pedras (rochas). O petróleo é definido como uma substância oleosa, inflamável, constituído em sua maior parte de hidrocarbonetos e impurezas como resinas, bem como asfaltenos. O mesmo já era conhecido na antiguidade, sendo que sua exploração e refino somente se tornaram expressivamente no final do século XIX. Um dos primeiros produtos extraídos da produção de petróleo e comercializado foi o querosene. Esse veio substituir o óleo de baleia que tinha aplicação na iluminação pública e posteriormente com o desenvolvimento de motores a combustão interna, veio à demanda por gasolina e óleo diesel que seria outros produtos derivados do petróleo (Farah e Araújo, 2012, Rosa *et al.*, 2006).

3.1.1. Petróleo no Mundo

O petróleo é uma substância conhecida na antiguidade, no início da civilização (Nabucodonosor usou o betume como material de liga na pavimentação de estradas e de famosos jardins suspensos). Os egípcios utilizaram para embalsamar os mortos e na construção das pirâmides. Os gregos e romanos aplicaram para fins bélicos. Somente no século XVIII o petróleo passou a ser utilizado comercialmente na indústria farmacêutica e na iluminação pública. Os primeiros poços de petróleo foram perfurados nos Estados Unidos, sendo o primeiro sucesso de exploração registrado em 1859 pelo Cel Drake, em Tittusville, Pensilvânia nos Estados Unidos. Esse poço perfurado tinha uma profundidade de 21 metros e produzia apenas 2 m³/dia de óleo (Farah e Araújo, 2012).

Com a possibilidade de extrair vários derivados do petróleo, obter grandes margens de lucros, bem como substituir por outras fontes de energia como carvão e óleo de baleia. Desses materiais era extraído por processos simples de destilação, o querosene que tinha bastante aplicação na iluminação. Durante a produção de querosene foi possível observar a presença de outras frações mais pesadas existentes no petróleo que posteriormente foram denominadas de fração residual e poderia ser aplicada como

óleo combustível em caldeiras. Com esses adventos foi ocorrendo à substituição do carvão mineral pelo óleo combustível proveniente do petróleo.

Em 1919, os estudos sobre a Engenharia Mecânica se desenvolveram, melhoramento nos motores que operavam no ciclo Diesel, viabilidade em veículos automotores fizeram com que o óleo diesel iniciasse sua valorização no mercado consumidor dos Estados Unidos. Nos anos de 1929 a 1939, os usos desse combustível derivado do petróleo já foram viabilizados para veículos automotores. Nessa época, esquemas de refino de petróleo já estavam sendo desenvolvidos na Alemanha e logo surgiu a primeira turbina de avião que utilizava gasolina como combustível (Quelhas *et al.*, 2011). Após a Segunda Guerra Mundial surgiu uma escassez de derivados de petróleo, logo surgiu o querosene específico para os aviões e foi denominado de querosene de aviação (QAV).

O petróleo tornou-se outra nova fonte de energia e a procura pelo mesmo se tornou bem maior. Os poços se multiplicaram e sua perfuração pelo método de percussão viveu seus momentos mais importantes. O processo rotativo utilizado na perfuração de poços de petróleo veio à tona e com isso foi possível perfurar poços de até 354 metros de profundidades. Na época não existia muita tecnologia para esse tipo de processo e logo se tornou uma etapa muito importante na história do petróleo no mundo. Novas pesquisas foram sendo desenvolvidas e aplicadas na indústria de petróleo. A perfuração pelo método de percussão foi progressivamente substituída pela perfuração rotativa, considerado melhor e novos projetos foram sendo desenvolvidos. Com essas pesquisas, logo a perfuração foi capaz de perfurar poços de até 10.000 metros de profundidades (Triggia *et al.*, 2004)..

Nos anos 1950, metade do petróleo produzido era detido pelos Estados Unidos, mas o Oriente Médio já começava um novo pólo produtor nessa região e novos projetos de exploração no mar já eram iniciadas com aplicação de novas tecnologias. A produção em alta e diminuição do preço do petróleo, logo veio o grande incentivo de consumo. Entrava nesse mercado o Oriente Médio e a União Soviética, sendo a produção de petróleo e gás em elevada escala.

Na década de 1970, problemas econômicos relacionados ao petróleo foram aparecendo principalmente com a elevação dos preços. Mesmo com a descoberta de diversas reservas no Mar do Norte e no México (Borba *et al.*, 2007). Algumas reservas nos Estados Unidos estavam sendo esgotadas e precisavam de novos métodos de produção na indústria de petróleo. Novos processos de recuperação de jazidas de

petróleo estavam sendo aprimorados. Grandes avanços na área de geologia e geoquímica também foram observadas nessa época devido a exploração de novas reservas de petróleo no mundo. O tempo de perfuração de poços também ganhava com o desenvolvimento de novas brocas para perfuração. A indústria de petróleo entra em novo ciclo e um aumento na produção de petróleo é evidente.

O mercado mundial de petróleo foi se tornando mais forte e atualmente é uma das fontes de energia mais utilizada no mundo. Além de fonte de energia, outras aplicações são encontradas atualmente para o petróleo com o advento da petroquímica. Diversos compostos são desenvolvidos e podem ter diferentes aplicações nas áreas de polímeros, farmacêuticos, adesivos, tintas, solventes e outros produtos.

3.1.2. Petróleo no Brasil

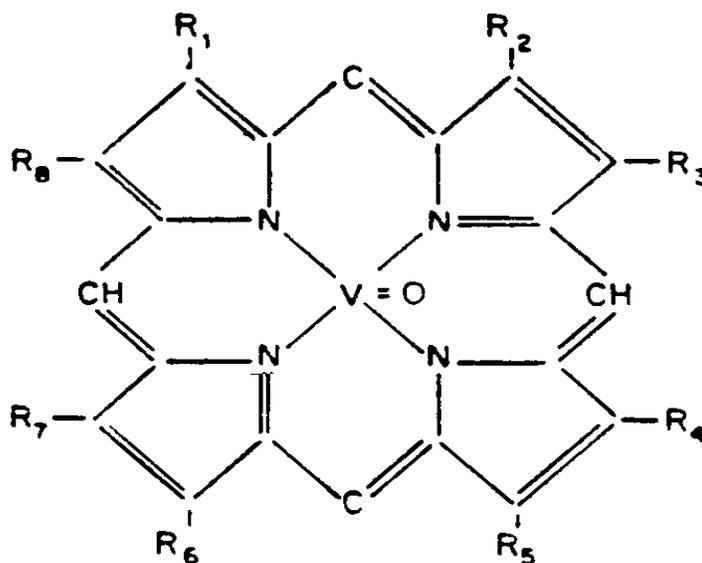
A primeira concessão para extrair material betuminoso foi assinada pelo Marquês de Olinda em 1858 no Brasil, através do Decreto N° 2266 e concedida a José Barros Pimentel. Uma das aplicações desse material era para produção de querosene de iluminação, essa primeira exploração de petróleo ocorreu às margens do Rio Marau na Bahia. Em mais ou menos A constatação de petróleo no recôncavo baiano sinalizou a exploração de possíveis reservas em outras bacias sedimentares terrestres. Com os estudos no litoral do Estado de Alagoas, novas descobertas de petróleo no Brasil foram surgindo e comprovou-se a presença de petróleo nessa região (Silva et al., 2008). Alguns poços de petróleo foram perfurados nessa região, mas foi muito pequena a sua produção de petróleo nessa região. Foram perfurados poços também no Estado do Rio Grande do Sul e em vários Estados Brasileiros, porém os resultados eram cada vez mais frustrantes. Com apoio do governo no ano de 1938 foi possível perfurar novos poços e logo foi criado um órgão denominado de Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). A partir daí foi possível aumentar as pesquisas na área de exploração e produção de petróleo no Brasil, logo foi iniciado a perfuração de um poço em Lobato-BA e encontrar petróleo em pequena vazão. Esse poço foi considerado o descobridor de petróleo no Brasil, mesmo sendo antieconômico, esse veio a ser um importante marco na história do petróleo Brasileiro (Cepetro, 2006 *apud* Guimarães, 2007).

3.1.3. Química do Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de vários componentes químicos, sendo constituídos em sua maior porcentagem de compostos químicos denominados de hidrocarbonetos e impurezas. O petróleo é dividido atualmente em frações para melhorar seu entendimento, sua caracterização e seu processamento. As frações existentes para se conhecer melhor o petróleo, são: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

O petróleo pode ter uma grande variedade de moléculas pequenas (estado gasoso) ou de peso molecular elevado (estado líquido ou sólido), isso dependerá do tipo de petróleo e das condições normais de temperatura e pressão dos reservatórios de petróleo (Wu *et al.*, 2013). Os compostos presentes no petróleo podem se decompor em temperaturas elevadas, por exemplo a porfirina (Figura 3.1), indicando que o petróleo não é formado em temperaturas elevadas. O petróleo é formado em temperatura na faixa de 60 a 150°C.

Figura 3.1. Tipo de porfirina presente no petróleo.



Fonte: (Quelhas *et al.*, 2011)

As impurezas podem ser constituídas de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, água e outros elementos (metais). A água, matéria inorgânica

e gases são substâncias que podem estar presentes no petróleo bruto durante sua produção, mas não fazem parte de sua composição (Silva *et al.*, 2007).

A composição química do petróleo, ou seja, as diferentes famílias de hidrocarbonetos presentes no mesmo é o que caracteriza o tipo de petróleo. Os tipos de hidrocarbonetos predominantes no petróleo podem ser: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Esses hidrocarbonetos podem predizer como será o processamento do petróleo (Drozdova *et al.*, 2013).

Os óleos muito fluidos e claros podem apresentar um elevado teor de destilados leves (hidrocarbonetos de menor peso molecular). Os óleos muito viscosos e escuros tendem a apresentar um elevado teor de destilados pesados (hidrocarbonetos de maior peso molecular). A diferença entre o petróleo pesado e leve está relacionada com sua densidade que pode variar de 0,75 a 1,0 g/cm³.

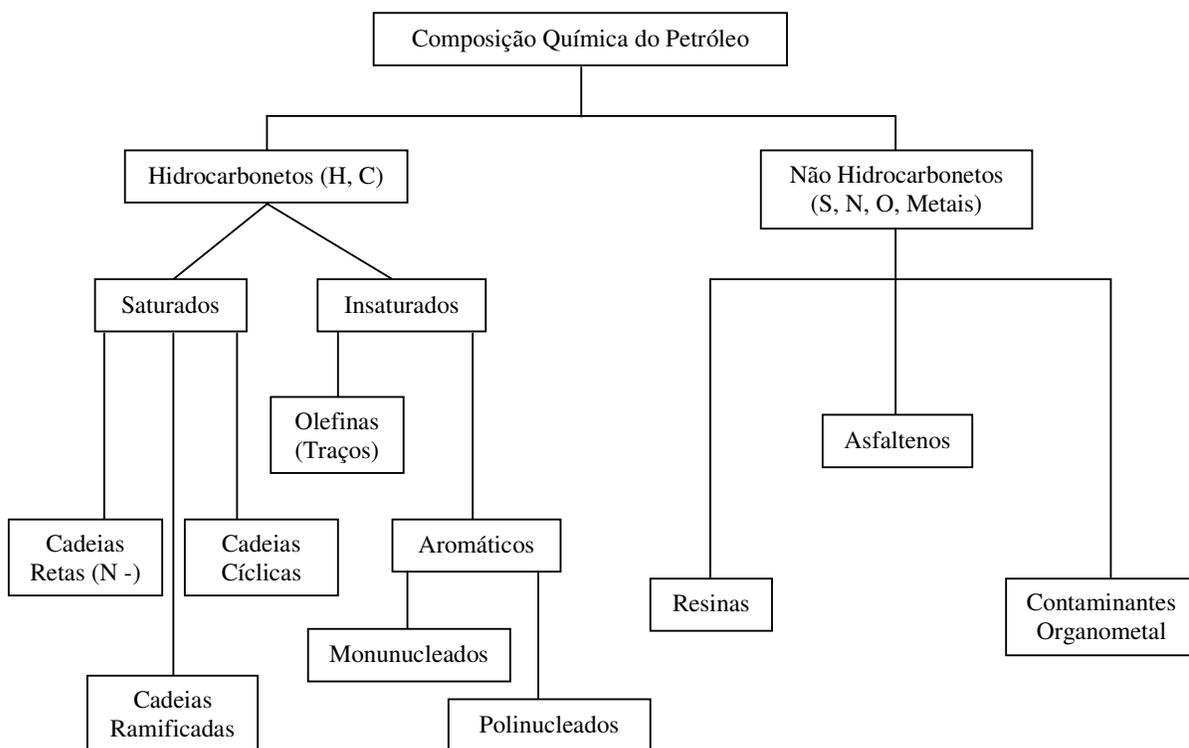
O petróleo é constituído por séries homólogas de hidrocarbonetos, ocorrendo assim uma pequena diferença na análise elementar de cada origem do petróleo (Tabela 3.1). A variação na composição química do petróleo e suas propriedades físicas podem ser pequenas com a diferença entre os elementos que a constitui (Misiti *et al.*, 2013). A presença de gases pode deixar o petróleo mais inflamável a temperatura ambiente e um odor desagradável. A Figura 3.2 apresenta uma representação geral dos constituintes do petróleo bruto.

Tabela 3.1. Análise elementar do petróleo.

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V etc.)	0,3

Fonte: (Farah e Araújo, 2012)

Figura 3.2. Constituintes do petróleo.



Fonte: (Farah e Araújo, 2012 modificada)

Os hidrocarbonetos são formados pelo elemento carbono (C) e o elemento hidrogênio (H). São classificados conforme suas estruturas em saturados, insaturados e aromáticos, podem aparecer no petróleo em elevada proporção. A presença de moléculas de hidrocarbonetos de elevado peso molecular é quem indica se o petróleo é mais ou menos pesado.

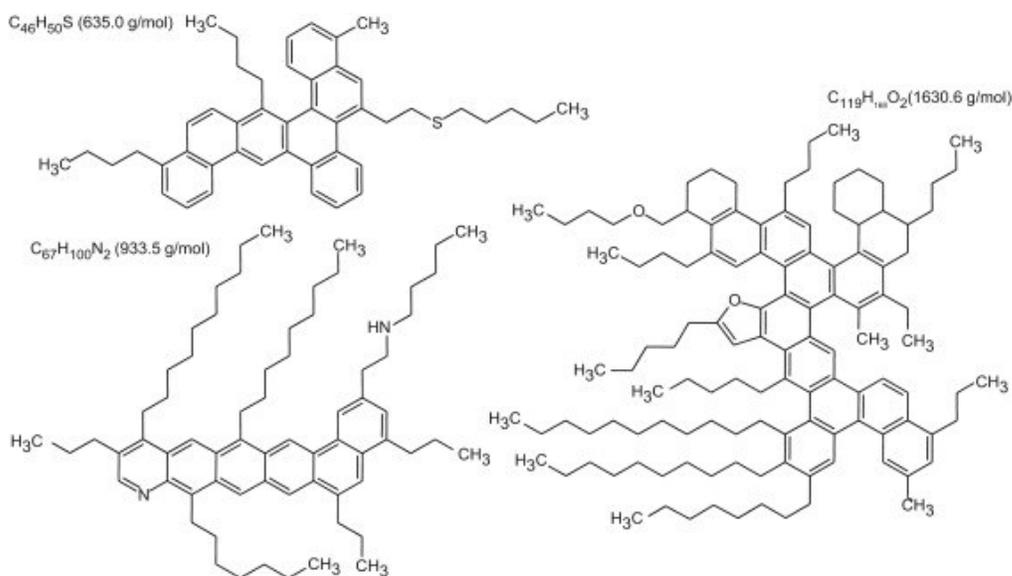
Os hidrocarbonetos tipo alcanos têm fórmula geral C_nH_{2n+2} e denominados de saturados, podem aparecer no petróleo a partir de um átomo de carbono (metano) até 60 ou mais (Ines *et al.*, 2013, Rosa *et al.*, 2006). Os átomos de carbono desses hidrocarbonetos são ligados apenas por ligações químicas simples, sendo de cadeia aberta normal (hidrocarbonetos parafínicos ou n - parafinas) ou ramificada e cadeia fechada (hidrocarbonetos cíclicos).

Os hidrocarbonetos cíclicos são estruturas em forma de anéis e alguns radicais parafínicos podem aparecer em estruturas formando ramificações (Pantoja *et al.*, 2013). Esses tipos de hidrocarbonetos são denominados na indústria de petróleo de naftênicos e podem indicar os tipos de derivados de petróleo a serem produzidos. As olefinas são hidrocarbonetos insaturados de cadeias retas e que aparecem no petróleo em forma de

traços. Por apresentarem uma dupla ligação, são muito instáveis e extremamente reativos sendo dificilmente preservados.

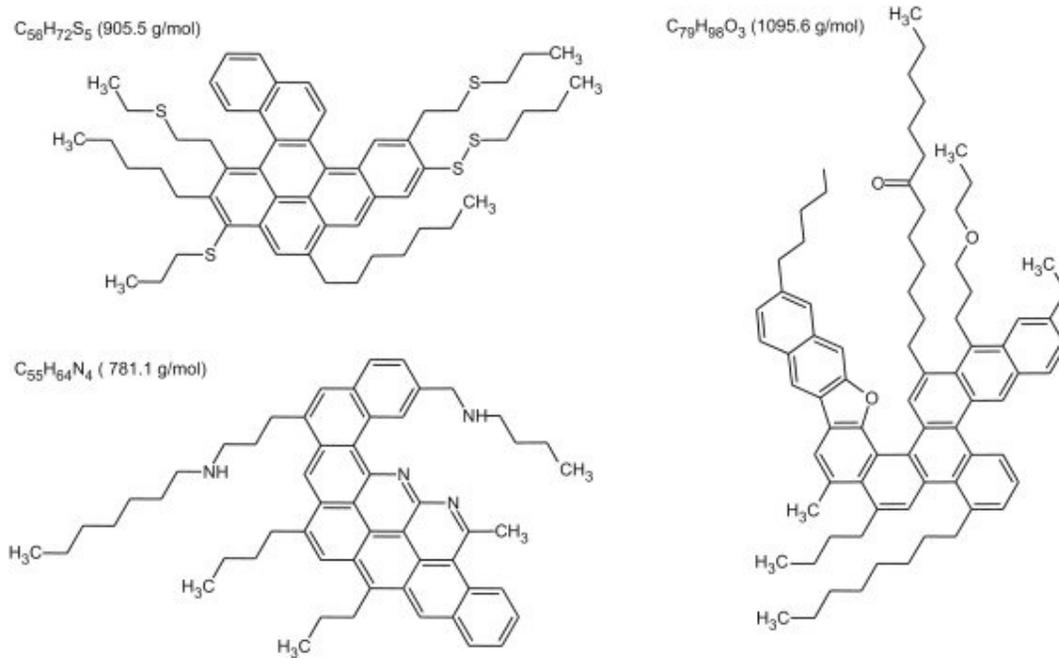
Os hidrocarbonetos aromáticos são insaturados por apresentarem dupla ligação em sua estrutura em forma de um ou mais anel benzênico. As cadeias na forma aromático-naftênicos podem apresentar valores elevados em alguns petróleos e podem aparecer pouco em petróleos leves (Corrêa *et al.*, 2012). As estruturas dos hidrocarbonetos aromáticos (Figura 3.3) podem aparecer com apenas um anel benzênico sendo classificado de monucleado e com mais de um anel aromático denominado de polinucleado ou poliaromático (Cataldo *et al.*, 2013). Os não hidrocarbonetos são constituídos por asfaltenos (Figura 3.4), resinas (Figura 3.5) e os contaminantes.

Figura 3.3. Moléculas de aromáticos com heteroátomos (S, N e O) presentes no petróleo.



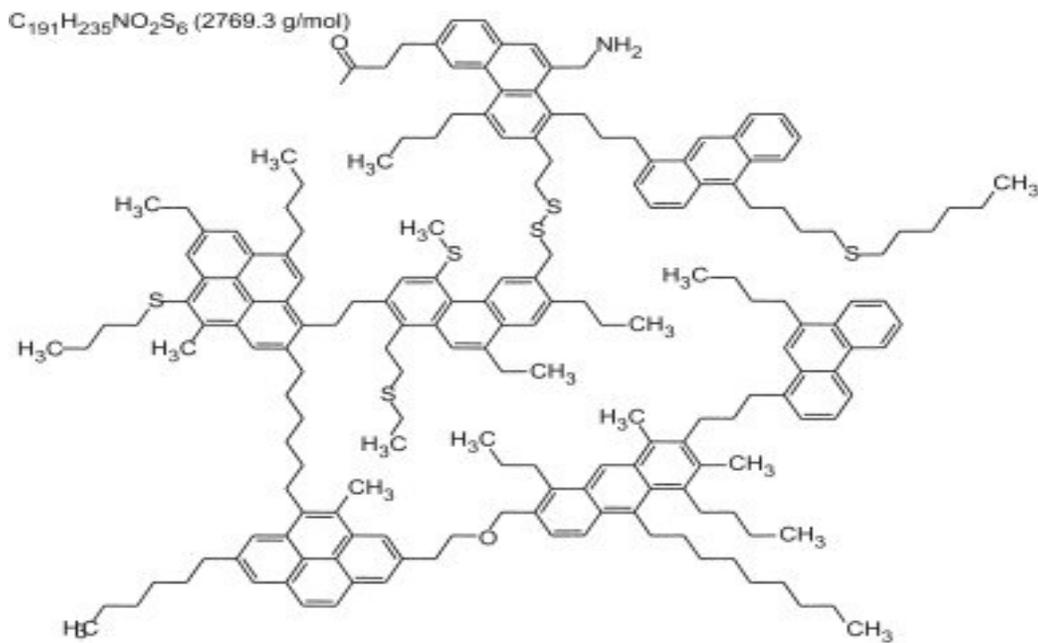
Fonte: (Verstraete *et al.*, 2010)

Figura 3.4. Moléculas de resinas com heteroátomos (S, N e O) presentes no petróleo.



Fonte: (Verstraete *et al.*, 2010)

Figura 3.5. Moléculas de asfaltenos com heteroátomos (S, N e O) presentes no petróleo.



Fonte: (Verstraete *et al.*, 2010)

Os contaminantes podem apresentar estruturas moleculares simples e complexas formadas pelos elementos carbono, hidrogênio, enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e metais (Adebiyi e Thoss, 2014, Jahromi *et al.*, 2013, Duarte *et al.*, 2011). Os elementos citados são rearranjados em uma estrutura complexa policíclica aromática ou nafteno-aromática, contendo átomos de S, N, O e metais. As moléculas dos contaminantes são agregadas em menores e maiores unidades básicas. Os asfaltenos podem ter massa molar de até 2.900g/mol (Tavakkoli *et al.*, 2014, Pereira *et al.*, 2014). Os agregados moleculares de menor número de unidades básicas são denominados de resinas e os de maior nível de agregação são denominados asfaltenos. Nos resíduos derivados da destilação do petróleo são encontrados uma elevada concentração de asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos aromáticos que podem estar ligados a heteroátomos. São considerados os principais componentes de alguns derivados considerados pesados (alta massa molecular) de petróleo como óleo combustível e o asfalto.

3.1.4. Processamento Primário

O petróleo depois de formado quase sempre não se acumula na rocha na qual foi gerado (rocha geradora ou rocha matriz), pois ele migra sob ação de pressões do subsolo até encontrar uma rocha porosa denominada de rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora). A mesma aprisiona o petróleo em seu interior e é a partir deste reservatório que o petróleo é extraído. As condições de porosidade, permeabilidade da rocha e a quantidade acumulada de material forma uma jazida comercial (econômico).

Dependendo da pressão e do local em que se encontra o petróleo acumulado, é comum encontrar o gás natural nos reservatório de petróleo. O gás ocupa as regiões superiores no interior do reservatório, o petróleo (óleo) fica situado em alguns casos na região intermediária e a água ocupa as regiões inferiores. Isso ocorre devido a diferença de densidade de cada fluido e da imiscibilidade entre as fases, o gás encontrado no reservatório pode aparecer também dissolvido no petróleo denominado de gás associado (Filgueiras *et al.*, 2014).

Devido às configurações citadas do reservatório e das condições necessárias para a produção, geralmente são produzidos petróleo, gás, água e sedimentos (areia e outras impurezas sólidas em suspensão). Os materiais como sólidos de corrosão e produtos de incrustação das tubulações metálicas podem também fazer parte das impurezas presente

no petróleo. Além destes, deve-se considerar que outros compostos não hidrocarbônicos (gás carbônico – CO₂, Sulfeto de Hidrogênio – H₂S) também podem estar presentes no sistema (Doyle *et al.*, 2013, Cunha, 2007).

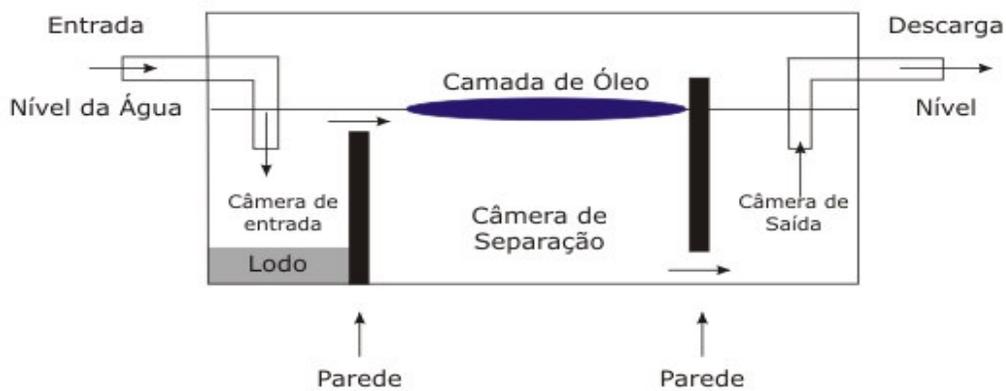
A água livre é relativamente fácil de separar, geralmente é separada por decantação, pela diferença de densidade dos fluidos, na qual nesse processo se utiliza vasos separadores bifásicos e trifásicos e nesses separadores podem gerar uma elevada quantidade de borras oleosas de petróleo (Figura 3.6 e 3.7). A água dissolvida normalmente não é removida da corrente de petróleo por ser relativamente baixos seus teores (variando na ordem de 0,02% a 20°C). A água emulsionada requer tratamentos especiais para sua remoção (Silva *et al.*, 2007).

Figura 3.6. Separador água e óleo (SAO) na refinaria Clara Camarão-RN.



Fonte: (Fonte Própria)

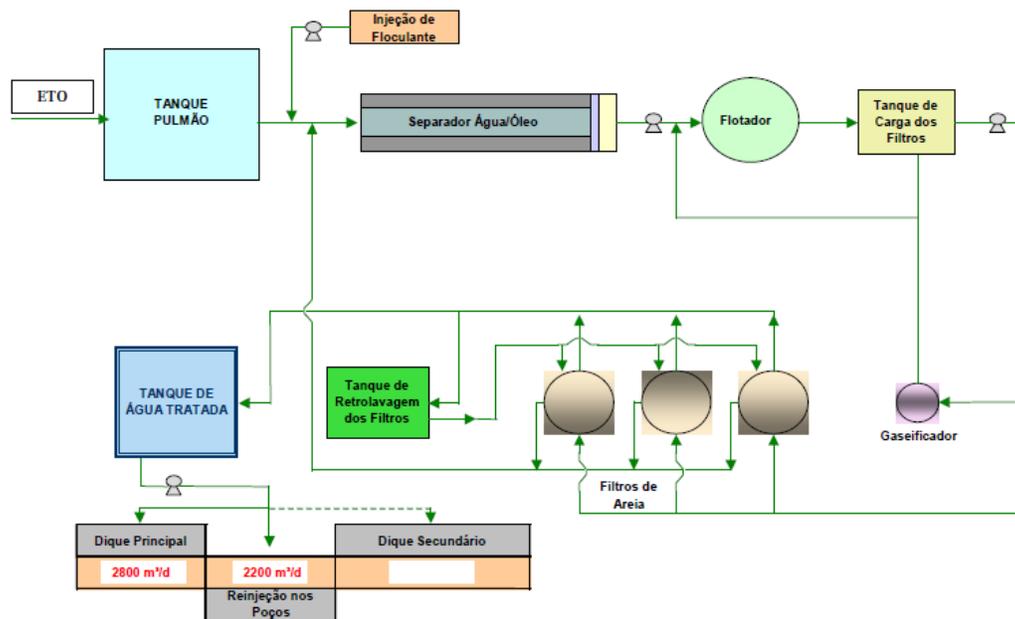
Figura 3.7. Funcionamento de um SAO.



Fonte: (Rocha, 2014, <http://www.snatural.com.br/separadores-água-oleo.html>)

Uma emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo um dos líquidos disperso no outro, sob a forma de gotículas. Esse sistema é mantido estabilizado pela ação de agentes emulsificantes naturais presentes no petróleo produzido. Existem, de um modo geral, emulsões do tipo óleo-em-água (O/A), onde a água é a fase externa. Existem emulsões do tipo água-em-óleo (A/O), onde o óleo é a fase externa. As emulsões podem ser desestabilizadas durante a elevação e o escoamento da produção de petróleo, geralmente é utilizado, alguns desemulsificantes no início de produção do poço. A Figura 3.8 apresenta a planta de tratamento de óleo e da água produzida em processamento de petróleo do campo Fazenda Belém (Estado do Ceará).

Figura 3.8. Tratamento de óleo e de efluente do campo Fazenda Belém.



Fonte: (Silva *et al.*, 2007)

Um dos contaminantes mais indesejáveis é a água que causa maiores dificuldades para ser removida e por causa da quantidade ou à forma (emulsionada) em que pode estar presente no petróleo. Esta água, presente nos fluidos produzidos, pode ter origens diferentes. Pode ser proveniente do próprio reservatório (água de formação) ou pode ter sido introduzida no sistema produtor em consequência da utilização de processos de recuperação secundária (injeção de água).

No início da produção de um reservatório, o teor de água no petróleo produzido tende a ser zero. Com a continuidade da produção, este teor tende a aumentar e pode ser

comum ultrapassar 50%. A água produzida pode se aproximar de 100% à medida que o poço chega ao fim de sua vida produtiva (Silva, 2010, Gomes, 2009).

Quando a produção de petróleo é acompanhada de elevados teores de água, essa é denominada de produção em campo maduro. O teor avaliado pelo ensaio de *Basic Water and Sediment* (BSW) determina o teor de água e sedimentos no petróleo produzido.

A separação da água produzida com o petróleo é necessária, pois não apresenta valor econômico e pode apresentar sais inorgânicos em sua composição. Esses sais são diferentes grupos, como: cloretos, sulfatos, carbonatos de sódio, cálcio, bário, magnésio e outras espécies químicas. Os sais podem provocar corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino do petróleo. Durante esse processo poderá haver o aumento da taxa de corrosão dos dutos, das linhas de produção e poderá ocorrer o aparecimento de depósitos inorgânicos (incrustação), principalmente no interior da coluna de produção, em função do aparecimento de água livre contendo sais em sua composição. Para resolver esse problema deverá ser utilizado material construtivo adequado ou usar produto químico inibidor de corrosão e produto químico anti-incrustante no poço que está sendo produzido.

Durante a retirada da água livre do petróleo (água produzida), essa pode ocasionar problemas durante a elevação e o escoamento de petróleo. A presença de gases nesse processo pode ocasionar a formação de hidrato e isso depende da temperatura desse processo. O hidrato poderá bloquear total ou parcialmente as linhas de produção e levar a perda de produção. O hidrato é uma estrutura cristalina formada a partir da água e das frações leves do petróleo (metano, etano e propano) a baixas temperaturas e em elevadas pressões. O surgimento de hidrato é crítico durante uma parada de produção, pois a água livre e os gases mantidos pressurizados no interior das linhas de produção serão resfriados pelas correntes marítimas profundas em caso de produção de petróleo no mar.

3.2. Refino de Petróleo

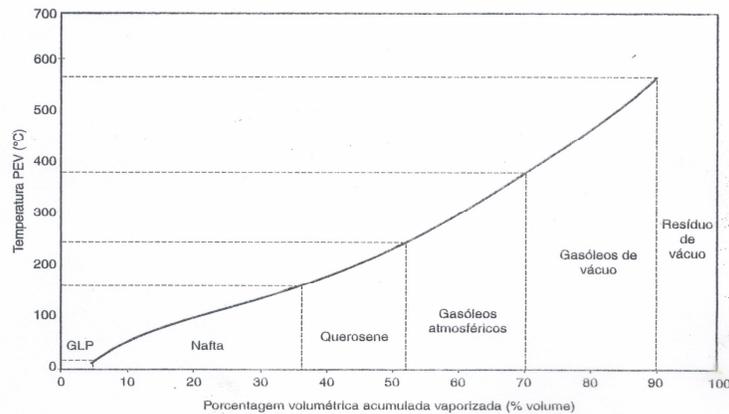
O petróleo é um combustível que necessita ser processado para se tornar viável sua utilização. Em sua forma natural, não pode ser aproveitado com maior eficiência e não tem uma maior eficiência energética via combustão. Os derivados do petróleo podem ter características e aplicações totalmente diferentes quando destilados. As

máquinas de combustão interna foram as primeiras a utilizarem os derivados do petróleo, principalmente, o querosene e óleo diesel. O petróleo poderá ter diferentes derivados, dependendo dos seus componentes químicos e dos campos que são extraídos. Devido a essa complexidade, o petróleo é separado em frações com diferentes rendimentos.

As características de um petróleo são determinantes na planta ou no projeto de refino, bem como em suas estruturas que serão montadas. Os processos que são realizados em uma unidade de refino de petróleo e a obtenção dos seus derivados podem requisitar diferentes equipamentos. Os esquemas de refino visam à obtenção da maior quantidade de derivados de petróleo de alto valor agregado, tendo um menor custo e um maior lucro (Eckert *et al.*, 2012). A demanda por derivados de petróleo, ou seja, mercado consumidor e o tipo de petróleo a ser processado, são fatores importantes que definem um esquema de refino de uma região.

A transformação de moléculas de baixo valor agregado em moléculas de maior valor agregado faz com que seja determinante nos projetos e equipamentos no refino de petróleo. As características físico-químicas do petróleo a ser processado (matéria prima) não são permanentes, mas podem variar durante muito tempo. Por exemplo, o petróleo pode ter diferentes composições, mesmo sendo da mesma região que é extraído. As mudanças de processos podem ser modificadas, isso irá depender de questões financeiras ou as condições do mercado (produção e demanda). A Figura 3.9 e a Tabela 3.2 apresentam os derivados do petróleo e as faixas de temperaturas típicas de corte no refino do petróleo. A Figura é uma curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV).

Figura 3.9. Definição dos rendimentos das frações básicas do refino sobre a PEV.



Fonte: (Farah e Araújo, 2012)

Tabela 3.2. Derivados do petróleo e faixas típicas de corte.

Fração	T _{EB} (°C)	Composição	Usos
Gás residual, Gás liquefeito de petróleo - GLP	< 40	C ₁ – C ₂ C ₃ – C ₄	Gás combustível, Gás combustível engarrafado, Uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóvel, Solvente
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, Combustível de aviões a jato
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, Óleo leve (Combustível para fornos)
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Óleo Combustível, Matéria prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos Lubrificantes
Resíduos	< 510	C ₃₈₊	Asfalto, Piche, Impermeabilizantes

Fonte: (Szklo *et al.*, 2012)

3.2.1. Destilação Atmosférica

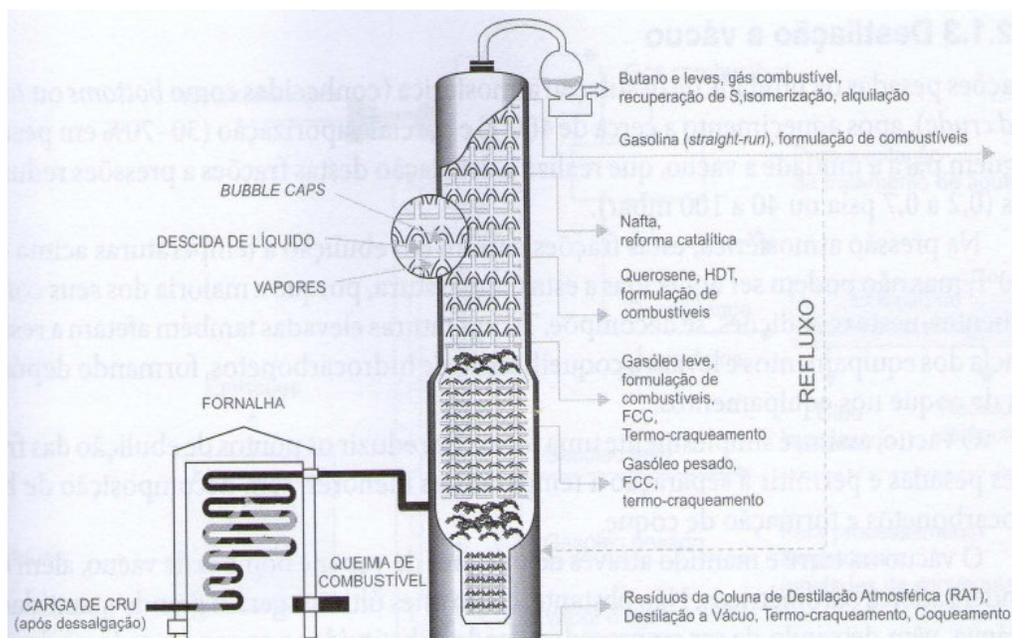
Na refinaria, a unidade destilação é a primeira etapa do processamento do petróleo e nesse processo é separado em misturas complexas de componentes em cortes ou frações de petróleo. A destilação é um processo físico, ou seja, consiste em uma operação unitária de separação mais amplamente utilizada na indústria petroquímica. Nessa operação não ocorre alteração química dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo processado. A destilação é também conhecida como fracionamento ou

destilação fracionada. Esse processo básico pode ser denominado de destilação atmosférica ou destilação em apenas um estágio.

O processo de separação dos derivados do petróleo é baseado na diferença de seus pontos de ebulição e na carga do processo que pode gerar outros hidrocarbonetos durante o refino de petróleo. As misturas podem ser identificadas com uma parte mais rica em produtos leves denominadas de mais leves ou produto do topo (destilado) e outra rica em produtos mais pesados denominada de produto de fundo (resíduo).

Na destilação atmosférica, o petróleo é aquecido em temperatura final de até 400°C e em uma pressão atmosférica. Nessa é possível retirar uma boa parte dos produtos existentes no petróleo (Szklo *et al.*, 2012). Na torre utilizada na destilação atmosférica as etapas do processo englobam duas etapas, sendo a primeira um pré-aquecimento em forno de 120°C a 160°C (Figura 3.10). Esse processo ocorre na pressão próxima da pressão atmosfera, em torno de 118kPa no topo da torre e 178kPa na zona de vaporização ou zona *flash*. Uma segunda etapa com aquecimento até 400°C é a máxima temperatura que se pode aquecer o petróleo sem que haja degradação térmica do mesmo (Szklo *et al.*, 2012, Fernandes & Gomes, 2002).

Figura 3.10. Torre de destilação atmosférica.



Fonte: (Szklo *et al.*, 2012)

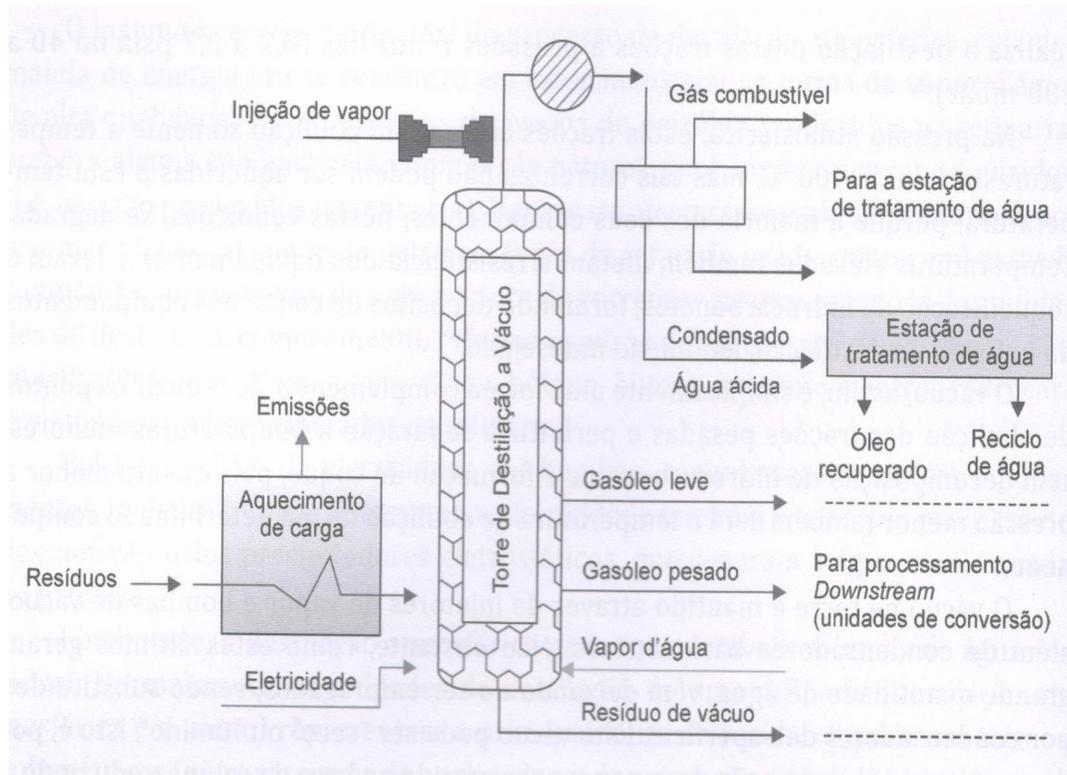
Os produtos obtidos em uma torre de destilação podem ser diferentes. Em uma torre que não possui pré-aquecimento, os produtos podem ser nafta leve não estabilizada, nafta pesado, querosene, gasóleos atmosféricos leves e pesados (diesel leve e pesado), bem como o resíduo atmosférico (RAT). Em uma torre onde existe um pré-aquecimento, os produtos no topo podem ser a nafta pesada, querosenes, gasóleos atmosféricos leves e pesado (Quelhas *et al.*, 2011). Os dois processos podem produzir também gás liquefeito de petróleo (GLP). A produção desses produtos citados, ou seja, seus rendimentos podem depender do tipo de petróleo que está sendo processado. Petróleos pesados trazem rendimentos baixos das frações mais leves ou podem nem produzir alguns tipos de frações nesse estágio.

3.2.2. Destilação a Vácuo

O processo de destilação a vácuo consiste em receber a carga do resíduo atmosférico proveniente do fundo da torre de destilação atmosférica. Essa destilação retira produtos como gasóleo leve e gasóleo pesado. Na destilação a vácuo não ocorre craqueamento térmico, isso pode ocorrer em temperaturas acima de 370°C e em pressões maiores que 100mbar. A torre de destilação a vácuo opera com uma pressão reduzida de 0,2 a 0,7psia ou 40 a 100mbar. A redução na pressão permite que sejam separados ainda outros componentes do petróleo, os que não puderam ser removidos na etapa anterior, sem que para isso se tenha que promover aquecimento excessivo e assim provocar decomposição térmica dos componentes (Dutriez *et al.*, 2013).

A Figura 3.11 apresenta uma torre de destilação a vácuo projetada para a produção de cargas para uma unidade de combustíveis. Os produtos provenientes da zona de separação na torre são identificados como: resíduo de vácuo, gasóleo residual, gasóleo pesado, gasóleo leve e gasóleo residual de topo. Com a demanda de óleo diesel que tem aumentado nos últimos anos, é possível produzir a partir de gasóleo leve. As condições para esse processo é um leito de fracionamento entre o gasóleo leve e pesado, bem como um refluxo interno de gasóleo leve fluindo para gasóleo pesado.

Figura 3.11. Torre de destilação a vácuo.



Fonte: (Szklo *et al.*, 2012)

O gasóleo residual é constituído de resíduo de vácuo (RV) e de gasóleo pesado, logo esse material necessita ser tratado para que não ocorram problemas em outras etapas de processamento do petróleo. A torre de destilação a vácuo opera com vapores condensáveis, dando origem a duas fases. Sendo uma aquosa em maior quantidade e outra oleosa. A fase oleosa é identificada como gás óleo residual, sendo formada por produtos de craqueamento térmico. Essa fase pode ser incorporada a uma corrente de óleo diesel, ela não pode ser contaminada com água e outros componentes. Sendo contaminada com água, essa fase deve ser encaminhada para um separador de água-óleo.

A parte dos resíduos de vácuo que não conseguiram ser processados nesta etapa segue para outros processos de coqueamento retardado, craqueamento catalítico e produção de asfalto. Todos esses resíduos podem ser transformados em produtos mais leves e produzir coque.

3.2.3. Coqueamento retardado de petróleo

Para refinar o petróleo e extrair seus derivados são utilizados diversos processos que melhor se enquadrem nos custos, bem como em derivados gerados. O processo de coqueamento retardado consiste em craquear (quebrar) termicamente resíduos de petróleo em correntes líquidas de maior valor agregado. Esse processo tem como objetivo aumentar a conversão dos resíduos de destilação de petróleo (resíduos atmosféricos, resíduo de vácuo e óleos pesados decantados).

O óleo diesel é um dos principais derivados do petróleo que é gerado como produtos provenientes de coqueamento retardado. As novas refinarias brasileiras (Pernambuco e Ceará) já estão sendo construídas com esse sistema. O coqueamento retardado é um processo considerado típico de rejeição de carbono, pois uma carga pesada (deficiente em hidrogênio) deverá ser transformada em produtos mais leves e o resíduo desse processo deve apresentar produtos com maior teor de carbono (coque). A sequência de reações envolvidas no processo de coqueamento deve estar relacionado com a composição química do petróleo e suas características. A maior probabilidade de ocorrer craqueamento térmico com os hidrocarbonetos parafínicos (saturados), seguido dos olefínicos, dos naftênicos e aromáticos (Szklo *et al.*, 2012). As reações envolvidas nesses processos são endotérmicas, assim necessitam de fornecimento de energia externa (absorção de energia).

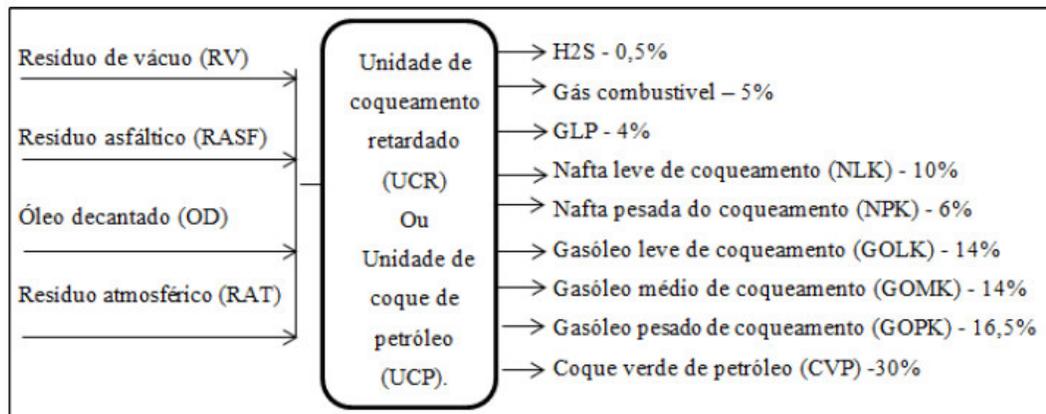
Os produtos formados em uma unidade de coqueamento retardado são: gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta de coqueamento, gasóleos leve, gasóleos médio de coqueamento, gasóleo pesado de coqueamento e o coque. Sendo, o gás combustível constituído principalmente por hidrogênio, metano, etano e eteno. O GLP é constituído principalmente por propano, propeno, butanos e butenos. A nafta leve de coqueamento possui um alto teor de hidrocarbonetos olefínicos, de contaminantes como enxofre e nitrogênio. Frações com elevados teores de hidrocarbonetos olefínicos possuem elevada instabilidade e a possibilidade de formação de goma, a mesma deve ser encaminhada para unidades de tratamento e de craqueamento catalítico.

Os gasóleos leves e médios possuem elevados teores de enxofre, nitrogênio, bem como olefinas. Além de possuir índice de cetano baixo, logo devem passar por tratamento antes de serem enviados para compor o óleo diesel.

O gasóleo pesado poderá ser carga da unidade de craqueamento catalítico de fluido e unidade de hidrocraqueamento catalítico. Outra aplicação do gasóleo pesado é como diluente de óleo combustível, essa corrente é mais aromática e possui alto teor de contaminantes.

O coque formado depende da qualidade da carga que está sendo introduzida na unidade e pode depender também de variáveis como a pressão e a temperatura. Diferentes tipos de coques podem ser gerados com diferentes tipos de cargas e os mecanismos de formação podem está relacionados com a composição química do petróleo (Quelhas *et al.*, 2011). A Figura 3.12 apresenta as cargas de entrada e saída de uma unidade de coqueamento retardado (UCR) ou unidade de coqueamento de petróleo (UCP).

Figura 3.12. Cargas de entradas e saídas em uma UCR ou UCP.



Fonte: (Quelhas *et al.*, 2011)

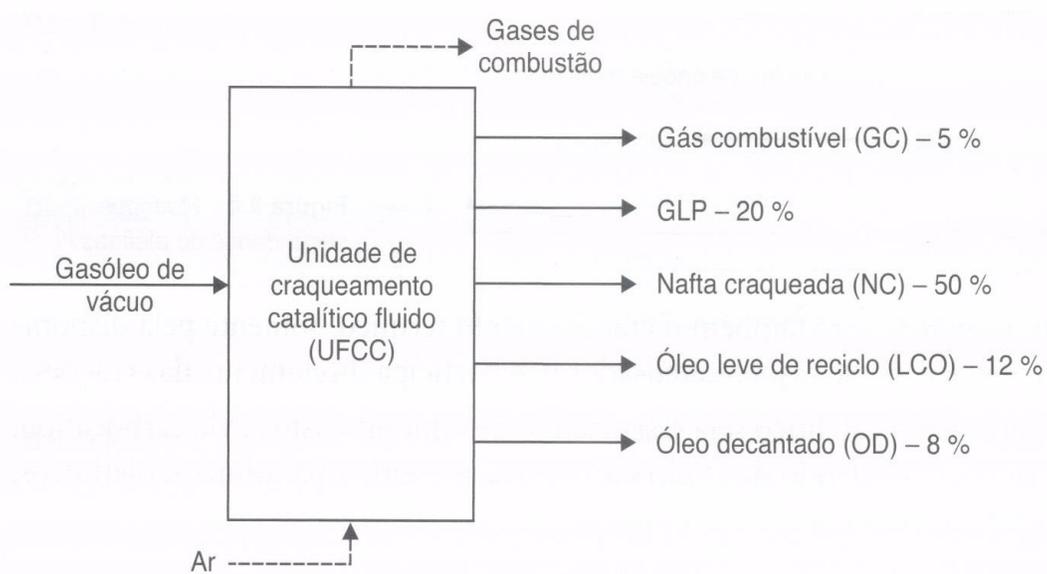
3.2.4. Craqueamento Catalítico de Petróleo

O craqueamento catalítico de petróleo é um dos processos mais utilizados no refino, pois converte frações pesadas (resíduos) em elevada quantidade de frações leves e nobres (elevada rentabilidade), como a gasolina e o GLP. Os processos que utilizam catalizadores ocorrem em leito móvel de catalisador, como o *Thermafor Catalytic Cracking* (TCC) que eram utilizados em refinarias do passado e o *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) é o mais utilizado nas refinarias atuais.

O catalisador é utilizado na forma de um pó muito fino e se comporta como um fluido quando "aerado" por uma corrente na fase vapor. A carga do processo

(constituída de frações pesadas de petróleo) ao entrar em contato com o catalisador em temperatura elevada, se vaporiza e sofre decomposição, gerando uma mistura da faixa de destilação muito mais ampla do que a carga original. Essa carga formada é mais rica em componentes leves do petróleo. Paralelamente à produção de nafta e gás liquefeito do petróleo (GLP), são também formados gás combustível e produtos mais pesados do que a nafta. O óleo leve de reciclo (LCO) e o óleo decantado (OD) são produtos considerados pesados na indústria de petróleo (Figura 3.13).

Figura 3.13. Entradas e saídas da UFCC e rendimentos mássicos das correntes.



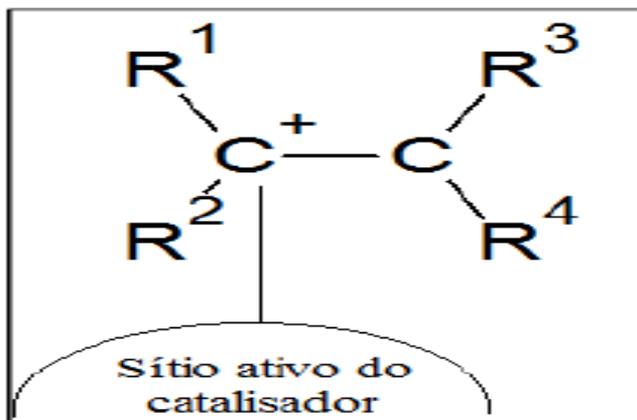
Fonte: (Quelhas *et al*, 2011)

Com a ocorrência das reações de craqueamento, ocorrem também a formação e a deposição de coque sobre o catalisador, o catalisador é regenerado, sendo removido esse resíduo por combustão em temperaturas elevadas (Quelhas *et al*, 2011). A principal carga da unidade de craqueamento catalítico fluido (UFCC) é o gasóleo pesado da destilação a vácuo (gasóleo de vácuo). Essa é uma fração constituída de moléculas com aproximadamente 25 átomos de carbono, com faixa de destilação mais alta do que a do óleo diesel e nesse caso pode apresentar menor valor de mercado. Essa fração do petróleo apresenta longas cadeias em suas moléculas, sofre fácil decomposição no ambiente do craqueamento catalítico, sendo considerado um dos produtos principais utilizados como carga para a UFCC.

Outras correntes também podem ser processadas como o óleo desasfaltado (corrente mais pesada do que o gasóleo de vácuo e com maiores teores de contaminantes). O resíduo atmosférico (RAT), corrente mais pesada do que o gasóleo de vácuo, possui maior teor de contaminantes (S, N e metais) e maior resíduo de carbono. A UFCC pode ser projetada para receber até 100% de RAT, o gasóleo pesado do coqueamento retardado, fração líquida mais pesada da unidade de coqueamento retardado (UCR), possuindo características aromáticas e altos teores de contaminantes (Quelhas *et al*, 2011). A nafta pesada de coqueamento retardado é comumente enviada à UFCC nas refinarias que não possuem uma unidade de hidrotratamento adequada para essa carga. Os gasóleos de vácuo das unidades de lubrificantes possuem correntes na faixa de destilação semelhantes à do gasóleo de vácuo para combustível, são processadas na UFCC quando produzidos fora da especificação para lubrificantes. Com o desenvolvimento de novos catalisadores, a tendência mundial é o aumento do craqueamento das cargas mais pesadas, com maior conversão em produtos com maior valor agregado nas UFCC (Zhang *et al*, 2014).

No craqueamento térmico, o mecanismo da quebra das moléculas envolve a formação de radicais livres e no craqueamento catalítico o composto intermediário formado no sítio ativo do catalisador (geralmente zeólitas) é um íon positivamente carregado (carbocátion) que é muito reativo, representado na Figura 3.14. Os sítios ativos do catalisador são ácidos, eles têm facilidades para doar prótons H^+ e estão espalhados na superfície interna dos poros do catalisador.

Figura 3.14. Carbocátion no sítio ativo de um catalisador.



Fonte: (Quelhas *et al*, 2011).

No refino de petróleo diversas reações químicas são identificadas, sendo as reações do craqueamento catalítico muito complexas. As reações seguem um processo de formação de carbocátion e podem ser classificadas como primárias. As reações primárias são endotérmicas e são classificadas em: craqueamento de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e olefínicos, bem como a desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos. A Tabela 3.3 apresenta as principais reações químicas e seus produtos encontrados no craqueamento catalítico de petróleo.

Tabela 3.3. Principais reações químicas no craqueamento catalítico de petróleo.

Família de hidrocarbonetos	Reações primárias e secundárias	Produtos formados
Parafínicos	Craqueamento e Isomerização	Parafínicos + Olefínicos, Parafínicos ramificados
Olefínicos	Craqueamento, Ciclização, Isomerização, transferência de hidrogênio, Condensação Desidrogenação	Olefínicos leves, Naftênicos, Olefínicos ramificados, Parafínicos e Coque
Naftênico	Craqueamento, Desidrogenação, Isomerização Transalquilação	Olefínicos, Ciclo-olefínicos, Aromáticos, Naftênicos com diferentes tamanhos de anéis
Aromáticos	Craqueamento de cadeia lateral, Transalquilação, Condesação, Alquilação, Desidrogenação, Condensação.	Aromáticos não substituídos + Olefínicos, Alquil-aromáticos diferentes, Poliaromáticos e Coque

Fonte: (Quelhas *et al*, 2011)

A zeólita é um sólido formado de partículas de pequenas dimensões com tamanho médio de 70µm e seus constituintes básicos são alumina (Al₂O₃) e a sílica (SiO₂). A zeólita é um aluminossilicato microcristalino e possui um arranjo tridimensional bem definido, é o componente ativo do catalisador, nela estão contidos os sítios ácidos que são responsáveis pelas reações químicas.

Os materiais zeólitos possuem porosidade e área superficial elevados, com isso uma homogeneidade no tamanho dos poros permite um melhor acesso das moléculas aos sítios ácidos, pois estão bem mais expostos. Os materiais zeólitos com essas características podem ter elevada atividade catalítica em diferentes processos, principalmente na indústria de petróleo.

Os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico de petróleo podem ter diferentes características. O catalisador nesse processo tem a função de acelerar as reações químicas de interesse e transportar a energia necessária para ocorrer às reações. A catálise ocorrida nesse processo é heterogênea, pois o catalisador se encontra na fase sólida. O catalisador é constituído por um componente ativo, uma matriz e os ingredientes funcionais. A matriz é dividida em inerte (caulim), ativa (alumina) e sintética (sílica). O caulim é utilizado como suporte para conferir resistência mecânica e dureza ao catalisador. Esse tipo de matriz não deve interferir nas reações de craqueamento. Por possuir menor valor comercial, essa matriz diminui os custos do catalisador.

A presença de alumina na zeólita tem como objetivo craquear qualquer tipo de molécula grande e com isso facilita o acesso das moléculas menores às zeólitas. Esse componente é essencial no catalisador, principalmente no caso de craquear resíduos pesados.

A sílica é uma matriz sintética e é um agente responsável pela incorporação da zeólita, agindo como elemento aglutinador. Por não possuir ação catalítica, serve apenas como elemento de constituição do suporte da matriz.

Diversos aditivos funcionais podem ser incorporados aos catalisadores no processo de craqueamento catalítico de petróleo com diferentes objetivos: promotor de combustão, armadilha para metais, redutor de emissão de SO_x e NO_x e melhorador do número de octano da nafta (zeólita ZSM-5). Os diferentes componentes do catalisador podem ser alterados em função do objetivo da unidade. Pode ser citados como maximização da produção de nafta, hidrocarbonetos olefínicos leves, processamento de cargas pesadas e outros objetivos (Quelhas *et al*, 2011).

3.3. Resíduos na Indústria de Petróleo

Antes da Segunda Guerra Mundial, ocorreu a mudança da base do carvão para o petróleo como matriz energética associada ao rápido avanço na tecnologia de sínteses

químicas e de processos industriais. Isso possibilitou o aumento no número e na capacidade de produção das refinarias de petróleo, oferecendo inúmeros e graves riscos em todas as suas atividades, bem como uma contribuição para o aumento de resíduos, principalmente na indústria de petróleo.

O expressivo aumento da geração de resíduos sólidos é uma preocupação mundial, sobretudo nos países em desenvolvimento. Estima-se que de acordo com esta tendência, a quantidade de resíduos gerados até o ano 2025 poderá quadruplicar ou quintuplicar e a causa fundamental deste problema é proveniente da existência de padrões de produção e de consumo não sustentáveis, o que proporciona um aumento da quantidade e variedade dos resíduos persistentes no meio ambiente (Oliveira, 2006 *apud* Barbosa, 2005).

Com maior perfuração de poços de petróleo e maior exploração, destaca-se entre os resíduos gerados, os cascalhos impregnados com fluido de perfuração, as borras oleosas e os outros resíduos contaminados com fluidos de perfuração. Logo existe a necessidade de se implantar diretrizes específicas para o tratamento e a destinação final dos resíduos, atendendo a legislação ambiental vigente. Atendendo a essa necessidade, no Brasil, existe o plano nacional de resíduos sólidos (PNRS) implementado através da Lei 12.305/2010.

Para se ter uma idéia da dimensão da importância e da questão ambiental em outros países do mundo. Estima-se que nos Estados Unidos, o setor petrolífero precisará de investimentos bilionários em meio ambiente nos próximos anos. No Brasil, é necessário atender a uma legislação ambiental, é preciso implementá-la na prática e deixar muito mais exigente do que a adotada atualmente.

Os resíduos sólidos tipicamente gerados na indústria de petróleo e refino incluem a lama dos separadores de água e óleo, a lama dos flotores a ar dissolvido e a ar induzido, os sedimentos do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, borras oleosas, as argilas de tratamento, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além de sólidos emulsionados em óleo (Tahhan *et al*, 2011). Se nenhum tratamento é efetuado antes da disposição desses resíduos, suas características tóxicas continuam em concentrações elevadas nos pontos de geração e disposição. Não acontecendo tratamento dos resíduos antes do seu armazenamento por longos períodos, então poderá ocorrer o aumento das suas concentrações de óleo e sólidos (Silva *et al.*, 2013; Liu *et al*, 2011). A Tabela 3.4 apresenta os impactos ocorridos em processos em uma refinaria de petróleo.

Tabela 3.4. Impactos ambientais dos processos em uma refinaria de petróleo.

Processo/Unidade Funcional	Aspectos Ambientais			
	Emissões Gasosas	Água Residual	Resíduos Sólidos	Ruído
Áreas Funcionais				
Unidade de Mistura	XXX	XXX	X	0
Estocagem	XXX	X	XXX	0
Carregamento	XXX	0	0	XXX
Expedição	0	0	0	X
Processo de Separação				
Separação de Gases (UPGN)	XXX	X	X	X
Destilação Atmosférica	XXX	XXX	X	X
Destilação a Vácuo	XXX	XXX	X	X
Extração Líquido – Líquido	XXX	X	X	X
Produção de Óleos Básicos Lubrificantes	XXX	XXX	XXX	X
Processos de Conversão				
Coqueamento Retardado	XXX	XXX	XXX	XXX
FCC	XXX	XXX	XXX	X
Hidrocraqueamento	XXX	XXX	XXX	X
Reforma	XXX	XXX	XXX	X
Isomerização	XXX	XXX	XXX	X
Alquilação	XXX	X	XXX	X
Processos de Acabamento				
HDT	XXX	XXX	XXX	X
Adoçamento	XXX	XXX	XXX	X
Processos Auxiliares				
Adsorção com Peneiras Moleculares	XXX	0	XXX	0
Unidade de Recuperação de Enxofre	XXX	XXX	X	X
Tratamento de Água Residual	XXX	XXX	XXX	0
Outros Processos				
Tocha	XXX	XXX	X	XXX
Torre de Resfriamento	X	XXX	X	X

Fonte: (Quelhas et al, 2011)

A análise e o tratamento desses resíduos dentro das normas técnicas nacionais fazem parte dos principais cuidados indicados para diminuir os impactos ambientais. Diante disso, faz-se necessária a conscientização dos impactos ambientais ocasionados pelas atividades de exploração de petróleo, refino e tratamento de seus resíduos e a busca de soluções que possam minimizá-los. Os resíduos gerados na indústria de petróleo são de difícil tratamento e gerenciamento (Zhang *et al*, 2011). Estes constituem aspectos de grande relevância nas definições políticas de gestão sustentável. A Tabela 3.5 apresenta os principais resíduos sólidos produzidos em uma refinaria de petróleo.

Tabela 3.5. Resíduos sólidos em uma refinaria de petróleo.

Tipo de Resíduo	Fonte
Materiais Oleosos (borras)	Borras de dessalgadora e de fundos de tanques, borras de tratamento de águas residuais e solos contaminados com óleo.
Materiais Oleosos (sólidos)	Sólidos contaminados, carepas, argilas gastas de filtros contaminadas com óleo, recheios de filtros de carvão.
Materiais não Oleosos	Catalisadores de processos de conversão e de hidrotreamento, resinas de troca iônica, Iodos do tratamento de água de caldeira, adsorventes, Iodos neutralizados de unidade de alquilação.
Recipientes Contaminados	Recipientes (metais, plásticos, vidros) de produtos químicos e insumos para manutenção industrial e predial, e para limpeza em geral.
Resíduos Radioativos	Detectores usados oriundos de equipamentos de análise diversa classificados como fontes de baixa radioatividade
Carepas	Produtos de corrosão de tanques e linhas: ferrugem principalmente, que pode conter outros metais da constituição da chapa (chumbo, estanho, titânio, etc).
Óleos Usados	Óleos lubrificantes, graxas e óleos de transformador.
Entulhos de Construção/Demolição	Fragmentos de metais, concreto, asfalto, solo, amianto, fibras minerais, plástico, madeira.
Resíduos de Produtos Químicos	Resíduos de laboratório e de tratamentos industriais (soda e aminas, por exemplo)

Fonte: (Quelhas *et al*, 2011)

Com a crescente produção de petróleo no Brasil, cresce também a quantidade de resíduos gerados na indústria de petróleo. Os resíduos gerados por uma refinaria de petróleo é usualmente pequena se comparada à quantidade de matérias-primas e

produtos que ela processa, situado na faixa de 0,01Kg a 2Kg por tonelada de petróleo processado (resíduo sem tratamento). Porém a quantidade de resíduo torna-se elevada em números absolutos e cerca de 80% desses resíduos gerados são considerados resíduos perigosos devido a presença de compostos orgânicos tóxicos e de metais pesados presentes em alguns tipos de petróleo (Jing *et al*, 2012).

Os tratamentos de resíduos são realizados na indústria de petróleo com o objetivo de minimizar a geração de resíduos, técnicas de prevenção devem ajudar a evitar a poluição do solo e da água subterrânea. A minimização do resíduo gerado deve ser realizada por meio de modificação no processo ou da utilização de tecnologias limpas, assim o resíduo depois de tratado pode ser reutilizado nas próprias unidades industriais (Guo *et al*, 2011). O resíduo tratado pode ser ainda reciclado, sendo uma forma de produzir energia com o mesmo. O resíduo tratado deve ser visado a reduzir seu volume, seguindo-se a disposição em local seguro e de forma que não cause contaminação ao meio ambiente. No refino de petróleo são gerados grandes quantidades de catalisadores desativados, são cuidadosamente manipulados, acondicionados e encaminhados para regeneração ou recuperação de metais. A regeneração do catalisador e a recuperação de metais são realizadas por empresas especializadas, pois em alguns casos esses metais têm elevados valores de mercado (Yan *et al*, 2011).

3.4. Pirólise

A pirólise foi utilizada como fonte de energia pelos alemães no final da Segunda Guerra Mundial. A partir de alguns estudos foi possível obter do lixo, gases combustíveis como o metano e o isobutano. Com a demanda crescente de energia no mundo, a pirólise teve seus momentos importantes e suas aplicações mais práticas, logo diversos plantas pilotos foram desenvolvidas com o objetivos de produzir energia através de reprocessamentos de lixos. Diversos países nos últimos anos têm aplicado processos pirolíticos com o objetivos de diminuir impactos ambientais e a quantidade de resíduos sólidos (Cardoso, 2012).

A Pirólise é uma decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes em diferentes resíduos e principalmente de petróleo. A pirólise de petróleo ocorre na ausência total de oxigênio, seu objetivo é obter frações mais leves ou componentes químicos de baixos pesos moleculares que possam estar nos estados líquidos e gasosos, sendo de maiores valores agregados (Lima, 2012). A pirólise

também é a primeira etapa nos processos de gaseificação e combustão. O que diferencia os três processos é que na pirólise não existe oxidação. A pirólise pode ser usada para produção de diferentes combustíveis, solventes, produtos químicos e qualquer material orgânico. O processo de pirólise depende do tipo de material orgânico pirolisado e a presença de diferentes catalisadores no processo. Os combustíveis formados podem depender dos fatores citados, do tempo de pirólise e da temperatura em que a mesma está acontecendo. O poder calorífico dos materiais pirolisados pode ser um fator importante na obtenção de produtos.

3.4.1. Pirólise Lenta

A pirólise lenta ou carbonização consiste em um processo lento, irreversível e de degradação térmica dos componentes orgânicos de biomassa ou petróleo, na ausência total de oxigênio. A pirólise lenta é tradicionalmente usada para a produção de carvão ou quebra de moléculas de elevado peso molecular do petróleo. Nesse processo os materiais são aquecidos a aproximadamente 500°C e os tempos de residência variam entre 5 minutos a algumas horas. Assim, os produtos da reação continuam reagindo entre si, sendo mantida a temperatura de pirólise.

Diferentes tipos de pirólise podem ser utilizados, dependendo do tipo do material a ser processado e os objetivos de seus produtos. Em temperaturas altas e moderadas ocorre a volatilização de componentes da biomassa, e os voláteis orgânicos são rapidamente convertidos em produtos gasosos. O carvão originado na gaseificação da biomassa apresenta, geralmente, alta reatividade e se torna gasoso de forma rápida. A gaseificação da biomassa tem início em temperaturas entre 300 e 375°C. Produtos indesejáveis da gaseificação incluem particulados, metais alcalinos e pesados, óleos, alcatrões e condensados aquosos (Castro, 2011). A Tabela 3.6. apresenta os diferentes tipos de pirólises existentes. Pode ser observado que o tempo de residência e a temperatura são fatores de elevada importância na obtenção de diferentes produtos oriundos das pirólises. Os tempos de residências longos e as temperaturas mais baixas podem favorecer a produção de carvão no caso da pirólise de biomassa.

Tabela 3.6. Tecnologia de pirólise, condições e produtos.

Tecnologia	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura (°C)	Principais Produtos
Pirólise Lenta	Horas – Dias	Muito Baixa	300-500	Carvão (Coque)
Pirólise Lenta Pressurizada	15min – 2h	Média	450	Carvão (Coque)
Pirólise Convencional	Horas	Baixa	400-600	Carvão (Coque), Líquidos e Gases
Pirólise Convencional	5 – 30 min.	Média	700 – 900	Carvão (Coque) e Gases
Pirólise Rápida	0,1 – 2s	Alta	400 – 600	Líquidos e Gases
Pirólise Rápida	<1s	Alta	650-900	Líquidos e Gases
Pirólise Rápida	< 1s	Muito alta	1000 – 3000	Gases
Pirólise a Vácuo	2 – 30s	Média	350 – 450	Líquidos

Fonte: (Cardoso, 2012)

3.4.2. Pirólise Rápida

A pirólise rápida tem como fundamentos: altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface de reação; manutenção cuidadosa da temperatura de reação em torno de 500°C e temperatura da fase vapor entre 400 e 450°C; baixos tempos de residência; rápido resfriamento dos vapores de pirólise para a produção hidrocarbonetos líquidos (Pedroza *et al.*, 2011).

As condições e os produtos da pirólise rápida foi apresentada na Tabela 3.6 e ocorre em temperaturas entre 400 e 600°C e em tempos de residência entre 0,1 e 2s. O processo pode fornecer os seguintes produtos: 60-75% de líquidos, 15-25% de carvão e 10-20% de gases não condensáveis.

No caso desses processos serem aplicados para petróleo, resultados semelhantes devem ser encontrados, pois se trata de material com elevada quantidade de hidrocarbonetos. Diferentes reações podem ocorrer, como: desidratação, isomerização, desidrogenação, aromatização, carbonização, condensação e rearranjos durante a pirólise.

Com uso da pirólise rápida para diminuir tempo e energia nos processos de aproveitamento de resíduos, novos processos foram desenvolvidos, como a pirólise catalítica pode ser bem aplicada no aproveitamento de resíduos de petróleo. Esse processo utiliza alguns catalisadores, os quais podem ser seletivos nas reações de conversões e com isso aumentar os produtos de elevado valor agregado. Os produtos formados na pirólise apresentam uma distribuição de peso molecular médio para os resíduos e uma diminuição das frações mais pesadas do petróleo, entre eles estão os asfaltenos. Após as reações de pirólise, pode ser indicada a quebra das grandes moléculas presentes. Estudos apresentam que a taxa de conversão da reação da pirólise pode depender da composição química do resíduo de petróleo e de cada catalisador utilizado de forma particular (Chen *et al.*, 2013, Seddiqui, 2010).

3.5. Materiais Nanoestruturados Mesoporosos (Nanomateriais)

Nos anos 90, com o desenvolvimento dos materiais mesoporosos, foi descoberto um novo material por pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara nos EUA. O material sintetizado tinha uma estrutura mesoporosa com um diâmetro de poros entre 4,6 e 30nm, com alta área superficial, paredes com largas espessuras 3,1 e 6,4nm. Foi observado que a estabilidade térmica desse material era maior do que outros mesoporosos descobertos na mesma época. O novo material sintetizado foi denominado de SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*).

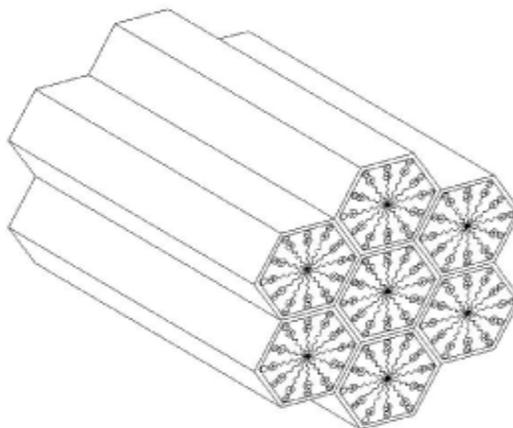
No ano de 1992, grandes avanços iniciaram na preparação de materiais porosos, quando a *Mobil Research and Development Corporation* elaborou a síntese dos materiais mesoestruturados. Vários pesquisadores dessa empresa desenvolveram a síntese de uma série de materiais mesoporosos que designaram a família M41S, os quais foram sintetizados através de surfactantes catiônicos do tipo alquiltrimetilamonio (agente direcionador da estrutura). Os principais sólidos porosos desta família são MCM-41, MCM-48 e, a MCM-50 (Araujo *et al.*, 2010). O principal desses materiais é o MCM-41 que apresenta uma elevada área superficial e com simetria hexagonal, bem como uma distribuição de poros uniforme, enquanto que o material MCM-50 tem uma estrutura lamelar instável e o MCM-48 possui uma estrutura porosa cúbica.

O SBA-15 tem sido considerado um dos materiais de maior interesse para ser aplicado como catalisador e isso se deve a uma série de características de sua estrutura comparada com o MCM-41 (Cheralathan *et al.*, 2008). O SBA-15 apresenta uma maior

estabilidade térmica por apresentar maior espessura de sua parede, o tamanho dos poros pode ser considerado superior, a presença de microporos na estrutura é considerada uma das principais diferenças e que torna o material de maior importância em suas aplicações na difusão de produtos e reagentes catalíticos (Galvão *et al.*, 2012, Gu *et al.*, 2004).

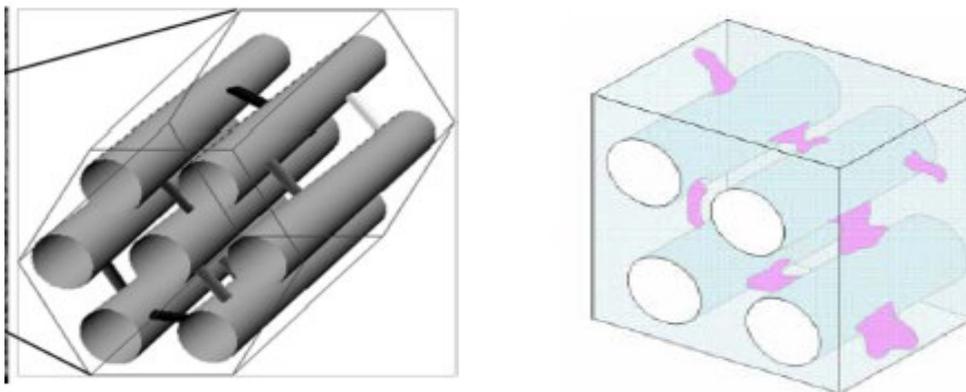
O MCM-41 e SBA-15 (Figura 3.15 e 3.16) são materiais nanoestruturados e podem ter diferentes aplicações como peneiras moleculares, bem como catalisador (acelerar reações químicas). O SBA-15 possui diâmetro de poros na faixa de 2 a 30nm, com altas áreas superficiais, largas espessuras de parede e maior estabilidade térmica que as obtidas pelo MCM-41 (Coutinho, 2006).

Figura 3.15. Arranjo hexagonal do catalisador MCM-41.



Fonte: (Coriolano *et al.*, 2013, Martins e Cardoso, 2006)

Figura 3.16. Estruturas hexagonais do SBA 15.



Fonte: (Coutinho, 2006; Luiz Júnior, 2010)

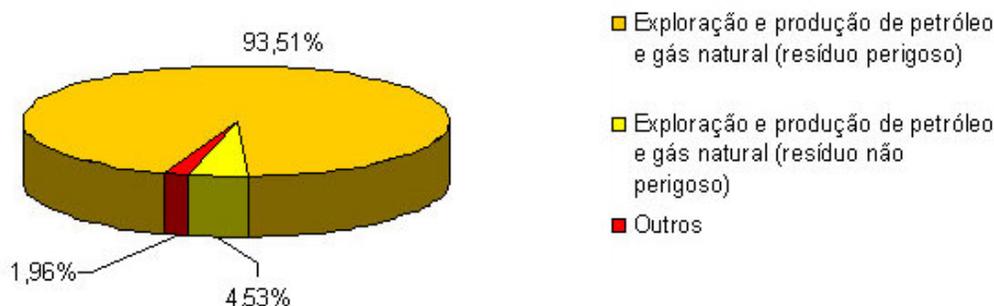
Capítulo 4
Estado da Arte

4. ESTADO DA ARTE

4.1. Resíduos Sólidos Gerados na Indústria de Petróleo

O IDEMA (2010) realizou estudos sobre os resíduos gerados no Estado do Rio Grande do Norte (RN), os resultados dos estudos indicaram um aumento no desenvolvimento econômico, industrial na área de petróleo e uma maior produção de resíduos. Esse estudo chegou a conclusão que a composição química dos resíduos varia em função de aspectos sociais, econômicos, culturais, geográficos, climáticos e de desenvolvimento industrial, ou seja, os mesmos aspectos que diferenciam os países, também diferenciam a composição dos resíduos sólidos de uma determinada região. Na indústria de petróleo isso pode ser diferenciado por diferentes fatores como o tipo de petróleo que está sendo explorado e suas condições como *offshore* ou *onshore*. A Figura 4.1 apresenta um estudo realizado no estado no Rio Grande do Norte e alguns resíduos produzidos pela indústria.

Figura 4.1. Resíduo passivo (anos anteriores) no RN.



Fonte: (IDEMA, 2010)

O Estado do Rio Grande do Norte tem todos os setores de produção e processamento de petróleo. Em praticamente todas as operações gera resíduos oleosos de diversos tipos. A refinaria responde pela maior parte dos resíduos gerados, dos quais se destacam os produtos acumulados no fundo dos tanques de óleo cru, lodos oleosos, lodos das torres de resfriamento, catalisadores gastos, resíduos das torres de troca de calor, finos de coque e águas residuárias. Muitos destes resíduos podem conter materiais considerados potencialmente perigosos para a saúde e o meio ambiente.

Durante muito tempo a maior preocupação com os resíduos da indústria do petróleo situou-se apenas na redução do teor de óleos contidos nestes. Este procedimento visava recuperar a parcela com valor comercial, sobrando, ao final deste processo, um resíduo conhecido como borra de petróleo. A grande variedade de resíduos sólidos e semi-sólidos gerados nestas unidades, aliada à presença de substâncias potencialmente tóxicas tem exigido dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes resíduos exaustivos esforços na busca de soluções apropriadas, sem prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente (Zheng et al., 2012).

OLIVEIRA (2002) estudou a borra oleosa de petróleo e afirmou que a mesma recebe destaque por ser um resíduo classificado como perigoso e de interesse para reaproveitamento energético. Na Bacia de Campos em 1996, houve um acúmulo estimado em torno de 2.000 toneladas de borra oleosa e uma geração de 80 toneladas por mês (t/mês), representando um volume representativo deste resíduo que é constituído de uma mistura de argila, sílica, óxidos e resíduos de óleo processado que são retirados dos filtros do interior dos separadores das plataformas (Ermakov et al., 2012, Oliveira, 2002).

MA et al. (2013) abordaram o aumento da produção de petróleo e estudos relacionados à consciência ecológica relacionado com a borra oleosa de petróleo que tem composição bastante complexa, a mesma é abundante em todos os parques industriais do setor petrolífero. Durante os últimos 50 anos, vem sendo demonstrados interesses pelas indústrias petrolíferas e petroquímicas, em encontrar uma forma de tratar a borra oleosa e destiná-la de forma ambiental e ecologicamente correta. Se possível reutilizando-a e reciclando-a em sua totalidade para evitar os impactos ao meio ambiente. Embora, até o presente momento isto não tenha sido alcançado em sua total plenitude, tem-se observado o desempenho por parte da própria indústria, aliada aos centros de pesquisas e universidades em desenvolver tecnologias que vençam as barreiras das dificuldades encontradas em tratar e destinar este resíduo de forma segura e limpa (Guimarães, 2007). Novos estudos têm sido realizados na tentativa, não apenas do tratamento ou de diminuir a disposição final desse resíduo, mas como forma de reutilizar na sua cadeia produtiva como fonte de energia ou produto de viável aplicação.

LIU et al. (2009) apresentaram dados sobre a quantidade de matéria orgânica determinada em borra oleosa de petróleo depositada nos tanques de armazenamento de petróleo em refinaria de petróleo. Após a limpeza dos mesmos pôde se aplicar uma pirólise em um reator e logo em seguida foi realizado alguns ensaios em laboratório e

em plantas industriais sob condições de 460 a 650°C. Os resultados indicaram que é possível ter um rendimento de óleo em até 84%. Esse rendimento pode depender das condições do sistema e o resíduo pirofórico pode retornar ao processo como inerte (Silva *et al.*, 2012, Schmidt e Kaminsky, 2001).

LIU *et al.* (2013) abordaram estudos sobre a borra oleosa de petróleo gerada na indústria de petróleo, sendo uma das possibilidades simples e econômica para separar resíduo de petróleo presentes na borra e solos contaminados através de métodos térmicos. Os componentes pesados como os asfaltenos são retirados e são aplicados em concretos asfálticos em rodovias. Inicialmente a amostra é submetida a uma temperatura de 100 a 150°C para retirada de água e outros componentes mais leves do petróleo presentes em borras ou solos contaminados. Em alguns casos foi observado que o rendimento de óleo retirado da borra pode ser de até 76% e no caso de solo contaminado pode ser retirado até 30% de óleo. Após esse tratamento térmico pode se observar que ocorre uma diminuição do resíduo de aproximadamente 20% o que diminui a quantidade desse resíduo no meio ambiente (Manusrov *et al.*, 2001). A extração do óleo é retirada por meio de destilação com temperaturas inferiores a 350°C e logo em seguida o óleo pode ser oxidado transformado em asfalto que pode ser comercializado.

CASAGRANDE *et al.* (2006) estudaram o uso de resíduos gerados pela indústria de petróleo e afirmaram que esse tem sido cientificamente pouco explorado no Brasil, principalmente, a aplicação de borras oleosas de petróleo oriunda de refinaria de petróleo. A busca por novas aplicações para este material tem sido estudada e uma das aplicações é na construção de revestimento de estradas. A borra apresenta características semelhantes a do cimento asfalto petróleo (asfalto) e por isso deve ser misturada ao mesmo. Um dos serviços utilizados em revestimentos de estradas é a mistura da borra com pó de pedra, formando um tipo de concreto asfáltico usinado a quente. Essa pode possibilitar uma das destinações deste material, sendo economicamente viável e um passivo ambiental.

4.2. Borra Oleosa de Petróleo dos Sistemas de Produção

A classificação dos resíduos sólidos no Brasil é realizada de acordo com a norma brasileira (ABNT NBR 10004). Nessa norma, os resíduos são classificados quanto à origem que podendo ser domésticos, comerciais ou de fontes especiais, enquadrando-se neste último os resíduos industriais, radioativos, de portos, aeroportos, agrícolas e de

serviços de saúde. Segundo a ABNT (2004), esta classifica em relação aos riscos potenciais de contaminação do meio ambiente, os resíduos podem ser classificados em Classe I (tóxicos ou perigosos) ou Classe II (não perigosos). Podendo este último ser subdividido em Classe IIA (resíduos não inertes) ou IIB (resíduo inerte).

PEDROZA *et al.* (2011) e SANTOS *et al.* (2002) estudaram a borra oleosa de petróleo e definiram como produtos sólidos oleosos da indústria de petróleo que não tem nenhuma aplicação. A borra oleosa de petróleo é um resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, bem como outros contaminantes e pode ser classificada na Classe I. Mais de 1 milhão de toneladas de borras oleosas de petróleo oriundas da lavagem de tanques de petróleo são geradas na China (Huang *et al.*, 2014, Yan *et al.*, 2012).

LIU *et al.* (2009) e SHIE *et al.* (2004) apresentaram dados que caracterizam a borra oleosa de petróleo, sendo considerada um resíduo sólido na indústria de petróleo, com uma elevada produção (80 tonelada por mês) e por isso é considerada um resíduo de elevada significância. Este resíduo é proveniente do fundo de tanques de armazenamento, de separador e água-óleo (SAO) ou separador (API - *American Petroleum Institute*).

KUMAR e MOHAN (2013) e PECKLER (2010) estudaram borras oleosas de petróleo de sistemas dessalgadores de petróleo, de unidades de craqueamento catalítico, de fundo de tanque de armazenamento de petróleo e outros sistemas. Elas apresentam grandes variações de composição (aproximadamente 1700 componentes em cada fração), devido à elevada toxicidade e persistência não podem ser descartados ou processados como os demais resíduos gerados (ABNT, 2004). Pelo fato do SAO operar de forma contínua, pode ocorrer uma grande variedade de composição química, os sólidos sedimentáveis ficam retidos no fundo do equipamento com a passagem do efluente, o óleo é separado e o efluente é liberado visando atender aos padrões exigidos pelas legislações (Pinheiro & Holanda, 2013, Punnattanakun *et al.*, 2003).

GOMES (2009) abordou resíduos provenientes do petróleo e que são constituídos basicamente de partículas de solos, areia contaminados com óleo, água e estes devem ser devidamente tratados para serem descartados ou até mesmos reprocessados (Mansurov *et al.*, 2001). A Figura 4.2 apresenta uma planta para tratamento de água produzida e o local onde a borra oleosas de petróleo é também gerada, geralmente na superfície da caixa API presente nas indústrias de processamentos de petróleo. O efluente é enviado para outros sistemas de tratamento e

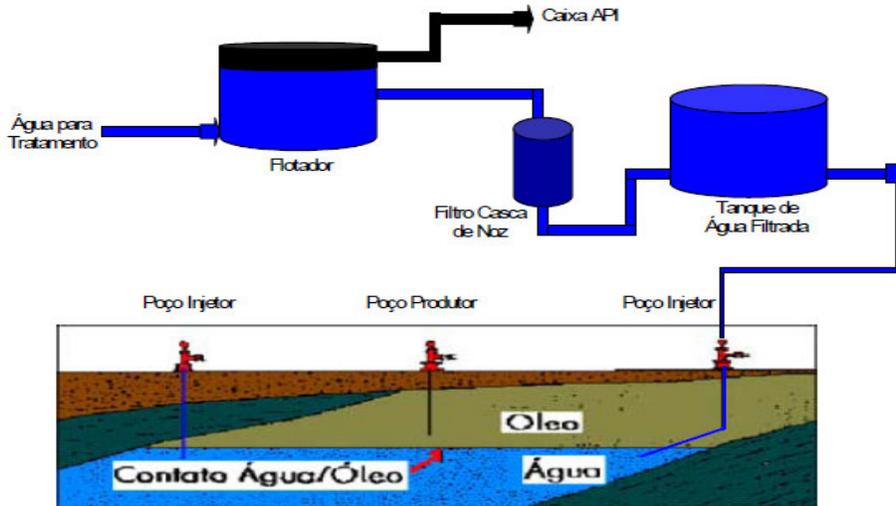
utilizado em irrigação. A Tabela 4.1. apresenta valores de teores de óleos e graxas (TOG) em diferentes etapas de um sistema de tratamentos de efluentes proveniente da indústria de petróleo. Pode se chamar a atenção para o separador água e óleo com especificações API, sendo que esse apresenta segunda maior quantidade de óleo e graxa.

Tabela 4.1. TOG em várias etapas de um sistema de tratamento de água oleosa.

Efluente	Concentração, mg/L
Água produzida	42 a 2000
Separador API	30 a 300
Flotação	5 a 50
Oxidação Biológica	0 a 5

Fonte: (Gomes, 2009).

Figura 4.2. Planta de produção e tratamento de água produzida.



Fonte: (Gomes, 2009)

MELO *et al.* 2013 afirmam que as borras oleosas vinham sendo até um passado bastante recente acondicionadas em tanques ou dispostas em aterros. As borras eram dispostas de forma praticamente aleatória, mesmo em países desenvolvidos e em função da inexistência de uma legislação mais exigente (Figura 4.3).

Figura 4.3. Aterros ou dique para disposição de borras.



Fonte: (Alves, 2003 *apud* Melo et al., 2013)

LIU *et al.* (2012) apresentaram que a borra oleosa resultante do processo de refino contém concentrações de derivados do petróleo, principalmente alcanos e parafinas, além de cicloalcanos e compostos aromáticos. A biodegradação de compostos orgânicos representa o mais importante mecanismo de eliminação do petróleo e de hidrocarbonetos poluentes do meio ambiente (Liu et al., 2012, Coneglian et al., 2006). A biodegradação de resíduos de hidrocarbonetos depende da estrutura química do composto, da quantidade e frequência da disposição do resíduo no solo e das características físicas, químicas e biológicas do solo e requer ampla capacidade metabólica, dependendo, portanto da composição da comunidade microbiana e de sua adaptação aos hidrocarbonetos presentes no resíduo.

4.3. Tratamentos da Borra Oleosa de Petróleo

ROCHA et al. (2010) estudaram tratamentos eficazes e acessível para resolver problema dentro de programa de gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. Os métodos empregados no tratamento desses resíduos foram: oxidação térmica (transformando em moléculas de pesos moleculares menores), a incineração (processo utilizado para eliminar o conteúdo orgânico do resíduo oleoso oriundo de poluição) e reduzindo-o a cinzas que podem ser dispostas e misturadas ao solo. O co-processamento, processo de combustão do resíduo oleoso, em fornos de indústrias de cimento e nesse caso é utilizado para eliminar o conteúdo orgânico do mesmo (Guolin et al., 2011, Shie et al., 2004).

LONG et al. (2013) abordaram a biorremediação como forma de tratamento da borra oleosa de petróleo, esse é um processo utilizado para acelerar o processo natural de biodegradação do resíduo oleoso e sua disposição em aterro industrial. O *landfarming* é um processo utilizado para biodegradar o resíduo oleoso sobre o solo em local previamente projetado para esse fim.

CASAGRANDE et al. (2006) estudaram borra proveniente de refinaria e um dos métodos empregado pela refinaria Lubrificantes do Nordeste (Lubnor)/Petrobras para o tratamento da borra utilizada é o co-processamento. A indústria cimenteira localizada a 233 km de Fortaleza que utiliza a borra oleosa de petróleo para produzir energia pela queima da mesma (combustão) no forno rotatório. A borra resulta em um custo de aproximadamente R\$600,00 por tonelada para a refinaria, por tonelada gerada.

LEONARD e STERGEMAM (2010) estudaram tratamento das borras por desidratação, secagem e incineração para reduzir seu volume, reduzir teor residual de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPHs) e diminuir os custos de processamento ou disposição final. A desidratação mecânica pode ser feita em centrífugas ou em filtros-prensas. O tratamento térmico pode ser uma combinação de secagem e incineração. A disposição de lodos oleosos em aterros ainda é praticada, mas é cada vez mais restrita em vista das emissões e os riscos de contaminação dos solos.

SALAHY et al. (2013); YEH et al. (2011) e PAULINO (2011) estudaram a avaliação prévia de sistema de tratamento térmico de resíduos *offshore* por pirólise e que todos os resíduos gerados durante um determinado período de tempo podem ser pirolisados simultaneamente. Os mesmos foram caracterizados e transformados em gases, com uma possível transformação em frações mais leves, principalmente da borra oleosa de petróleo. Essa pode ser uma das formas de reaproveitamento da borra oleosa de petróleo, bem como tratamento catalítico, utilizando catalisadores mesoporosos como o MCM-41 e SBA-15, bem com seus derivados (AISBA-15 e AIMCM-41).

4.4. Tratamento de Resíduo de Vácuo e Outros Resíduos

O resíduo de vácuo (RV) é um material já processado e sua composição química é bem diferente da borra oleosa de petróleo. É uma fração da destilação a vácuo em uma refinaria de petróleo. O aumento da produção e do processamento de petróleo tem causado uma elevada produção desse resíduo nas refinarias Brasileiras.

SILVA (2013) e NETO *et al.* (2005) estudaram a transformação de RV nos aspectos da cinética e rendimento dos produtos gerados pela liquefação de RV e estudos de pirólise relacionados com o processo de craqueamento térmico para conversão eficiente do resíduo de vácuo em hidrocarbonetos mais leves. Do ponto de vista de combustão, o processo de pirólise é muito importante, pois ele controla a ignição, temperatura e estabilidade da chama.

LIMA (2012) abordou a aplicação de nanomateriais do tipo AIMCM-41 (catalisadores mesoporosos) em diferentes resíduos de vácuo. O mesmo apresenta moléculas com peso moleculares elevados e os catalisadores transformaram esses compostos em hidrocarbonetos de menor massa molecular. Os estudos mostraram que os catalisadores tiveram uma boa eficiência nos processos de conversão e podem ser utilizados para aproveitamentos dos resíduos vácuos produzidos na indústria de petróleo para produzir produtos com maior valor agregado.

MENG *et al.* (2009) estudaram a pirólise catalítica de resíduo atmosférico e hidrocarbonetos com condições semelhante a uma torre de craqueamento catalítico de uma refinaria. O processo segue o mecanismo dos radicais livres e consideraram que a pirólise catalítica com peneira molecular ácida, segue o mecanismo do íon carbônio. A pirólise catalítica com peneira molecular ácida pode também resultar em íons carbônio, ocorrendo pelo mecanismo dos radicais livres.

CASTRO *et al.* (2011) abordaram o uso de catalisadores tipo AISBA-15 em resíduos de petróleo e foi observado uma diminuição da temperatura de reação, bem como o rendimento de hidrocarbonetos com menor peso molecular. Uma vantagem para um determinado catalisador comercial é observado para a produção de olefinas leves com a diminuição da temperatura de reação. Com os estudos citados, a pirólise catalítica direcionou o desempenho da reação para um maior rendimento total de olefinas leves. O uso de catalisadores acelera não só a reação de craqueamento, mas também a transferência de hidrogênio e reações de isomerização (Lima, 2012).

Capítulo 5
Metodología

5. METODOLOGIA

5.1. Borra Oleosa de Petróleo

5.1.1. Borra Oleosa de Petróleo – Origem das Amostras

As amostras de borra oleosa foram coletadas em um campo petrolífero no Estado do Rio Grande do Norte. As amostras são provenientes de diferentes separadores água e óleo (SAO). A borra coletada no SAO 1 (Borra 1), SAO 2 (Borra 2), SAO 3 (Borra 3) e uma borra de um sistema de descarga (Borra 4). A borra foi tratada para a remoção completa de areia. Outros tipos de materiais sólidos inorgânicos dispersos nesse resíduo também foram removidos (Figura de 5.1).

Figura 5.1. Borra oleosa bruta.



Fonte: (Própria)

5.1.2. Extração *Soxhlet* e Análise de FRX da parte Inorgânica das Borrás

A extração química foi realizada num sistema de *soxhlet* (Figura 5.2), com o solvente clorofórmio. Nos óleos obtidos foram efetuadas as análises de caracterização, análise térmica sem e com catalisadores. Analisou-se os materiais inorgânicos pelo método de fluorescência de raio x (Zheng *et al.*, 2012, Shie *et al.*, 2004). Na extração química utilizou-se um sistema extrator *soxhlet*, no qual se colocou a borra oleosa de petróleo em cartuchos constituído de papel filtro (Figura 5.3) que foram transferidos para o aparelho *soxhlet*. O aparelho é composto de um tubo extrator, balão de vidro de

fundo chato e um condensador. O tubo extrator é conectado a um balão que contém o solvente clorofórmio (Zubaidy e Abouelnasr, 2010). O balão foi aquecido através de uma chapa aquecedora até uma temperatura de 145°C, o solvente evaporado, condensasse, as gotículas caem sobre os cartuchos e ficam armazenadas até o refluxo. O processo se repete até que toda borra seja separada em parte orgânica e inorgânica. Logo em seguida parte do solvente foi recuperado pelo processo de destilação no próprio equipamento. Após este processo o óleo (parte orgânica) foi armazenado em recipientes apropriados para posterior análise, bem como a parte inorgânica. A parte inorgânica foi analisada pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raio x (FRX).

Figura 5.2. Sistema *soxhlet* automático.



Fonte: (Própria)

Figura 5.3. Cartucho com papel de filtro.



Fonte: (Própria)

A técnica usada para determinação da concentração de elementos químicos foi a análise na forma de pastilhas compactadas, pela técnica de fluorescência de raio x por energia dispersiva (EDXRF). O equipamento utilizado foi o EDX-900, produzido pela Shimadzu Corporation. Os parâmetros de operação do espectrômetro foram: tubo de raios X de Ródio, tensão de 5 KV; corrente ajustada automaticamente de no máximo 1 mA; colimador de 10 mm; detector de silício; resfriamento termoeletrico; tempo de medida de 40 segundo e 8 varreduras por análise. Utilizou-se suporte para amostra sólida com filme de poliestireno.

5.1.3. Densidades das Borrás Oleosas de Petróleo

Cerca de 3 miligramas (mg) das amostras foram analisadas em um densímetro digital (RESOLUÇÃO 52 ANP, 2010; ASTM D4052, 2011) de marca Anton Paar em temperatura ambiente (Figura 5.4). Foram Injetadas as amostras com auxílio de uma seringa e aguardou-se a estabilização do equipamento por alguns minutos. Logo após foi lido a medida de densidade no visor do equipamento.

Figura 5.4. Densímetro digital.



Fonte: (Própria)

Com a auxílio da equação 6.1 foi possível calcular a densidade do petróleo em grau API.

$$^{\circ}\text{API} = 141,5 / d - 131,5 \quad 6.1$$

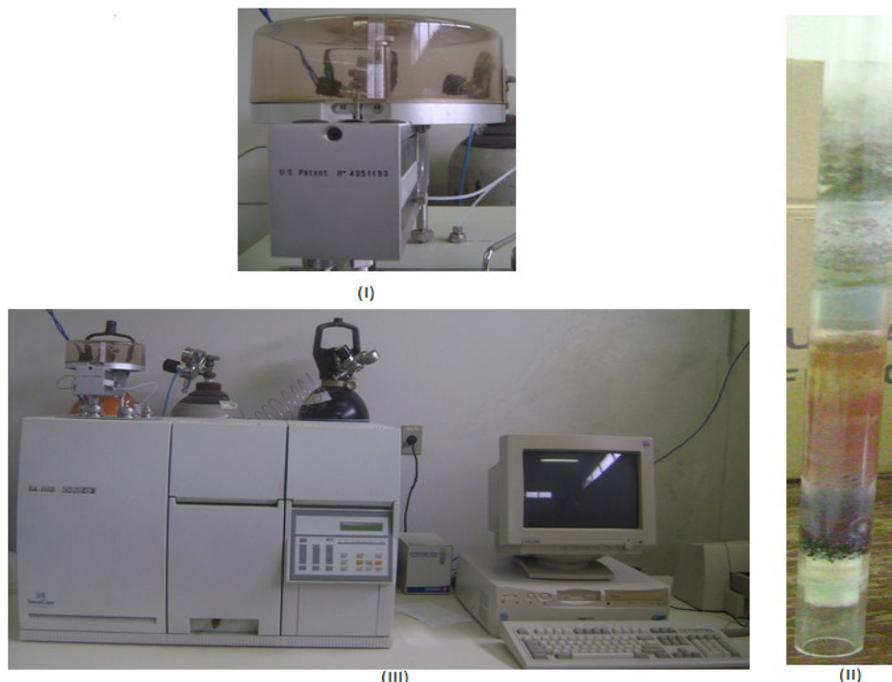
5.1.4. Análise Elementar das Borrás Oleosas de Petróleo

Na análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Oxigênio (O) e Enxofre (S) denominado de (CHNOS), foram determinadas as porcentagens em massa/massa (m/m) de C, H, S e N de cada amostra de borra utilizada nesta tese. O teor em (%) de oxigênio das borras 1, 2, 3 e 4 foram calculados pela equação 6.2 através do balanço de massa.

$$\text{Teor de O} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S}) \quad (6.2)$$

Para a realização desta análise foi pesado aproximadamente 3 mg em uma cápsula de estanho de cada amostra de resíduo e em seguida foi colocada no amostrador automático do equipamento. O equipamento utilizado foi um analisador modelo EACHNS-O 1110 series, da marca Thermo Quest CE Instruments, utilizando o hélio como gás de arraste a 130 mL/min e como gás de queima O₂ a 300 mL/min (Figura 5.5). Assim a temperatura do reator foi de 1000°C e o tempo de corrida de 420 segundos em ar sintético.

Figura 5.5. (I) Amostrador automático; (II) Tubo de quartzo, (III) Equipamento utilizado EACHNS-O 1110 series da Thermo Quest CE Instruments.



Fonte: (Própria)

5.1.5. Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) das Borrás Oleosas

O conhecimento da composição química dos óleos crus é necessário para uma correta avaliação da qualidade dos produtos gerados assim como para a escolha da melhor tecnologia de processo de refino de petróleo. A cromatografia é uma das

principais ferramentas para analisar diferentes tipos de componentes químicos presentes em um resíduo proveniente da indústria de petróleo. O equipamento utilizado na análise SARA foi o TLC/FID-IATROSCAN MK-6 que é usado em diferentes aplicações como indústria de petróleo e indústria de carbono, produtos de carbono, bioquímica, biotecnologia, indústria farmacêutica e poluição ambiental. A cromatografia em camada delgada (CCD) é uma técnica estabelecida para a separação de compostos orgânicos, com um detector de ionização de chama (FID) (Figura 5.6). Foi pesado 0,1 g das borras oleosas e diluídas em 10 ml de diclorometano, logo em seguida com auxílio de uma seringa as amostras diluídas foram filtradas (Figura 5.7) em filtros miliporosos (0,45 μm). O injeção das amostras filtradas foram realizadas com uma quantidade de 1 μL e a origem foi definida pela linha branca do suporte de acrílico (Figura 5.8). Depois de injetadas, foi lavado a seringa 6 vezes antes de utilizar outra amostra de borra oleosa de petróleo.

Figura 5.6. Cromatográfico com detector de ionização de chama.



Fonte: (Própria)

Figura 5.7. Processo de filtração com filtros miliporosos.



Fonte: (Própria)

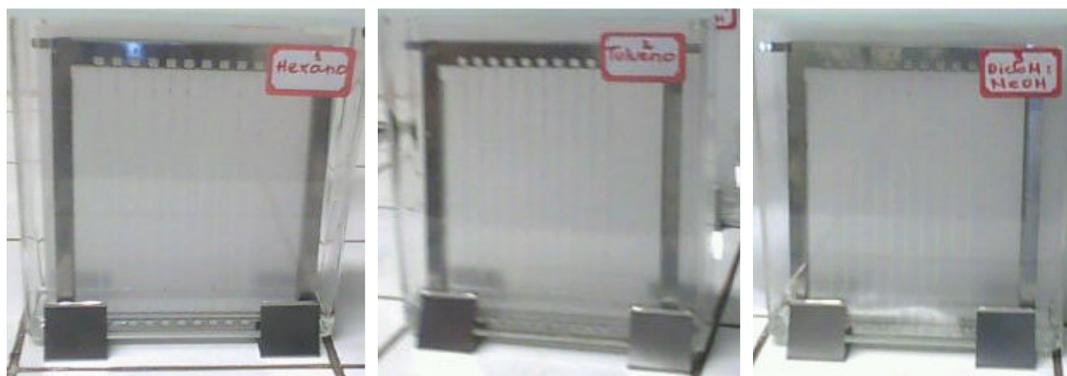
Figura 5.8. Suporte metálico para injeção das amostras.



Fonte: (Própria)

Foram colocados 60 mL de cada um dos solventes nas cubas de eluição (cuba 1 - hexano; cuba 2 - tolueno), 60 mL do solvente da terceira cuba, sendo uma mistura de solventes com proporções (diclorometano e metanol - 57:3). O suporte metálico com os *rods* foi colocado dentro da cuba 1 (Hexano) e se deixou eluir por 40 minutos em cada uma das cubas (Figura 5.9). O suporte metálico com os *rods* foi retirado da cuba e colocado em um forno com uma temperatura de 175°C durante 2 minutos. O suporte metálico com os *rods* foi colocado na cuba 2 (Tolueno) e deixou eluir até 60cm (escala de medida no suporte metálico) em seguida levado até o forno por 2 minutos. Na última cuba, o suporte metálico com *rods* foi colocado na cuba 3, deixando eluir até 25 cm, levou para o forno e em seguida para o equipamento cromatográfico (Iatroscan). O equipamento funciona com uma chama formada pelo gás hidrogênio (H₂) e com uma vazão de 160 – 170 mL/min.

Figura 5.9. a) Cubas de hexano, b)Tolueno, c)Diclorometano com metanol.



a)

b)

c)

Fonte: (Própria)

5.2. Resíduo de Vácuo

O resíduo de vácuo utilizado nesse trabalho é oriundo de uma refinaria brasileira e foi utilizado para comparar suas características com as da borra oleosa. E com isso pode se propor o processamento da borra oleosa de petróleo tratada com o resíduo de vácuo.

5.2.1. Análise Elementar do Resíduo de Vácuo (RV)

Na análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Oxigênio (O) e Enxofre (S) denominado de (CHNOS), foram determinadas as porcentagens em massa/massa (m/m) de C, H, S e N do RV. O teor em (%) de oxigênio do RV foi calculado pela equação 6.3 através do balanço de massa.

$$\text{Teor de O} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S}) \quad (6.3)$$

Para a realização desta análise foi pesado aproximadamente 3 mg em uma cápsula de estanho de cada amostra de resíduo e em seguida foi colocada no amostrador automático do equipamento. O equipamento utilizado foi o mesmo para a análise das borras.

5.2.2. Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) do Resíduo de Vácuo

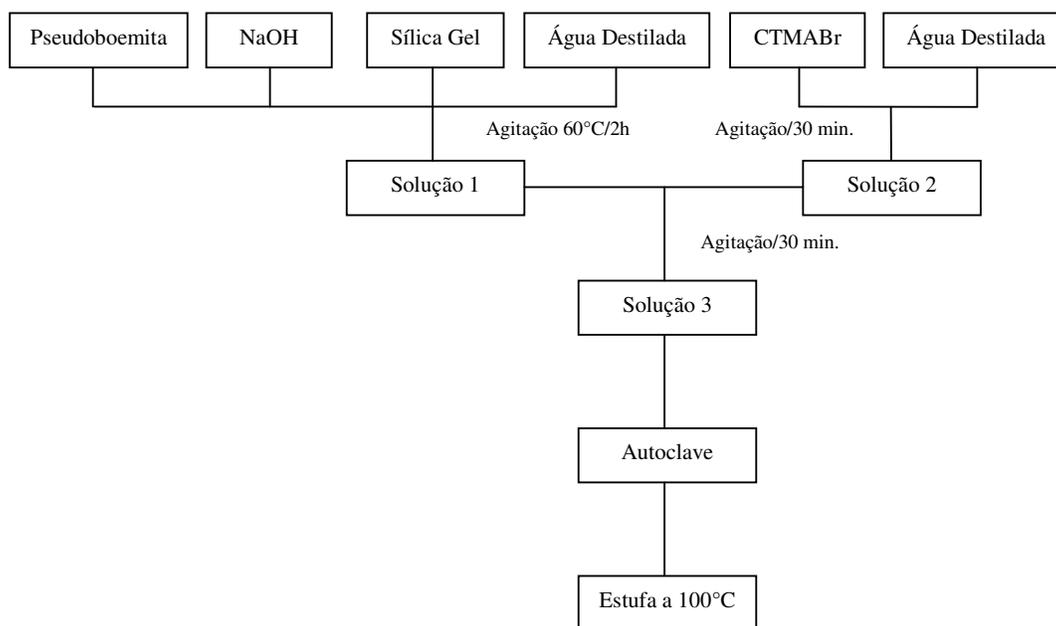
Foi pesado 0,1 g da amostra de resíduo vácuo e diluído em 10 ml de diclorometano, logo em seguida com auxílio de uma seringa as amostras diluídas foram filtradas em filtros miliporosos (0,45 µm). A injeção das amostras filtradas foram realizadas com uma quantidade de 1 µL e a origem foi definida pela linha branca do suporte de acrílico. Depois da injeção, a seringa foi lavada 6 vezes antes de utilizar em outra amostra. O equipamento utilizado na análise SARA foi o TLC/FID-IATROSCAN MK-6 e seguiu os mesmos procedimentos utilizados para análise das borras oleosas.

5.3. Síntese Hidrotérmica dos Materiais Nanoestruturados

5.3.1. Síntese Hidrotérmica do AIMCM-41

O AIMCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico partindo do procedimento experimental adaptado das sínteses observadas em diversos trabalhos da literatura (Lima, 2012, Araujo *et al.*, 2000). Utilizando a sílica gel, hidróxido de sódio, água destilada, pseudobohemita (fonte de alumínio) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). A síntese do AIMCM-41 na razão Si/Al=50 foi realizada partindo do hidróxido de sódio como fonte de sódio, sílica gel como fonte de silício, pseudobohemita como fonte de alumínio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural e água destilada como solvente. Uma solução de sílica gel, hidróxido de sódio e água destilada foi colocado sobre agitação a uma temperatura de 60°C durante 2 horas (Figura 5.10). Outra solução foi colocada sobre agitação com CTMABr, pseudobohemita e água destilada durante 30 minutos. As duas soluções foram agitadas durante 30 minutos. Após esse último tempo, a solução foi transferida para um autoclave de teflon a uma temperatura de 100°C durante 5 dias com correções do pH. Efetuou-se uma filtração e lavou-se com água destilada e colocou-se na estufa a 100°C durante 4 horas. Para a calcinação foi utilizado uma mufla a 450°C em atmosfera de nitrogênio e em seguida colocada sobre a atmosfera de ar sintético.

Figura 5.10. Fluxograma para síntese do AIMCM-41.



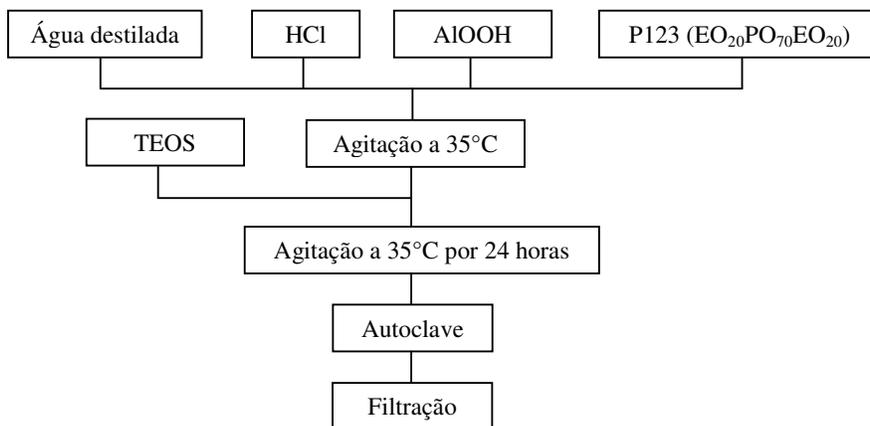
Fonte: (Própria)

5.3.2. Síntese hidrotérmica do AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

O catalisador do tipo AISBA-15.1 pode ser sintetizado com diferentes razões Si/Al, mas nesse trabalho foi sintetizado pelo método hidrotérmico em apenas uma razão de 50%, partindo do copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), ácido clorídrico 37%, água destilada, Tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica e como fonte de alumínio usou-se a pseudoboemita (AlOOH) conforme Figura 5.11. Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um hidrogel reativo com composição molar de Si/Al = 50 (Gallo *et al.*, 2010; Araujo *et al.*, 2009). Iniciou-se com a dissolução do direcionador P123 em água destilada e ácido clorídrico (HCl), com agitação e aquecimento até 35°C. Depois adicionou a quantidade necessária de pseudoboemita (AlOOH) para obter a razão Si/Al = 50. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 0-1) para obter um gel homogêneo, depois foi transferido para a autoclave e acondicionado em placa digestora por 48 horas, previamente aquecida a 100°C. Efetuou-se uma filtração a vácuo e lavou-se com 50 mL de solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol. O material foi colocado para secar a temperatura

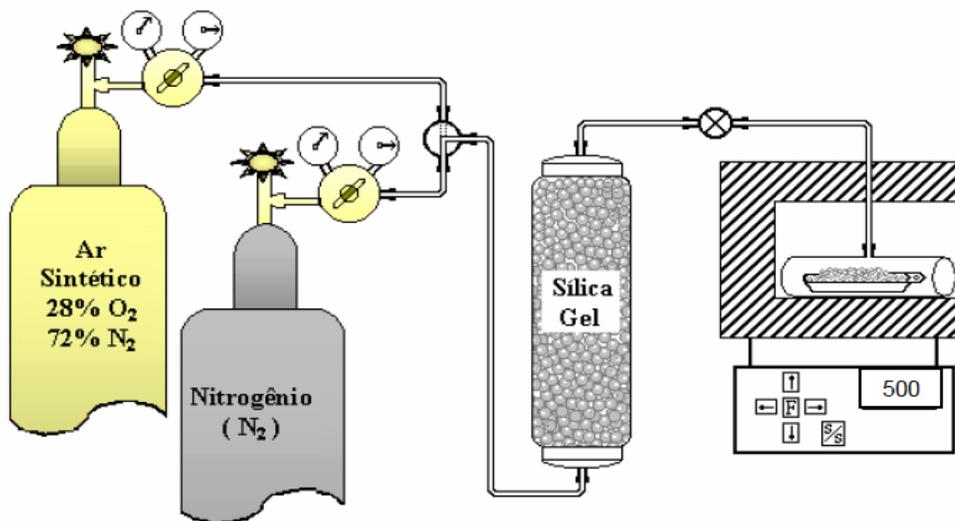
ambiente e em seguida colocado para calcinação para remover completamente o P123. A amostra foi submetida a uma temperatura de até 500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de 100 mL.min⁻¹. Atingindo a temperatura final, o gás Nitrogênio foi substituído pelo Ar sintético com o mesmo fluxo durante 1 hora na mesma temperatura (Figura 5.12).

Figura 5.11. Fluxograma para a síntese do AISBA-15.1 e AISBA-15.2



Fonte: (Própria)

Figura 5.12. Esquema para calcinação do AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2.



Fonte: (Coutinho, 2006)

O catalisador AISBA-15.2 seguiu o mesmo procedimento do AISBA-15.1, mas foram alterados os tempos de agitação e o mesmo passou por uma correção de pH. O

tempo de agitação foi de 15 horas para que ocorresse a diluição total do ácido e logo foi adicionado o TEOS e a fonte de alumínio permanecendo a agitação por 20 horas. O pH foi ajustado para 7,5 em agitação com solução de hidróxido de amônio e seguiu o mesmo processo hidrotémico realizado com o AISBA-15.1

5.4. Análise dos Materiais Nanoestruturados

5.4.1. Análise de Difração de Raio X (DRX)

Os catalisadores nanoestruturados obtidos na forma calcinada foram caracterizados pelo método do pó através de análises de DRX. Para a identificação das amostras de AIMCM-41 e AISBA-15 foi utilizado um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Enquanto que o difratograma de raios x da amostra de AIMCM-41 foi obtido na faixa de 2θ de 1 a 10 graus, o da amostra de AISBA-15 foi obtido na faixa de 2θ de 0,5 a 5 graus, ambos com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente.

5.4.2. Análise de Adsorção e Desorção em Nitrogênio

A área superficial específica (calculada pelo método BET), o volume total de poros (calculado pelo método BJH) e diâmetro médio dos poros (calculado pelo método BJH). Esses parâmetros foram obtidos através da adsorção de nitrogênio a 77 K em um equipamento Quantachrome Instruments NOVA-1200e. Para obter as isotermas de adsorção e desorção cerca de 30mg de cada amostra foram previamente secas a uma temperatura de 300°C sob vácuo durante três horas, visando à remoção da umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras foram obtidas na faixa de p/p_0 de 0,05 até 0,95.

5.4.3. Análise Termogravimétrica (TG) dos Catalisadores

Cerca de 10 miligramas (mg) de cada catalisador (AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2) foram pesados e adicionados a cubeta em análises diferentes. Foi utilizado

uma termobalança Mettler-SDTA 851, em uma faixa de temperatura de 30-900°C, sob fluxo de hélio (50 mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min (Figura 5.13).

Figura 5.13. Equipamento para análise termogravimétrica.



Fonte: Própria

5.5. Análise Catalítica das Borrás Oleosas e do Resíduo de Vácuo.

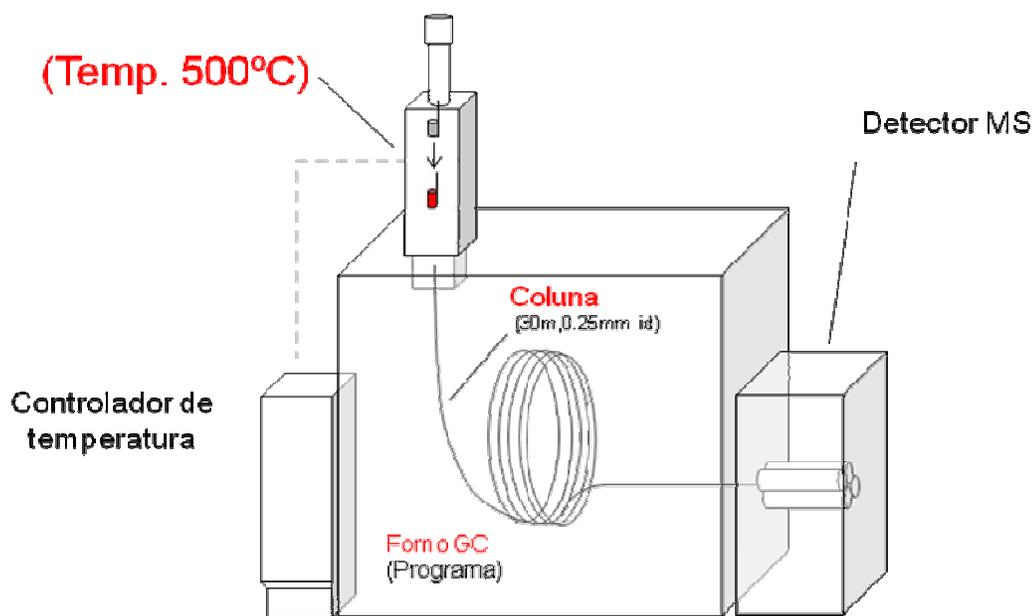
5.5.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise térmica e catalítica da borra oleosa foi realizada sem e com catalisador usando uma termobalança Mettler-SDTA 851, em uma faixa de temperatura de 30-900°C, sob fluxo de hélio (50 mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min. Cerca de 10 miligramas (mg) de borras oleosas foram adicionadas a cubeta. Nesse ensaio, a borra oleosa de petróleo tratada (extraída no *soxhlet*) foi comparada com a borra oleosa bruta sem a presença de catalisador. Para avaliar o processo de análise térmica da borra oleosa tratada e bruta, o catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2 foram adicionados à amostra através de uma mistura mecânica em uma razão de 12% em massa/massa pelo fato de existir outros estudos com teores diferentes otimizados.

5.5.2. Análise de Pirólise Térmica e Catalítica Acoplada a um Cromatográfico Gasoso e um Espectro de Massa (Py – GC - MS)

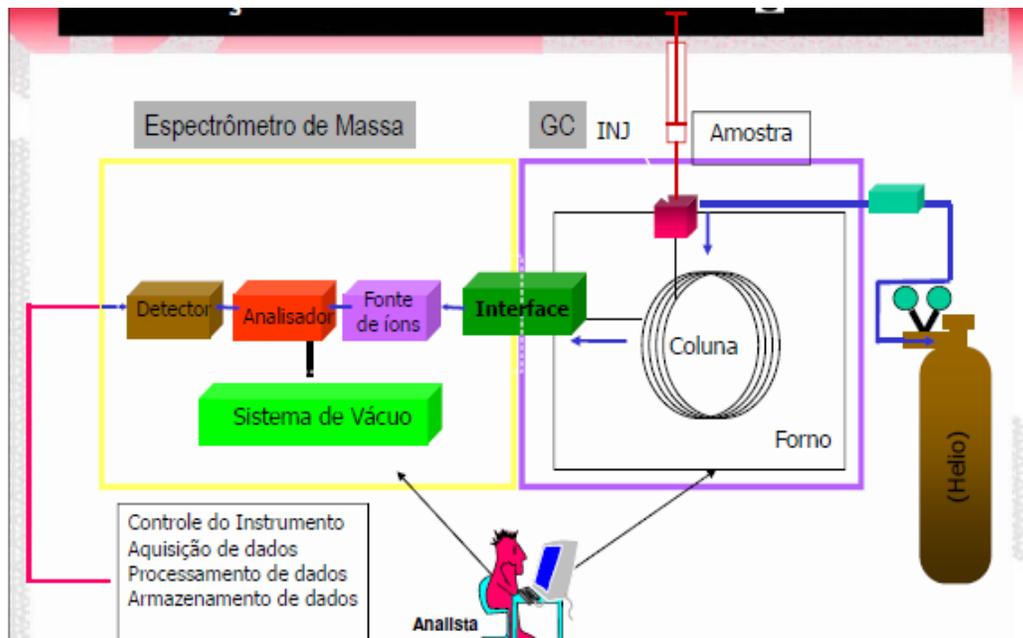
Cerca de 1 miligrama (mg) de borra oleosa foi colocada em um porta amostra e colocado no pirolisador a uma temperatura de 500°C (Figura 5.14). A temperatura inicial da coluna no cromatográfico gasoso (CG) foi de 40°C, chegando a 320°C no final do experimento. O *split* utilizado foi de 400, esse traz uma maior qualidade para analisar os picos obtidos no experimento. A Figura 5.15 apresenta uma visão geral da metodologia utilizada nesse experimento.

Figura 5.14. Sistema para pirólise térmica e catalítica.



Fonte: (Frontier Laboratory, 2014 modificada)

Figura 5.15. Sistema para caracterização de produtos da pirólise.



Fonte: (Costa e Baptista, 2009 Modificada)

5.6. Cálculo do Potencial Energético das Borrás Oleosas de Petróleo e do Resíduo de Vácuo

As borras oleosas de petróleo quando tratadas foram consideradas como um combustível líquido (petróleo) e nesse caso é possível produzir energia com as mesmas, isso foi realizado também para o resíduo de vácuo. A energia gerada pelas borras oleosas e o resíduo de vácuo pode ser diretamente de sua energia primária (sem passar pelo processo de refino) ou de seus derivados quando processadas. A principal propriedade a ser determinada para um combustível é o seu poder calorífico, pois este indica a energia disponível no material. A quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível à temperatura ambiente é denominada poder calorífico e pode ser dividida em duas categorias: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS é a soma da energia liberada na forma de calor e a energia empregada para vaporizar a água presente no material. O PCI é energia liberada na forma de calor (Hilsdorf *et al.*, 2009).

Para se obter o poder calorífico superior e inferior é necessário um calorímetro, mas nesse trabalho foi utilizado os dados de análise elementar das borras oleosas de petróleo para realizar o cálculo do poder calorífico, através de uma simulação de

excesso de oxigênio (20-40% para combustível líquido) para realizar uma combustão (Pedroza *et al.*, 2011).

Capítulo 6
Resultados e Discussões

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Extração Sólido-Líquido *Soxhlet* e Análise dos Metais por FRX da Borra Oleosa (BO)

As borras oleosas de petróleo passaram por um processo de extração no sistema *soxhlet* e ocorreu a separação de componentes orgânicos (óleo) e inorgânicos (sais e óxidos), presentes na Figura 6.1 e 6.2. A Tabela 6.1 apresentam dados referente à composição química da parte inorgânica, analisadas através da técnica de fluorescência de raios x (FRX).

Figura 6.1. Parte Inorgânica de borra oleosa (BO).



Figura 6.2. Parte orgânica de borra oleosa (BO).



As borras oleosas foram coletadas em diferentes separadores de água e óleo denominadas de BO 1, BO 2, BO 3 e a BO 4 da descarga de efluentes. A BO 1 encontrada no separador água e óleo apresentou 65,92% de componentes orgânicos (óleo) e 34,08% de componentes inorgânicos (sais e óxidos). Os componentes encontrados na BO 2 foi de 94,88% de orgânicos e 5,22% de componentes inorgânicos. A BO 3 apresentou uma com 69,72% de componentes orgânicos e 30,28 de componentes inorgânicos. A BO 4 apresentou uma composição de 74,45% de componentes orgânicos e 25,55% de componentes inorgânicos. Essas borras oleosas apresentaram valores elevados de óleo, sendo viável o co-processamento desse material. A Tabela 6.1 apresenta a composição química da parte inorgânica de cada borra. Pode ser observada que a composição é bem diferente para as borras estudadas. Alguns componentes se repetem para BO 4, mas o componente bário está presente na BO 2 e BO 3 e isso pode indicar que essas borras oleosas foram contaminadas com o sulfato de bário presente no fluido de perfuração.

Tabela 6.1. Análise elementar da parte Inorgânica das borras oleosas.

Parâmetro	BO 1 (%)	BO 2 (%)	BO 3 (%)	BO 4 (%)
Alumino	2,49	0,07	0,37	1,55
Bário	-	1,51	32,25	-
Cálcio	2,69	0,67	9,80	5,55
Cobre	1,94	-	-	-
Cloro	1,74	-	-	0,91
Enxofre	4,24	2,16	9,95	0,41
Ferro	6,71	0,17	1,06	9,41
Fósforo	0,13	-	-	-
Magnésio	0,55	-	-	0,29
Níquel	7,99	0,21	1,80	-
Potássio	0,66	-	0,16	0,56
Silício	3,80	0,33	1,13	6,40
Sódio	1,11	0,09	0,33	0,45

A estrutura do material inorgânico presente nas borras oleosas foi identificada como material cristalino com composição mineral de quartzo e com fases presentes de SiO₂. Através da análise de FRX foi observado a presença de metais pesados em

algumas das borras oleosas analisadas (BO 1, BO 2 e BO 3) e essas podendo ser classificados como resíduo perigoso segundo a NBR 10004. A BO 3 e BO 4 apresentaram maiores quantidades do elemento enxofre e isso pode ter ocorrido devido alguma contaminação dessas borras ou o elemento enxofre pode estar presente no solo da região onde foi coletada as borras oleosas. As amostras do mesmo campo de petróleo podem apresentar diferenças em sua composição química.

O elemento níquel foi observado nas amostras de borras 1, 2 e 3, sendo que uma maior quantidade desse metal pesado foi encontrado na BO 1. Esses resíduos inorgânicos devem ser submetidos a um tratamento para retirar metais pesados, antes de serem reutilizados ou descartados. Os sais presentes na parte inorgânica podem ter características de insolubilidade em solventes orgânicos e podem se tratar de cloretos, bem como sulfatos. Alguns deles podem ser oriundos dos tipos de solos onde o petróleo foi extraído ou de processos utilizados durante a exploração do petróleo. Os fluidos de perfuração por terem uma composição química complexa, poderão apresentar alguns sais inorgânicos em suas fórmulas com o próprio sulfato de bário. O ferro presente na parte inorgânica pode ser atribuído a fragmentos de tubulação ou equipamentos de perfuração.

Os resíduos inorgânicos encontrados nas borras oleosas podem ser utilizados em aterros e também na pavimentação de rodovias. É necessário que se tenha um estudo de campo e um possível tratamento para esses resíduos caso seja detectado a presença de metais pesados.

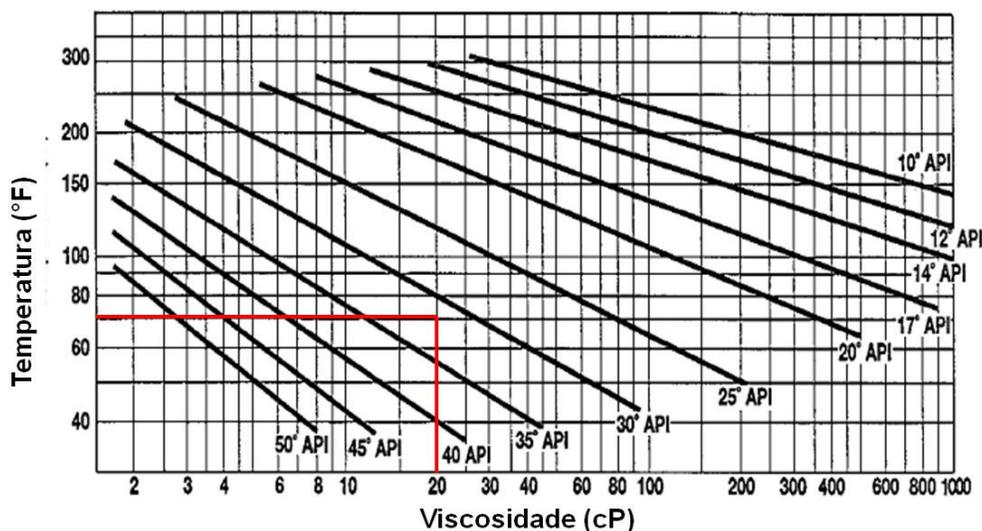
6.2. Análise de Densidade da Borra Oleosa (BO) Tratada

A densidade das borras foram realizadas para a BO 2 e BO 4, pois a primeira apresentou fração de aromáticos elevada e a segunda maior quantidade de saturados. As borras oleosas analisadas apresentaram densidades (d) de $0,86789\text{g/cm}^3$ para a BO 2 e $0,86591\text{g/cm}^3$ para a BO 4. Após fazer o cálculo do grau API, foi possível observar $^{\circ}\text{API} = 31,5$ e $^{\circ}\text{API} = 31,9$ para BO 2 e 4, respectivamente. Essas borras tratadas são oriundas de campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte, classificados como médio ($33 > ^{\circ}\text{API} > 27$), confirmando sua origem referencial da região de produção de petróleo em que está sendo estudado (RESOLUÇÃO 52 ANP, 2010).

A Figura 6.3 apresenta a variação da viscosidade com a temperatura de diferentes petróleos. A variação da viscosidade com a temperatura de petróleo pode

dependem do tamanho da molécula e do seu tipo, pois hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos podem apresentar diferentes perfis de variação. Com os dados de densidade calculados anteriormente foi possível calcular a viscosidade das borras estudadas. A temperatura que foi analisada as borras foi de 20°F, suas densidades foram em média de 31 °API, logo teremos sua viscosidade que foi de aproximadamente 20 centiPoise (cP).

Figura 6.3. Variação da viscosidade com a temperatura de petróleos.



Fonte: (Silva et al., 2007)

6.3. Análise Elementar da Borra Oleosa (BO) Tratada e do Resíduo de Vácuo (RV)

A composição química do petróleo pode variar muito, mas a elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação a outros constituintes existentes no petróleo indica que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes. A Tabela 6.2 apresenta a análise elementar de borras oleosas de petróleo e do resíduo de vácuo (RV) coletado em uma refinaria da Petrobras. Pode ser observada uma diferença entre seus elementos, sendo que o resíduo de vácuo apresentou uma menor quantidade do elemento carbono (C) em relação às borras analisadas. O RV apresentou uma maior quantidade do elemento Nitrogênio, isso poderá indicar uma maior quantidade de heteroátomos presentes nas frações que não são hidrocarbonetos (Asfaltenos e Resinas).

Tabela 6.2. Análise elementar das borras oleosas e resíduo de vácuo.

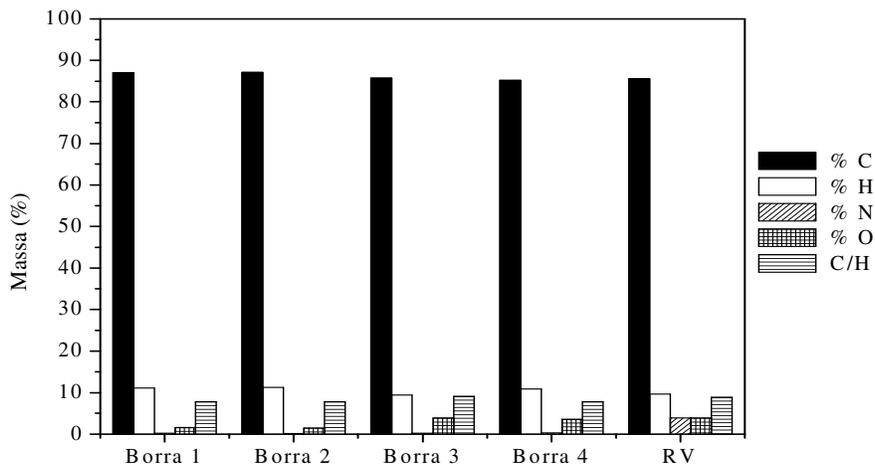
Amostras	% de Carbono	% de Hidrogênio	% de Nitrogênio	% de Enxofre	% de Oxigênio	Relação C/H
BO 1	87,07	11,12	0,22	*<L _D	1,59	7,8
BO 2	87,14	11,24	0,16	*<L _D	1,46	7,8
BO 3	85,68	9,46	0,20	*<L _D	3,88	9,1
BO 4	85,20	10,93	0,25	*<L _D	3,62	7,8
RV	85,51	9,64	3,88	*<L _D	3,88	8,9

*<L_D = menor que o limite de detecção

A diferença entre os elementos que constituem o petróleo poderá influenciar em diferentes propriedades físicas e químicas. As borras oleosas analisadas foram da mesma região de campos petrolíferos, mas apresentaram constituintes químicos diferentes. A borra oleosa (BO) é um resíduo que ainda não foi processada e a porcentagem do elemento Nitrogênio é menor.

A BO 3 e o resíduo de vácuo apresentaram maiores valores de C/H e poderão indicar presença de hidrocarbonetos aromáticos. Esses dois materiais quando processados poderão produzir produtos com maiores ponto de ebulição. As demais borras (BO 1, BO 2 e BO 4) poderão apresentar hidrocarbonetos do tipo parafínicos normais e ramificados, sendo esses produtos com temperaturas de ebulição menores em relação ao resíduo de vácuo e a BO 3. Foi observado para a BO 3 uma maior razão molar C/H, isso poderá indicar uma maior quantidade de hidrocarbonetos de elevada massa atômica do tipo aromático e esses podem apresentar elevados ponto de ebulição. A Figura 6.4 apresenta um gráfico referente a análise elementar para as borras oleosas e o resíduo de vácuo.

Figura 6.4. Análise elementar de borras e resíduo de vácuo.



Nas análises elementares realizadas para a parte orgânica das borras oleosas não foi observado a presença de enxofre em sua composição. Isso pode indicar uma remoção do enxofre durante a extração *soxhlet* ou o limite de detecção do equipamento deve ser maior.

6.4. Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) da Borra Oleosa (BO) e do Resíduo de Vácuo (RV).

Com a análise SARA é possível classificar o petróleo segundo o tipo de hidrocarboneto predominante. Essa qualificação é importante em todas as fases da indústria de petróleo, desde a exploração até a distribuição e para determinar melhor processo de refino desse petróleo. A Tabela 6.3 apresenta dados de composição química das borras oleosas e do resíduo de vácuo. O resíduo de vácuo por se tratar de um resíduo já processado, pode ser observado um aumento nas frações mais pesadas (Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).

Tabela 6.3. Análise SARA das borras oleosas e do resíduo de vácuo.

Fração (%)	RV	BO 1	BO 2	BO 3	BO 4
Saturados	7,69	34,69	4,67	19,10	51,93
Aromáticos	22,86	20,49	68,75	27,67	17,83
Resinas	32,82	30,11	18,80	36,45	24,12
Asfaltenos	36,61	14,71	7,79	16,78	6,11

Com relação a BO 1 pode ser observado que as frações de saturados e aromáticos são diferentes, esse material pode ser classificado com um petróleo misto. Esse resíduo pode ser processado junto com cargas que produzam gasolina ou carga que produza óleo diesel por apresentar frações favoráveis aos dois derivados de petróleo.

A BO 2 é característica de um petróleo com menor porcentagem da fração saturados e conseqüentemente uma maior quantidade da fração de aromáticos que pode ser classificado como petróleo aromático naftênico, apresentando também pouca quantidade da fração de asfaleno. A BO 2 pode apresentar maior dificuldade no craqueamento por apresentar maiores porcentagem de aromáticos. Mas pode ser uma boa variável para a produção de gasolina, solvente, asfalto e coque, bem como pode apresentar elevados números de octanos. Esse material ainda pode apresentar uma boa resistência à oxidação por apresentar também maior porcentagem de aromáticos.

Na BO 3 foi observado uma maior porcentagem de resinas, sendo bem diferente da BO 4 que apresentou maior quantidade de saturados. A BO 4 pode ser classificada como um petróleo da classe parafínica-naftênica por apresentar teor de aromáticos entre 25% e 40%. A BO 3 apresentou 27% da fração de aromáticos podendo ser indicada como carga para a produção de gasolina.

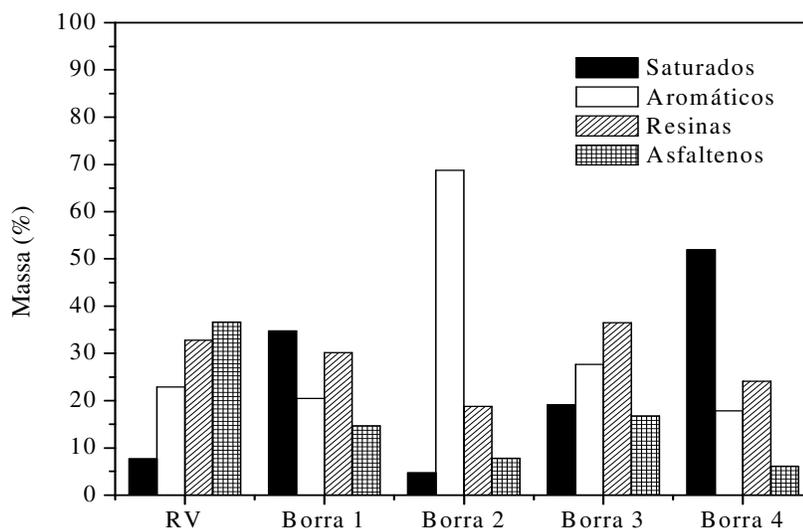
A BO 4 apresentou uma maior quantidade da fração de saturados e quando processada poderá apresentar produtos com ponto de ebulição baixos (derivados leves de petróleo). Essa borra pode ser considerada também um resíduo de alto valor agregado por apresentar essa quantidade de compostos saturados, sendo classificada como um petróleo parafínico. Os hidrocarbonetos saturados são constituídos por moléculas de cadeia aberta (normais parafínicos, cadeia ramificada) e cadeia fechada (naftênicos) e podem ser fácil de serem craqueados.

Os saturados são compostos que possuem ligações simples e podem ser aproveitados na produção de gasolina e óleo diesel, produtos considerados de grande interesse na indústria de petróleo. A maior fração de saturados presentes na BO 4 pode

conter a família parafínico e pode favorecer a produção de querosene para aviação (QAV), óleo diesel, lubrificantes e parafinas.

A Figura 6.5 apresenta um resumo das análises SARA para as borras oleosas de petróleo e para o resíduo de vácuo. Os destaques podem ser dados para a BO 2 que apresentou maior fração de aromáticos e essa pode ser mais indicada para ser processada com cargas que produzam gasolina. A BO 4 apresentou maior fração de saturados e essa quando processada pode gerar produtos mais leves pelo fato de apresentar maior fração de saturados. O resíduo de vácuo apresentou maior fração de asfaltenos e menor quantidade da fração de saturados, isso é possível pelo fato do resíduo de vácuo já ter sido processado.

Figura 6.5. Dados de análise SARA para borras oleosas e resíduo de vácuo.



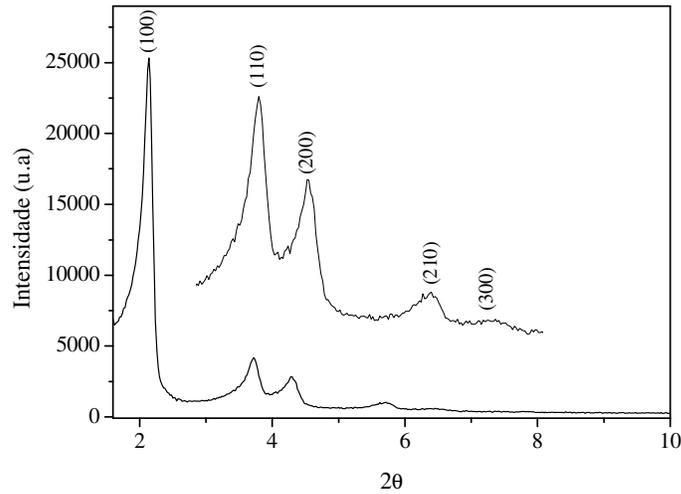
6.5. Caracterização dos Catalisadores Nanoestruturados.

6.5.1. Difração de Raio x dos Catalisadores.

As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 apresentam as análises de difração de raio x dos materiais AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2. Essas apresentam picos de difração que são utilizados para identificar a estrutura dos materiais. Na Figura 6.6 pode ser observado a análise de difração de raio x do material AIMCM-41 calcinado, no qual apresenta a presença de três picos de difração característicos, referentes aos planos,

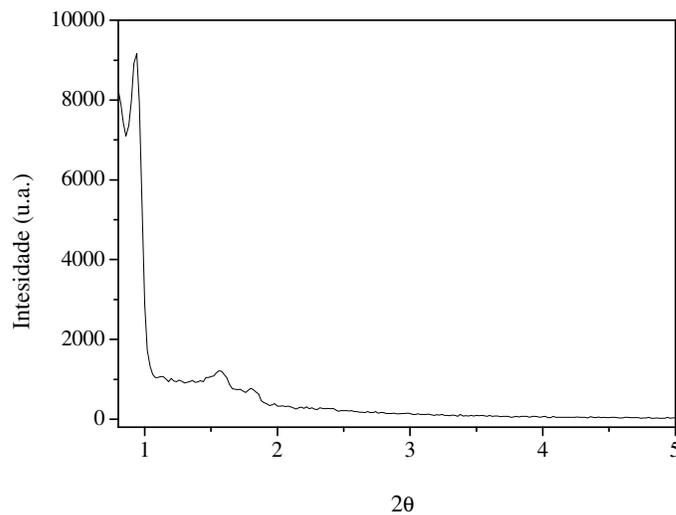
cujos índices são: (100), (110) e (200), sendo respectivamente, o primeiro pico mais intenso e os outros menos intensos. Tais observações evidenciam a formação da estrutura hexagonal ordenada (Beck et al., 1992 *apud* Lima et al., 2011).

Figura 6.6. Difratoograma de raios x da amostra AIMCM-41 calcinada.



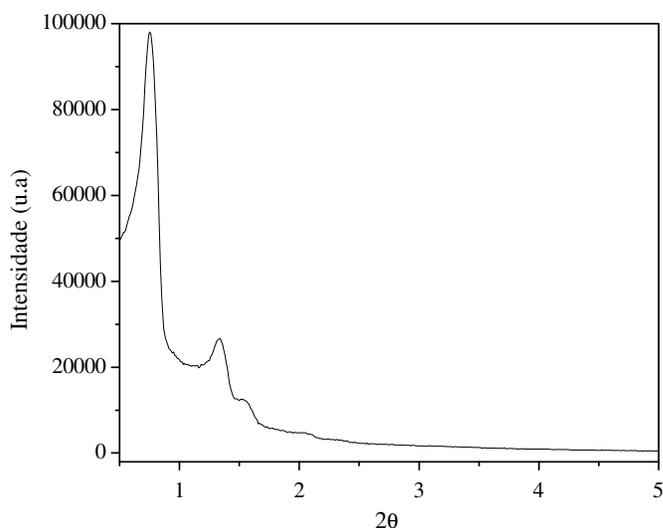
A Figura 6.7 apresenta a análise de difração de raio x para o catalisador AISBA-15.1 e foi observado a formação dos três picos referentes a estrutura hexagonal do catalisador.

Figura 6.7. Difratoograma de raio x da amostra AISBA-15.1 calcinada.



A Figura 6.8 apresenta a análise de difração de raio x do catalisador AISBA-15.2, nesse foi utilizado uma metodologia diferente do AISBA-15.1, seus picos ficaram melhor definidos e isso pode indicar a formação de uma estrutura hexagonal do material bem ordenada.

Figura 6.8. Difratoograma de raios x da amostra AISBA-15.2 calcinada.



A Tabela 6.4 apresenta os valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares $d(hkl)$ no plano (hkl) e o parâmetro mesoporoso (a_0) para o plano 100 dos suportes dos catalisadores para as amostras de AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2 na $Si/Al = 50$. O valor de a_0 que representa a espessura da parede de sílica (w_t) e do diâmetro de poro (d_p), associado juntamente com os dados de adsorção de nitrogênio para determinação dos diâmetros de poros e espessura da parede. Esses parâmetros foram utilizados para analisar as características estruturais dos materiais mesoporosos através da adsorção de nitrogênio e apresentou um parâmetro de célula unitária (a_0) relativamente grande para os materiais tipo AISBA-15.1 e AISBA-15.2, de 11,40 e 13,4 nm, referente a distância interplanar d_{100} .

Tabela 6.4. Valores do ângulo θ e suas distâncias interplanares para o suporte dos catalisadores, com razão Si/Al = 50.

Amostra	2θ	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	a_0
AIMCM-41	2,12	100	41,68	4,7
	3,65	110	24,22	
	4,29	200	20,61	
AISBA-15.1	0,93	100	94,99	11,40
	1,56	110	56,62	
	1,82	200	48,54	
AISBA-15.2	0,74	100	119,43	13,4
	1,32	110	66,92	
	1,54	200	57,38	

6.5.2. Isotermas de Adsorção e Dessorção em Nitrogênio dos Catalisadores AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

As isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio obtidas do AISBA-15.1, AISBA-15.2 e AIMCM-41 são apresentadas nas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11. Para ambas isotermas dos sólidos sintetizados foram classificadas segundo as normas da IUPAC, como isotermas do tipo IV, sendo peculiar aos materiais mesoporosos.

Figura 6.9. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do AIMCM-41.

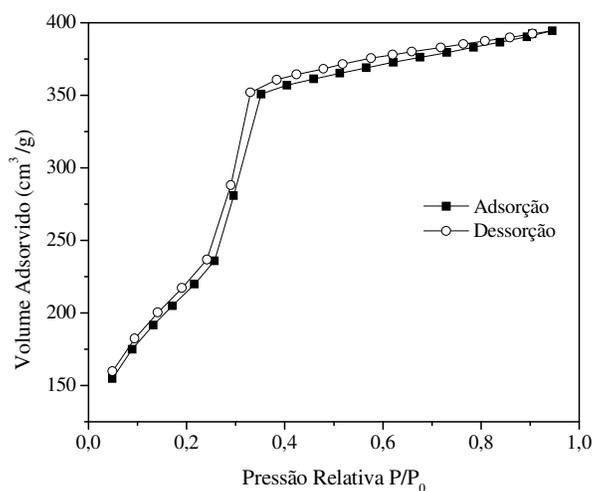
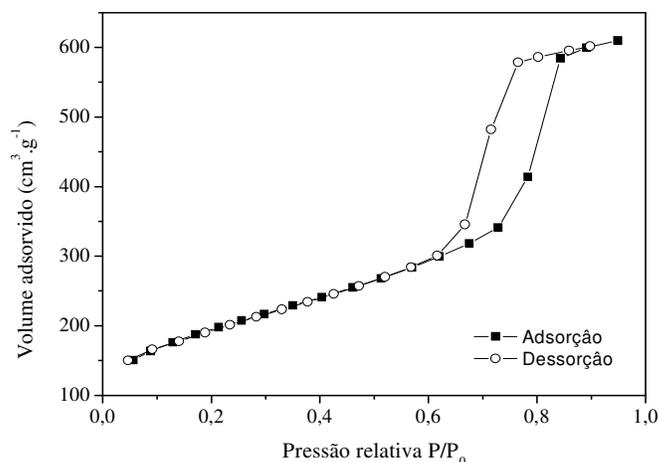
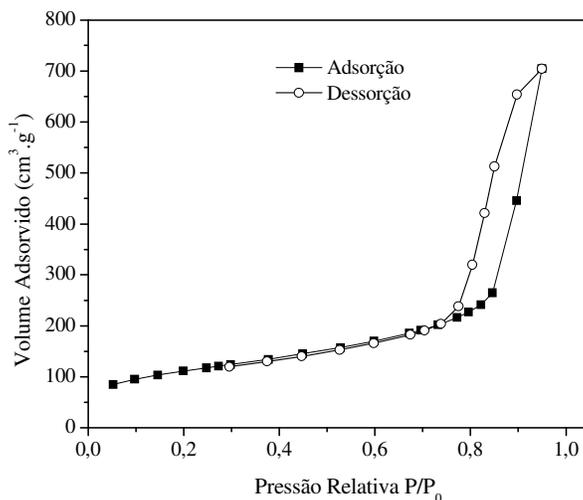


Figura 6.10. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K do AISBA-15.1 calcinado.



A área superficial do AIMCM-41 apresentou uma área superficial superior ao AISBA-15.1. As isotermas tiveram comportamento diferente para os catalisadores analisados e isso pode estar relacionado com as características mesoporosas para cada catalisador. O catalisador AISBA-15.2 apresentou um deslocamento da histerese e isso pode estar relacionado com os poros do material. Esse catalisador apresentou diâmetros de poros menor que o AISBA-15.1, sendo semelhante a um material microporoso.

Figura 6.11. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K do AISBA-15.2 calcinado.



A Tabela 6.5 apresenta as propriedades superficiais para o AIMCM-41, SBA-15, AISBA-15.1 e AISBA-15.2. Foi observado que o AIMCM-41 apresentou poros menores em relação ao AISBA-15.1, mas para o AISBA-15.2 foram apresentados poros maiores. O catalisador AISBA-15.2 apresentou uma maior parede, menor área superficial e isso pode ter influenciado durante os testes catalíticos com as borras oleosas.

Tabela 6.5. Propriedades superficiais dos catalisadores.

Material Mesoporoso	a_0 (nm)	D_p (nm)	W_t (nm)	V_p (cm³/g)	S_{BET} (m²/g)
AIMCM-41	4,7	1,60	3,19	0,55	783,6
SBA-15	14,1	4,43	9,67	0,70	551,4
AISBA-15.1	11,4	5,82	5,55	0,82	677,1
AISBA-15.2	13,4	1,42	11,98	1,07	377,0

a_0 = parâmetro de rede; D_p = diâmetro de poro; W_t = Espessura da parede de sílica*; V_p = volume de poros; S_{BET} = área superficial pelo método de BET. * $W_t = a_0 - D_p$.

6.5.3. Análise Termogravimétrica dos Catalisadores AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

As Figuras 6.12, 6.13 e 6.14 apresentam análise termogravimétrica dos catalisadores AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2 sintetizados por diferentes métodos. Pode ser observado que ocorre uma perda elevada referente a primeira derivada. Essa pode ser atribuída a dessorção da água fisissorvida nos poros do material mesoporoso (30 a 130°C), pois esses materiais, a base de alumínio silicatos, são bastante susceptivos a umidade ou ao processo denominado de água fisicamente adsorvida.

Figura 6.12. Curva TG e DTG para o AIMCM-41 calcinado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.

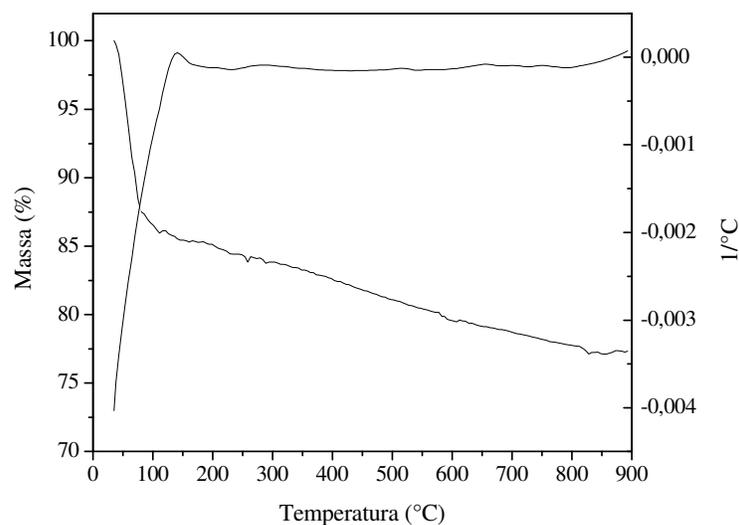
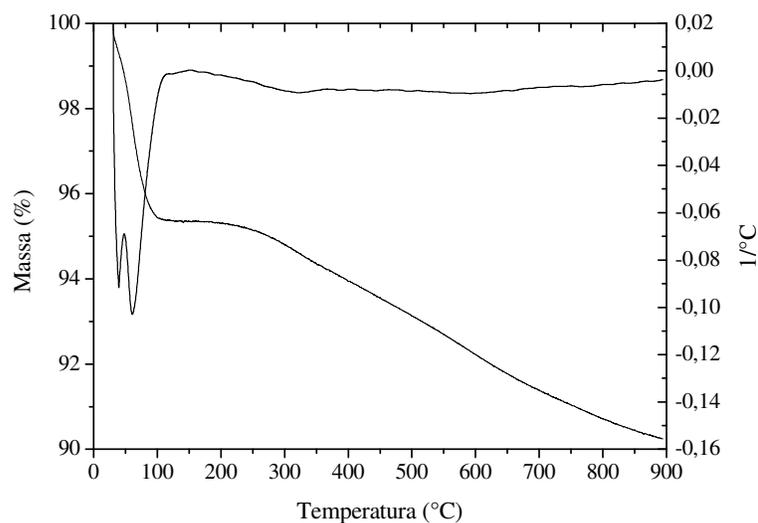


Figura 6.13. Curva TG e DTG para o AISBA-15.1 calcinado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.



Os materiais tipo AISBA-15 são mais resistentes nas temperaturas estudadas, pois é observado uma menor desidroxilação (perda de hidroxilas do suporte do catalisador) presentes nas análises realizadas (Tabela 6.6). O material tipo AISBA-15.2 apresentou maior resistência a temperatura (melhor estabilidade térmica), pois teve uma perda de massa total de apenas 7%.

Figura 6.14. Curva TG e DTG para o AISBA-15.2 calcinado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.

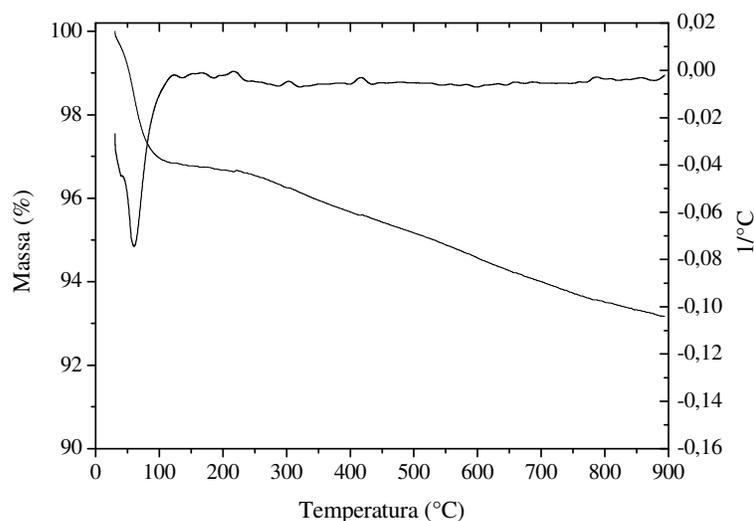


Tabela 6.6. Perda de massa do suporte do AIMCM-41, AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
AIMCM-41	1 $^{\circ}$	30-130	Água	15	-
	2 $^{\circ}$	130-900	Hidroxila	8	77
AISBA-15.1	1 $^{\circ}$	30-130	Água	8	-
	2 $^{\circ}$	130-900	Hidroxila	5.5	86,5
AISBA-15.2	1 $^{\circ}$	30-130	Água	3	-
	2 $^{\circ}$	130-900	Hidroxila	4	93

6.6. Análise Térmica, Catalítica da Borra Oleosa sem e com Tratamento

6.6.1. Análise Termogravimétrica (TG) da Borra Oleosa (BO) sem e com Tratamento

As Figuras 6.15 e 6.16 apresentam as análises termogravimétricas das borras oleosas sem tratamento (brutas) e com tratamento. Foi observada a presença de materiais orgânicos e inorgânicos em todas as borras oleosas brutas em diferentes quantidades. A BO 4 apresentou uma maior quantidade de materiais inorgânicos e a BO 3 uma perda de massa em temperatura menor, isso pode indicar maior presença de materiais orgânicos leves em sua composição.

Figura 6.15. Curva de TG para as borras oleosas sem tratamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.

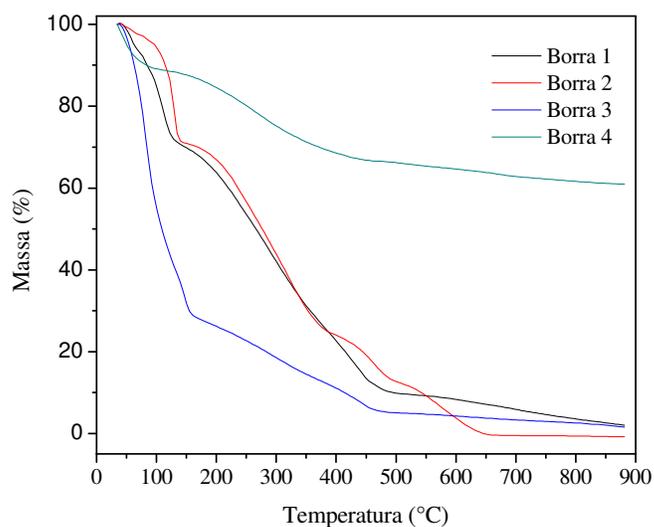
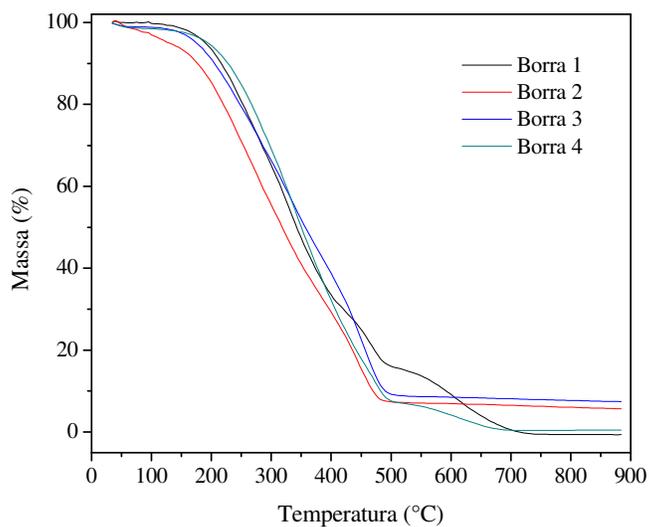


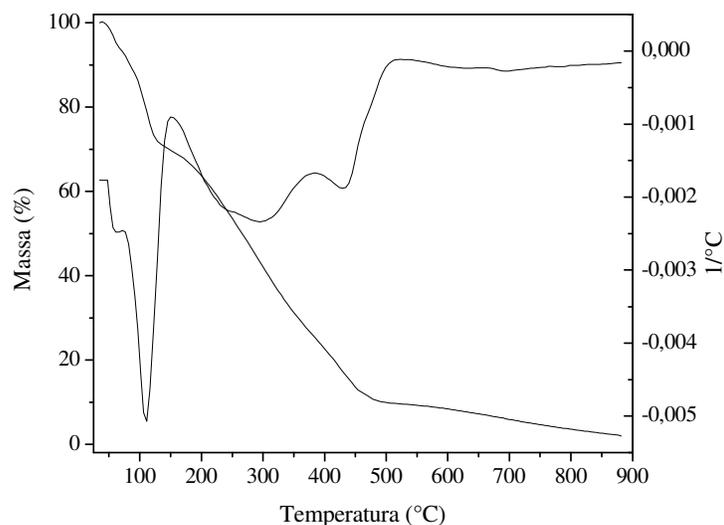
Figura 6.16. Curvas de TG para as borras oleosas com tratamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.



6.6.2. TG e DTG da Borra Oleosa (BO) sem Tratamento

As Figuras 6.17, 6.18, 6.19 e 6.20 apresentam a análise de degradação termogravimétrica e a primeira derivada das borras oleosas sem tratamento. Foi observado comportamentos diferentes na degradação térmica das borras 1, 2, 3 e 4, seus resíduos foram diferentes e a BO 4 apresentou maior resíduo na termogravimetria.

Figura 6.17. TG e DTG da BO 1 sem tratamento.



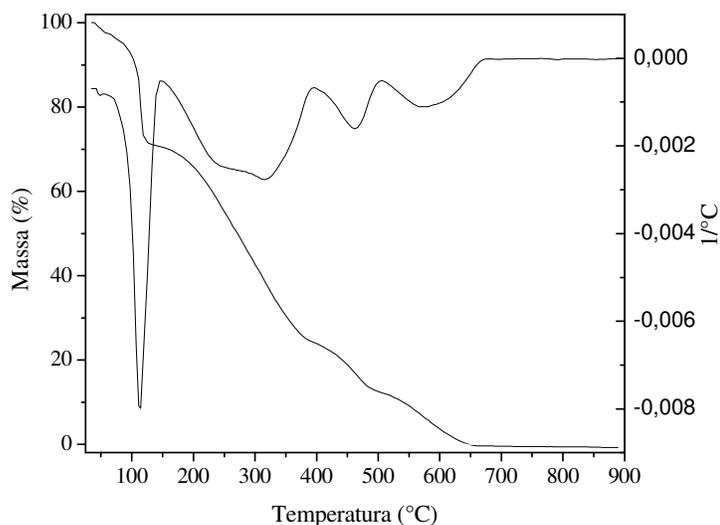
As borras oleosas 1, 2 e 3 apresentaram baixos resíduos indicando menor quantidade de componentes inorgânicos em sua composição, sendo calculados através das perdas de massas observados na análise termogravimétrica (Tabelas 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10). A Tabela 6.7 apresenta a perda de massa para a BO 1 e foi observado que essa apresentou a produção de gás liquefeito de petróleo, nafta, querosene, gasóleo atmosférico, de vácuo e um provável resíduo de vácuo.

Tabela 6.7. Perda de massa por faixas de temperaturas para borra 1 bruta.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 1 bruta	1°	46-74	GLP/N	8	-
	2°	74-180	N	25	-
	3°	180-270	Q	15	-
	4°	270-380	GA	26	-
	5°	380-570	GV	16	10

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

Figura 6.18. TG e DTG da BO 2 sem tratamento.



A Figura 6.18 apresenta a dados de análise térmica da borra oleosa (BO) 2 e pode ser observado que a mesma apresentou elevada composição de componentes leves e menor composição de componentes de elevado peso molecular ou resíduos inorgânicos.

Os componentes mais leves encontrados na BO 2, podem ter a composição de GLP, nafta e querosene em maior quantidade. Em aproximadamente 270°C, cerca de 70% de sua massa foi transformada em outros produtos termicamente (Tabela 6.8).

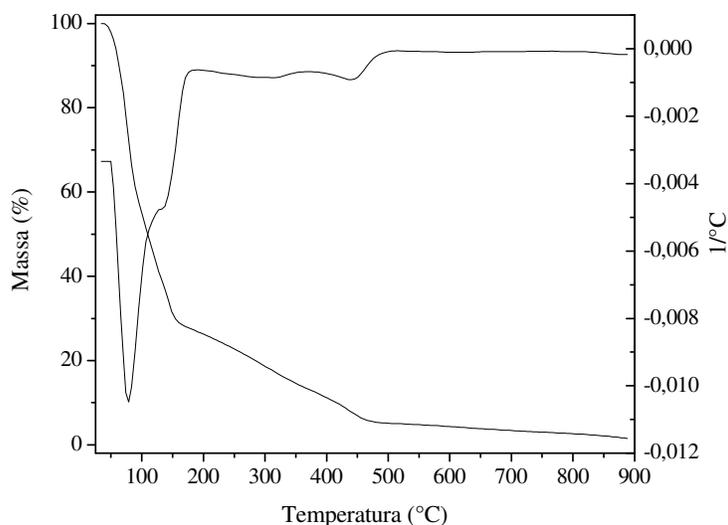
Tabela 6.8. Perda de massa por faixas de temperaturas para BO 2 bruta.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 2 bruta	1°	44-150	GLP/N	30	-
	2°	150-270	N/Q	20	-
	3°	270-350	GA	20	-
	4°	350-420	GA/GV	8	-
	5°	420-520	GV	11	-
	6°	520-650	GV/RV	10	1

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

A BO 3 está representada na Figura 19 e pode ser observado um material com bastantes componentes na curva termogravimétrica. Boa parte do material foi pirolisado na temperatura próximo a 200°C e isso pode ser a água ou componentes leves existentes nesse material.

Figura 6.19. TG e DTG da BO 3 bruta.



A Tabela 6.9 apresenta a perda de massa por faixas de temperaturas para a BO 3 e foi observado que a mesma apresentou 70% de componentes que podem ser GLP e nafta em sua composição.

Tabela 6.9. Perda de massa por faixas de temperaturas para a BO 3 bruta.

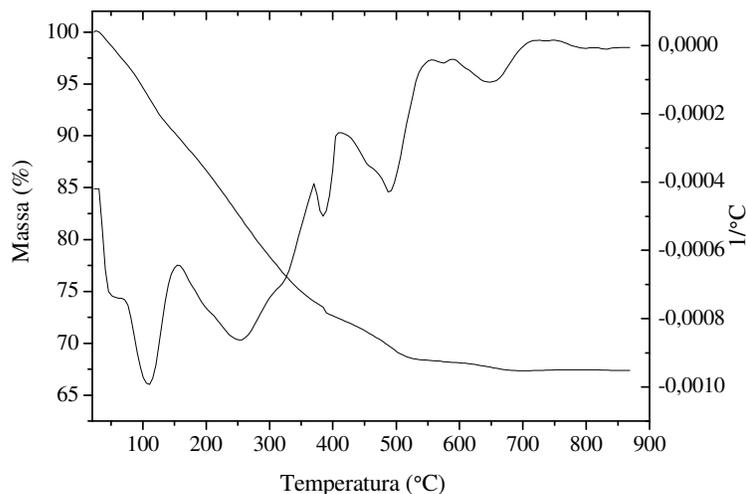
Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
Borra bruta 3	1°	45-170	GLP/N	70	-
	2°	170-470	Q/GA	26	4

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

Na BO 4 foi observado que existe uma elevada quantidade de areia, bem como outros tipos de contaminantes ainda não identificados na mesma, o que influenciou de forma negativa na sua caracterização. A amostra bruta pode ser apresentada com

maiores detalhes na Figura 6.20. Foi observada a região de destilação e a de craqueamento para essa amostra, sendo que os eventos estão desorganizados e isso pode ser atribuído aos diferentes contaminantes presentes, principalmente areia.

Figura 6.20. TG e DTG da BO 4 sem tratamento.



A Tabela 6.10 apresenta pouca quantidade de produtos leves formados, sendo pouco mais de 40% desses produtos. Produtos como GLP, nafta, querosene, gasóleo atmosférico e de vácuo foram os produtos possíveis nessa borra.

Tabela 6.10. Perda de massa por faixas de temperaturas para BO 4 bruta.

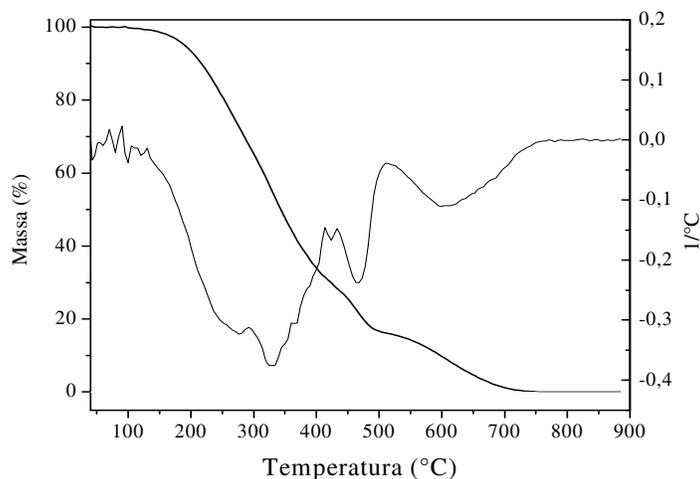
Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 4 bruta	1°	27-170	GLP/N	12	-
	2°	170-390	Q/GA	10	-
	3°	390-420	GA	7	-
	4°	420-550	GV	3	-
	5°	550-710	RV	1	67

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

6.6.3. TG e DTG das Borrás Oleosas com Tratamento.

A Figura 6.21 apresenta a análise termogravimétrica (TG) da borra oleosa (BO) 1 tratada e pode ser observado uma diminuição do resíduo final comprado com a BO bruta. Isso pode ser atribuído aos componentes inorgânicos extraídos da amostra.

Figura 6.21. TG e DTG da BO 1 com tratamento.



Um evento na temperatura de aproximadamente 600°C pode ser atribuído a frações pesadas do petróleo. A Tabela 6.11 apresenta os possíveis produtos da BO tratada, mesmo perdendo parte do material leve no tratamento, pode ser observado que 65% desses produtos, sendo nafta, querosene e gásóleo atmosférico. O resíduo de vácuo formado pode ser atribuído ao evento que aparece na temperatura de 600°C.

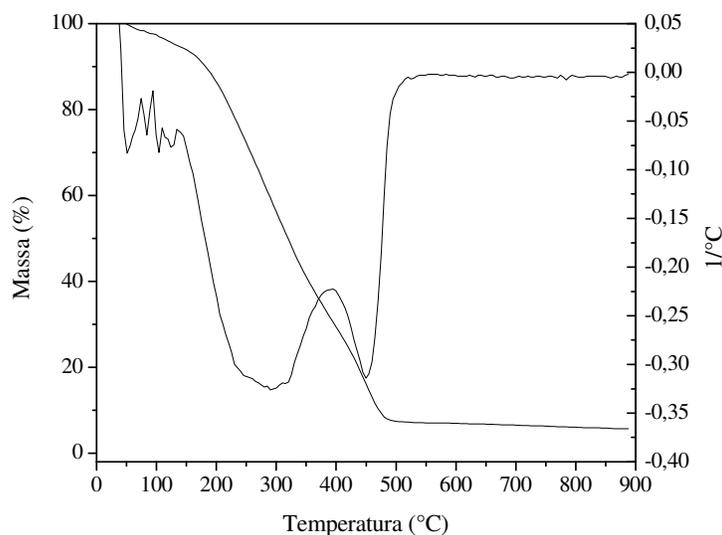
Tabela 6.11. Perda de massa por faixas de temperaturas para BO 1 tratada.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 1 tratada	1°	100-290	N/Q	65	-
	2°	290-390	GA	5	-
	3°	390-510	GV	9	-
	4°	510-720	GV/RV	15	1

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

A Figura 6.22 apresenta TG e DTG para a BO 2 tratada e pode ser observado que as borras oleosas tiveram eventos com maior formação de produtos em temperaturas não muito elevadas. Os produtos formados saíram em temperaturas menores que 500°C.

Figura 6.22. TG e DTG da BO 2 com tratamento.



A Tabela 6.12 apresenta dados de perda de massa para a BO 2 tratada, foi observado que essa BO apresentou menos produtos leves e sim produtos intermediários como querosene, gásóleo atmosférico, bem como gásóleo de vácuo. Parte dos produtos leves foram perdido com o tratamento e com ausência dos materiais inorgânico foi observado formação de produtos em menor temperatura.

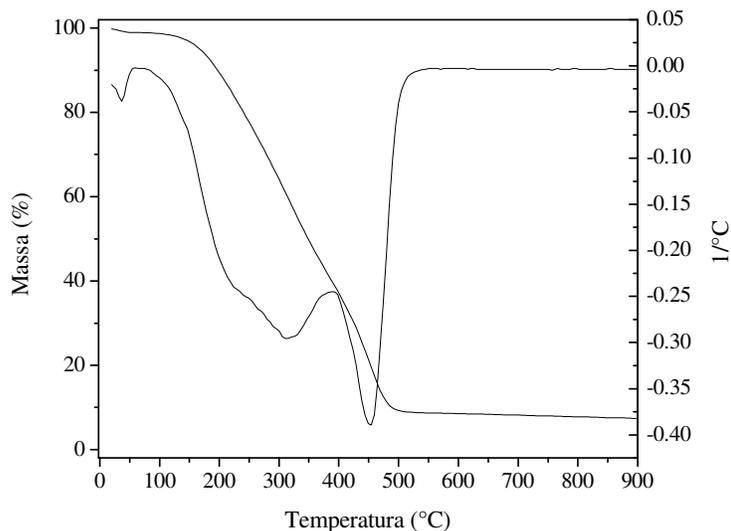
Tabela 6.12. Perda de massa por faixas de temperaturas para a BO 2 tratada.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 2 tratada	1°	40-170	GLP/N	8	-
	2°	170-380	Q/GA	59	-
	3°	380-570	GV	27	6

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

O comportamento da BO 3 está representada na Figura 6.23 e foi observado que seu comportamento semelhante a BO 2. A formação de produtos intermediários foram detectados na BO 3 com limite de temperatura de até 500°C.

Figura 6.23. TG e DTG da BO 3 com tratamento.



A Tabela 6.13 apresenta os dados referentes a perda de massa para a BO 3 tratada e foi observado a presença de 56% dos produtos como nafta, querosene , gasóleo atmosférico e gasóleo de vácuo.

Tabela 6.13. Perda de massa por faixas de temperaturas para a BO 3 tratada.

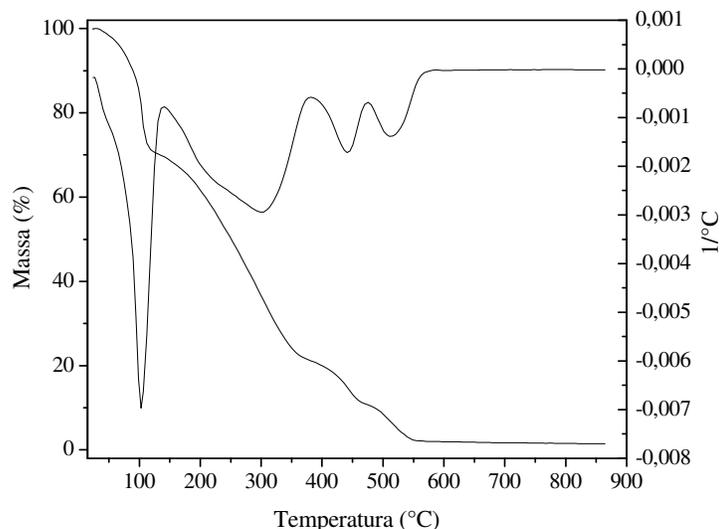
Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 3 tratada	1°	25-170	GLP/N	7	-
	2°	170-380	Q/GA	51	-
	3°	380-540	GV	33	9

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

A Figura 6.24 apresenta o termograma da BO 4 após o tratamento, pode ser observado que ficaram bem definidas as regiões de destilação e craqueamento. Os

eventos são bem definidos e podem ser atribuídos a algumas frações leves e frações pesadas, sendo as últimas frações aparecendo em temperaturas elevadas.

Figura 6.24. TG e DTG da BO 4 com tratamento.



A Tabela 6.14 apresenta os dados referentes a perda de massa da BO 4 tratada e foi observado a presença de 30% dos produtos como GLP e nafta, 45% de querosene e gasóleo atmosférico, bem como 15 de gasóleo de vácuo. Um material com produtos bem mistos e que pode ser reprocessados em cargas da produção de gasolina, bem como na produção óleo diesel.

Tabela 6.14. Perda de massa por faixas de temperaturas para BO 4 tratada.

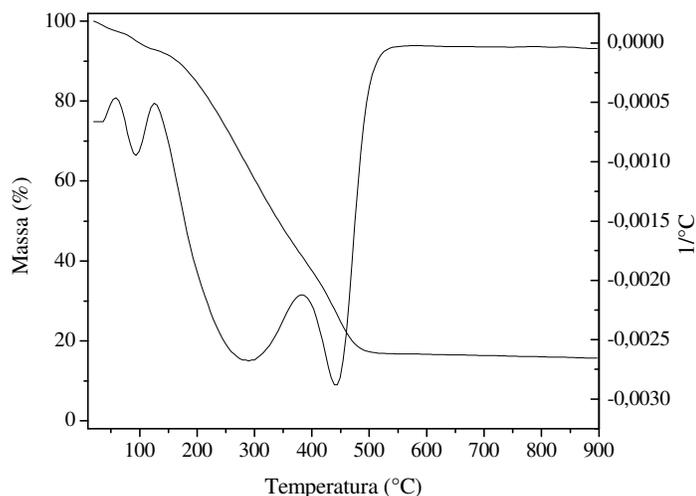
Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 4 tratada	1°	30-170	GLP/N	34	-
	2°	170-270	Q	23	-
	3°	270-380	GA	23	-
	4°	380-570	GV	19	1

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

6.6.4. TG e DTG das Borrás Oleosas Tratadas com os Catalisadores AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

As Figuras 6.25, 6.26, 6.27, 6.28, 6.29, 6.30, 6.31, 6.32 e 6.33 apresentam o comportamento das borras oleosas tratadas com os catalisadores AISBA-15.1 e AISBA-15.2. As borras oleosas apresentam resíduos finais diferentes com a mesma proporção de catalisadores utilizados, isso pode ser atribuído a composição química das borras. A Figura 6.25 e 6.26 apresentam o comportamento da borra oleosa (BO) 1 com o catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2. Na Figura 6.25 pode ser observado que ocorre a produção de leves na presença do catalisador AISBA-15.1

Figura 6.25. TG e DTG da BO 1 com catalisador AISBA-15.1.



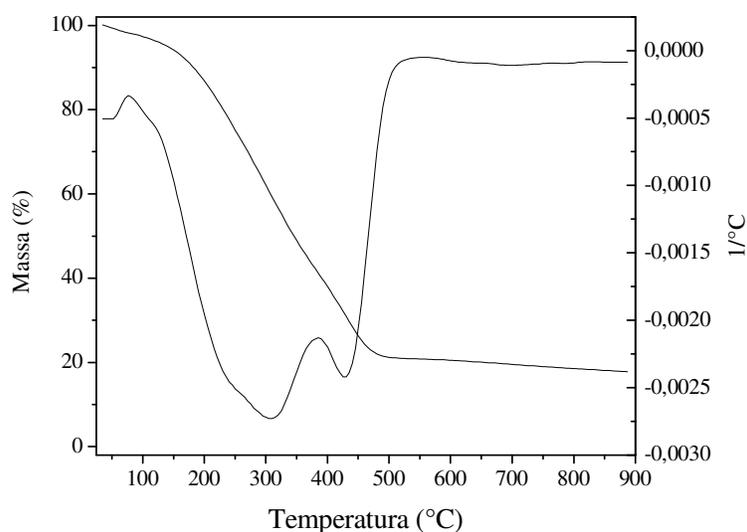
A Tabela 6.15 apresenta as etapas diferentes para a BO 1 tratada e os diferentes tipos de catalisadores. Pode ser observado que o catalisador AISBA-15.2 foi mais eficiente, isso foi atribuído as etapas que ocorreram em menor temperatura (na faixa de 30-330°C) com a formação de produtos como GLP, nafta e querosene presentes na borra oleosa de petróleo.

Tabela 6.15. Perda de massa para BO 1 com o catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 1 com AISBA-15.1	1°	25-155	GLP/N	10	-
	2°	155-370	Q/GA	45	-
	3°	370-510	GV	28	14
BO 1 com AISBA-15.2	1°	30-330	GLP/N/Q	55	-
	2°	330-510	Q/GV	23	22

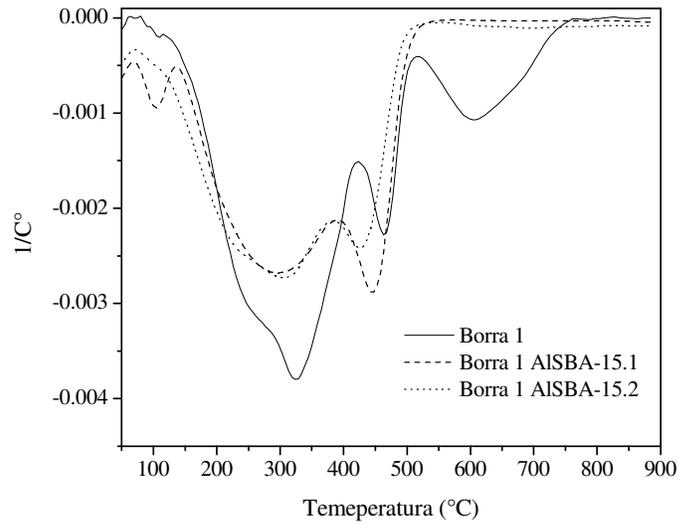
Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

Figura 6.26. TG e DTG da BO 1 com catalisador AISBA-15.2.



A Figuras 6.27 apresenta a DTG da BO 1 e pode ser observado a atividade dos catalisadores AISBA-15.1 e AISBA-15.2 em compostos de elevado peso molecular presentes nas borras oleosas. Esse composto pode ser atribuído ao resíduo de vácuo que foi craqueado com a presença dos catalisadores e não o aparece o evento em temperatura acima de 600°C. Os catalisadores podem ter transformados esses produtos em gasóleo atmosférico, de vácuo e o catalisador AISBA-15.1 produz nafta.

Figura 6.27. DTG da BO 1 com catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2.



Nas Figuras 6.28, 6.29, 6.30 e 6.32 não foram observados atividade catalítica para a amostra de BO 2 e 3, isso pode ser atribuído a presença de água ou tipo de impureza que possa desativar os catalisadores. Na Figura 6.28 não foi observado a produção de nafta, mas pode se observar a produção de querosene e carga para unidade fracionamento catalítico (UFCC).

Figura 6.28. TG e DTG da BO 2 com catalisador AISBA-15.1.

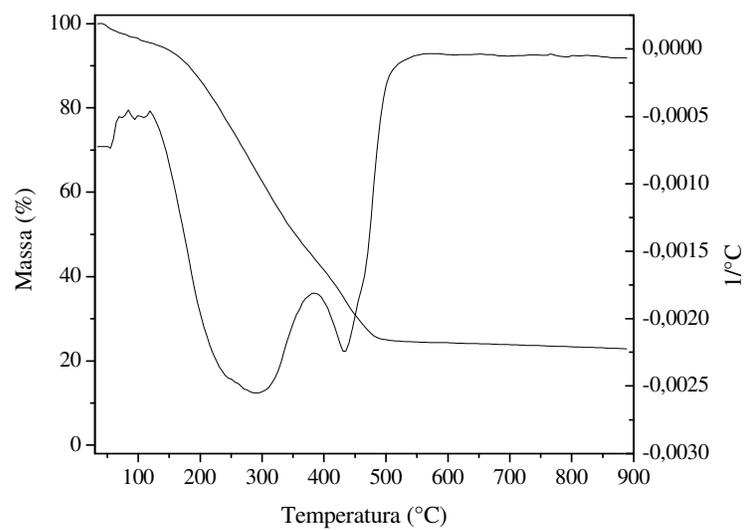


Figura 6.29. TG e DTG da BO 2 com catalisador AISBA-15.2.

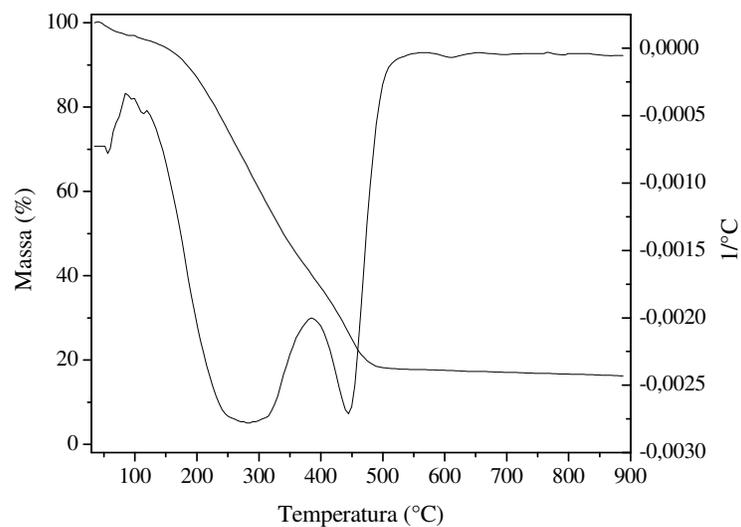
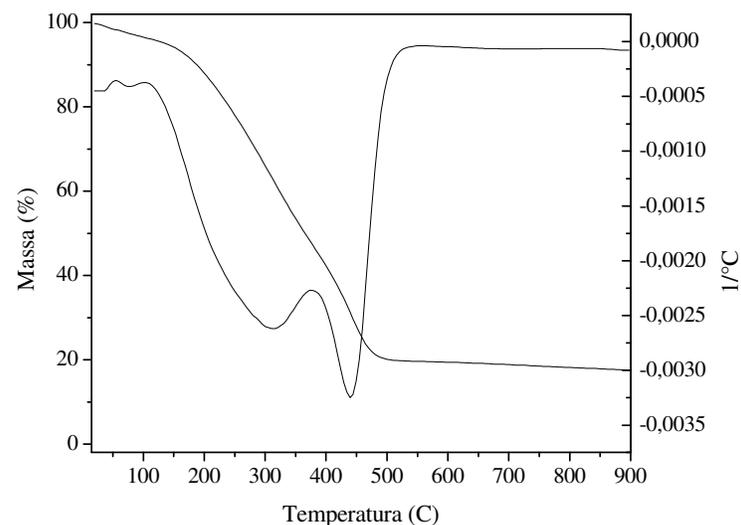


Figura 6.30. TG e DTG da BO 3 com catalisador AISBA-15.1.



As impurezas podem ser compostos inorgânicos que junto com os componentes das borras oleosas e água devem gerar um compósito de elevado peso molecular. Os catalisadores por terem características mesoporosas e microporosas podem ser desativados com a presença de água e as moléculas de asfaltenos. Na Tabela 6.16 e 6.17 não foi observada mudança nas etapas de ambos catalisadores.

Figura 6.31. TG e DTG da BO 3 com catalisador AISBA-15.2.

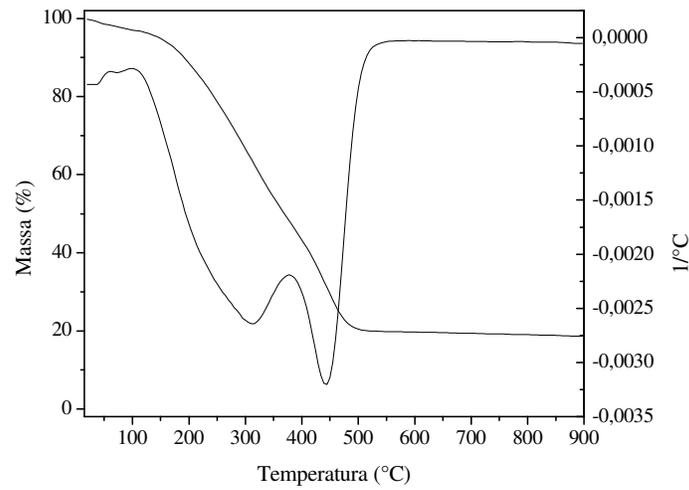


Tabela 6.16. Perda de massa para BO 2 com o catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 2 com AISBA-15.1	1°	40-165	GLP/N	10	-
	2°	165-500	Q/GA/GV	65	25
BO 2 com AISBA-15.2	1°	40-165	GLP/N	10	-
	2°	165-500	Q/GA/GV	70	20

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

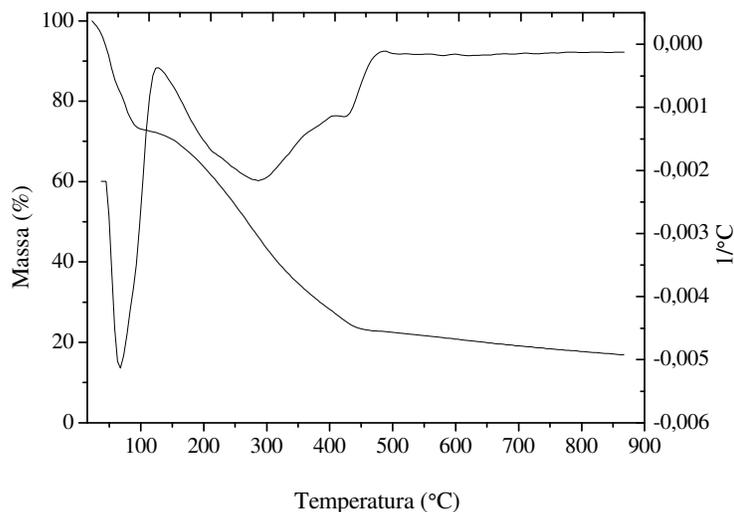
Tabela 6.17. Perda de massa para BO 3 com o catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 3 com AISBA-15.1	1°	40-165	GLP/N	10	-
	2°	165-500	Q/GA/GV	70	20
BO 3 com AISBA-15.2	1°	40-150	GLP/N	6	-
	2°	377-550	Q/GA/GV	72	22

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

Na Figura 6.32 é observada na análise termogravimétrica da BO 4 tratada e foi percebido que a presença dos catalisadores tiveram atividades catalíticas. Os eventos na região de craqueamento desapareceram com a presença do catalisador e isso pode ser atribuído a frações que foram craqueadas. Nessa região pode ter espécies de saturados com elevado peso molecular ou ainda espécie de aromáticos, eles podem aparecer em elevadas temperaturas e podem ter sido transformadas em frações mais leves com a presença do catalisador.

Figura 6.32. TG e DTG da BO 4 tratada com catalisador AISBA-15.1.



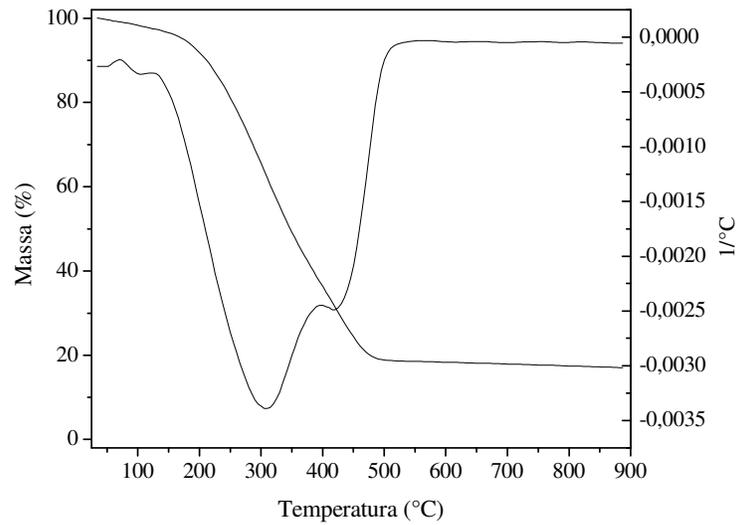
O catalisador AISBA-15.1 apresentou melhor atividade catalítica, pois formou produtos como GLP, nafta, querosene gasóleo atmosférico e de vácuo em temperaturas mais baixa. Isso é favorável no processo, pois ocorre economia de energia durante seu reprocessamento (Tabela 6.18). A quantidade do resíduo final na análise termogravimétrica foi de aproximadamente de 13%, pois nessa análise foi colocado 12% de catalisador, sendo um resíduo final de 25% para BO 4 e o catalisador AISBA-15.1. O catalisador AISBA-15.2 apresentou atividade catalítica, pois mais de 70% dos produtos saíram no segundo evento, sendo isso significar formação de produtos como gasóleo atmosférico e de vácuo nesse processo e ainda favorecer a formação de produtos para produzir óleo diesel e lubrificantes. Foi observado que 45% dos produtos formados durante a análise térmica podem ser atribuídos a composição da gasolina presente nessa BO 4. A Figura 6.33 apresenta o comportamento da BO 4 com o catalisador AISBA-15.2 uma perda de 75% de massa, apresentando um comportamento diferente em relação ao catalisador AISBA-15.1. Os produtos possíveis obtidos com esse catalisador podem ser aplicados mais para a produção de óleo diesel, óleo combustível e lubrificantes.

Tabela 6.18. Perda de massa para BO 4 com o catalisador AISBA-15.1 e AISBA-15.2.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
Borra 4 com	1°	30-90	GLP/N	15	-
AISBA-15.1	2°	90-450	Q/GA/GV	60	25
Borra 4 com	1°	30-175	GLP/N/Q	7	-
AISBA-15.2	2°	175-531	GA/GV	73	20

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

Figura 6.33. TG e DTG da BO 4 tratada com catalisador AISBA-15.2.



6.6.5. Análise Térmica da BO 4 com o AISBA-15.1 e com AIMCM-41.

A Figura 6.34 apresenta a análises termogravimétricas para a BO 4 tratada na presença do catalisador AIMCM-41. Pode ser observada diferenças entre a BO 4 tratada, na presença do AIMCM-41 e AISBA-15.1. Os catalisadores foram eficientes em ambos os casos, mas foi observado na análise termogravimétrica em atmosfera inerte da BO 4 tratada com o catalisador AISBA-15.1 a formação dos produtos como GLP, nafta, querosene, gasóleo atmosférico e de vácuo foram obtidos em menor temperatura (Tabela 6.19). Para o catalisador AIMCM-41 foi observado evento ocorrendo em temperaturas entre 500 e 600°C e isso pode ocasionar em maior custo para aproveitamento da BO 4 tratada.

Figura 6.34. TG e DTG da BO 4 tratada com AIMCM-41.

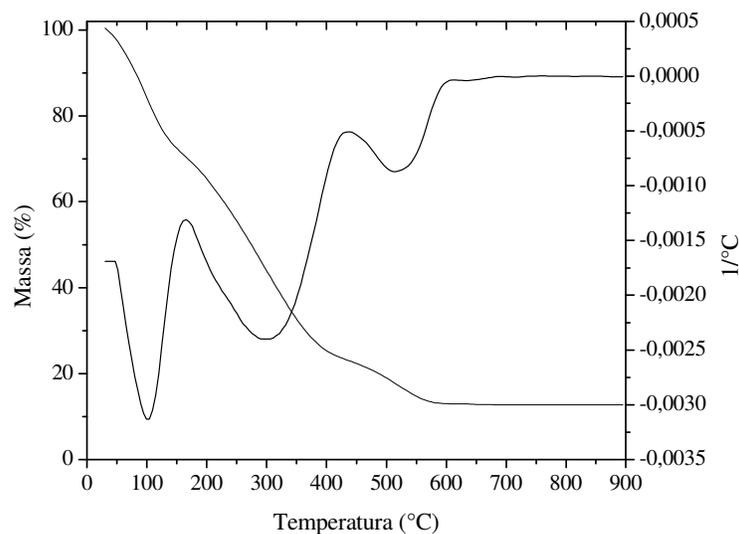


Tabela 6.19. Perda de massa para BO 4 com o catalisador AISBA-15.1 e AIMCM-41.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
BO 4 com AISBA-15.1	1°	30-114	GLP/N	15	-
	2°	114-474	Q/GA/GV	60	25
BO 4 com AIMCM-41	1°	40-135	GLP/N	25	-
	2°	135-380	Q/GA	45	-
	3°	380-560	GV	15	15

Gás Liquefeito de Petróleo – GLP; N – Nafta; Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

6.6.6. TG e DTG do Resíduo de Vácuo sem e com Catalisador AIMCM-41.

Na Figura 6.35 foi possível observar dois eventos de perda de massa nas curvas de análise termogravimétrica. Em um primeiro momento a análise térmica ocorreu em uma faixa de temperatura entre (299 - 544°C) com perda de massa de aproximadamente de 71% em peso e em um segundo momento a perda de massa de 19 % em peso entre

(544 - 900°C). A Tabela 6.20 apresenta o craqueamento térmico e os possíveis produtos formados, como gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo (RV).

Figura 6.35. TG e DTG do resíduo de vácuo.

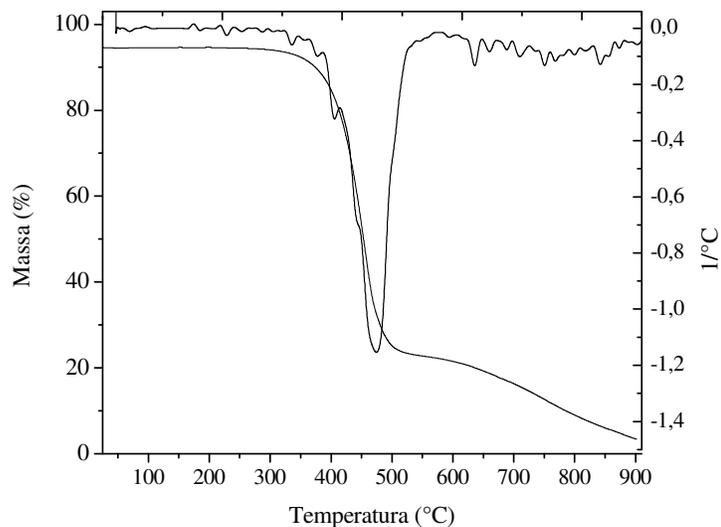


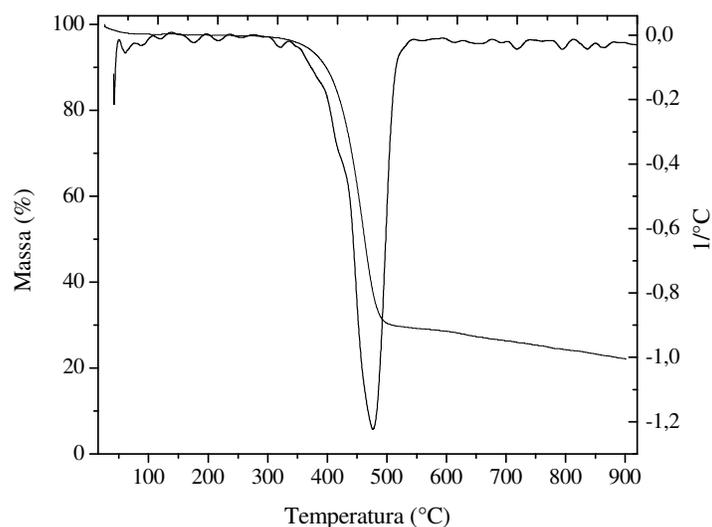
Tabela 6.20. Perda de massa por faixas de temperaturas do RV com AIMC-41.

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Produto Provável	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
RV sem AIMCM-41	1°	299-544	GV	71	3,4
RV com AIMCM-41	1°	380-555	GV	70	22,1

Q – Querosene; GA – Gasóleo Atmosférico; GV - Gasóleo de Vácuo; RV - Resíduo de Vácuo.

Na análise térmica do resíduo de vácuo com o catalisador AIMCM-41 foi observado um evento de perda de massa (Figura 6.36) na faixa de temperatura entre (201-555°C). Foi identificada uma perda de massa de aproximadamente de 70% com a formação de gasóleo de vácuo. Esses eventos podem indicar ocorrências de craqueamento catalítico do resíduo de vácuo e a formação de produtos de maior valor agregado.

Figura 6.36. TG e DTG do resíduo de vácuo com AIMCM-41.



6.7. Análise de Pirólise Térmica e Catalítica Acoplada a um Cromatográfico Gasoso e um Espectro de Massa (Py – CG - MS) da Borra Oleosa (BO) de Petróleo

As Figuras 6.37 a 6.41 apresentam resultados de borras oleosas de petróleo 1, 2, 3 e 4, após uma pirólise térmica e seguida de caracterização por cromatografia gasosa. Pode se observar a presença dos principais compostos orgânicos parafínicos, outros compostos que podem ser atribuídos a componentes de querosene de avião (QAV), óleo diesel, óleo combustível e lubrificante. Sendo composto com cadeias semelhantes a do Diesel que apresentaram em maiores quantidades nessas análises. Foi observado em sua maior parte compostos parafínicos, com uma probabilidade em uma faixa de 90 a 98% comparados com a biblioteca no banco de dados do equipamento. Pode gerar produtos de alto valor agregado oriundo da indústria de petróleo quando tratado.

O número possível de isômeros constitucionais desses componentes analisados podem crescer dramaticamente de acordo com o número de carbonos presente na fórmula molecular. O componente $C_{10}H_{22}$ e $C_{15}H_{32}$ podem ter isômeros constitucionais de 75 e 4347 isômeros constitucionais, sendo difícil identificar qual realmente seria a molécula desses componentes.

A Figura 6.37 é referente a pirólise térmica da BO 1 e seus produtos formados está representado na Tabela 6.21. O produto gerado em maior quantidade foi o gasóleo

leve que pode ser utilizado na produção de óleo diesel. A carga gerada para outras unidades foi de 28%.

Figura 6.37. Py – GC – MS da BO 1.

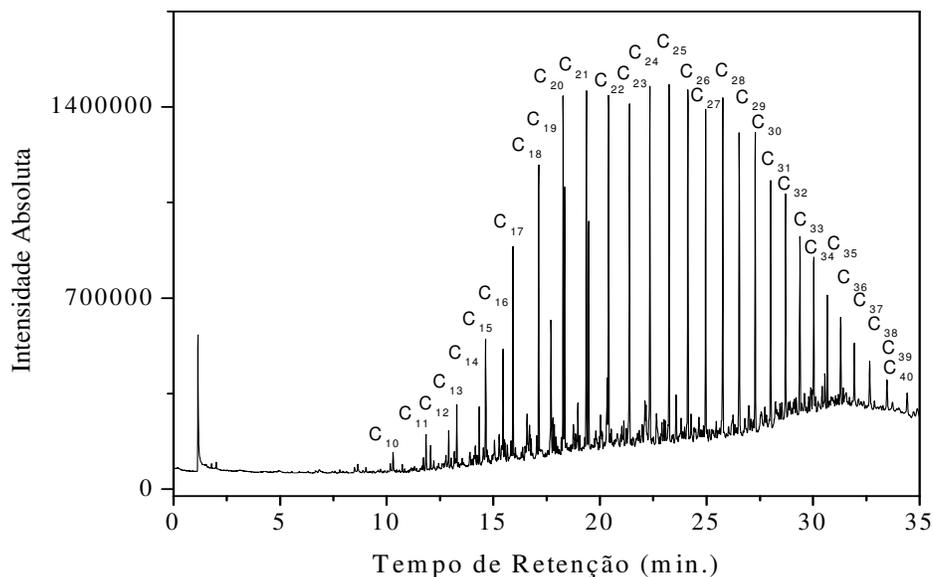


Tabela 6.21. Dados de pirólise térmica da BO 1.

Composição	Temperatura (°C)	Fração	Usos	Percentual (%)
C ₃ – C ₁₂	< 180	Nafta,	Gás	2,40
		Gasolina e Componentes leves	combustível, Combustível e Solvente	
C ₈ – C ₁₇	180-240	Querosene	Iluminação e Combustível	16,00
C ₈ – C ₂₅	240-300	Gasóleo leve	Diesel e fornos	53,48

A Figura 6.38 é referente a pirólise térmica da BO 2 e seus produtos formados estão representados na Tabela 6.22. O produto gerado em maior quantidade foi o gasóleo leve e querosene. A BO 2 pode ser considerada um resíduo com possibilidade de maior produção de derivados de petróleo comparado com a BO 1, pois gerou maior quantidade produtos leves e sua carga para outras unidade foi de apenas 10%.

Figura 6.38. Py – GC – MS da BO 2.

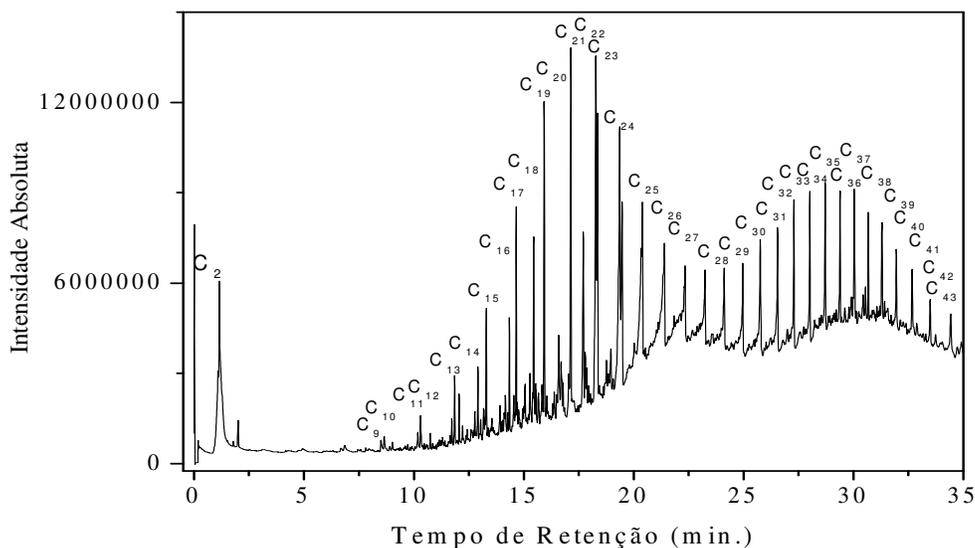


Tabela 6.22. Dados de pirólise térmica da BO 2.

Composição	Temperatura (°C)	Fração	Usos	Percentual (%)
C ₃ – C ₁₂	< 180	Nafta,	Gás	5,51
		Gasolina e Componentes leves	combustível, Combustível e Solvente	
C ₈ – C ₁₇	180-240	Querosene	Iluminação e Combustível	25,45
C ₈ – C ₂₅	240-300	Gasóleo leve	Diesel e fornos	58,40

A Figura 6.39 é referente a pirólise térmica da BO 3 e seus produtos formados estão representados na Tabela 6.23. O produto gerado em maior quantidade foi o gasóleo leve e querosene utilizado na produção de combustível e desse é produzido o querosene de aviação (QAV). A carga produzida para outras unidades foi de aproximadamente 28%, sendo essa borra equivalente a BO 1.

Figura 6.39. Py – GC – MS da BO 3.

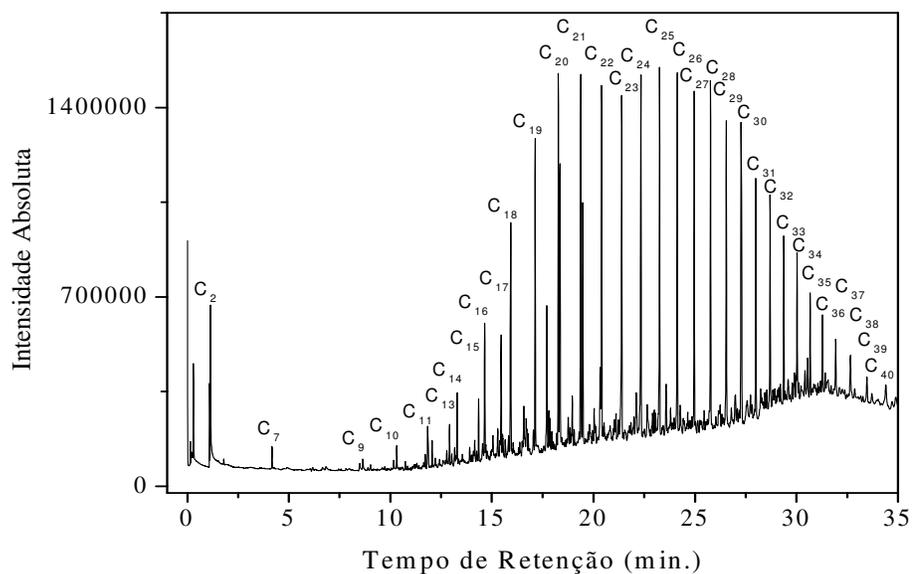


Tabela 6.23. Dados de pirólise térmica da BO 3.

Composição	Temperatura (°C)	Fração	Usos	Percentual (%)
C ₃ – C ₁₂	< 180	Nafta,	Gás	2,75
		Gasolina e Componentes leves	combustível, Combustível e Solvente	
C ₈ – C ₁₇	180-240	Querosene	Iluminação Combustível	17,21
C ₈ – C ₂₅	240-300	Gasóleo leve	Diesel e fornos	52,13

A Figura 6.40 é referente a pirólise térmica da BO 4 e seus produtos formados estão representados na Tabela 6.24. O produto gerado em maior quantidade foi o gasóleo leve. A carga produzida para outras unidades foi de aproximadamente 52%. A BO 4 foi a que gerou maior quantidade carga pesada para outras unidades durante a pirólise térmica. Teve pouca de produção de produtos leves e esses produtos pode ter saído durante o processo de tratamento da BO 4.

Figura 6.40. Py – GC – MS da BO 4.

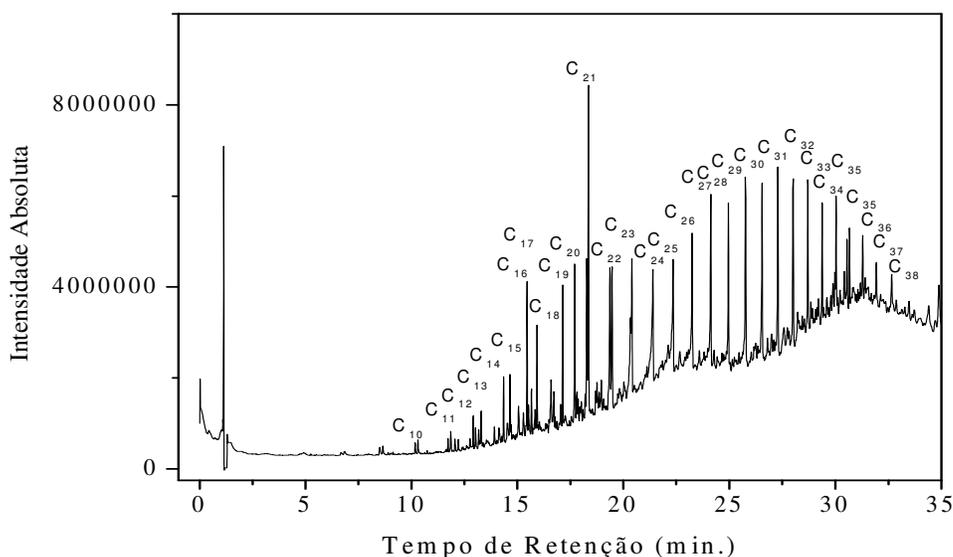


Tabela 6.24. Dados de pirólise térmica da BO 4.

Composição	Temperatura (°C)	Fração	Usos	Percentual (%)
C ₃ – C ₁₂	< 180	Nafta,	Gás	3,29
		Gasolina e Componentes leves	combustível, Combustível e Solvente	
C ₈ – C ₁₇	180-240	Querosene	Iluminação Combustível	3,11
C ₈ – C ₂₅	240-300	Gasóleo leve	Diesel e fornos	41,43

Na Figura 6.40 e 6.41 pode ser observado a comparação de dados da pirólise térmica e catalítica da BO 4. Foi observado que o catalisador (AISBA-15.1) apresentou atividade catalítica na faixa do querosene e na do gasóleo leve (Tabela 6.25). Na pirólise térmica da BO 4 foi observado a formação de 3,11% de componentes na faixa do querosene e na faixa do gasóleo leve foi observado 41,43%. Na pirólise catalítica foi observado 17,28% de compostos na faixa do querosene e 47,60% na faixa do gasóleo leve, indicando que o catalisador do AISBA-15.1 teve atividade e pode ser fortemente aplicado para processar as borras oleosas de petróleo. A carga gerada na pirólise

catalítica foi de apenas 33%, tendo uma redução de aproximadamente de 20% comparada com a BO 4 sem catalisador.

Figura 6.41. Py – GC – MS da BO 4 com o AISBA-15.1.

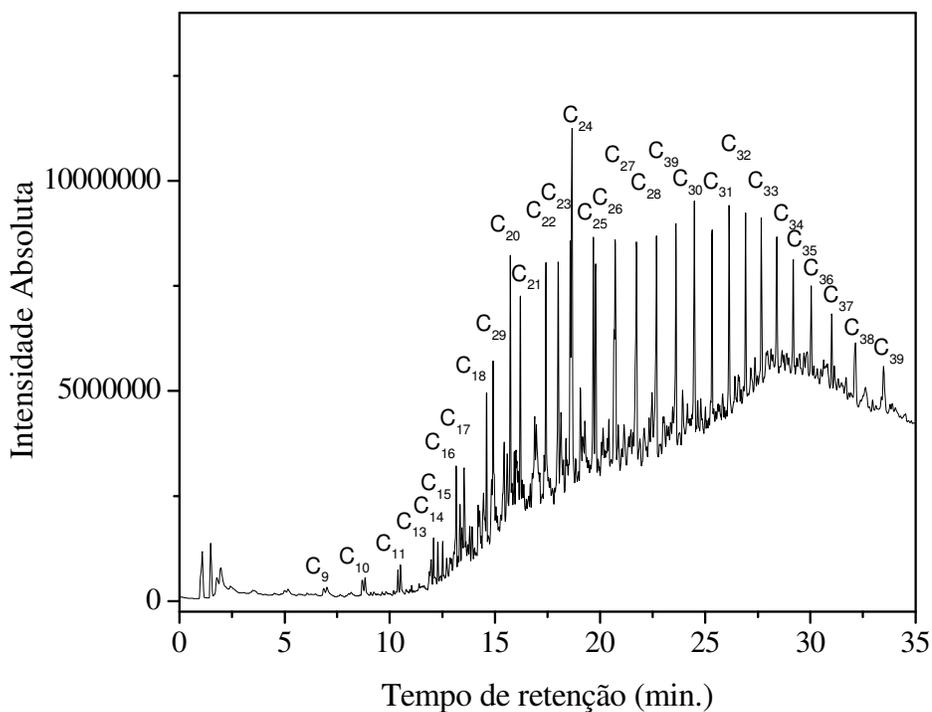


Tabela 6.25. Dados de pirólise catalítica da BO 4 com AISBA-15.1

Composição	Temperatura (°C)	Fração	Usos	Percentual (%)
C ₃ – C ₁₂	< 180	Nafta, Gasolina e Componentes leves	Gás combustível, Combustível e Solvente	2,46
C ₈ – C ₁₇	180-240	Querosene	Iluminação e Combustível	17,28
C ₈ – C ₂₅	240-300	Gasóleo leve	Diesel e fornos	47,60

6.8. Cálculo do Potencial Energético da Borra Oleosa (BO) e do Resíduo de Vácuo.

6.8.1. Combustão das Borrás Oleosas de Petróleo.

Com auxílio das análises elementares das borras oleosas de petróleo foi possível fazer um estudo simulado de produção de energia que a mesma pode gerar. Considerando os principais componentes com carbono (C) e hidrogênio, pode se trabalhar com excesso de oxigênio (O) em sua combustão. Considerando a borra oleosa de petróleo tratada como um combustível líquido (petróleo) e sua composição em percentagem em massa apresentada na Tabela 6.26.

Tabela 6.26. Composição elementar das borras oleosas para cálculo de combustão.

BO 1	BO 2	BO 3	BO 4	Resíduo de
Elemento (%)	Elemento (%)	Elemento (%)	Elemento (%)	Vácuo (%)
C – 87,07	87,14	85,68	85,20	85,51
H – 11,12	11,24	9,46	10,93	9,64
N – 0,22	0,16	0,97	0,25	3,90
O – 1,59	1,46	3,90	3,60	8,90

A combustão de combustíveis líquidos pode ser estimado em uma faixa de 20 a 40% de ar em excesso e foi adotado 30%. Com as composições de cada borra oleosa (BO) foi possível calcular a quantidade de matéria e a estequiometria baseada nas seguintes reações. Foi tomado como base de cálculo um valor de 1000 gramas (g) para cada borra oleosa de petróleo, sendo possível calcular o número mols (n) para cada elemento (Equação 6.3). O número de mol de cada elemento é obtido dividindo a massa em gramas pela sua massa molar (MM) dado em gramas por mol (g/mol).

$$n_{\text{Elemento}} = m(\text{g})/\text{MM} \dots\dots\dots 6.3$$

6.8.2. Cálculo de Combustão para Borra Oleosa (BO) 1.

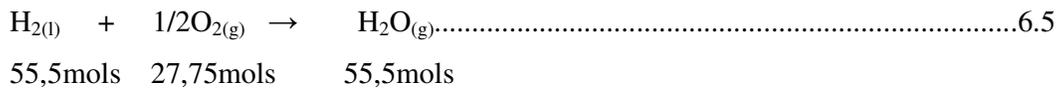
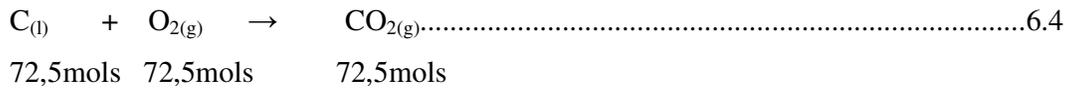
$$n_{\text{C}} = 871\text{g}/12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 72,5\text{mols}$$

$$n_{\text{H}_2} = 111\text{g}/2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 55,5\text{mols}$$

$$n_{N_2} = 2,2\text{g}/28\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,078\text{mols}$$

$$n_{O_2} = 16\text{g}/32\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,50\text{mols}$$

As equações 6.4 e 6.5 representam as reações de combustão e suas relações estequiométricas para os hidrocarbonetos presentes nas borras oleosas de petróleo. Não considerado a reação envolvendo enxofre pelo fato de o equipamento não ter detectado presença de enxofre nas amostras de borras oleosas de petróleo.



O oxigênio teórico é calculado baseado nas reações de combustão envolvidas com os elementos, logo a quantidade de oxigênio é o somatório do oxigênio envolvido nas reações do carbono e hidrogênio, sendo diminuído do oxigênio já existente nas borras (Equação 6.6).

$$n_{O_{2\text{teórico}}} = (np/C + np/H) - n_{O_2\text{combustível}} \dots\dots\dots 6.6$$

$$n_{O_{2\text{teórico}}} = (72,5\text{mols} + 27,75\text{mols}) - 0,50\text{mols}$$

$$n_{O_{2\text{teórico}}} = 99,75 \text{ mols}$$

A quantidade ar teórico envolvido na reação de combustão da borra oleosa considerada como um combustível deve ser dividido pela parte de nitrogênio que existe no ar atmosférico que é de 21% (Equação 6.7).

$$n_{Ar_{\text{teórico}}} = n_{O_{2\text{teórico}}}/0,21 \dots\dots\dots 6.7$$

$$n_{Ar_{\text{teórico}}} = 99,75/0,21 = 475\text{mols}$$

O Ar real envolvido na equação de combustão depende da quantidade de ar em excesso que pode ser utilizado, nesse trabalho foi utilizado 30%, sendo calculado pela Equação 6.8.

$$nAr_{real} = nAr_{teórico} \times \text{Ar em excesso} \dots\dots\dots 6.8$$

$$nAr_{real} = 475\text{mols} \times 1,3 = 617,5\text{mols}$$

As condições para realização dessa combustão foram de uma pressão de 760mm.Hg e uma temperatura de 293K. Com a quantidade de ar real encontrada, foi possível calcular o volume de ar real gasto para realizar essa combustão (Equação 6.9). Considerando um sistema se comporte na idealidade é possível aplicar a equação do gás ideal. Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e P é a pressão.

$$V_{ar\ real} = n R T / P \dots\dots\dots 6.9$$

$$V_{ar\ real} = 617,5\text{mols} \times 62,3\text{mm.Hg.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\text{K} / 760\text{mm.Hg}$$

$$V_{ar\ real} = 14831,3 \text{ Litros}$$

O volume dos fumos produzidos durante a combustão também pode ser calculado e nesse caso ele depende do somatório da quantidade de matéria (n_{fumos}) de todos os gases possíveis gerados (Equação 6.10). O gás carbônico (CO_2), água no estado de vapor (H_2O), gás nitrogênio (N_2) e gás oxigênio (O_2). O volume de fumos também é calculado baseada na equação do gás ideal e nas condições de pressão de 0,895atm, temperatura de 523K.

$$n_{fumos} = n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + n\text{N}_2 + n\text{O}_2 \dots\dots\dots 6.10$$

$$n\text{CO}_2 = 72,5\text{mols}$$

$$n\text{H}_2\text{O} = 55,5\text{mols}$$

$$n\text{N}_2 = (0,078\text{mols} + nAr_{real}) = (0,078\text{mols} + 675,5\text{mols}) \times 0,79 = 534\text{mols}$$

$$n\text{O}_{2\text{excesso}} = n\text{O}_{2\text{teórico}} \times 0,3 = 99,75\text{mols} \times 0,3 = 29,92\text{mols}$$

$$n_{\text{fumos}} = 72,5\text{mols} + 55,5\text{mols} + 534\text{mols} + 29,92$$

$$n_{\text{fumos}} = 691,9 \text{ mols}$$

$$V_{\text{fumos}} = 691,9\text{mols} \times 0,082\text{atm.L.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} \times 523\text{K}/0,895\text{atm}$$

$$V_{\text{fumos}} = 33155 \text{ Litros}$$

6.8.3. Poder Calorífico das Borrás Oleosas em Forma de Combustíveis

6.8.3.1. Poder Calorífico Superior ou Bruto (PCS)

PCS inclui o calor liberado pela condensação da água presente nos produtos de combustão (fumos). O cálculo do poder calorífico superior depende do calor de combustão (Q) de cada equação envolvida, sendo calculado pela Equação 6.11. Alguns valores do calor são tabelados em kilocaloria (kCal), sendo de 96,7kCal para a equação envolvendo o carbono e 68,32kCal para a reação do hidrogênio. Esses valores são multiplicados pela a quantidade matéria das borras analisadas. Quanto maior a quantidade do elemento carbono no combustível, maior é seu poder calorífico. A borra oleosa (BO) 1 apresentou poder calorífico dentro da faixa prevista para o petróleo (9.700 a 11.700kCal), outros derivados do petróleo como gás natural, querosene, óleo diesel e óleo combustível pesado também apresentam valores próximo da borra oleosa de petróleo.

$$\text{PCS} = \text{QC} + \text{QH}_2 \dots\dots\dots 6.11$$

$$\text{PCS} = (72,5\text{mols} \times 96,7\text{kCal/mol}) + (*54,5\text{mols} \times 68,32\text{kCal/mol})$$

$$\text{PCS} = 10.734,2\text{kCal}$$

O hidrogênio combinado e o hidrogênio livre são calculados nas Equações 6.12 e 6.13. Os mesmos necessitam ser calculados para regularizar a quantidade matéria referente a reação de combustão para o átomo de hidrogênio.

$$*H_{2\text{combinado}} = 2 \times nO_2 \dots\dots\dots 6.13$$

$$*H_{2\text{combinado}} = 2 \times 0,50$$

$$*H_{2\text{combinado}} = 1\text{mol}$$

$$*H_{2\text{livre}} = nH_2 - H_{2\text{combinado}} \dots\dots\dots 6.14$$

$$*H_{2\text{livre}} = 55,5 - 1$$

$$*H_{2\text{livre}} = 54,5\text{mols}$$

6.8.2.2. Poder Calorífico Inferior ou Líquido (PCI).

O cálculo do PCI é deduzido do PCS o calor latente libertado pela condensação e resfriamento da água presente nos produtos de combustão, incluindo a água presente nos combustíveis (umidade). A diferença entre PCS e PCI corresponde ao calor latente de evaporação ou de condensação da água (a 18°C) multiplicado pela quantidade água (mH₂O nos fumos (Equação 6.15)). O valor do calor latente de condensação (L) é tabelado e seu valor é de 0,586kCal.g⁻¹. Nos combustíveis que não apresenta o elemento hidrogênio em sua composição, o valor PCS é igual ao do PCI. Isso porque não existe a formação de água e conseqüentemente não existe gasto de energia em sua vaporização. As borras oleosas apresentaram poder calorífico semelhantes e dentro da faixa representada para o petróleo que pode variar de 9.700 a 11.700kCal/kg (Tabela 6.27). A BO 2 apresentou maior PCI e isso pode indicar um combustível com maior potencial energético, bem como seus derivados com óleo diesel que pode ter PCI de 10.100kCal/kg. A massa de fumos pode indicar a quantidades de contaminantes do combustível quando o mesmo entra em combustão e nesse caso foi verificado que a BO 1 apresentou massa de fumos. A BO 2 apresenta também maior volume de fumos enviados na natureza, sendo esse menor apenas para o resíduo de vácuo que é um resíduo já processado e composição química foi alterada. A Figura 6.42 apresenta o gráfico comparativo referentes aos poderes caloríficos, massa de fumos e volume dos fumos.

$$PCI = PCS - 0,586\text{kCal.g}^{-1} \times mH_2O_{\text{fumos}}$$

$$PCI = 10.734,2\text{kCal} - 0,586\text{kCal.g}^{-1} \times (54,5\text{mols} \times 18\text{g.mol}^{-1})$$

$$PCI = 10.734\text{kCal} - 575\text{kCal}$$

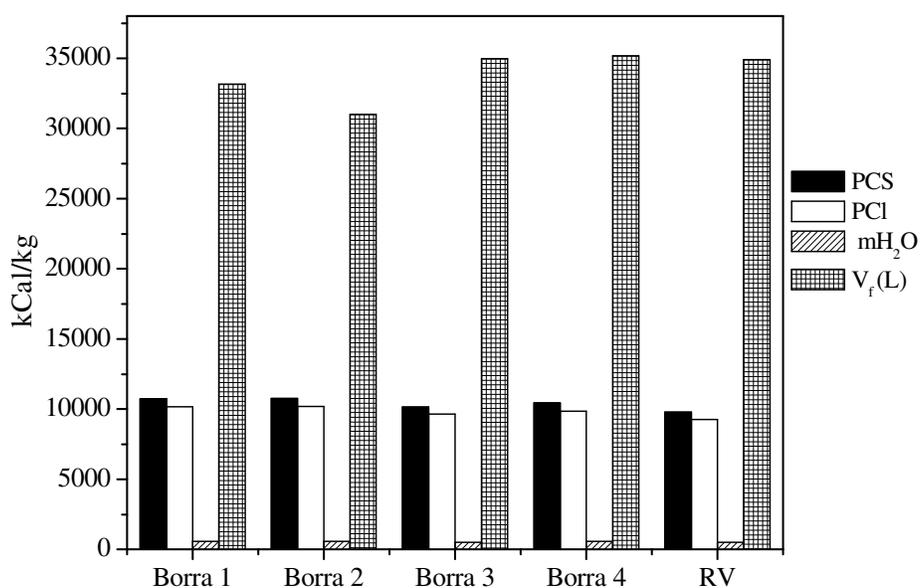
$$PCI = 10.159\text{kCal/kg}$$

Tabela 6.27. Poder calorífico das borras oleosas e do resíduo de vácuo (RV).

BO 1	BO 2	BO 3	BO 4	RV
PCS – 10734 (kCal/kg)	10.769	10.150	10.439	9.763
PCI – 10159 (kCal/kg)	10.178	9.649	9.864	9.257
mH_2O_f – 575 – (kCal/kg)	591	501	575	506
V_f – 33155L	31.026	34.989	35.195	34.922

mH_2O_f – Massa de água nos fumos, V_f – Volume dos fumos

Figura 6.42. Potencial energético e fumos liberados das borras oleosas.



Capítulo 7

Conclusões

7. CONCLUSÕES

O sistema *soxhlet* foi eficiente no processo de extração dos componentes orgânicos e inorgânicos presentes na borra oleosa de petróleo. As borras oleosas apresentaram uma quantidade elevada de óleo, extraído pelo sistema *soxhlet* e foram encontrados diferentes elementos na parte inorgânica, sendo caracterizado com a técnica de FRX. O processo de extração *soxhlet* contribuiu para uma melhor pirólise das borras em estudo sem e com a presença dos catalisadores.

As borras oleosas apresentaram um fator positivo, sendo à quantidade de saturado e aromáticos elevados comparados com as demais borras analisadas e estas podem ser considerados frações de maior contribuição para a produção de derivados de petróleo. A presença de frações leves indica que as borras oleosas são considerados de alto valor agregado para a indústria de petróleo e que pode ser reutilizado na produção de energia.

A análise elementar foi semelhante para os elementos carbono e hidrogênio. Foi observado um aumento nos componentes oxigênio e nitrogênio para algumas borras e no resíduo de vácuo. Isso pode ser atribuído a presença de heteroátomos em maior proporção para essas amostras. A borra com maior quantidade dos elementos nitrogênio e oxigênio pode apresentar maior quantidade de frações pesadas (moléculas de elevado peso molecular).

Os materiais mesoporosos foram sintetizados com sucesso, conforme nos ensaios de caracterização. O catalisador AISBA-15 apresentou um maior desempenho nas análises termogravimétricas realizadas, pois os produtos saíram em menores temperaturas. Por apresentar características mesoporosas e microporosas, esses materiais podem apresentar maior eficiência nos processos térmicos e catalíticos da borra oleosa de petróleo tratada. Essa eficiência pode ser atribuída ao catalisador AISBA-15 com a borra oleosa tratada comparado com o catalisador AIMCM-41 e isso pode ser atribuído a estabilidade térmica, bem como área superficial e características porosas. A menor temperatura de processo pode apresentar menos custos relacionados ao gasto de energia para se obter produtos derivados da borra oleosa de petróleo tratada (petróleo limpo) ou no co-processamento desse petróleo limpo em cargas na refinaria de petróleo.

O craqueamento térmico (pirólise) da borra oleosa de petróleo pode produzir produtos de interesse comercial, C₁₁ a C₃₅, (óleos dieseis, óleo combustível e lubrificantes e outros produtos). O catalisador utilizado teve uma pequena eficiência (atividade), sendo observado um deslocamento de alguns produtos obtidos em tempo de retenção menores. A baixa atividade pode estar atribuída ao tipo de borra que pode conter a presença de água acima do permitido e com isso ocorre a desativação do catalisador. Pode ocorrer também a formação de um composto com molécula de elevado peso molecular e ocorrer também a desativação do catalisador.

O poder calorífico das borras oleosas foram calculados e o mesmo está na faixa compreendida para o petróleo que é de 9.700 a 11.700kCal/kg. Alguns derivados do petróleo têm poder calorífico semelhante ao poder calorífico calculado para as borras oleosas de petróleo, um exemplo claro é o caso do óleo diesel que apresenta um poder calorífico de 10.100kCal/kg. As borras oleosas de petróleo são resíduos que podem ser fortemente indicados para o reprocessamento como produção de energia. Elas apresentaram poder calorífico que pode ser considerado muito útil para ser utilizado em combustão direta.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a atividade catalítica dos nanomateriais com diferentes razões de silício/alumínio com o objetivo de aumentar a acidez dos mesmos;
- Aplicar novos nanomateriais na pirólise de borras oleosa de petróleo;
- Quantificar por métodos cromatográficos, os produtos gerados durante a pirólise térmica e catalítica da borra oleosas de petróleo;
- Estudar a combustão da borra oleosa de petróleo e verificar diferentes métodos de aplicação da mesma para gerar energia;
- Aproveitar a borra oleosa de petróleo com outros resíduos em processos da indústria de refino de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 10004, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Classificação de Resíduos Sólidos, 2004.
- ADEBIYI, F. M.; THOSS, V.; Organic and elemental elucidation of asphaltene fraction of Nigerian crude oils. *Fuel*, v. 118, p. 426 – 431, 2014.
- American Society for Testing Materials, ASTM D 4052: Standard test method for density, relative density and API gravity of liquids by digital density meter. West Conshohoken, (PA), 2011.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP N° 52, de 29.12.2010 – DOU 30.12.2010.
- ARAÚJO, A. S.; QUINTELLA, S. A.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials. *Adsorption*, v.15, n. 3, p. 306-311, 2009.
- ARAÚJO, A. S.; FERNANDES, N. S.; FERNANDES, V.J.; IONASHIRO, M.; Effect of the catalyst MCM-41 on the kinetic of the decomposition of poly(ethyleneterephthalate). *J. Therm. Anal. Cal.* 99, p. 465-469, 2010.
- ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M.; Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochim. Acta*, v. 175, p. 363, 2000.
- BORBA, R. C.; OLIVEIRA, V. M.; NETO, R, S.; A influência do petróleo na dinâmica econômica das cidades: um estudo comparativo entre Macaé (Brasil) e Aberdeen (Reino Unido). *II Jornada Nacional da Produção Científica em Educação Profissional e Tecnológica*, São Luis – Ma, 2007.
- CARDOSO, C. R.; Efeito da Temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- CASAGRANDE, M. D. T.; NASCIMENTO, D. R.; LIMA, C. S.; SOARES, J. B.; Estudo da aplicabilidade de borra oleosa asfáltica pura como material para pavimentos de baixo volume de tráfego. XX Congresso de Ensino e Pesquisa em Transportes, 2006.
- CASTRO, K. K. V.; PAULINO, A. A. D.; SILVA, E. F. B.; CHELLAPPA, T.; LAGO, M. B. D. L.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; ARAÚJO, A. S.; Effect of the AL-MCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue

- (ATR). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 759 – 762, 2011.
- CATALDO, F.; ANGELINI, G.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, D. A.; MANCHADO, A.; Far infrared (terahertz) spectroscopy of a series of polycyclic aromatic hydrocarbons and application to structure interpretation of asphaltenes and related compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 111, p. 68 –79, 2013.
- CHEN, K.; LIU, H.; XUE, Z.; LI, H.; GUO, A.; WANG, Z.; Co-carbonization of petroleum residue asphaltenes with maltene fractions: Influence on the structure and reactivity of resultant cokes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 102, p. 131 – 136, 2013.
- CHERALATHAN, K. K.; HAYASHI T.; ORUGA, M.; Post-synthesis coating of alumina on the mesopore walls of SBA-15 by ammonia/water vapour induced internal hydrolysis and its consequences on pore structure and acidity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, p. 406 – 415, 2008.
- CONEGLIAN, C. M. R.; SIVIERO, A. R.; POLETTI, E. C. C.; VENDEMIATI, J. A. S.; DRAGONI, G. S.; RIBEIRO, M. S.; ANGELIS, D. F.; FURLAN, L. T.; GONÇALVES, R. A.; Avaliação da biodegradação no solo de resíduos gerados em refinaria de petróleo. *Holos Environment*, v.6 n.2, p. 106, 2006.
- CORRÊ, R. J.; SEVERINO, D.; SOUZA, R. S.; SANTANA, E. .F. S.; MAURO, L. L.; ALVARENGA, S. D. S.; NICODEM, D. E.; The generation of singlet oxygen by petroleum and its fractions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 236, p. 9 – 13, 2012.
- CORIOLANO, A. C. F.; SILVA, C. G. C.; COSTA, M. J. F.; PERGHER, S. B. C.; CALDEIRA, V. P. S.; ARAÚJO, A. S.; Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro–mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. *Microporous and Mesoporous Materials*, 172, 206–212, 2013.
- COSTA, E. L. A.; BAPTISTA, J. A.; Cromatografia acoplada ao espectrômetro de massa. *Processos Industriais*, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, 2009.
- COUTINHO, A. C.; Hidrodessulfurização do tiofeno sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 Contendo cobalto e molibdênio. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

- CRELIER, M. M. M.; DWECK, J.; Water content of a Brazilian refinery oil sludge and its influence on pyrolysis enthalpy by thermal analysis. *J Therm Anal Calorim* 97, p. 551 – 557, 2009.
- CUNHA, R. E. P.; Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2007.
- DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; MENDES, L. A. N.; AUCÉLIO, R. Q.; Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 86, p. 102 – 107, 2013.
- DROZDOVA, S.; RITTER, W.; LENDL, B.; ROSENBERG, E.; Challenges in the determination of petroleum hydrocarbons in water by gas chromatography (hydrocarbon index). *Fuel*, v. 113, p. 527 – 536, 2013.
- DUARTE, F. A.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A.; NUNES, M. A. G.; MOREIRA, E. M.; ALENCAR, M. S.; MOTTA, H. N.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. *Fuel*, v. 90, p. 2158 – 2164, 2011.
- DUTRIEZ, T.; THIEBAUT, D.; COURTIAD, M.; DULOT, H.; BERTOCINI, F.; HENNIO, M.; Application to SFC-GC _ GC to heavy petroleum fractions analysis. *Fuel*, v. 104, p. 583 – 592, 2013.
- ECKERT, E.; VANEK, T.; BELOHLAV, Z.; ZAMOSTNY, P.; Effective characterization of petroleum C7+ fractions. *Fuel*, v. 102, p. 545 – 553, 2012.
- ERMAKOV, V. V.; BOGOMOLOV, A.; BYKOV, D. E.; Oil sludge depository assessment using multivariate data analysis. *Journal of Environmental Management*, v. 105, p. 144 – 151, 2012.
- FARAH, M. A.; ARAÚJO, M. A. S.; *Petróleo e seus Derivados*. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Livros Técnicos e Científicos, 2012.
- FERNANDES, L. B.; GOMES, P. R. J.; Asfalto: Origem e aplicação em pavimentação. *Projeções*, v. 19, p. 71 – 75, 2002.
- FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M. S.; LOUREIRO, A. R.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. J.; Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, v. 116, p. 123 – 130, 2014.
- FRONTIER LABORATORY, Disponível em <http://www.world-instrument.com/product_frontier.html> Acessado em: 15/02/2014.

- GALLO, J. M. R.; BISIO, C.; GATTI, G.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. O.; Physicochemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis. *Langmuir*, v. 26, p. 5791 – 5800, 2010.
- GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; SANTOS, A. G. D.; LUIZ JÚNIOR, G. E.; Iodeto de Potássio Suportado em Peneiras Moleculares Mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como Catalisador Básico para Síntese de Biodiesel. *Química Nova*, v. 35, p. 41 – 44, 2012.
- GOMES, E. A.; Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes, 2009.
- GOULIN, J.; MINGMING, L.; TINGTING, C.; Ecology prospects for development of oily sludge treatment. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 47, p. 312 – 326, 2011.
- GU, C.; CHIA, P. A.; ZHAO, X. S. Doping of europium in the pores of surface-modified SBA-15. *Applied Surface Science*, v. 237, p. 387-392, 2004.
- GUIMARÃES, A. K. V.; Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- GUO, S.; LI, G.; QU, J.; LIU, X.; Improvement of acidification on dewaterability of oily sludge from flotation. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 746 – 751, 2011.
- HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I.; Química Tecnológica. Portugal, Editora: Thomson, 2011.
- HUANG, Q.; MAO, F.; HAN, X.; YAN, J.; CHI, Y.; Characterization of emulsified water in petroleum sludge. *Fuel*, v. 118, p. 214 – 219, 2014.
- HU, G.; LI, J.; ZENG, G.; Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 470 – 490, 2013.
- IDEMA – Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte – IDEMA, Relatório, 2010.
- INES, Z.; AMINA, B.; MAHMOUD, R.; DALILA, S.; Aliphatic and aromatic biomarkers for petroleum hydrocarbon monitoring in Khniss Tunisian-Coast, (Mediterranean Sea). *Procedia Environmental Sciences*, v. 18, p. 211 – 220, 2013.

- JAHROMI, H.; FAZAELIPOOR, M. H.; AYATOLLAHI, S.; NIAZI, A.; Asphaltenes biodegradation under shaking and static conditions. *Fuel*, v. 117, p. 230 – 235, 2014.
- JING, G.; LUAN, M.; HAN, C.; CHEN, T.; WANG, H.; An effective process for removing organic compounds from oily sludge using soluble metallic salt. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, p. 1446 – 1449, 2012.
- KAMAR, B. e MOHAN, D. B.; Petroleum oily sludge and the prospects of microwave for its remediation. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, v. 2, p. 1 – 12, 2013.
- LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A.; Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 484 – 491, 2010.
- LIMA, R. O.: Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerado no refino de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- LIMA, R. O.; LIMA, C. S.; SILVA, E. F. B.; GONDIM, A. D.; ARAUJO, A. S.; Avaliação da degradação térmica e catalítica de resíduo da destilação a vácuo. 6º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Florianópolis - Santa Catarina, 2011.
- LIU, M.; DUAN, Y.; LI, H.; Effect of modified sludge on the rheological properties and co-slurry mechanism of petroleum coke–sludge slurry. *Powder Technology*, v. 243, p. 18 – 22, 2013.
- LIU, J.; JIANG, X.; HAN, X.; Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 1205 – 1213, 2011.
- LIU, J.; JIANG, X.; ZHOU, L.; HAN, X.; CUI, Z.; Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *Journal of Hazardous Materials* 161, p.1208–1215, 2009.
- LIU, W.; WANG, X.; WU, L.; CHEN, M.; TU, C.; LUO, Y.; CHRISTIE, P.; Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge. *Chemosphere*, v. 87, p. 1105 – 1110, 2012.
- LONG, X.; ZHANG, G.; HAN, L.; MENG, Q.; Dewatering of floated oily sludge by treatment with rhamnolipid. *Water Research*, v. 47, p. 4303 – 4311, 2013.

- LUIZ JÚNIOR, G. E.; Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do Tipo LaSBA-15. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- MA, X.; DUAN, Y.; LIU, M.; Effects of petrochemical sludge on the slurry-ability of coke water slurry. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 48, p. 238 – 244, 2013.
- MANSUROV, Z. A.; ORGARBAEV, E. K.; TULEUTAEV, B. K.; Contamination of soil by crude oil and drilling muds. Use of wastes by production of road construction materials. *Chemistry and Technology of fuels and oils, Ecology*, v. 37, n. 6, 2001.
- MARIANO, J. B.; Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- MARTINS, L.; CARDOSO, C.; Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358 – 364, 2006.
- MELO, P. M. G.; CORIOLANO, A. C. F.; ARAÚJO, A. S.; Análise e proposta de destinação de resíduo de petróleo, borra oleosa e seu impacto no meio ambiente. *Revista Educação Ambiental em Ação*. n. 43, 2013.
- MENG, X.; XU, C.; GAO, J.; LI, L. LIU, Z.; Catalytic and Thermal Pyrolysis of Atmospheric Residue. *Energy and Fuels*, v. 23, p. 65 – 69.
- MISITI, T.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G.; Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. *Water r e s e arch*, v. 47, p. 449 – 460, 2013.
- NETO, I. J. B.; ASSIS, L. M.; ROSSI, L. F. S.; Liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico para o tratamento de resíduo de vácuo de petróleo. 3º Congresso Brasileiro de
- OLIVEIRA, M. L.; Caracterização e pirólise dos resíduos da bacia de campos: Análise dos Resíduos da P-40. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.
- OLIVEIRA, S. H.; Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.
- PANTOJA, P. A.; MENDES, M. A.; NASCIMENTO, C. A. O.; Contribution of mass spectrometry in assessing quality of petroleum fractions The use of mass

- spectrometry for assessing asphaltenes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 109, v. 198 – 205, 2013.
- PAULINO, A. A. D.; Degradação térmica e catalítica da borra de petróleo com materiais nanoestruturados AIMCM-41 e AISBA-15. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, C. M.; RIOS, R. F. M.; PICKLER, A. C.; SOUSA, J. F.; Características químicas e pirólise de borra de petróleo: Uma revisão. *EDUCTE Revista Científica do IFAL*, n. 2, v. 1, 2011.
- PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; OLIVEIRA, E. C. S.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; NETO, A. C.; LACERDA JÚNIOR, V.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W.; An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry – APPI(±)FT-ICR MS. *Fuel*, v. 118, p. 348 – 357, 2014.
- PICKLER, A. C.; Desenvolvimento de processo térmico para recuperação de produtos a partir de resíduos de petróleo: uma abordagem tecnológica e de sustentabilidade. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F.; Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. *Ceramics International*, v. 39, p. 57 – 63, 2013.
- PUNNATTANAKUN, P.; MEEYOO, V.; KALAMBAHETI, C.; RANGSUNIGIT, P.; RIRKSOMBOON, T.; KITTYANAM, B.; Pyrolysis of API separator sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68_ 69, p. 547_ 560, 2003.
- QUELHAS, A. D.; PASSOS, C. N.; LAGE, D. F. S.; ABADIE, E. Processamento de petróleo e gás. Rio de Janeiro. LTC, cap.8, p.118-121, 2011.
- ROCHA, O. R. S.; DANTAS, R. F.; DUARTE, M. M. M. B.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L.; Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 80 – 85, 2010.
- ROCHA, I. F.: <<http://www.snatural.com.br/separadores-água-oleo.html>. Acessado em: 17/02/2014.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D.; Engenharia de Reservatórios de Petróleo. 1º ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2006.
- SALAH, A.; BARDRNEZHAD, R.; KANJILAL, MOHAMMADI, T.; Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 218 – 225, 2013.

- SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F.; Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *Cerâmica*, v. 48, p. 115 – 120, 2002.
- SCHMIDT, H.; KAMINSKY, W.; Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*, v. 45, p. 285-290, 2001.
- SEDIQUI, M. N.; Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, p. 278–285, 2010.
- SHIE, J.; LIN, J.; CHANG, C.; WU, C.; LEE, D.; CHANG, C.; CHEN, Y.; Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 1272 – 1281, 2004.
- SILVA, K. S.; Avaliação das cinéticas do processo de craqueamento térmico de petróleo. Monografia. Universidade Federal do Semi-Árido, 2013.
- SILVA, R. V. S.; ROMEIRO, G. A.; VELOSO, M. C. C.; FIGUEIREDO, M. K. K.; PINTO, P. A.; FERREIRA, A. F.; GONÇALVES, M. L. A.; TEXEIRA, A.M.; DAMASCENO, R.N.; Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant. *Bioresource Technology*, v. 103, p. 459 – 465, 2012.
- SILVA, S. S.; Análise de processos de flotação e oxidação avançada para o tratamento de efluente modelo da indústria do petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- SILVA, A. L. F.; SOUZA FILHO, J. E.; RAMALHO, J. B. V. S.; MELO, M. V.; LEITE, M. M.; BRASIL, N. I.; PEREIRA JÚNIOR, O. A.; OLIVEIRA, R. C. G.; ALVES, R. B.; COSTA, R. F. D.; KUNET, R.; GOMES, W.; Processamento primário de petróleo. Universidade Petrobras, 2007.
- SILVA, J. M. C.; BOZELLI, R. L.; SANTOS, L. F.; LOPES, A. F.; Impactos Ambientais da Exploração e Produção de Petróleo na Bacia de Campos, RJ. IV Encontro Nacional da Anppas, 2008.
- SILVA, M.; ONENC, S.; UCAR, S.; YANIK, J.; Influence of oily wastes on the pyrolysis of scrap tire. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 474 – 481, 2013.
- SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P.; Fundamentos do Refino de Petróleo – Tecnologia e Economia. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2012.

- TAHHAN, R. A.; AMMARIM, T. G.; GOUSSOUS, J.; AL-SHDAIFAT, H. I.; Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 65, p.130 – 134, 2011.
- TAVAKKOLI, M.; PANUGANTI, S.; TAGHIKHANI, V.; PISHVAIE, M. R.; CHAPMAN, W. G.; Understanding the polydisperse behavior of asphaltenes during Precipitation. *Fuel*, v. 117, p. 206 – 217, 2014.
- TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V. M.; THOMAS, J. E.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V.; Fundamentos de engenharia de petróleo. 2 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004.
- VELGHE, I.; CARLEER, R.; YPERMAN, J.; SCHREUR, S.; Study of the pyrolysis of sludge and sludge/disposal filter cake mix for the production of value added products. *Bioresource Technology*, v. 134, p. 1 – 9, 2013.
- VERSTRAETE, SCHNONGS, PH.; DULOT, H.; HUDEBINE, D.; Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 304 – 312, 2010.
- XU, M.; LIU, H.; ZHAO, H.; LI, W.; Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. *Fuel*, v. 116, p. 261 – 266, 2014.
- YAN, P.; LU, M.; GUAN, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, Z.; Remediation of oil-based drill cuttings through a biosurfactant-based washing followed by a biodegradation treatment. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 10252–10259, 2011.
- YAN, P.; LU, M.; YANG, Q.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; CHEN, R.; Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. *Bioresource Technology*, v. 116, p. 24–28, 2012.
- YEH, Y.; LIN, H.; TANG, C.; MOU, C.; Mesoporous silica SBA-15 sheet with perpendicular nanochannels. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 362, p. 354 – 366, 2011.
- ZANG, J.; LI, J.; THRING, R.; LIU, L.; Application of ultrasound and Fenton's reaction process for the treatment of oily sludge. *Procedia Environmental Sciences*, v. 18, p. 686 – 693, 2013.

- ZANG, J.; LI, J.; THRING, R. W.; HU, X.; SONG, X.; Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203 – 204, p. 195– 203, 2012.
- ZANG, Y.; ZHAO, H.; SHI, Q.; CHUNG, K. H.; ZHAO, S.; XU, C.; Molecular Investigation of Crude Oil Sludge from an Electric Dehydrator. *Energy Fuels*, v. 25, p. 3116 – 3124, 2011.
- ZHANG, Y.; YU, D.; LI, W.; GAO, S.; XU, G.; Bifunctional catalyst for petroleum residue cracking gasification. *Fuel*, v. 117, p. 1196 – 1203, 2014.
- ZHENG, C.; WANG, M.; WANG, Y.; HUANG, Z.; Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge. *Bioresource Technology*, v. 110, p. 338 – 342, 2012.
- ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M.; Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 318 – 326, 2010.
- WU, G.; HE, L.; CHEN, D.; Sorption and distribution of asphaltene, resin, aromatic and saturate fractions of heavy crude oil on quartz surface: Molecular dynamic Simulation. *Chemosphere*, v. 92, p. 1465 – 1471, 2013.