

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PRH-30 ANP/MCT



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41
na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo

Késia Kelly Vieira de Castro

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

KÉSIA KELLY VIEIRA DE CASTRO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO MCM-41 E
Al-MCM-41 NA PIRÓLISE DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Natal / RN
Fevereiro de 2009

Divisão de Serviços Técnicos

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

Castro, Késia Kelly Vieira de.

Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e A1-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo / Késia Kelly Vieira de Castro. – Natal, RN, 2009. 140 f.

Orientador: Antonio Souza de Araujo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Al-MCM-41 – Dissertação. 2. Craqueamento catalítico – Dissertação. 3. Materiais mesoporosos – Dissertação. 4. MCM-41 – Dissertação. 5. Pirólise – Resíduo atmosférico – Dissertação. I. Araujo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BCZM

CDU 66.09(043.3)

KÉSIA KELLY VIEIRA DE CASTRO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO MCM-41 E Al-MCM-41 NA
PIRÓLISE DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 19 de fevereiro de 2009.

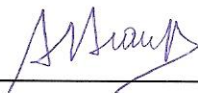
Comissão Examinadora:



Dr. Bergson da Cunha Rodrigues – UERN



Dra. Marta Costa – UFRN



Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN (orientador)

Ao meu Deus que a cada dia tem sido
minha fortaleza e aos meus queridos Pais
Francisco Egídio e Damiana, por todo amor e
dedicação que me proporcionam.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por todas as bênçãos que tem concedido durante toda minha vida principalmente no decorrer deste trabalho.

Ao meu orientador **Prof. Antonio Souza de Araújo** pela amizade, pelo apoio e ensinamentos que servirão para toda minha vida profissional e pela confiança que sempre depositou em mim.

As professoras **Tatiana** (UFRN), pelas correções durante a participação na banca de qualificação, **Marta Costa** (UFRN) e ao professor **Bergson Cunha** (UERN), por terem composto a banca da defesa deixando grandiosos ensinamentos e sugestões para esta dissertação.

A **ANP** pela bolsa concedida.

A **PETROBRÁS** (Base em Mossoró, Canto do Amaro e Pólo de Guamaré/ RN) pelo fornecimento das amostras.

Ao meu **Painho** e **Mainha** que sempre renunciaram a muitas coisas em meu favor venho agradecer com todo meu amor por serem meu porto seguro em todos os momentos, pois sem vocês não teria conseguido esta vitória.

A toda minha família que sempre me incentivou nas minhas decisões e, especialmente, a minha avó (**Dona Antônia**) que desde a minha infância me induzia a trilhar por caminhos seguros.

Ao meu querido **Eric Hendiery** que acompanhou do meu lado a reta final deste trabalho, sempre com muito carinho e paciência tentando me mostrar as bênçãos de Deus na minha vida nos momentos de preocupação.

A minha colega de bancada **Ana Adalgisa** que sempre esteve me apoiando em todas as idéias e se dispondo a ajudar a qualquer momento.

A **Edjane, Marcílio, Stevie, Ricardo Miguel, Marcela** e **Patrícia** pela disponibilidade em realizar procedimentos experimentais, paciência e pelos ensinamentos para esta dissertação.

Aos integrantes do Laboratório de combustíveis e Lubrificantes da UFRN, especialmente a **Hellyda** pela execução de várias análises.

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

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN: **Aline, Ana**

Cláudia, Andreza, Anne Gabriella, Breno, Geraldo, Júlio, Larissa, Maria, Osivar, Regineide, Ricardo Fernandes, Sayonara, Solange e Thiago pelos momentos bons que convivemos e por todo apoio e amizade.

Ao **Severino** pelos cuidados com minhas amostras e por toda disponibilidade que teve em ajudar sempre que precisei.

Aos meus colegas da minha cidade natal (Mossoró) que mesmo distante sempre estiveram me dando muita força e incentivo neste percurso.

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

RESUMO

No presente trabalho, foram sintetizados materiais mesoporos da família M41S que foram descobertos no início dos anos 90 por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, possibilitando assim novas perspectivas no ramo da catálise. Um dos mais importantes membros desta família é o MCM-41, que possui um arranjo hexagonal de mesoporos com diâmetros de poros entre 2 a 10 nm e uma alta área superficial, tornando-o bastante promissor para ser utilizado como catalisador no refino do petróleo para o craqueamento catalítico, já que seus mesoporos facilitam o acesso de moléculas grandes de hidrocarbonetos, aumentando assim a produção de produtos leves com uma alta demanda no mercado. A adição de alumínio na estrutura do MCM-41 aumenta a acidez do material, tornando-o mais positivo para aplicação na indústria petroquímica. Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 (razão Si/Al=50) foram sintetizados através do método hidrotérmico partindo da Sílica gel, NaOH e água destilada. Como direcionador estrutural foi utilizado CTMABr. Para o Al-MCM-41 utilizaram-se os mesmos reagentes acrescentando a pseudoboemita (fonte de alumínio) no gel de síntese. As sínteses foram realizadas durante um período de quatro dias com correção diária de pH. As melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico (CTMABr) foram otimizadas por TG/DTG e através de análises por DRX, FTIR e adsorção de nitrogênio verificou-se que tanto o método de síntese hidrotérmica como as condições de calcinação baseado nos estudos por TG foram promissores para produção de materiais mesoporosos com alto grau de ordenação hexagonal. As propriedades ácidas dos materiais foram determinadas pela dessorção de *n*-butilamina via termogravimetria. Comprovou-se que a adição de alumínio na estrutura do MCM-41 promoveu um aumento na acidez deste catalisador. Para verificar a atividade catalítica desses materiais utilizou-se uma amostra do Resíduo Atmosférico (RAT) que é proveniente da destilação atmosférica do petróleo proveniente do Pólo de Guamaré- RN previamente caracterizado por várias técnicas como: Termogravimetria, FTIR e FRX, realizando-se através da análise térmica um estudo comparativo entre a degradação térmica do RAT, pirólise do RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41. Verificou-se que o Al-MCM-41 promoveu um efeito catalítico mais satisfatório na pirólise do RAT, já que o craqueamento dos produtos pesados presentes no resíduo ocorreu em temperaturas inferiores às observadas para a pirólise com MCM-41 e com isso diminuindo também a energia de ativação para o processo, bem como aumentando os valores de conversão do resíduo em produtos leves.

Palavras-chave: Al-MCM-41. Craqueamento Catalítico. Materiais Mesoporosos. MCM-41. Pirólise. Resíduo Atmosférico.

ABSTRACT

In present work, mesoporous materials of the M41S family were synthesized, which were discovered in the early 90s by researchers from Mobil Oil Corporation, thus allowing new perspectives in the field of catalysis. One of the most important members of this family is the MCM-41, which has a hexagonal array of mesopores with pore diameters ranging from 2 to 10 nm and a high surface area, enabling it to become very promising for the use as a catalyst in the refining of oil in the catalytic cracking process, since the mesopores facilitate the access of large hydrocarbon molecules, thereby increasing the production of light products, that are in high demand in the market. The addition of aluminum in the structure of MCM-41 increases the acidity of the material, making it more beneficial for application in the petrochemical industry. The mesoporous materials MCM-41 and Al-MCM-41 (ratio Si / Al = 50) were synthesized through the hydrothermal method, starting with silica gel, NaOH and distilled water. CTMABr was used as template, for structural guiding. In Al-MCM-41 the same reactants were used, with the adding of pseudoboehmite (as a source of aluminum) in the synthesis gel. The syntheses were carried out over a period of four days with a daily adjustment of pH. The optimum conditions of calcination for the removal of the organic template (CTMABr) were discovered through TG / DTG and also through analysis by XRD, FTIR and Nitrogen Adsorption. It was found that both the method of hydrothermal synthesis and calcination conditions of the studies based on TG were promising for the production of mesoporous materials with a high degree of hexagonal array. The acidic properties of the materials were determined by desorption of n-butylamine via thermogravimetry. One proved that the addition of aluminum in the structure of MCM-41 promoted an increase in the acidity of the catalyst. To check the catalytic activity of these materials, a sample of Atmospheric Residue (RAT) that is derived from atmospheric distillation of oil from the Pole of Guamaré-RN was used. This sample was previously characterized by various techniques such as Thermogravimetry, FTIR and XRF, where through thermal analysis of a comparative study between the thermal degradation of the RAT, the RAT pyrolysis + MCM-41 and RAT + Al-MCM-41. It was found that the Al-MCM-41 was most satisfactory in the promotion of a catalytic effect on the pyrolysis of the RAT, as the cracking of heavy products in the waste occurred at temperatures lower than those observed for the pyrolysis with MCM-41, and thereby also decreasing the energy of activation for the process and increasing the rates of conversion of residue into lighter products.

Keywords: Atmospheric Residue (RAT). Catalytic Cracking and Pyrolysis. MCM-41 and Al-MCM-41. Mesoporous Materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Esquema de uma unidade de destilação em uma refinaria.....	25
Figura 3.2	Esquema das unidades de craqueamento catalítico e coqueamento de uma refinaria.....	38
Figura 3.3	Esquema básico de uma refinaria de petróleo.....	44
Figura 3.4	Mapa de localização do pólo de Guamaré.....	45
Figura 3.5	Macrofluxo do processo produtivo.....	47
Figura 3.6	Direcionadores de estruturas – a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetil amônio para materiais mesoporosos.....	51
Figura 3.7	Representação das mesofases características da família M41S..	52
Figura 3.8	Mecanismo de formação do MCM-41 – 1) iniciados por cristais líquidos; 2) iniciado por ânions silicato.....	54
Figura 3.9	Proposta de mecanismo para formação de MCM-41 proposto por alguns autores.....	55
Figura 3.10	Esquema representativo para formação da Lei de Bragg.....	59
Figura 3.11	Padrão de difratograma de Raios-X do MCM-41.....	61
Figura 3.12	Esquema representativo do arranjo mesoporoso hexagonal do MCM-41.....	62
Figura 3.13	Classificação das isotermas de adsorção de açodo com IUPAC.....	68
Figura 3.14	Histereses de adsorção de nitrogênio segundo IUPAC.....	69
Figura 4.1	(A) Autoclave de teflon utilizada na síntese dos materiais Mesoporos; (B) forno utilizado para manter as autoclaves durante o processo de síntese.....	78
Figura 4.2	Esquema representativo da síntese do MCM-41.....	79
Figura 4.3	Esquema representativo da síntese do Al-MCM-41.....	80
Figura 4.4	Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.....	81
Figura 4.5	Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural dos catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41.....	82
Figura 4.6	Difratômetro de Raios-X.....	83
Figura 4.7	Microscópio eletrônico de varredura.....	84
Figura 4.8	Espectrometria no infravermelho com tranformada de Fourier.....	85
Figura 4.9	Equipamento utilizado para análise das propriedades artificiais.....	86
Figura 4.10	(A) Sistema utilizado para saturação da molécula sonda sobre os catalisadores sintetizados para medida de acidez, seguida por (B) Análise termogravimétrica.....	87
Figura 4.11	Espectômetro de FRX por energia dispersiva.....	89
Figura 5.1	Curvas TG e DTG para MCM-41 não calcinado a 10°C/min.....	93
Figura 5.2	Curvas TG e DTG para Al-MCM-41 não calcinado a 10°C/min.....	93
Figura 5.3	Difratograma de Raios-X do material MCM-41.....	95
Figura 5.4	Difratograma de raios-X do material Al-MCM-41.....	96
Figura 5.5	Microscopia eletrônica de varredura para o material MCM-41 calcinado.....	97

Figura 5.6	Microscopia eletrônica de varredura para o material Al-MCM-41 calcinado.....	98
Figura 5.7	Espectro de FRX da amostra calcinada de MCM-41.....	99
Figura 5.8	Espectro de FRX da amostra calcinada de Al-MCM-41.....	99
Figura 5.9	Espectros no infravermelho obtidos para o MCM-41.....	100
Figura 5.10	Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41.....	101
Figura 5.11	Isotermas de adsorção/ dessorção no nitrogênio a 77K da amostra de MCM-41.....	104
Figura 5.12	Isotermas de adsorção/ dessorção no nitrogênio a 77K da amostra de Al-MCM-41.....	105
Figura 5.13	Curvas termogravimétricas mostrando a dessorção da n-butilamina na superfície do MCM-41.....	106
Figura 5.14	Curvas termogravimétricas mostrando a dessorção da n-butilamina na superfície do Al-MCM-41.....	107
Figura 5.15	Teor do enxofre do RAT.....	110
Figura 5.16	Espectro de infravermelho para o RAT.....	111
Figura 5.17	Curvas de TG e DTG para 24 mg de RAT.....	112
Figura 5.18	P1 da conversão do RAT em função da temperatura.....	114
Figura 5.19	P2 da conversão do RAT em função da temperatura.....	114
Figura 5.20	Energia de ativação dos P1 e P2 para o RAT.....	115
Figura 5.21	Curvas TG e DTG para o RAT, RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41 a 5 ^o C/min.....	117
Figura 5.22	Curvas TG e DTG para o RAT, RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41 a 10 ^o C/min.....	118
Figura 5.23	Curvas TG e DTG para o RAT, RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41 a 20 ^o C/min.....	118
Figura 5.24	Conversão do RAT+Al-MCM-41 no P1.....	122
Figura 5.25	Conversão do RAT+Al-MCM-41 no P2.....	122
Figura 5.26	Energia de ativação do RAT+Al-MCM-41 no P1 e P2.....	123
Figura 5.27	Conversão em função do tempo para a degradação térmica do RAT.....	125
Figura 5.28	Conversão em função do tempo para a pirólise catalítica do RAT.....	125
Figura 5.29	Energia de ativação do RAT e RAT+Al-MCM-41 no P1.....	126
Figura 5.30	Energia de ativação do RAT e RAT+Al-MCM-41 no P2.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Histórico das principais operações de refino de petróleo.....	29
Tabela 3.2	Materiais porosos e seus diâmetros de poros.....	52
Tabela 3.3	Regiões espectrais no infravermelho.....	64
Tabela 5.1	Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa para os materiais sintetizados.....	94
Tabela 5.2	Resultados obtidos relativos à difração de raios- X das amostras sintetizadas.....	96
Tabela 5.3	Resumo das atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho dos materiais não calcinados.....	103
Tabela 5.4	Propriedades estruturais das amostras sintetizadas.....	105
Tabela 5.5	Propriedades ácidas dos catalisadores mesoporosos calculados por adsorção de n- butilamina.....	108
Tabela 5.6	Densidade relativa e grau API para o RAT.....	109
Tabela 5.7	Atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho do RAT.....	111
Tabela 5.8	Resultados das quantidades dos materiais obtidos a partir das curvas TG e DTG do RAT.....	113
Tabela 5.9	Parâmetros de Isoconversão para o RAT no P1.....	116
Tabela 5.10	Parâmetros de Isoconversão para o RAT no P2.....	116
Tabela 5.11	Perdas de massa em função das razões de aquecimento.....	121
Tabela 5.12	Parâmetro de Isoconversão para o RAT+Al-MCM-41 no P1.....	124
Tabela 5.13	Parâmetro de Isoconversão para o RAT+Al-MCM-41 no P2.....	124

LISTA DE ABREVIATURA

Al-MCM-41	Estrutura mesoporosa hexagonal formada a partir de silicatos contendo Alumínio
BET	Brunauer, Emmett e Teller, autores da metodologia. Equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
BJH	Barret, Joyner, Halenda, autores da metodologia. Equação para determinação de parâmetros textuais de sólidos porosos
CTMA⁺	Cátion cetiltrimetilamônio
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
d₁₀₀	Distância interplanar entre os planos (100)
Dp	Diâmetro de poros
DRX	Difração de Raios X
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
FCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
FRX	Fluorescência de Raios- X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
(hkl)	Plano cristalográfico com Índice de Miller
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada / International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Infravermelho
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
M41S	Família de materiais mesoporosos que agrega o MCM-41, MCM-48 e MCM-50
MCM-41	Estrutura mesoporosa hexagonal formada a partir de silicatos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NAOH	Hidróxido de sódio
RAT	Resíduo Atmosférico ou Resíduo da Destilação Atmosférica

RAV	Resíduo de Vácuo
S_{BET}	Área superficial do sólido calculada pela equação BET
TG/TGA	Termogravimetria/Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 PETRÓLEO: UMA VISÃO GERAL.....	21
3.2 CONSTITUIÇÃO DO PETRÓLEO	26
3.3 REFINARIA E O ESQUEMA DE REFINO	26
3.4 PROCESSOS DE REFINO.....	28
3.4.1 Fracionamento	28
3.4.1.1 Dessalinização	28
3.4.1.2 Unidade de destilação.....	28
3.4.1.3 Desasfaltação a propano	32
3.4.1.4 Desaromatização a furfural.....	33
3.4.1.5 Desparafinação.....	33
3.4.1.6 Desoleificação.....	34
3.4.2 Conversão	34
3.4.2.1 Craqueamento térmico.....	34
3.4.2.2 Craqueamento catalítico.....	37
3.4.2.3 Hidrocraqueamento catalítico.....	39
3.4.2.4 Alquilação.....	40
3.4.2.5 Isomerização.....	41
3.4.2.6 Polimerização.....	41
3.4.2.7 Reforma	42
3.4.2.8 Tratamentos químicos	42
3.4.3 Tratamento	43
3.4.4 Blending	43
3.4.5 Outras operações	43
3.5 PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ - COLETA DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO (RAT).....	44

3.5.1	Datas marcantes.....	45
3.5.2	Descrição geral do tratamento de óleo e gás	46
3.6	MATERIAIS MESOPOROSOS	49
3.6.1	Catalisadores.....	49
3.6.2	MCM-41.....	52
3.6.2.1	Síntese do MCM-41	53
3.6.2.2	Incorporação de alumínio na estrutura do MCM-41.....	56
3.7	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	58
3.7.1	Difração de raios-X (DRX).....	58
3.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
3.7.3	Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	63
3.7.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	64
3.7.5	Análise térmica.....	66
3.7.6	Adsorção de nitrogênio.....	67
3.7.7	Estudo da acidez superficial.....	70
3.8	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO	71
3.8.1	Determinação do grau API.....	71
3.8.2	Determinação do teor de enxofre	71
3.8.3	Estudo cinético através da termogravimetria.....	72
3.9	REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS	73
3.9.1	Mecanismo para o craqueamento	74
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
4.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	77
4.1.1	Síntese do MCM-41	77
4.1.2	Síntese do Al-MCM-41.....	79
4.2	ANÁLISE TÉRMICA VIA TG/DTG	80
4.3	CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES.....	81
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS.....	82
4.4.1	Difração de raios- X (DRX)	82
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
4.4.3	Determinação da composição química via FRX.....	84
4.4.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	84

4.4.5 Adsorção de nitrogênio	85
4.4.6 Determinação da acidez superficial	86
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO ATMOSFÉRICA (RAT)	88
4.5.1 Determinação do grau API	88
4.5.2 Determinação do teor de enxofre	89
4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	90
4.5.4 Análise termogravimétrica (degradação térmica)	90
4.6 PIRÓLISE CATALÍTICA DO RAT ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	92
5.1.1 Análise termogravimétrica	92
5.1.2 Difração de raios- X (DRX)	95
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	97
5.1.4 Determinação da composição química via FRX	98
5.1.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	100
5.1.6 Determinação da área superficial via adsorção de nitrogênio	103
5.1.7 Determinação da acidez superficial	106
5.2 CARACTERIZAÇÕES DO RAT	109
5.2.1 Determinação do grau API	109
5.2.2 Determinação do teor de enxofre	109
5.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	110
5.2.4 Análise termogravimétrica	111
5.3 PIRÓLISE CATALÍTICA ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	117
5.3.1 Estudo Cinético da Pirólise Catalítica do RAT através do Al-MCM-41	122
6 CONCLUSÕES	128
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a indústria petrolífera está cada vez mais em busca de materiais que convertam hidrocarbonetos pesados em leves, de maior valor comercial, através do Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado (FCC). As zeólitas foram e ainda são largamente utilizadas como catalisadores nesse processo, pois sua atividade é atribuída às características ácidas dos sítios de *Bronsted* e/ou de *Lewis*. Contudo, as dimensões dos seus poros são muito limitadas para várias reações que envolvem moléculas grandes. Como a demanda na exploração de petróleo está cada vez maior, e este tem se tornado cada vez mais pesado, dificultando assim a difusão das moléculas maiores para os poros ativos da estrutura zeolítica.

No início dos anos 90, a descoberta dos materiais mesoporosos da família M41S foi relatada por pesquisadores do grupo *Mobil Oil Research and Development Corporation* (KRESGE et al., 1992) possibilitando a abertura de novos caminhos para a síntese de catalisadores com poros uniformes, mesoporosos, que facilitam o acesso das moléculas com alto peso molecular, presentes no petróleo e na produção da química fina. A cada dia aumenta a pesquisa desses materiais, desenvolvendo metodologias de síntese, modificações pós-síntese, além de novas formas de caracterização.

Um dos membros mais importantes desta família é o MCM-41 que apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica, altos valores de área superficial e volume de poros que podem ser modificados variando-se a razão Si/Al (ZHAO et al., 1996), o que torna este material promissor nas áreas de catálise, adsorção e outras tecnologias.

A adição de alumínio ou outros cátions trivalentes na estrutura do MCM-41 torna-o mais ativo cataliticamente em reações de craqueamento, isomerização e hidrocraqueamento (LIEPOLD et al., 1996).

Portanto, com todas essas características positivas que o MCM-41 apresenta, este vem sendo bastante estudado atualmente com o intuito de substituir futuramente os catalisadores

tradicionais das indústrias petroquímicas visando, assim, um aumento na produção de derivados leves como a gasolina.

Neste trabalho estudou-se a síntese do MCM-41 pelo método hidrotérmico, bem como a incorporação de Alumínio em sua estrutura. Esses materiais foram analisados por Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), determinação da acidez (via adsorção de *n*-butilamina), determinação da área superficial (via método de BET), Termogravimetria (TG/DTG) e Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).

A atividade catalítica do MCM-41 e MCM-41 modificado foi investigada empregando-se o resíduo atmosférico (RAT), proveniente do Pólo de Guamaré.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o estudo da pirólise catalítica do Resíduo Atmosférico (RAT) proveniente do petróleo, através do MCM-41 e Al-MCM-41, visando verificar a atividade catalítica destes para a obtenção de produtos leves e de valor agregado para o mercado.

Um outro intuito do trabalho foi o estudo e o desenvolvimento de catalisadores mesoporosos, buscando-se boa atividade mediante adição de alumínio na estrutura, seguido de várias caracterizações.

Como objetivo específico, realizou-se a síntese, caracterização e teste do desempenho de catalisadores mesoporos para pirólise do RAT, como descrito a seguir:

- Sintetizar hidrotermicamente os catalisadores heterogêneos mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41;
- Caracterizar os materiais sintetizados por DRX, FTIR, MEV, EDX, Área superficial através de adsorção de N_2 por modelo de BET e medida de acidez superficial pelo método da adsorção da *n*- butilamina;
- Caracterizar o RAT proveniente do pólo de Guamaré, através do: Grau API, Análise Térmica, EDX e FTIR.
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados para pirólise catalítica do RAT através da Análise Termogravimétrica (TG).
- Avaliar o estudo cinético da pirólise catalítica do RAT.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PETRÓLEO: HISTÓRIA E UMA VISÃO GERAL

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa do que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro.

Nos dias atuais, a indústria de petróleo é formada por um conjunto de operações que são classificadas de acordo com a sua natureza em exploração, perfuração, produção, refino e transporte. Essas operações trabalham interligadas para que a indústria funcione satisfatoriamente. O descobrimento remonta dos primórdios da civilização onde era usado para fins medicinais ou para lubrificação e era conhecido com os nomes de óleo de pedra, óleo mineral e óleo de nafta. Atribuía-se ao petróleo propriedades laxantes, cicatrizantes e anti-sépticas. Na Bíblia, o petróleo teria sido usado para calafetar a Arca de Noé. O betume, uma forma pastosa encontrada a céu aberto, teria sido o cimento aplicado na construção da Torre de Babel. Os egípcios usavam o petróleo para embalsamar os mortos e na construção das pirâmides, enquanto que os gregos e romanos, dele lançavam mãos para fins bélicos.

Somente a partir do século XVIII é que o petróleo começou a ser usado comercialmente na indústria farmacêutica e na iluminação. Como medicamento serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais. Até a metade do século passado, ainda não havia, porém a idéia de perfuração de poços petrolíferos. As primeiras tentativas aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake, que após diversas tentativas conseguiu achar petróleo em 27 de agosto de 1859. A produção ainda era modesta até 1900; por volta de 1920 era relativamente pequena, mas teve um grande crescimento logo em seguida principalmente entre 1960 e 1973, quando apresentava 47% do consumo energético mundial. Após cinco anos da descoberta nos Estados Unidos, já se tinha 543 companhias trabalhando no ramo. Esse crescimento ocorreu devido à descoberta do motor de combustão interna com o petróleo, substituindo

combustíveis como o carvão, a lenha, a turfa e o alcatrão, bastante empregados na época (SOUZA, 2001).

A história do petróleo no Brasil começou no ano de 1858, quando o Marquês de Olinda concedeu a José de Barros Pimentel o direito de extrair betume em terrenos situados nas margens do rio Marau, na Bahia. Em 1930, depois de vários poços perfurados sem sucesso em alguns estados brasileiros, o engenheiro agrônomo Manoel Inácio Bastos tomou conhecimento que os moradores de Lobato, na Bahia, usavam uma "lama preta", oleosa, para iluminar suas residências. A partir desta informação, realizou-se várias pesquisas e coletas de amostras da lama oleosa.

Em 1941, um dos poços perfurados deu origem ao campo de Candeias, o primeiro a produzir petróleo no Brasil. As descobertas prosseguiram na Bahia, enquanto o CNP estendia seus trabalhos a outros estados. A indústria nacional do petróleo dava seus primeiros passos. Após as descobertas na Bahia, as perfurações prosseguiram em pequena escala, até que, em 3 de outubro de 1953, depois de uma campanha popular, o presidente Getúlio Vargas assinou a Lei intensa 2004, que instituiu o monopólio estatal da pesquisa e lavra, refino e transporte do petróleo e seus derivados e criou a Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras.

No ano de 1963, o monopólio foi ampliado, abrangendo também as atividades de importação e exportação de petróleo e seus derivados. Um marco na história da Petrobras foi à decisão de explorar petróleo no mar. Em 1968, a companhia iniciou as atividades de prospecção offshore. No ano seguinte, era descoberto o campo de Guaricema, em Sergipe.

Entretanto, foi em Campos, no litoral fluminense, que a Petrobras encontrou a bacia que se tornou a maior produtora de petróleo do país. O campo inicial foi o de Garoupa, em 1974, seguido pelos campos gigantes de Marlim, Albacora, Barracuda e Roncador. Dos poços iniciais às verdadeiras ilhas de aço que procuram petróleo no fundo do mar, a Petrobras desenvolveu tecnologia de exploração em águas profundas e ultraprofundas - O Brasil está entre os poucos países que dominam todo o ciclo de perfuração submarina em campos situados a mais de dois mil metros de profundidade.

A flexibilização do monopólio foi outro fato importante da história recente do petróleo no Brasil. No dia 6 de agosto de 1997, o presidente Fernando Henrique Cardoso sancionou a Lei 9478 que permitiu a presença de outras empresas para competir com a Petrobras, em todos os ramos da atividade petrolífera. Neste mesmo ano, houve também a criação da ANP (Agência Nacional de Petróleo).

A partir de 2002, a Petrobras ampliou sua área de prospecção, buscando novas frentes exploratórias nas bacias de Santos e Espírito Santo e bacias ainda pouco exploradas em suas águas profundas, como as da costa sul da Bahia, Sergipe, Alagoas e da margem equatorial brasileira.

O ano de 2003 é considerado um marco na história da Petrobras. Além do expressivo volume de petróleo descoberto, foram identificadas novas províncias de óleo de excelente qualidade, gás natural e condensado, permitindo que as reservas e a produção da Companhia começassem a mudar para um perfil de maior valor no mercado mundial de petróleo.

O ano de 2006 marca a auto-suficiência sustentável do Brasil na produção de petróleo. Com o início das operações da P-50 no campo gigante de Albacora Leste, no norte da Bacia de Campos (RJ), a Petrobras alcançou a marca de dois milhões de barris por dia.

O mês de setembro de 2007 é marcado por duas grandes conquistas na indústria petrolífera, o início das obras da Refinaria Abreu e Lima, em Recife, e o batizado da Plataforma de Piranema, em Sergipe. A nova refinaria será a primeira a processar 100% de petróleo pesado, enquanto que a Plataforma de Piranema terá tecnologia pioneira no mundo, pois será a primeira unidade do tipo FPSO com casco redondo podendo operar em condições ambientais mais severas.

No início de 2008, a Petrobras foi reconhecida através de pesquisa da Management & Excellence (M&E) a petroleira mais sustentável do mundo. Em primeiro lugar no ranking, com a pontuação de 92,25%, a Companhia é considerada referência mundial em ética e sustentabilidade, considerando 387 indicadores

internacionais, entre eles queda em emissão de poluentes e em vazamentos de óleo, menor consumo de energia e sistema transparente de atendimento a fornecedores.

Atualmente, a indústria de petróleo é a mais cara do mundo (PERRY, 1997), com investimentos da ordem de bilhões de dólares. Na forma como hoje está estruturada, abrange várias áreas, dentre elas podemos citar: (SOUZA, 2001 (b)).

- a) **Exploração:** É o ponto de partida na busca do petróleo, etapa em que se realiza uma série de estudos preliminares na localização de jazidas. Nesta fase é necessário se analisar etapa muito bem o solo e o subsolo, mediante conhecimento de geologia e geofísica.
- b) **Perfuração:** É a segunda etapa da busca do petróleo. Ele ocorre em locais previamente determinados pelas pesquisas geológicas e geofísicas. Para tanto faz-se necessário, inicialmente, a perfuração de um poço pioneiro. Comprovada a existência de petróleo e a viabilidade econômica de se produzir naquela região, faz-se a perfuração de outros poços de petróleo, dando origem ao campo de petróleo.
- c) **Produção:** Revelando-se comercialmente viável, começa a etapa de produção naquele campo. Nessa etapa, o óleo pode vir a superfície impulsionado pela pressão interna dos gases do reservatório (usa-se um dispositivo chamado de árvore de natal para controlar a pressão) ou um bombeamento mecânico (cavalo de pau). A produção pode ser realizada tanto em terra (onshore) quanto no mar (offshore).
- d) **Refino:** No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados de acordo com a faixa de ebulição dos compostos.
- e) **Transporte:** É realizado por oleodutos, gasodutos, navios petroleiros e terminais marítimos. Oleodutos e gasodutos são sistemas que transportam

respectivamente, o óleo e o gás, por meio de dutos subterrâneos. Navios petroleiros transportam gases, petróleo, seus derivados e produtos químicos.

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto para a obtenção de derivados de grande interesse comercial. Engloba etapas físicas e químicas de separação que originam diversas frações de destilação. Estas são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão para fornecer os derivados finais. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (NEIVA, 1986). A Tabela 3.1 mostra um histórico das principais operações de refino.

Tabela 3.1 Histórico das principais operações de refino do petróleo (HENSHAW, 1998).

Ano	Nome do processo	Objetivo	Produtos obtidos
1862	Destilação atmosférica	Produzir querosene	Nafta
1870	Destilação a vácuo	Produzir lubrificantes	Asfalto, coque residual
1913	Craqueamento térmico	Aumento da gasolina	Combustível de navios
1916	Desulfurização	Reduzir o enxofre	Enxofre
1930	Reforma térmica	Melhorar a octanagem	Resíduos
1932	Hidrogenação	Remover enxofre	Enxofre
1932	Coqueamento	Produzir gasolina	Coque
1933	Extração com solvente	Melhorar a viscosidade de lubrificantes	Aromáticos
1935	Deceramento com Solvente	Melhorar o ponto de derramamento	Ceras
1937	Craqueamento catalítico	Obter gasolina com alto número de octanas	Petroquímico
1939	Quebra de viscosidade	Reduzir a viscosidade	Destilados superiores
1940	Isomerização	Produzir cargas para alquilação	Nafta
1942	Craqueamento catalítico em leito fluidizado	Obter gasolina com alto número de octanas	Petroquímico
1950	Deasfaltamento	Aumentar a carga de craqueamento	Asfalto
1954	Hidrodesulfurização	Remover enxofre	Enxofre
1956	Extração de mercaptanas	Remover mercaptanas	Disulfeto
1957	Isomerização catalítica	Obter moléculas com alto número de octanas	Cargas de alquilação
1960	Hidrocraqueamento	Remoção do enxofre da gasolina	Cargas de alquilação
1975	Hidrocraqueamento residual	Aumentar a qualidade da gasolina residual	Resíduos pesados

3.2 CONSTITUIÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo é constituído na sua maior parte de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos e, em menores quantidades, de compostos heteroatômicos e asfaltenos (TISSOT et al., 1984). Quando a mistura contém uma maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando contém moléculas maiores seu estado físico é líquido nas condições normais de temperatura e pressão.

A alta percentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Outros compostos orgânicos contendo nitrogênio, enxofre, oxigênio. Também estão presentes derivados metálicos e ácidos orgânicos constituindo as impurezas que surgem em toda faixa de ebulição do petróleo e tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Metais também podem ocorrer, como sais de ácidos orgânicos. Esses constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

O petróleo é um produto cuja composição varia de acordo com a sua origem natural e as condições de transporte e armazenamento. No Brasil, em particular, o petróleo bruto provém de uma variedade de diferentes campos de petróleo pesado.

3.3 REFINARIA E O ESQUEMA DE REFINO

Uma refinaria de petróleo é um complexo sistema de múltiplas operações, projetadas de acordo com o tipo de petróleo a ser processado e produtos finais desejados. Elas podem ser muito diferentes uma da outra (ABADIE, 2003).

Devido à diversificada demanda deve ser flexível para que certos derivados não se acumulem demais nos reservatórios. Por isso, há necessidade de unidades que possam converter o excesso de um produto em outro como a unidade de craqueamento catalítico e a unidade de destilação a vácuo. Além dessa necessidade, é interessante que

outros produtos mais pesados, como óleo combustível, (produto de fundo de barril) de pouco valor agregado, transforme-se em outros de maior valor, como nafta e diesel. (YAMANISHI, 2007)

Os processos de refino sofreram uma evolução bastante significativa, onde uma simples destilação tornou-se um complexo e integrado conjunto de unidades distintas para atender as necessidades do mercado consumidor. Inicialmente eram predominantemente operações de destilação. Tinham como objetivo principal a produção de querosene, já que, na época, este era o principal combustível usado para iluminação. Nafta e piche eram também produzidos. Entretanto, com o surgimento da iluminação elétrica e a invenção dos motores de combustão interna, essa situação mudou. Desta forma, gasolina e diesel passaram a serem os combustíveis de maior interesse.

A partir da década de 30, tornaram-se mais complexas, mas ainda eram essencialmente unidades de destilação. Nesta época, unidades de craqueamento e coqueamento começaram a surgir para atender a crescente demanda de gasolina. Foram introduzidas com o objetivo de melhorar a qualidade, desempenho da gasolina em termos de número de octanas e aumentar sua produção.

Os avanços na tecnologia propiciam o surgimento de novas técnicas com alta eficiência e rentabilidade, que substituem as mais antigas, de menores eficiências e maiores custos operacionais, que assim sendo, entram em obsolescência. Adicionalmente também existem as crescentes exigências ambientais por parte dos governos, sob a forma de legislações e regulamentações, e por parte dos próprios mercados, que demandam cada vez mais, produtos ditos “limpos”, e que, desta forma, forçam a indústria a implementar melhorias contínuas. Se observados nos contextos de médios e longos prazos, essas operações não podem ser consideradas estáticas, mas sim dinâmicos na constante evolução (ABADIE, 1999).

3.4 PROCESSOS DE REFINO

3.4.1 Fracionamento - É a separação do petróleo em frações que têm por finalidade desmembrar o petróleo em suas frações mais básicas, ou processar uma fração que tenha sido anteriormente gerada, para que dela se remova um grupo específico de compostos. Os processos de separação são sempre de natureza física. Modificações de temperatura e/ou pressão ou o uso de diferentes solventes efetuam a separação desejada.

Segundo Considine (1977), Epa (1995), Leffler (1985), Meyers (2003) e Shreve et al. (1977), as principais operações encontradas em uma refinaria:

3.4.1.1 Dessalinização: Antes da separação em frações, o petróleo cru precisa ser tratado para a remoção de sais corrosivos, água, metais e partículas em suspensão através de uma dessalgadora. Esses contaminantes, se não forem retirados do petróleo causam sérios danos às unidades de destilação provocando corrosão nos equipamentos além de danificarem os catalisadores que serão utilizados em etapas posteriores.

3.4.1.2 Unidade de destilação: É uma das etapas mais importantes do processamento do petróleo em refinaria, já que é responsável pelo fracionamento inicial do petróleo em diversos produtos tais como nafta, querosene, diesel, entre outros.

De modo geral, duas colunas principais fazem parte desta unidade: A de Destilação Atmosférica e à Vácuo. Outros equipamentos que podem fazer parte são as Colunas Pré-fracionadora (Torre Pré-Flash) e Debutanizadora (Estabilizadoras). A Figura 3.1 apresenta um diagrama de blocos esquemático de uma unidade de destilação. Em alguns somente a Coluna Atmosférica e de Vácuo estão presentes. Unidades de destilação com colunas pré-fracionadoras ou tambor pré-flash (com sua corrente de vapor alimentando a coluna atmosférica) não são tão eficientes energeticamente, se comparadas com a que apresenta apenas a coluna atmosférica, para as mesmas condições de retirada de produtos (JI, 2002).

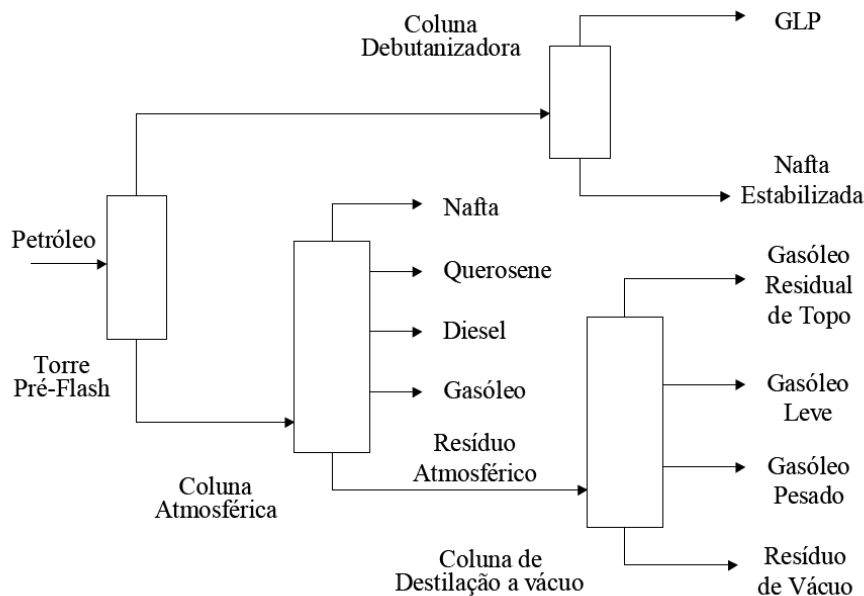


Figura 3.1 Esquema de uma unidade de destilação em uma refinaria.

- **Pré- tratamento:** O petróleo, antes de ser enviado para fracionamento, é previamente tratado para a retirada de água, sais e partículas em suspensão em uma dessalgadora. Caso os sais não sejam removidos do petróleo, os equipamentos e tubulações serão expostos ao ataque dos íons cloreto e ao ácido clorídrico que é formado em altas temperaturas. A formação do ácido é possível e, conseqüentemente, a existência da corrosão dos equipamentos.

O processo de dessalgação é, normalmente, realizado submetendo o petróleo previamente aquecido por uma rede de trocadores de calor a cargas eletrostáticas de alta tensão para concentrar a água com sais no fundo da dessalgadora. Neste caso, água quente é adicionada ao petróleo para que os sais se dissolvam nesta. Outra maneira de retirar os sais é adicionar água e surfactantes ao petróleo. Aquecendo-se a mistura, a água contendo os sais e impurezas deslocam-se para o fundo de onde é retirada. Ambos os processos são contínuos. Além disso, um processo menos utilizado envolve filtrar o petróleo aquecido (YAMANISHI, 2007).

- **Destilação Atmosférica:** O processo de refino do petróleo é normalmente iniciado por destilação à pressão atmosférica, onde obtem-se hidrocarbonetos separados por diferença dos pontos de ebulição e o resíduo da destilação, chamado Resíduo Atmosférico (RAT), geralmente é bastante pesado. Este é também submetido a

tratamento térmico, para obtenção de frações com um valor comercial (GONÇALVES, 2005).

Este processo se inicia após o processo de dessalgação, onde o petróleo é submetido a uma rede de trocadores de calor para pré-aquecimento antes de alimentar o forno e em seguida, a Coluna Atmosférica. Caso, a Unidade de Destilação possua pré-fracionamento, o petróleo é processado em coluna pré-fracionadora ou torre pré-flash, obtendo-se nafta instável no topo. O produto de fundo obtido através do pré-fracionamento é aquecido novamente por uma rede de trocadores de calor, e em seguida, um forno. Finalmente, após este aquecimento, esse material de fundo é processado atmosféricamente.

Geralmente, em processos de destilação do petróleo, a alimentação da coluna atmosférica é aquecida em torno de 340°-370°C. A máxima temperatura possível para a corrente de alimentação é em torno de 377°C, já que acima dessa, o petróleo começa a sofrer degradação térmica, levando à formação de coque. Isto pode causar falha no funcionamento da unidade devido ao depósito de coque na tubulação e na coluna. A essa temperatura, boa parte do petróleo já se encontra vaporizada e essa carga alimenta então uma torre de destilação à pressão atmosférica.

Devido à própria complexidade do petróleo (que pode ser considerada como mistura de uma série de componentes), a Coluna Atmosférica, denominada também como Torre Atmosférica, torna-se extremamente complexa. Esta não é uma coluna de destilação convencional. Segundo Bagajewicz et al. (2001), quando comparada a uma destilação convencional, a destilação do petróleo tem características específicas como: grande quantidade de processamento, grande variação de temperatura ao longo da torre e ausência de refeedor. Produtos de destilação de misturas complexas são misturas complexas em si (PERRY et al., 1997). De fato, todos os produtos originários da destilação do petróleo na Coluna Atmosférica são misturas de vários componentes (hidrocarbonetos), especificadas em termos de suas condições de destilação dentro de normas estabelecidas (ensaio de destilação ASTM D86). Além dos produtos principais, a Coluna Atmosférica gera como produto de fundo, o Resíduo Atmosférico (YAMANISHI, 2007).

À pressão atmosférica, as torres de destilação possuem em seu interior bandejas ou pratos de fracionamento que permitem a separação do petróleo cru nas suas diversas frações, pela diferença de seus pontos de ebulição, porque à medida que os pratos ficam mais próximos ao topo a temperatura deles vai diminuindo. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja ficam aí retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno se repete. Em alguns pontos os produtos são removidos da torre, de acordo com as temperaturas limite de destilação das frações desejadas. Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre, sendo eles os vapores de nafta leve e GLP. Quando toda operação ocorre em condições próximas da atmosférica tem-se como produtos laterais o óleo Diesel, o querosene e a nafta pesada.

Os componentes mais pesados, que podem não ser vaporizadas na coluna, são retirados no fundo da coluna, sob a forma de asfaltos ou cru reduzido, e serão separadas mais adiante na destilação a vácuo, onde ainda podem ser retiradas frações importantes. O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da coluna é conhecido como Resíduo Atmosférico (RAT), e dele ainda podem ser retiradas frações importantes por destilação a vácuo, segundo estágio do refino do petróleo (GONÇALVES, 2002).

- **Coluna Debutanizadora (Estabilizadora):** Tem a função de estabilizar a nafta que contem os componentes mais voláteis de baixo ponto de ebulição, ou seja, remove-los, pois estes elevam a pressão de vapor. Se não forem retirados estes componentes mais leves, a nafta será volatilizada à pressão atmosférica, não podendo ser armazenada adequadamente em reservatórios.

A Coluna Debutanizadora permite a obtenção de GLP como produto de topo e Nafta Estabilizada como produto de fundo. A coluna é operada com condensador e refeedor. O condensador permite que o vapor do topo da coluna seja condensado. Já, o refeedor permite que parte do produto de fundo seja aquecido e vaporizado, retornando à coluna.

Normalmente, condensadores operam com água como fluido refrigerante. Assim, a pressão de operação de uma Coluna Debutanizadora deve ser aquela necessária de modo que o vapor possa ser condensado a uma faixa de temperatura superior à temperatura de entrada da água no condensador. A nafta é comprimida para colunas estabilizadoras mantidas a uma pressão de aproximadamente 100 psi (689 kPa) e operadas com refluxo, segundo SPEIGHT et al., (1999 b).

- Destilação a Vácuo: O resíduo de fundo da unidade de destilação atmosférica, que não pode ser destilado sob pressão atmosférica sem sofrer decomposição térmica, é então encaminhado para a unidade de destilação a vácuo.

Nessa, a carga é aquecida em fornos e, em grande parte, vaporizada ao entrar na torre. Os hidrocarbonetos atravessam bandejas de fracionamento e são coletados em duas saídas laterais, obtendo-se então: gasóleo leve (GOL) e gasóleo pesado (GOP), assim como na destilação convencional. O GOL é mais pesado que o óleo Diesel e pode, em certas ocasiões, ser a ele misturado, desde que seu ponto final de ebulição não seja muito elevado. O GOP é um produto importante pois, juntamente com o gasóleo leve, servem como carga para as unidades de craqueamento catalítico ou pirólise.

O produto residual da destilação a vácuo conhecido como resíduo de vácuo (RV), é formado por hidrocarbonetos de elevado peso molecular e contem impurezas, contudo, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto. Em algumas refinarias é utilizado para alimentar a unidade de coqueamento de onde obtem-se o coque, produto vendido como combustível para a metalurgia e indústria cerâmica.

As Colunas de Destilação de Vácuo são, geralmente, operadas em pressões em torno de 50-100 mmHg e com injeção de vapor no fundo. Já, as colunas de destilação de vácuo sem injeção de vapor no fundo operam em pressões em torno de 10-20 mmHg (YAMANISHI, 2007).

3.4.1.3 Desasfaltação a Propano: Processo no qual se converte o resíduo mais pesado (GOP), em frações como o gasóleo, gerando asfalto como produto residual.

O GOP é extraído por ação de um solvente, no caso propano líquido a alta pressão, frações lubrificantes de alta viscosidade e de grande valor comercial contidas no resíduo da etapa de destilação a vácuo. O processamento desse gásóleo, que seria impossível de obter-se por meio da destilação, torna-se viável por meio da utilização de um solvente apropriado, propano liquefeito sob alta pressão, devido às suas propriedades exclusivas, é usado no processo de extração.

O asfalto recuperado pode ser misturado a outros asfaltos ou combustíveis pesados, ou pode ser usado como carga para outras unidades.

O estágio de recuperação de propano gera águas contaminadas com propano, que são usualmente enviadas para as estações de tratamento de efluentes da refinaria.

3.4.1.4 Desaromatização a Furfural: Após o processo nas unidades de destilação a vácuo e desasfaltação a propano, todos os cortes básicos de lubrificantes já foram gerados. Visando melhorar algumas de suas propriedades físicas, estes precisam ser submetidos à processos de tratamento, onde a qualidade será sensivelmente melhorada (MARIANO, 2001).

A desaromatização a furfural é um processo típico de produção de lubrificantes, e consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados com alto peso molecular por um solvente específico, no caso, o furfural.

O extrato aromático, subproduto desse processo, é um óleo pesado e viscoso, que pode ser utilizado como óleo extensor de borracha sintética, ou pode ser adicionado ao óleo combustível da refinaria. O produto principal, o óleo desaromatizado, é estocado para posterior processamento.

3.4.1.5 Desparafinação: Tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos (mais especificamente as n-parafinas), caracterizados por altos pontos de fluidez. Esses compostos precisam ser retirados do óleo lubrificante, caso contrário, dificultariam seu escoamento, especialmente a baixas temperaturas, prejudicando a sua

capacidade de lubrificação. A remoção das parafinas é realizada por extração com solvente. O resíduo oleoso retirado pode ser incorporado à carga do gasóleo para a unidade de craqueamento catalítico.

3.4.1.6 Desoleificação: Processo idêntico à desparafinação, sendo apenas realizada sob condições mais severas, visa remover o óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como um produto de uso comercial, o que não seria possível sem essa unidade.

A fração oleosa, removida pela ação do solvente e da filtração, por tratar-se de um gasóleo, normalmente é enviada ao craqueamento, depois de purificada. Ela também pode ser aproveitada para a produção de geléias, óleos, vaselinas e outros produtos farmacêuticos.

3.4.2 Conversão – Os processos de conversão têm como objetivo transformar determinadas frações do petróleo em outras de maior interesse econômico. Este processo ao contrário do de separação, tem natureza química e se utiliza de reações de decomposição (craqueamento térmico ou catalítico), união (alquilação e polimerização), alteração (isomerização e reforma catalítica).

Os processos de conversão normalmente possuem elevada rentabilidade, pois transformam frações de baixo valor comercial, como é o caso dos gasóleos e dos resíduos de destilação, em outras frações de maiores valores de mercado. A presença de unidades de conversão nas refinarias eleva a complexidade da mesma.

3.4.2.1 Craqueamento Térmico: É um dos processos mais antigos que existe. Segundo Kan'Yanov et al. (1996) e Yang et al. (1998) este processo tem o objetivo de reduzir o peso molecular da mistura de hidrocarbonetos pela simples aplicação de calor sem sofisticções adicionais como, por exemplo, a adição de hidrogênio

No craqueamento térmico, gasóleos pesados e o resíduo da destilação a vácuo são normalmente as correntes de alimentação. A carga é aquecida numa fornalha ou

outra unidade de aquecimento, até uma temperatura de mais de 500 °C, e então, direcionada para um reator que é mantido a uma pressão de cerca de 9,5 atm. Após a etapa do reator, a corrente de saída é misturada com a de reciclo, mais fria, que interrompe as reações de craqueamento, passando para uma câmara de vaporização, onde a pressão é reduzida e as frações leves são vaporizadas e removidas. Os constituintes mais leves alimentam uma torre de fracionamento, onde as várias frações são então separadas. Os produtos de “fundo” consistem em resíduos pesados, e parte deles é reciclada para resfriar a corrente que deixa o reator. A outra parte é, usualmente, misturada a outros óleos combustíveis.

Comparado ao craqueamento catalítico, o térmico tem a desvantagem de trabalhar a pressões elevadas (25 a 70 kg/cm²), enquanto que o primeiro trabalha em pressões bem baixas (1 a 3 kg/cm²).

Uma outra desvantagem refere-se ao rendimento dos produtos obtidos, pois o processo térmico fornece um maior rendimento em coque e gás combustível e o catalítico tem maior rendimento em nafta e GLP. Além disso, a nafta obtida no processo térmico apresenta uma grande quantidade de moléculas insaturadas, mono e di – olefinas, compostos esses que favorecem a formação de gomas, fato altamente indesejável.

Esses e outros fatores, aliados a problemas de natureza econômica e operacional tornaram o craqueamento térmico obsoleto frente ao processo catalítico, e por esse motivo ele tem sido amplamente substituído. Atualmente, a maior parte das refinarias não mais o emprega.

O craqueamento térmico pode assumir 3 configurações básicas: quebra de viscosidade, craqueamento em fase vapor e coqueamento (HENSHAW, 1998).

A quebra de viscosidade é o tipo mais brando de craqueamento térmico (450 a 500⁰ C). O objetivo do processo é diminuir a viscosidade de resíduos de óleo pesado que são provenientes da destilação atmosférica, bem como a obtenção de um maior rendimento em gásóleo para posterior craqueamento catalítico e produção de gasolina.

O craqueamento de correntes de vapor ocorre em temperaturas altas (800 a 870⁰C) e a pressões acima da atmosférica, e é utilizado em refinarias para a produção de hidrocarbonetos olefínicos de várias cargas para a produção de petroquímicos. A faixa de hidrocarbonetos na alimentação varia desde etano até gás óleos. O etano, butano e a nafta são as principais fontes de alimentação.

Já o coqueamento é a forma mais severa de craqueamento térmico, no qual o resíduo pesado do petróleo (asfalto) é convertido em diesel e querosene, gerando coque como produto final. Produz também uma estreita faixa de gasolina (nafta coqueada) e várias frações de destilados médios, usados na carga de craqueamento catalítico (SOUZA, 2001).

O resíduo pesado proveniente da destilação a vácuo é, normalmente, a carga utilizada na unidade de coqueamento (Figura 3.2). O processo tem início com o aquecimento e introdução desta carga diretamente no fundo da fracionadora. Os produtos leves saem pelo topo da unidade e o pesado é enviado a uma fornalha onde é aquecido a 480⁰C. Ao sair da fornalha, passam aos tambores de coque, para a formação do coque permanecendo entre 430- 450⁰C durante 24 horas (GONÇALVES, 2002).

O coqueamento produz o chamado coque de petróleo, que é composto por carbono sólido e hidrocarbonetos, além de conter quantidades variáveis de impurezas. O coque é usado como combustível para plantas de geração de energia, se o seu conteúdo de enxofre for suficientemente baixo. Ele também tem outras aplicações, servindo de matéria – prima para a confecção de muitos produtos de carbono e grafite, tais como anodos para a produção de alumínio e eletrodos para a produção de fósforo elementar, dióxido de titânio, carbetos de cálcio e carbetos de silício.

Vários processos diferentes são utilizados nas refinarias para a produção de coque; o chamado “coqueamento retardado” é o mais amplamente usado atualmente, mas espera-se que o coqueamento fluido se torne um importante processo no futuro.

3.4.2.2 Craqueamento Catalítico: Processo responsável pela conversão de frações mais pesadas em frações mais leves, principalmente, a gasolina, através da utilização de calor, pressão e um catalisador para efetuar a quebra das moléculas pesadas.

O craqueamento catalítico substituiu o térmico, pois através dele é possível produzir gasolina com uma octanagem superior, assim como menores quantidades de óleos pesados. A corrente de alimentação deste processo pode ser o resíduo da destilação atmosférica (RAT), de vácuo (RV), gasóleo ou uma combinação destas. Utiliza-se um catalisador para este processo, onde a maioria é composto de: um aluminossilicato cristalina(a zeólita), uma alumina, uma argila (usualmente caulim), um ligante (geralmente um sol de sílica).

As unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), segundo Den et al. (1999), Bionda et al. (2000) e Sugungun et al. (1998), são as mais habitualmente utilizadas atualmente para converter frações de petróleo de baixo valor, como o gasóleo pesado (GOP) e o resíduo da destilação atmosférica (RAT) em produtos de alto valor e demanda no mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo (GLP). Nos processos de leito fluidizado (Figura 3.2), o óleo e seu vapor, pré – aquecidos a uma temperatura de cerca de 300⁰C, entram em contato com o catalisador quente, e a mistura atinge temperaturas que vão de 550 a 580⁰C, dentro do próprio reator ou antes, na própria linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de “*riser*”, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, ou seja, onde as cadeias moleculares da carga, pela ação da temperatura e do catalisador, são quebradas, dando origem a hidrocarbonetos de cadeia menores tais como: GLP e gasolina.

O produto que fica depositado no fundo da fracionadora é constituído de frações pesadas residuais de craqueamento e de partículas do catalisador que foram arrastadas pela corrente que deixou o reator.

Este resíduo é enviado a um vaso de decantação, onde pelo topo sai o óleo decantado, isento de partículas sólidas. No vaso decantador, além do óleo decantado, é obtida uma borra de óleo e catalisador que é reciclada ao reator. (GONÇALVES, 2002).

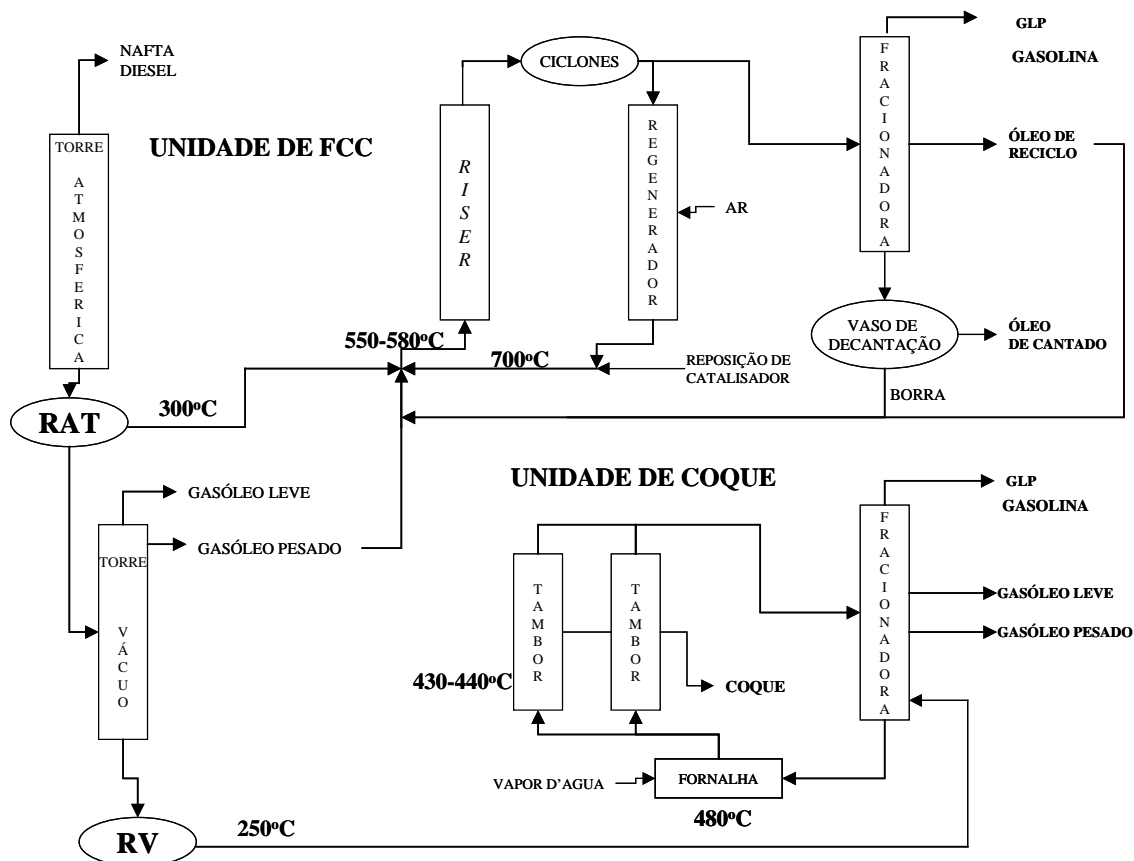


Figura 3.2 Esquema das unidades de craqueamento catalítico e coqueamento de uma refinaria.
Fonte: GONÇALVES, 2002.

O catalisador, numa refinaria, é submetido a temperaturas em torno de 550°C durante o craqueamento e desse processo resulta a formação tanto de produtos nobres como também depósito de coque na sua superfície. Esse promove sua desativação, uma vez que obstrui os sítios catalíticos. Esse fato, no entanto, é revertido por meio de queima, sendo denominado de desativação reversível. O catalisador coqueado é queimado em um regenerador a 700°C retomando parte da atividade. É necessário, porém, um descarte e reposição periódica de até 5% do material para manutenção da atividade catalítica. Isso se deve à desativação irreversível que ocorre nesses (MOTA, 2005).

Os componentes mais pesados presentes nos resíduos de destilação, asfaltenos, são os principais responsáveis pela formação do coque (SPEIGHT, 1994). Então, quando o RAT, usado como carga para a unidade de FCC, é obtido de um óleo pesado, ou seja, rico em asfaltenos, a quantidade de coque que se forma durante o processo é

grande. A deposição de coque na unidade de FCC é desejável até certo ponto. Em excesso, este material pode acarretar problemas no funcionamento da unidade e perdas na produção desejada.

Neste processo, o catalisador é um granulado muito fino, e, quando misturado com o vapor, apresenta muitas das propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de óleo que permaneça sobre o catalisador é removido através de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas.

No Brasil, existem unidades de FCC que operam com uma quantidade de catalisador da ordem de 500 toneladas, com uma recirculação de catalisador da ordem de 30 a 40 toneladas por minuto. O contato de 1 a 4 segundos da carga de catalisador no “riser”, é tempo suficiente para converter praticamente toda fração pesada em frações mais leves.

3.4.2.3 Hidrocraqueamento Catalítico: É um processo realizado sob pressão elevada de hidrogênio. Este tem presença do hidrogênio tem como função reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição, e hidrogenar as mono e di – olefinas que são formadas durante o processo de craqueamento, aumentando, deste modo, a estabilidade química dos produtos finais (MARIANO, 2001).

O hidrocraqueamento normalmente utiliza um reator de leito fixo, onde a quebra das moléculas ocorre sob uma pressão considerável (80 – 140 atm), em presença de hidrogênio.

As frações que sofrem hidrocraqueamento são aquelas mais difíceis de serem quebradas no craqueamento catalítico. Incluem os óleos combustíveis residuais, destilados médios e óleos cíclicos. O uso do hidrogênio suprime a formação de materiais residuais pesados e aumenta a produção de gasolina ao reagir com os produtos craqueados. No entanto, esse processo também quebra as moléculas pesadas que contêm

enxofre e nitrogênio, liberando impurezas que podem potencialmente sujar o catalisador. Por essa razão, as cargas passam usualmente por um hidrotreatamento a fim de que sejam removidas tais impurezas, antes de serem mandadas para o hidrocraqueador catalítico. A água também tem um efeito danoso sobre o catalisador, e por este motivo deve ser anteriormente removida. A remoção da água é feita através da passagem de uma corrente de alimentação através de sílica gel ou outro agente dessecador (MARIANO, 2001).

A maioria dos catalisadores consiste em compostos de cobalto e molibdênio suportados em alumina e compostos de níquel e vanádio com alumina e zeólitas. As correntes de alimentação são tratadas inicialmente com hidrogênio, a fim de se remover o gás sulfídrico e a amônia que, do contrário, podem envenenar o catalisador.

Os catalisadores de hidrocraqueamento são regenerados, normalmente, após um período de dois a quatro anos de utilização. Deste modo, pouca ou nenhuma emissão atmosférica é gerada pelos processos de regeneração, ao contrário do processo de craqueamento catalítico convencional.

3.4.2.4 Alquilação: É um processo utilizado para produzir gasolina de alta octanagem a partir do isobutano formado principalmente durante o craqueamento catalítico ou durante as operações de coqueamento, mas também proveniente das etapas de reforma catalítica (que será descrita mais adiante), destilação ou processamento do gás natural (MARIANO, 2001).

Este processo tem como objetivo a reunião de duas moléculas, usualmente uma olefina e uma isoparafina, a fim de originar uma terceira, de peso molecular mais elevado e mais ramificada. Esta síntese pode ser feita através do uso de energia térmica ou de catalisadores, normalmente ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico.

Uma unidade de alquilação é constituída de duas seções principais: uma seção de reação e uma seção de recuperação dos reagentes e purificação do catalisador.

3.4.2.5 Isomerização: É usado para promover a alteração da forma de uma molécula sem remover ou adicionar nada na molécula original.

Normalmente, parafinas tais como butano e pentano são convertidas em isoparafinas, que têm maior octanagem. As reações de isomerização ocorrem em temperaturas na faixa de 90 – 200⁰C, na presença de um catalisador que usualmente consiste em platina sobre algum material de suporte. Dois tipos de materiais para o processo estão atualmente em uso. Um requer a contínua adição de pequenas quantidades de cloretos orgânicos, que são convertidos em ácido clorídrico no reator. Neste tipo de reator, a corrente de alimentação deve estar livre de oxigênio, inclusive de água, a fim de se evitar problemas de corrosão e desativação do catalisador. O outro tipo de material utiliza uma peneira molecular como suporte e não requer que a carga esteja seca ou livre de oxigênio (MARIANO, 2001).

Os catalisadores requerem uma atmosfera de hidrogênio, a fim de minimizar a formação e deposição de coque; entretanto o consumo de hidrogênio é desprezível. O material precisa ser repostado, normalmente, a cada dois ou três anos de uso ou mais. A platina é recuperada do catalisador usado em instalações fora da refinaria. Os produtos leves que saem na corrente que deixa o reator são retificados, e então enviados a uma unidade de tratamento de gases ácidos.

3.4.2.6 Polimerização: É um processo de conversão ocasionalmente utilizado para converter propano e butano em componentes de gasolina de alta octanagem. Este processo é similar à alquilação, no que diz respeito à sua alimentação e aos produtos gerados, mas é freqüentemente usado como uma alternativa mais barata à mesma.

As reações usualmente ocorrem sob altas pressões e na presença de ácido fosfórico, que age como catalisador. A carga de alimentação precisa estar livre de enxofre, pois tal elemento envenena o catalisador; de substâncias alcalinas, que o neutralizam e de oxigênio, que afeta as reações. A fim de que se alcance tal fim, a corrente de propano e butano passa por uma etapa de lavagem cáustica para que os mercaptanas sejam removidas e, depois, por um tratamento com uma amina (será mais detalhadamente descrito adiante) para que o gás sulfídrico seja retirado. Após isso, é

lavada com água, para que os resíduos da lavagem cáustica e da amina sejam eliminados e, finalmente, é dessecada passando através de sílica gel ou de peneiras moleculares dessecadoras (MARIANO, 2001).

O catalisador gasto, que usualmente não é regenerado, é ocasionalmente disposto como resíduo sólido.

3.4.2.7 Reforma: É o processo em que há necessidade de combinar hidrocarbonetos menores para fazer outros maiores. Converte os hidrocarbonetos parafínicos de cadeia aberta e naftenos em aromáticos, aumentando-se o número de octanos da nafta, para ser utilizada na produção de gasolina e em hidrocarbonetos aromáticos nobres (Benzeno, Tolueno e Xilenos), para serem posteriormente isolados. Gera hidrogênio como subproduto e acaba sendo utilizado em processos de hidrotatamento. Neste processo também são produzidas pequenas quantidades de gás combustível e GLP (YAMANISHI, 2007).

O principal processo é a reforma catalítica, que utiliza um catalisador (platina, mistura de platina-rênio) para transformar a nafta de baixo peso molecular em aromáticos.

3.4.2.8 Tratamentos Químicos: No refino de petróleo, os tratamentos químicos são usados para eliminar ou modificar as propriedades indesejáveis associadas à presença das diversas contaminações que o óleo bruto apresenta, especialmente aquelas oriundas de compostos que contém enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas.

Tais processos de tratamento são necessários, pois os derivados de petróleo, tais como são produzidos, nem sempre se enquadram nas especificações requeridas, especialmente no que diz respeito ao teor de enxofre.

Os principais tratamentos efetuados nas refinarias são: Tratamento bender, a lavagem cáustica, o tratamento mercox e com DEA.

3.4.3 Tratamento: Processos com o objetivo de preparar os produtos finais. Podem incluir a remoção ou separação dos aromáticos e naftenos assim como as impurezas e contaminantes indesejáveis. Alguns exemplos: dessalinização, remoção de enxofre (hidrotratamento), entre outros (YAMANISHI, 2007).

3.4.4 Blending (Mistura de produtos): É o processo de mistura e combinação de frações de hidrocarbonetos, aditivos, e outros componentes para produzir produtos finais com propriedades específicas.

O equipamento especialmente usado para se misturar correntes é o misturador, ou *mixer*, que transforma as várias correntes de entrada em uma corrente de saída homogênea. Mas, freqüentemente, as misturas são realizadas na refinaria nos próprios tanques e esferas de destino dos produtos e, às vezes, até na porta de carga de algumas unidades de processo (p.ex: Dois tanques de cru enviam ao mesmo tempo para a unidade de destilação para favorecer um determinado corte, ou ajustar a densidade da carga). Dificilmente as misturas são feitas no duto de entrega, por ser esta uma medida muito arriscada, pois pode arruinar as propriedades do produto durante sua entrega (YAMANISHI, 2007).

3.4.5 Outras Operações: Muitas das operações importantes de uma refinaria não estão diretamente envolvidas com a produção de derivados, mas desempenham um papel de suporte. Essas operações são: processo de produção de hidrogênio, tratamento de gás e recuperação de enxofre, tratamento e resfriamento de água, produção de aditivos, limpeza dos trocadores de calor e outros.

A Figura 3.3 apresenta um diagrama básico, exemplificando uma refinaria de petróleo composta de algumas importantes unidades descritas nos itens acima.

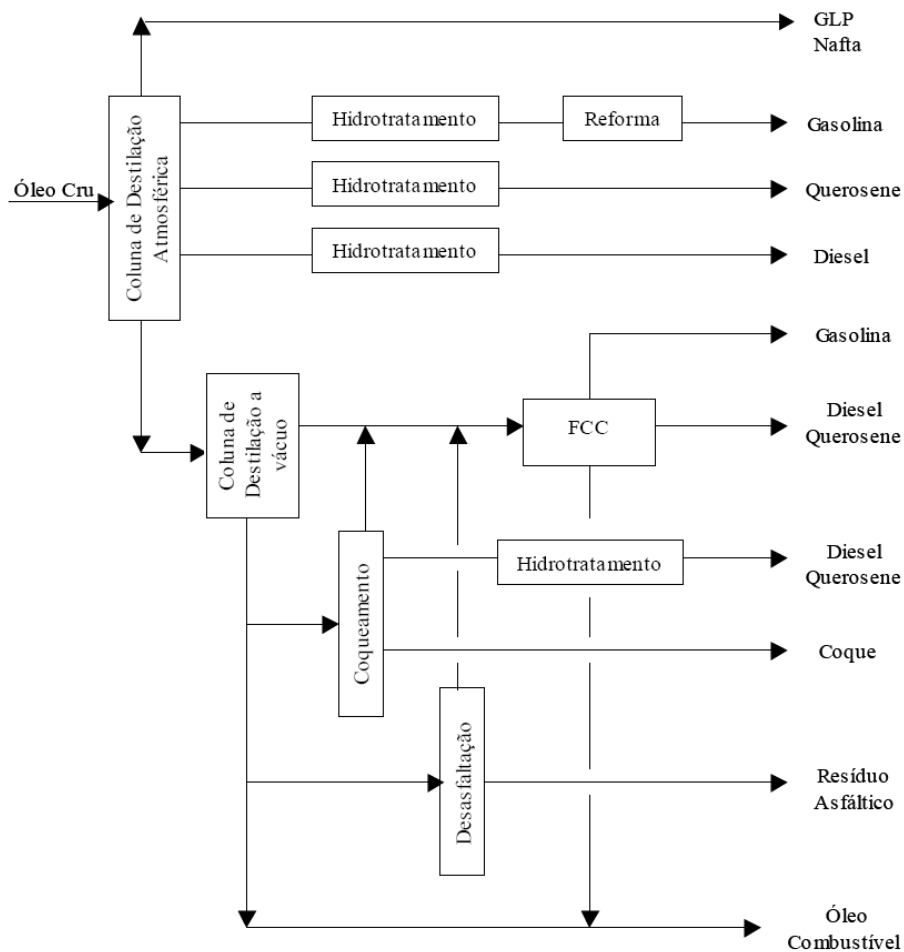


Figura 3.3 Esquema básico de uma refinaria de petróleo.

3.5 Pólo industrial de Guamaré- Coleta do Resíduo Atmosférico (RAT)

Localizado a 180 km a noroeste de Natal e a 8 km da cidade de Guamaré, o Pólo de Guamaré (Figura 3.4), faz parte da Unidade de Negócio de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará, a UN-RNCE. O Pólo recebe todo o petróleo e gás natural produzidos nos campos marítimos e terrestres da Bacia Potiguar. Nas modernas instalações da unidade, são desenvolvidas as atividades de tratamento e processamento do petróleo e gás natural que serão transformados em produtos de consumo para o mercado.

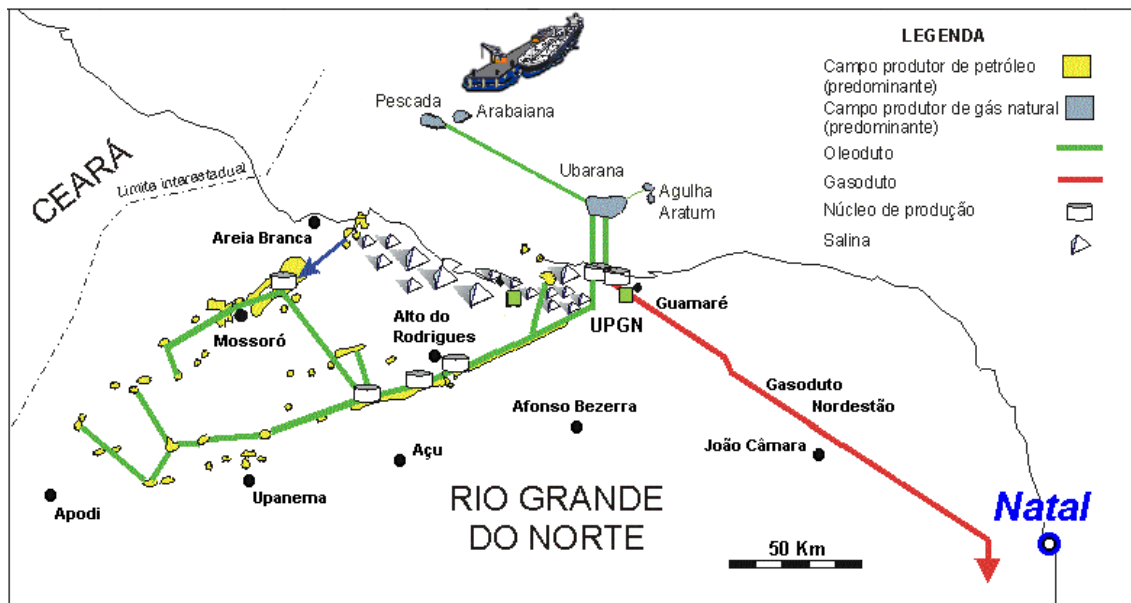


Figura 3.4 Mapa de Localização do Pólo de Guamaré.
Fonte: NUPEG, 2008.

O Pólo de Guamaré conta com um terminal de armazenamento e transferência de petróleo, três unidades de processamento de gás natural (UPGN), uma planta de produção de diesel, uma unidade de QAV e uma planta experimental de biodiesel, duas estações de tratamento de efluentes, que tratam a água que é separada do petróleo, antes de devolvê-las ao meio ambiente pelos emissários submarinos (NUPEG, 2008).

3.5.1 Datas Marcantes

1973 – Devido ao grande potencial de produção do campo de Ubarana surge a necessidade de se construir uma Unidade Industrial de Processamento (futuro Pólo Industrial de Guamaré).

1983 – Início do funcionamento do Pólo Industrial de Guamaré.

1985 – Construção da primeira UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural).

1986 – Construção do terminal de armazenamento e transferência.

1992 – Construção de uma estação de tratamento de óleo e de uma estação de tratamento de efluentes.

1997 – Certificação ISO 9002 para o processo de produção de gás industrial e gás de cozinha.

1998 – Certificação ISO 9002 para o processo de produção de petróleo.

1999 – Início de operação da unidade de diesel.

2001 – Início de operação da nova unidade de diesel e da instalação da segunda UPGN.

2002 – Início da instalação da unidade de QAV – Querosene de Aviação.

2005 – Início de operação da unidade de QAV – Querosene de Aviação.

2005 – Início de operação da unidade experimental de Biodiesel.

2006 – Início da operação da UPGN III.

3.5.2 Descrição Geral do Tratamento e Processamento de Óleo e Gás

No Pólo Industrial de Guamaré, são realizados o tratamento e processamento do petróleo e gás natural proveniente dos campos de terra e de mar da bacia UN-RNCE. O petróleo bruto do campo de Ubarana passa por um processo de separação com a finalidade de se recuperar o gás natural remanescente. É submetido, em seguida, a um tratamento térmico, objetivando a sua especificação em termos de teor de água e salinidade na ETO - GMR. O petróleo tratado segue para os tanques de carga da unidade de diesel.

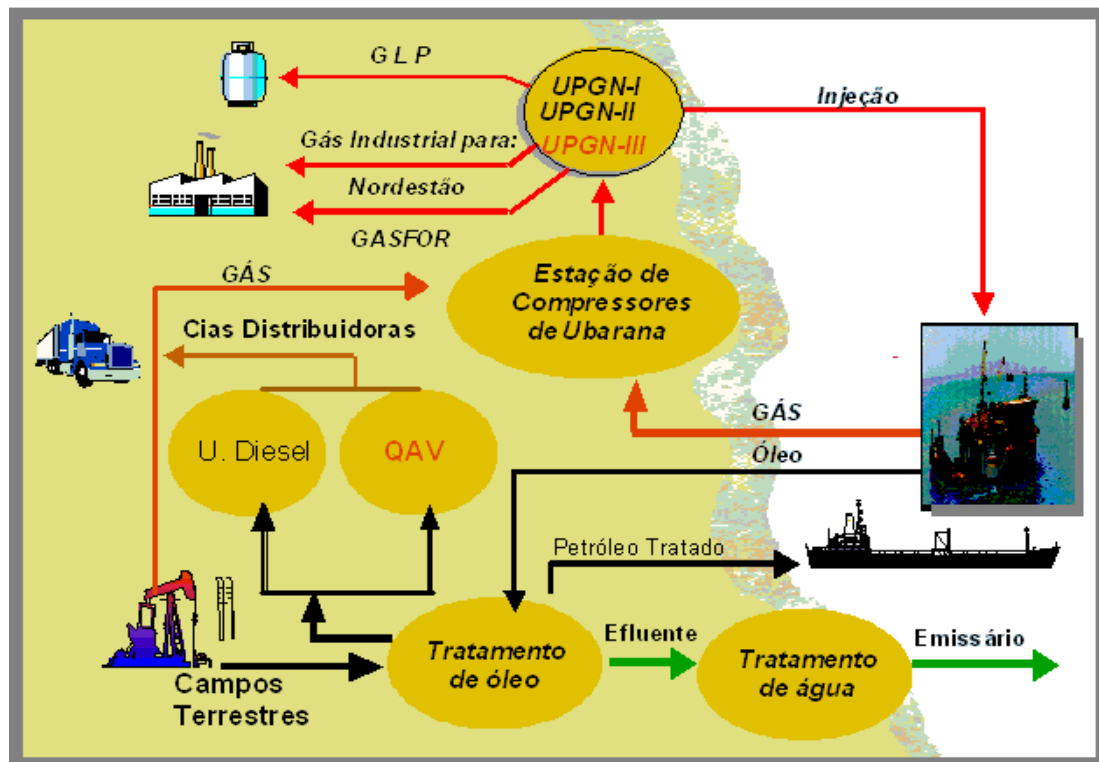


Figura 3.5 Macrofluxo do processo produtivo.

O petróleo bruto proveniente dos campos terrestres é recebido em tanques de separação, com a finalidade de remover a água livre. Em seguida o petróleo é submetido a tratamentos térmico e eletrostático, com a finalidade de remover o restante da água, que está emulsificada. Parte desse petróleo tratado alimenta os tanques de carga da unidade de diesel e Querosene de Aviação (QAV). A outra parte do petróleo dos campos terrestres, após tratamento, é entregue à TRANSPETRO para armazenamento, e posterior transferência aos navios tanques, os quais efetuarão o transporte para as refinarias (ABAST) onde será transformado nos vários derivados como gasolina, diesel, óleo combustível e outros (NUPEG, 2008).

O petróleo bruto dos campos de Pescada e Arabaiana são recebidos em um coletor de condensado (slug-catcher), responsável pela separação das fases gasosa e líquida. A fase gás é enviada para a ECUB (Estação de compressores de Ubarana), passando previamente por um tratamento para remoção dos compostos sulfurosos, prejudiciais aos processos subsequentes. A fase líquida do slug-catcher é tratada na Unidade de estabilização de condensado de Pescada e Arabaiana, onde através de

tratamento térmico e quebra de pressão o gás natural remanescente é recuperado e a água é drenada para a estação de tratamento de efluentes. O petróleo tratado dos campos de Pescada e Arabaiana são, por fim, enviado para os tanques de carga.

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

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

Gás liquefeito de petróleo (GLP), conhecido como gás de cozinha, composto pelas frações intermediárias;

Gás industrial, composto pelas frações leves e

Gasolina natural composta pelas frações mais pesadas do gás.

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

O GLP é armazenado em esferas sendo transferido e faturado diariamente para as carretas transportadoras pertencentes aos clientes, ou através de dutos, cujo abastecimento é feito na área de carregamento. A gasolina natural é enviada para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres (NUPEG, 2008).

Na Unidade de Diesel é produzido o óleo diesel utilizando o processamento do tipo destilação atmosférica. Depois de produzido, o óleo diesel é armazenado em tanques, sendo transferido diariamente para as carretas, pertencentes a TRANSPETRO, cujo abastecimento é realizado na área de carregamento. É também produzida a NAFTA e o RAT (Resíduo Atmosférico), que são enviados para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres.

Na unidade de QAV são produzidos o diesel e querosene por destilação atmosférica. Depois de destilado, o querosene é tratado na unidade de tratamento

cáustico regenerativo, onde é especificado o querosene de aviação (QAV). Depois de produzido, o QAV é armazenado em tanques e transferido para a BR Distribuidora através de duto ou por carretas. Depois de produzido, o óleo diesel é armazenado em tanques. A transferência da produção ocorre diariamente para a BR distribuidora através de duto ou para as carretas, pertencentes a TRANSPETRO, cujo abastecimento é realizado na área de carregamento. Na unidade de QAV também é produzido a NAFTA e o RAT (resíduo atmosférico), que são enviados para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres e marítimos.

3.6 MATERIAIS MESOPOROSOS

A obtenção de materiais com estrutura porosa é de grande importância, pois são importantes tanto na atividade industrial, sendo utilizados como adsorventes catalisadores, e suportes catalíticos como também pela grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, como: semicondutores, clusters, fotossensores, e outros (SAYARI, 1996).

A IUPAC classifica os materiais porosos com relação ao diâmetro de poros em três classes (CIESLA, 1999):

Microporosos (diâmetro de poros inferior a 2nm)

Mesoporosos (diâmetro de poros entre 2- 50 nm)

Macroporosos (diâmetro de poros maior que 50 nm)

3.6.1 Catalisadores

Por definição, um **Catalisador** é uma espécie que aumenta a velocidade da reação, mas que não é consumido durante ela, atuando no fornecimento de um caminho alternativo para a reação que tem uma energia de ativação mais baixa (ATKINS, 2003).

Nas refinarias de petróleo utiliza-se catalisadores para obtenção de produtos leves oriundos de frações pesadas do petróleo, já que a demanda por tais produtos está cada dia mais crescente.

Os catalisadores a base de zeólitas, que foram descobertas em 1756 pelo cientista Sueco Cronstedt, têm sido utilizados nos processos de refino do petróleo há alguns anos, tendo em vista que na década de 60, um brilhante cientista chamado Donald W. Breck, que desenvolvia pesquisas para *Mobil Oil Corporation*, conseguiu sintetizar uma zeólita do tipo Y. A descoberta desse material revolucionou de forma marcante a indústria do refino do petróleo, visto ser a zeólita Y um dos principais componentes do mais famoso catalisador típico de craqueamento catalítico de frações de petróleo (catalisador de FCC).

Mas com a demanda cada vez maior na exploração, o petróleo vem se tornando mais pesado, dificultando assim a difusão das moléculas maiores para os poros ativos das zeólitas, que são classificadas como materiais microporosos.

Outros avanços importantes foram alcançados na década seguinte por volta de 1972 quando Argauer e Landolt sintetizaram a zeólita ZSM-5. Este material encontrou uso em vários processos da petroquímica, como isomerização de xilenos, alquilação, desproporcionamento e conversão de álcoois em olefinas e parafinas (MTO e MTG).

Na década de 80 foram descobertos outros materiais porosos como, por exemplo, os aluminofosfatos (ALPO's) (BIZ et al., 1998) e silicoaluminofosfatos (SAPO's) (Lok et al., 1984). Entretanto, esses materiais possuem estabilidade térmica e atividade catalítica limitadas, em virtude da sua estrutura ser eletricamente neutra.

Somente nos anos 90 várias companhias multinacionais e grupos de pesquisa começaram a direcionar seus esforços no sentido de sintetizar materiais com poros maiores, principalmente em função do surgimento de muitos processos de purificação de petróleo contendo heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, e que apresentavam diâmetros cinéticos elevados e também em função do crescente aumento de peso das frações de petróleo. Os processos catalíticos ganharam novos rumos com a

catálise ambiental que vinha para caminhar lado a lado com os processos convencionais de refino de petróleo (SOUZA, 2005).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation descobriram a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992). Esses materiais apresentam estrutura de poros ordenada em condições alcalinas e utilizam moléculas de surfactantes como direcionadoras (em vez de espécies catiônicas), além de poros excepcionalmente largos da ordem de 2-10 nm. As estruturas eram formadas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994), como por exemplo, moléculas de amônio quaternário (Figura 3.6 a). Logo após, surgiu a idéia de utilizar moléculas de tensoativos com cadeia longa como direcionador na formação da estrutura. (Figura 3.7 b).

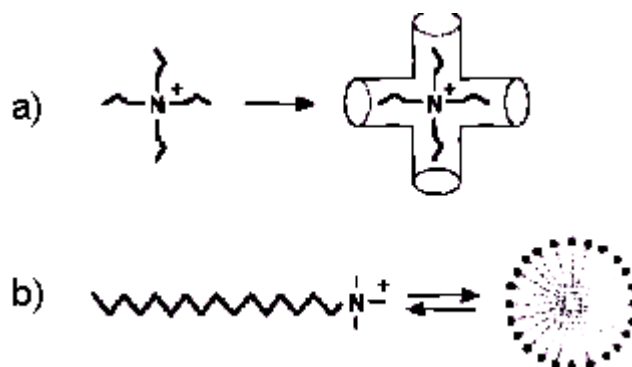


Figura 3.6 Direcionadores de estrutura: a) Sais de alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetil amônio para matérias mesoporosos.

Existem três tipos de mesofases para a família M41S:

- Hexagonal: (MCM-41) - Ordenada, de matriz hexagonal, e formada por canais unidimensionais que variam de 2 a 10 nm;
- Cúbica: (MCM-48) - Formada de poros tridimensionais;
- Lamelar: (MCM-50) - Estabilizada por alto fator de empacotamento.

Também podem ser observadas outras fases menos ordenadas e estáveis como a hexagonal desordenada e a de octâmero cúbico. Essas apresentam ausência de regularidade no padrão hexagonal (com sistema particular de poros bem definidos para cada nanotubo) e caráter instável, respectivamente. A Figura 3.7 mostra as mesofases características da família M41S.

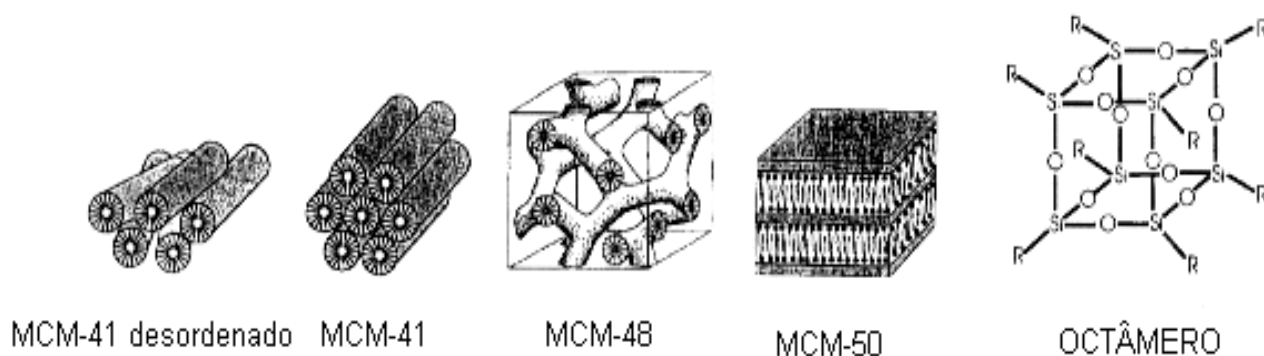


Figura 3.7 Representação das mesofases características da família M41S.

Outros catalisadores como zeólitas e peneiras moleculares foram sintetizados. A Tabela 3.2 mostra alguns desses catalisadores e seus diâmetros de poros (SAYARI,1996).

Tabela 3.2 Materiais porosos e seus diâmetros de poros

Material	Diâmetro de poro (nm)
CaA	0,4
ZSM-5	0,5
ZSM-48	0,5
AIPO-11	0,6
NA-Y	0,7
Faujazita	0,7
AIPO- 5	0,7
AIPO-8	0,7-0,8
VPI-5	1,2
Clovelita	0,6-1,3
JDF-20	0,6-1,4
MCM-41	2-10

3.6.2 MCM-41

Um dos membros mais importantes da família M41S é o MCM-41, pois este apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que varia

de 2-10 nm, uma estabilidade térmica adequada, volume de poros alto e área superficial acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, além da acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vem tornando o MCM-41 um material bastante promissor na catálise, servindo como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânicos- inorgânicos e novas oportunidades no encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores para aplicação catalítica em um número muito maior de substratos do que zeólitas comuns. (RANI, 2005).

3.6.2.1 Síntese do MCM-41

O MCM-41 pode ser sintetizado seguindo uma ampla variedade de procedimentos. Mas, um aspecto comum em todas as sínteses é a presença de um agente direcionador e de uma fonte de silício. Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de silício, formando os íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície do MCM-41 (CHEN et al., 1993).

O direcionador (ou templates) é o agente que orienta a estrutura durante a síntese, pois a mesma é construída ao redor dele. Existem vários direcionadores, sendo mais comum a utilização dos íons quaternários de amônio com cadeias alquilas pequenas, que durante a síntese se transformam em longos tubos com forma de bastão. (COSTA, 2006).

Alguns autores como Beck et al. (1992) propuseram um novo mecanismo de síntese que é o direcionamento com cristais líquidos- LCT (liquid cristal templating). Neste mecanismo, a peneira molecular é definida pela organização das moléculas do surfactante no interior dos cristais líquidos, que servem como direcionadores para a formação do MCM-41. O primeiro caminho da síntese é a formação de uma estrutura micelar em forma de bastão, a qual em uma segunda etapa formaria o arranjo hexagonal

dos bastões, seguido pela incorporação de um material inorgânico (sílica, sílica-alumina) ao redor das estruturas tubulares (Figura 3.8).

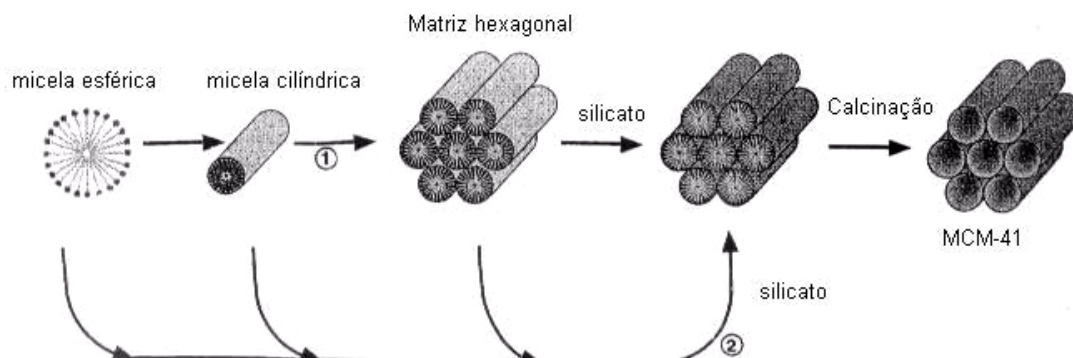


Figura 3.8 Mecanismo de formação do MCM-41: 1) iniciado por cristais líquidos; 2) iniciado por ânions silicato.

Fonte: COSTA, 2006.

Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LCT é a capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2- 10 nm. Isto é possível utilizando surfactantes com diferentes comprimentos de cadeia.

Devido as estruturas dos cristais líquidos formados nas soluções do surfactante serem sensíveis à algumas características da solução, existe a possibilidade de que a adição do silicato resulte em uma ordenação das subseqüentes micelas do surfactante. Apenas em casos onde as condições de síntese e do surfactante permitiram a formação de estruturas hexagonais tubulares bem definidas, a síntese do MCM-41 foi bem sucedida (BECK et al, 1992). Descobriu-se que por esta rota de síntese, a fase cristalina hexagonal não é observada inicialmente nos géis de síntese. Devido a este fato propõe-se então que as microemulsões micelares não se agregam antes, e sim durante a formação da estrutura do MCM-41. Isso se deve ao fato da agregação ser desfavorável, devido a repulsões eletrostáticas entre as superfícies carregadas positivamente das microemulsões micelares. Durante o processo de síntese essas repulsões seriam diminuídas devido à formação das monocamadas de sílica (CHEN et al, 1997).

Outras formas de sintetizar materiais da família M41S foram propostas. Um desses estudos mostra a importância da concentração do direcionador tensoativo na

orientação preferencial do mecanismo de síntese do MCM-41 (Figura 3.9). Neste caso, o LCT é seguido quando a concentração do tensoativo está muito próxima ou é igual à de cristal líquido, enquanto que para a ocorrência do mecanismo dirigido pelo íon silicato, deve haver uma concentração do tensoativo próxima ou até abaixo da CMC (Concentração Micelar Crítica) (FRASCH et al., 2000).

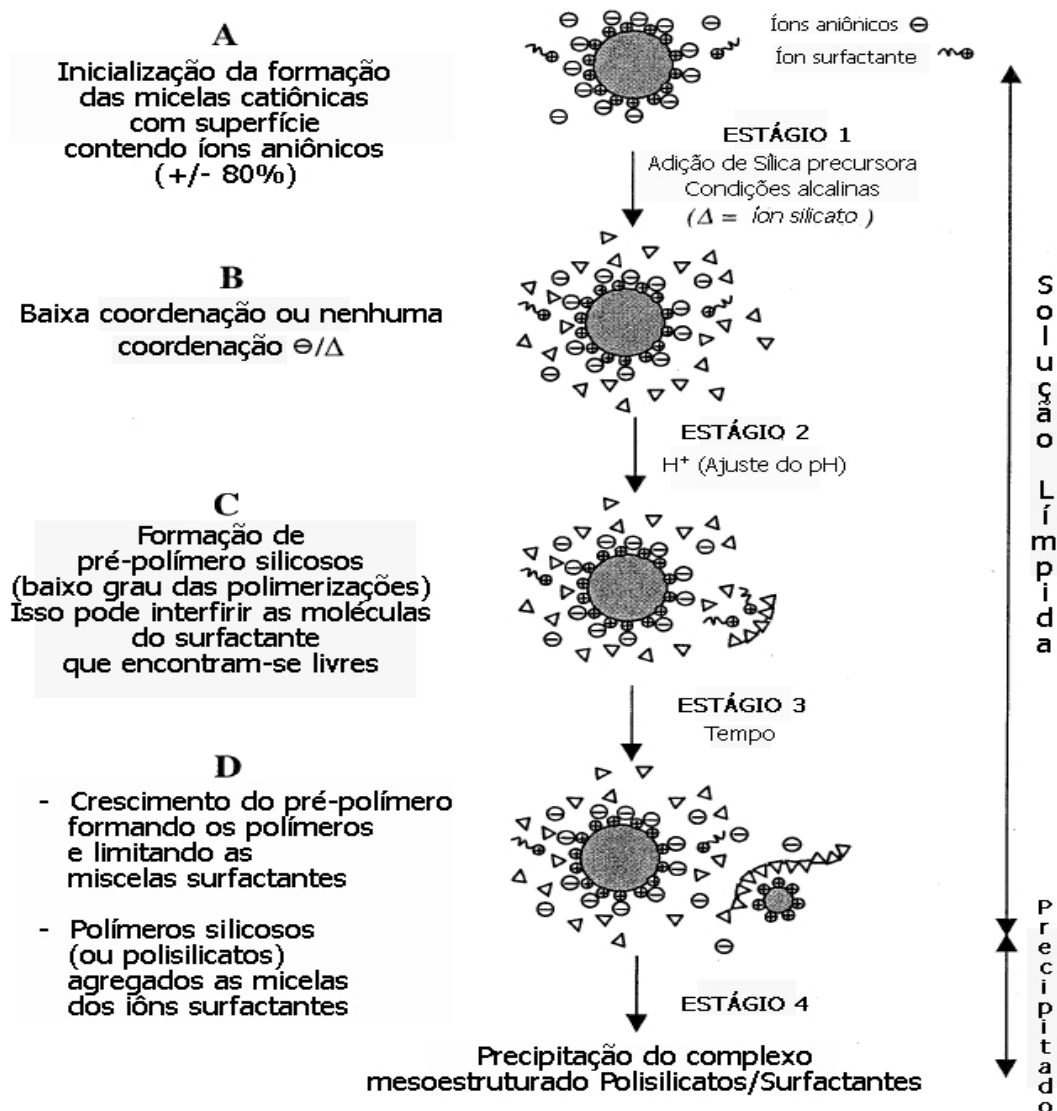


Figura 3.9 Proposta de mecanismo para formação do MCM-41.
Fonte: FRASCH et al., 2000.

As sínteses foram estudadas, concluindo-se que a fase líquida cristalina não está presente no meio da síntese durante a formação do MCM-41e, conseqüentemente, essa fase não pode ser a estrutura agente direcionadora para a formação do material poroso,

de acordo com o mecanismo proposto iniciado pelos ânions silicatos. Assim, as micelas orgânicas em forma de bastão aleatoriamente ordenadas interagem com as espécies do silicato para formar duas ou três monocamadas de sílica ao redor da superfície externa das micelas. Essas duas espécies compostas espontaneamente formam os canais hexagonais tubulares do MCM-41.

Alguns fatores podem influenciar a síntese dos materiais nanoporosos, já que os mesmos têm sido preparados por uma grande variedade de condições. Os principais desses fatores são: a temperatura de cristalização, a fonte de silício, o pH, a utilização de cosolventes, os tipos de surfactante, a razão surfactante/ SiO_2 .

Após a síntese dos materiais nanoporosos necessita-se da calcinação para remover o template do sistema de poros. Altas temperaturas favorecem um rápido craqueamento e eliminação do template, porém, a estrutura ordenada da sílica pode ser destruída. O estudo do tempo e temperatura ideal para remoção do template é uma variável importante ao final da síntese do MCM-41 (SOUZA, 2005).

3.6.2.2 Incorporação de alumínio na estrutura do MCM-41

A presença dos grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio, dentro da estrutura do MCM-41, favorece a acidez de Bronsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos, já que o MCM-41 não apresenta uma organização de curto alcance (suas paredes são amorfas) (GONÇALVES, 2006).

Peneiras moleculares mesoporosas do tipo Al-MCM-41 são sintetizadas através de tratamento térmico de um gel reativo, em torno de 100°C , utilizando-se Sílica gel como fonte de Sílica e Oxihidróxido de Alumínio (Pseudobohemita) ou sais de Alumínio, como fonte de Alumínio. O hidrogel reativo é preparado geralmente em meio básico, com pH próximo de 12, utilizando-se para isso hidróxidos de metais alcalinos ou hidróxidos de amônio quaternário. Como direcionadores tensoativos estruturais (templetes), utilizam-se aminas e sais de amônio quaternário. O tamanho de poros e

forma dos cristais é controlado pela nucleação e crescimento ao redor do direcionador. Água é utilizada como solvente.

Muitas outras fontes de alumínio podem ser utilizadas, mas as principais são: sulfato de alumínio, alumina, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilcetonato de alumínio, isopropilato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio. Portanto, a escolha da fonte de alumínio exerce uma grande influência na sua localização e coordenação nos aluminosilicatos mesoestruturados. (SELVAN et al, 2000; BIZ et al, 1998; BUSIO et al, 1995; KUMAR et al, 1994).

O Al-MCM-41 também pode ser sintetizado com diâmetros de poros variando entre 2 e 10 nm, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese. Essa variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo hexagonal de poros através do comprimento da cadeia lateral do surfactante, determinando as dimensões do domínio hidrofóbico e conseqüentemente a célula unitária do cristal líquido. Assim, poros de diferentes diâmetros podem ser obtidos pela mudança do tamanho da cadeia do surfactante.

Existe outra forma de controlar o tamanho de poros que é através do emprego de determinadas moléculas orgânicas auxiliares, como a trietilbenzenos, durante a síntese, fazendo com que esse auxiliador orgânico se “encaixe” no interior da micela onde a mesma fique expandida. Diâmetro de poros maiores também pode ser obtido pelo uso de surfactantes catiônicos com cabeça maior ou ajustando o pH da mistura de síntese para 10 a 11,5 (ARAÚJO, 2006).

Uma das limitações encontradas na síntese do Al-MCM-41 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural pelo vapor de água gerado da combustão do surfactante; desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, observa-se uma diminuição do alumínio tetraédrico (SOUZA, 2001 (a)).

Uma outra limitação na incorporação do Alumínio ao MCM-41 se dá porque o aumento da quantidade de alumínio provoca uma diminuição na resolução do difratograma de raios-X, (uma das caracterizações utilizadas para os materiais

mesoporosos), indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na estrutura do MCM-41 (MELO, 2000).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

Várias técnicas são utilizadas para caracterizar a estrutura hexagonal mesoporosa, dentre elas: Difração de raios- X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, Análise Térmica, Estudo da acidez, análise de adsorção e outras.

3.7.1 Difração de Raios- X (DRX)

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios X vai de cerca de 10^{-5} Å até 100Å; a espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de 0,1 até 25 Å (1 Å= 0,1 nm= 10^{-10} m) (SKOOG, 2002).

Na difração de raios X da mesma forma que outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre à interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva) devido às distâncias entre os centros espalhadores serem da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação.

Segundo a Lei de Bragg quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não- espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente

uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada como mostra a Figura 3.10. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe da mesma maneira que a radiação visível é difratada por uma rede de reflexão. As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

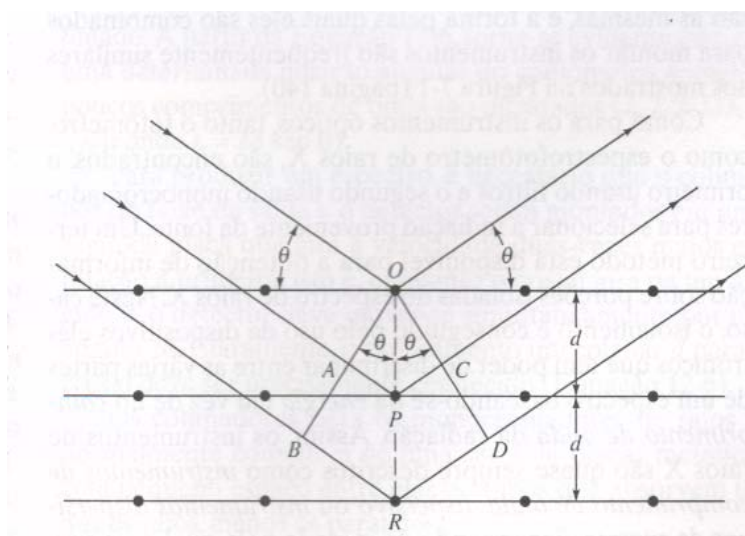


Figura 3.10 Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração dos raios X por cristais como está mostrado na Figura 7. Nesse tratamento, um feixe estreito de radiação atinge a superfície do cristal em um ângulo θ ; o espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em O , P e R . Se a distância

$$AP + PC = n\lambda \quad (3.1)$$

Onde n é um inteiro, a radiação espalhada estará em fase em OCD , e parecerá que o cristal refletiu a radiação X. Porém

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (3.2)$$

Onde d é a distância interplanar do cristal. Assim, podemos escrever que as condições para interferência construtiva do feixe no ângulo θ são

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.3)$$

A equação acima é a chamada de *equação de Bragg* e é de fundamental importância. Os raios X parecem ser refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição de que

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n \lambda}{2d} \quad (3.4)$$

Um método bastante empregado para a análise de raios-X é o método do pó (SETTLE, 1997), o qual é aplicado para materiais difíceis de preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado na porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas estão orientadas de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida (equação 3.5).

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (3.5)$$

O MCM-41 quando caracterizado por este método apresenta um difratograma de raios-X padrão, onde observa-se de três a cinco picos de reflexão entre $\theta = 2^\circ$ e 5° , como mostra a Figura 3.11. As reflexões são devido ao arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos e podem ser indexados, assumindo a célula unitária hexagonal, como (100), (110), (200), (210), sendo que a existência de um único plano (100) tem sido determinante para evidenciar a presença da estrutura MCM-41 (BECK et al., 1992). Como os materiais não são cristalinos a níveis atômicos nenhuma reflexão a altos ângulos é observada.

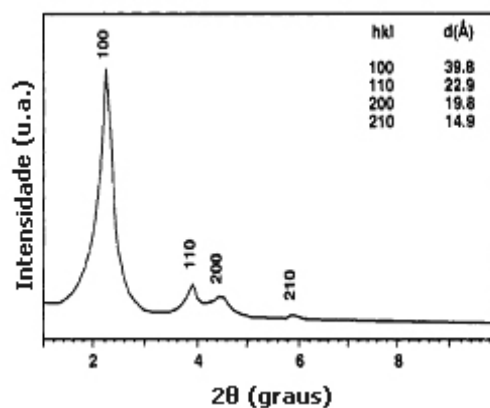


Figura 3.11 Padrão de difratograma de raios- X do MCM-41.

Os difratogramas de raios X são utilizados para identificar a estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios X, sendo calculado pelas equações seguintes: (BRCK, 1992).

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} = \frac{1}{c} \quad (3.6)$$

Para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (3.7)$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (3.8)$$

onde:

$d_{(hkl)}$ = distância interplanar relativa ao plano (100)

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa MCM-41

À distância interplanar para o plano (100) pode ser obtido pela equação:

$$\lambda_{CuK\alpha} = 2d_{(100)} \text{sen}\theta \quad (3.9)$$

onde:

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

A Figura 3.12 mostra o esquema do arranjo mesoporoso hexagonal do MCM-41 após calcinado.

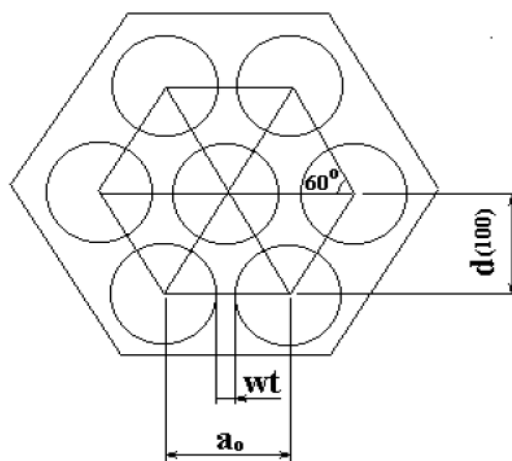


Figura 3.12 Esquema do arranjo mesoporoso hexagonal do MCM-41.
Fonte: SOUZA, 2005.

O parâmetro de estrutura mesoporoso (a_0) representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (Wt) que pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100).

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície do sólido é varrida por um feixe de elétrons focalizado, e as interações deste feixe com o sólido em análise geram uma variedade de sinais que são coletados em uma tela de raios catódicos. A varredura desta tela é sincronizada com a varredura da amostra.

Os tipos de sinais produzidos em um microscópio eletrônico de varredura normal são os elétrons secundários, que são emitidos como resultado das interações entre o feixe energético de elétrons e a fraca ligação na condução dos elétrons no sólido. O feixe de elétrons tem energia variável de até 50 keV e os elétrons secundários podem ser produzidos de uma profundidade de 5 até 50 nm.

Dependendo do modelo, o microscópio eletrônico de varredura pode estar acoplado a um equipamento de fluorescência de raios-X (FRX). Neste caso o FRX utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra analisada. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O FRX detecta estes raios-X e, qualitativamente e semiquantitativamente, determina quais elementos estão presentes no material.

3.7.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios- X

Técnica de emissão atômica de caráter não destrutivo, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios- X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas. Para a estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos. Como este processo envolve níveis de energia característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também caracterizada. Desta maneira, a energia de radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. A intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie. A técnica fornece também informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos (NAGATA, 2001).

3.7.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de $0,7$ a $1.000\text{ }\mu\text{m}$. Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante; os limites aproximados de cada um são apresentados na Tabela 3.3. (SKOOG et al., 2002).

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) é uma das técnicas de caracterização mais comuns existentes, que permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam $0,78$ a $1000\mu\text{m}$ e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

Tabela 3.3 Regiões Espectrais do Infravermelho

Região	Intervalo de comprimento de ondas (λ), μm	Número de onda cm^{-1}	Região de frequência, Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Nos espectros no infravermelho, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro.

Os espectros de infravermelho são gráficos apresentados sob a forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) versus absorvância ou transmitância (eixo das ordenadas). A absorvância e a transmitância estão relacionadas entre si através de: $A_b = \log_{10}(1/Tr)$.

Existem dois modos fundamentais de vibração de moléculas: **estiramento**, em que a distância entre dois átomos aumenta ou diminui, mas os átomos ficam no mesmo eixo de ligação, a **deformação**, em que a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação. As vibrações de estiramento e deformação de uma ligação apenas ocorrem em frequências quantizadas. (SOUZA, 2001).

Esta técnica de caracterização permite analisar amostras sólidas, líquidas e gasosas. Para sólidos, é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10µg o mínimo requerido para se diluir de 1-3 % numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos, usa-se geralmente na faixa de 0,5 µL e gases cerca de 50 ppm são requeridos. Essas quantidades são padrões e podem variar dependendo do tipo do equipamento (SETTLE, 1997).

No caso de um sólido de granulometria fina aplicadas para peneiras moleculares, pode se determinar o espectro na região do infravermelho médio utilizando a técnica da pastilha de KBr. Utiliza-se cerca de 1 mg da substância com 100-200 mg de KBr, sendo misturados e prensados sob alta pressão para a obtenção de uma pastilha transparente. (SKOOG et al., 1998).

Esta técnica vem sendo utilizada há alguns anos por pesquisadores que trabalham com materiais porosos e vem sendo largamente empregada nos dias atuais para monitoramento da formação dos materiais da família M41S, já que a investigação da relação entre a estrutura e o espectro de infravermelho dos aluminossilicatos podem fornecer informações que solucionam uma variedade de problemas estruturais. Estas informações estão relacionadas principalmente quanto ao tipo de estrutura, a razão Si/Al, ao tipo de cátion incorporado e sua localização, às mudanças decorrentes do tratamento térmico e à natureza dos grupos estruturais superficiais (grupo OH).

3.7.5 Análise Térmica

Uma definição geralmente aceita para **análise térmica** é: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada”. São conhecidos muitos métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura. Esses métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, farmacêuticos, argilas, minerais, metais e ligas. Na área de catálise, as técnicas termoanalíticas mais empregadas são termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A termogravimetria ou a análise termogravimétrica (TGA) pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. Curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado. Daí as dificuldades de se fazer comparações significativas entre diferentes laboratórios, mas a utilização de termobalanças comercialmente disponíveis tem melhorado bastante esse quadro.

Na termogravimetria derivada, são registradas curvas da derivada da massa em função da temperatura (T) ou do tempo (t). Dessa forma uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. A curva DTG permite a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. (MOTHÉ et al., 2002; ARAÚJO et al., 2001). Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

Os instrumentos comerciais mais modernos para a termogravimetria consistem de:

Balança analítica de alta sensibilidade;
Forno;
Controle da temperatura do forno;
Sistema de purga de gás, para promover uma atmosfera inerte;
Microcomputador, para o controle do equipamento e aquisição/ exibição de dados.

A termobalança é um instrumento que permite o registro da variação de massa de uma amostra continuamente. A amostra pode ser aquecida ou resfriada ou pode ser mantida isotermicamente. Entretanto, o modo mais comum de operação é o aquecimento de uma amostra a uma taxa de aquecimento do forno de 5-10 °C/min (WENDLANDT, 1984).

Araujo e Jaroniec (2000) utilizaram a análise termogravimétrica na caracterização das propriedades estruturais e de superfície do material mesoporoso MCM-41(a área específica e o volume dos mesoporos) assim como no monitoramento da síntese destes materiais.

3.7.6 Adsorção de Nitrogênio

A Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. De um modo geral, a adsorção ocorre tipicamente como um resultado de forças não balanceadas na superfície que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

Existem alguns conceitos usados na técnica de adsorção, tais como: *adsorvente* que é o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção; *adsorbato* a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente; e *adsortivo* o fluido em contato com o adsorvente.

O fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros. Segundo a

IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (EVERET et al., 1988). A Figura 3.13 apresenta a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

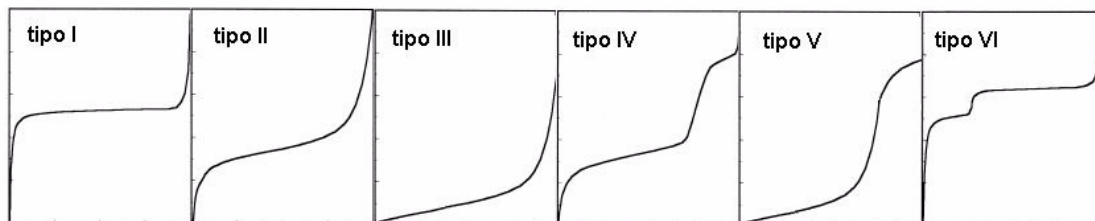


Figura 3.13 Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.

Assim, as isotermas de adsorção de nitrogênio para cada material específico, apresentadas na Figura 3.15 podem ser descritas como: **Tipo I:** Isoterma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido à forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. **Tipo II:** nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito. **Tipo III:** são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. **Tipo IV:** ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção. O MCM-41 apresenta esse tipo de isoterma. **Tipo V:** ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas de tipo IV. **Tipo VI:** ocorrem em materiais ultramicroporosos. A pressão na qual a adsorção é efetivada depende fundamentalmente da interação entre a superfície e o adsorbato.

Pode ocorrer um fenômeno chamado histerese que é em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Isto ocorre porque as moléculas que evaporam de meniscos de altas curvaturas tem uma alta probabilidade de recondensar que uma evaporando de uma superfície plana.

Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 3.14). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

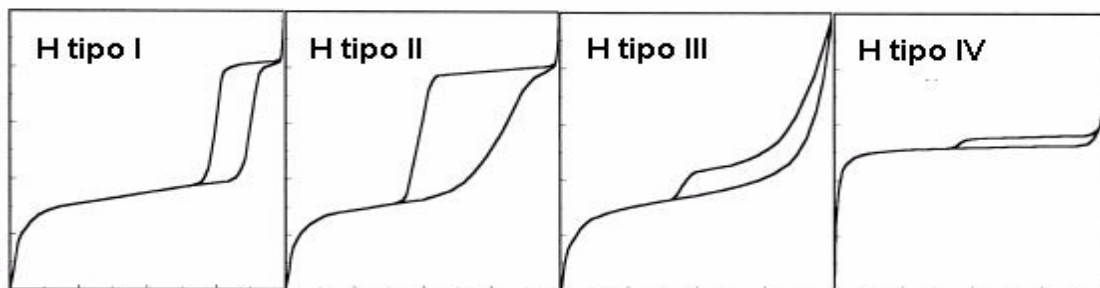


Figura 3.14 Histereses de adsorção de nitrogênio segundo a IUPAC.

Um dos métodos mais empregados para se obter área superficial total de sólidos porosos foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER, 1945; BRUNAUER et al., 1938). Com esse método se permite determinar a massa de gás necessária a recobrir uma monocamada (W_m) a 77 K. Alternativamente podem também se adsorver outros gases como kriptônio, argônio e hélio em substituição de nitrogênio. Nesse caso, quando se pretende obter a área superficial menor que $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O método BET assume que:

- a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- b) A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezada;
- c) As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas;

d) O calor de adsorção da primeira camada é igual ao calor de condensação

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no modelo proposto por Barret, Joiyner e Halenda (BJH) (BARRET et al., 1953). Este método é amplamente utilizado e pode ser encontrado comercialmente nos softwares de tratamento de dados em muitos equipamentos de levantamento de isotermas de adsorção sob a norma ASTM D 4481/87.

3.7.7 Estudo da acidez superficial

O estudo da acidez nos materiais tem sido objetivo de vários estudos nas últimas décadas. No início, a acidez foi considerada uma propriedade iônica, responsável pela sua atividade na conversão de hidrocarbonetos. Nos dias atuais, é bem estabelecido o importante papel que a acidez realiza em todas as reações orgânicas que ocorrem sobre catalisadores sólidos.

Existe um grande número de reações com hidrocarbonetos catalisadas por sólidos ácidos, principalmente no ramo petrolífero e petroquímico. A determinação da força dos sítios ácidos, expostos na superfície do sólido, bem como a sua distribuição, são condições fundamentais para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir relacionar as propriedades ácidas. As principais propriedades que os sítios ácidos de um catalisador devem apresentar são: natureza (sítios de *Bronsted* e de *Lewis*), força e densidade. Existe uma variedade de métodos para determinar a acidez na superfície destes sólidos, a diferença de cada um deles consiste nos princípios físicos e químicos (FIGUEIREDO et al., 2007).

A acidez dos sólidos mesoporosos é resultante da presença dos grupos hidroxila nos canais associados com um metal tetracoordenado, como o alumínio (III), ou na presença de um metal octaédrico. O acompanhamento desta acidez é realizado via infravermelho com adsorção de uma base (piridina ou *n*- butilamina) mostrando que o Al-MCM-41, por exemplo, contém tanto, sítios ácidos de *Lewis* quanto de *Bronsted*.

Análises como a dessorção de *n*- butilamina, têm sido utilizadas também para este acompanhamento (BIZ et al., 1998).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO

3.8.1 Determinação do Grau API

Forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API.

O grau de API permite classificar o petróleo em (MOTHÉ, 2008):

- **Petróleo leve ou de base Parafínica:** Possui °API maior que 31,1. Contém, além de alcanos, uma porcentagem de 15 a 25% de cicloalcanos.
- **Petróleo médio ou de base Naftênica:** Possui °API entre 22,3 e 31,1. Além de alcanos, contém também de 25 a 30% de hidrocarbonetos aromáticos.
- **Petróleo pesado ou de base Aromática:** Possui °API menor que 22,3 e é constituído, praticamente, só de hidrocarbonetos aromáticos.

3.8.2 Determinação do teor de enxofre

A técnica de emissão atômica é de caráter não destrutivo, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas. Para a estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis envolvidos. Como este processo

envolve níveis característicos de cada elemento, a radiação emitida pode ser diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos.

O princípio do método consiste na submissão da amostra a um feixe emitido por uma fonte de raios-X. A radiação X característica, resultante da excitação dos átomos de enxofre, é medida. A contagem acumulada de pulsos é comparada com as contagens resultantes de amostras de calibração, que compreendem a faixa de concentração de interesse para obter a concentração de enxofre em porcentagem de massa (NAGATA, 2001).

3.8.3 Estudo cinético através da termogravimetria

Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético integral no qual múltiplas taxas de aquecimento são usadas para se avaliar por TG reações de decomposição simples e complexas. Nestes casos, a taxa de reação depende de maneira fundamental da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). A análise é baseada no princípio da isoconversão, que para uma conversão constante, a taxa de reação é unicamente função da temperatura (Vyazovkin e Lesnikovich, 1988; Vyazovkin e Wright, 1999). Num experimento típico é necessário se obter no mínimo três taxas de aquecimento diferentes (β) e suas respectivas curvas de conversão avaliadas das curvas TG.

O modelo se baseia no fato de que a variação da conversão com a temperatura e a energia de ativação são constantes para uma dada conversão. Partindo da equação básica para a cinética não isotérmica, temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} \cdot f(\alpha) \quad (3.10)$$

Onde k é a constante de velocidade (s^{-1}) e β a taxa de aquecimento ($^{\circ}C s^{-1}$). Substituindo k pela equação de Arrhenius: $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$, ficamos com:

$$\frac{1}{f_{\alpha}} d\alpha = \frac{k_{\beta}}{\beta} e^{-E/RT} \cdot dT \quad (3.11)$$

Integrando a Eq. (3.11), ficamos com:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f_{\alpha}} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_{\beta}}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dT \quad (3.12)$$

Desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura pode ser aproximada para:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (3.13)$$

Substituindo a integral da temperatura da Eq. 3.13 na Eq. 3.12, arrumando e aplicando o logaritmo neperiano, ficamos com:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[\frac{R \cdot k_0}{E_{\alpha} \cdot g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (3.14)$$

A Equação 3.12 está definida como equação dinâmica, a qual pode ser usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A Equação 3.14 pode então ser usada se estudar a influência da temperatura e do tempo na reação, sendo possível a determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação e predição de dados de conversão e isoconversão.

3.9 REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS

As mais importantes aplicações industriais para os vários tipos de materiais porosos são as reações de catálise ácida bifuncional, predominantemente utilizadas em processos da indústria petroquímica. Com a descoberta dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 abriram-se várias perspectivas para uma conversão catalítica mais efetiva

das moléculas de cadeia longa, causada pela sua melhor acessibilidade para os centros ácidos (RESCHETIŁOWSKI et al., 1997).

As peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 tem sido bastante estudadas nos últimos anos, principalmente quanto ao seu comportamento catalítico em diversas reações na indústria petroquímica. A introdução de alumínio nas paredes dos silicatos mesoestruturados tem modificado as propriedades ácidas destes materiais, aprimorando características, tais como: porosidade (tornando facilmente acessível) e uma melhor estabilidade térmica e química, podendo revelar-se particularmente útil na preparação de novos catalisadores, substituindo os materiais microporosos tradicionais no craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular (SOUZA, 2001 (a)).

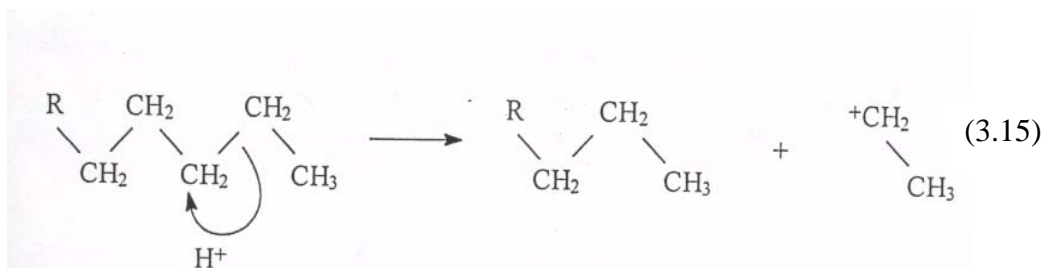
Reschetilowski e Koch (1998), investigaram a atividade catalítica do Al-MCM-41, comparando-o com a zeólita HY e o catalisador FCC no craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa e concluíram que o aluminosilicato mesoporoso foi mais eficiente no craqueamento de 1,3,5- triisopropilbenzeno em relação aos outros dois tipos de catalisadores.

3.9.1 Mecanismo para o craqueamento

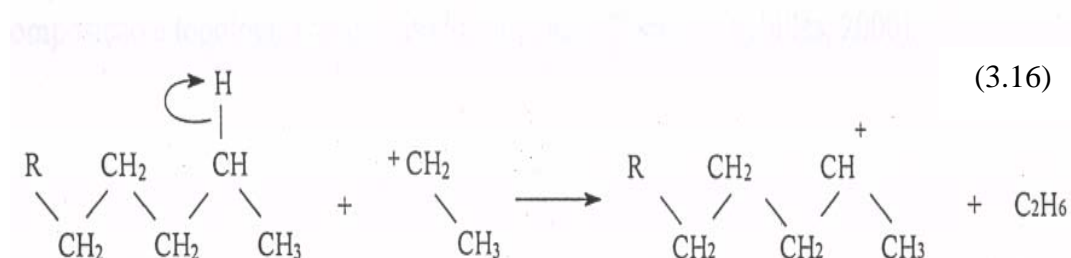
O processo de craqueamento de hidrocarbonetos sobre peneiras moleculares ocorre na maior parte através de reações endotérmicas envolvendo íons carbônios (CH_3^+) intermediários, e os produtos formados dependem das estruturas dos seus componentes individuais.

O mecanismo para este processo em cadeia, envolve três etapas elementares: a inicialização, a propagação e o término.

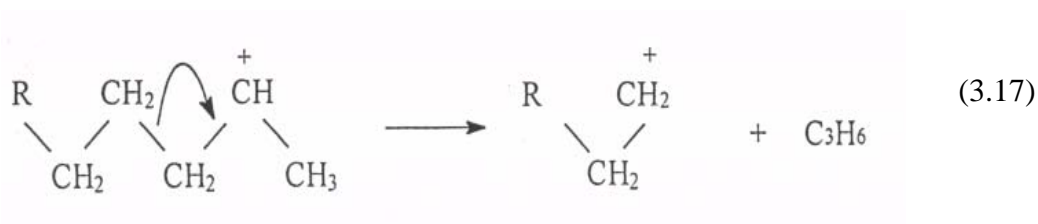
- A reação de craqueamento é inicializada pela interação entre a molécula de hidrocarboneto e o próton derivado da superfície do catalisador sólido, como mostra a Equação 3.15.



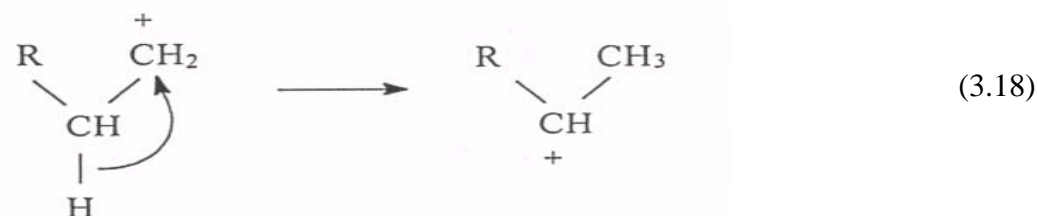
- A propagação da cadeia prossegue pelo íon etil carbônio abstraindo um íon hidreto de uma molécula de um alcano secundário (Equação 3.16).



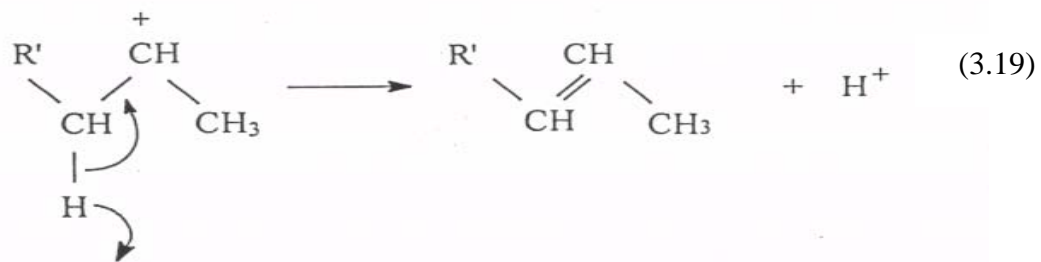
- Pela Equação 3.17, o íon carbônio secundário, então formado, sofre uma reação de cisão β para originar um íon carbônio primário e um alqueno.



- Íon carbônio formado na Equação 3.17 pode prorrogar a cadeia pela separação do íon hidreto de outra molécula de alcano, como na Equação 3.16, ou pode rearranjar para formar um íon secundário estável, como mostra a Equação 3.18.



- A reação termina com a doação de um próton para a superfície do catalisador (SOUZA, 2001 (a)).



A distribuição dos produtos é altamente dependente do mecanismo de propagação da cadeia, e mais especificamente do número de eventos propagados por etapa de inicialização. Este parâmetro pode ser controlado pelas condições de reação, assim como pela natureza (composição e topologia) do catalisador (CORMA et al., 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os reagentes utilizados para a síntese do MCM-41 e Al-MCM-41 com razão Si/Al= 50, foram os seguintes:

- Sílica- gel (SiO_2): fonte de silício (Aldrich, 95%);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr): direcionador da estrutura (VETEC, 98%);
- Hidróxido de sódio (NaOH): fonte de sódio (VETEC, 99%);
- Al_2O_3 : fonte de alumínio;
- Água destilada (H_2O): solvente;
- Correção de pH: solução 30% de CH_3COOH (Merck).

4.1.1 Síntese do MCM-41

O procedimento de síntese para obtenção do MCM-41 consiste na utilização dos seguintes reagentes: sílica gel, hidróxido de sódio, CTMABr e água destilada, adicionados em proporções estequiométricas a fim de se obter um gel com composição molar: 1CTMABr: 4 SiO_2 : 2NaOH: 200 H_2O . Para 200 g do gel utilizou-se a seguinte quantidade de cada reagente: 17,11 g CTMABr: 11,54 g SiO_2 : 3,72 g NaOH: 165,6 ml H_2O . A primeira solução foi preparada misturando-se a sílica gel, o hidróxido de sódio e o solvente, mantendo a mistura sob agitação por duas horas a 60°C. A segunda mistura, contendo o direcionador e o solvente foi mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a segunda solução foi adicionada a primeira e a mistura permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida, esta mistura foi colocada em um autoclave de teflon (Figura 4.1 a) e o conjunto foi levado a um forno (Figura 4.1 b) por um período de 5 dias a 100°C. O pH dos géis fica em torno de 14. Foram feitas correções de pH diariamente na faixa de 9-10 com uma solução de ácido acético

a 30%. Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais obtidos foram filtrados e lavados com 100 mL de água destilada para remoção de possíveis íons de bromo e sódio residuais. Após esse procedimento cada material foi colocado para secar em uma estufa à 100°C durante 4 horas. Em seguida, o material foi destinado ao procedimento de calcinação que será descrito no item 4.2.



Figura 4.1 (a) Autoclave de teflon utilizada na síntese dos materiais mesoporos; (b) Forno utilizado para manter as autoclaves durante os cinco dias de síntese.

O esquema representativo da síntese do MCM-41 está apresentado na Figura 4.2.

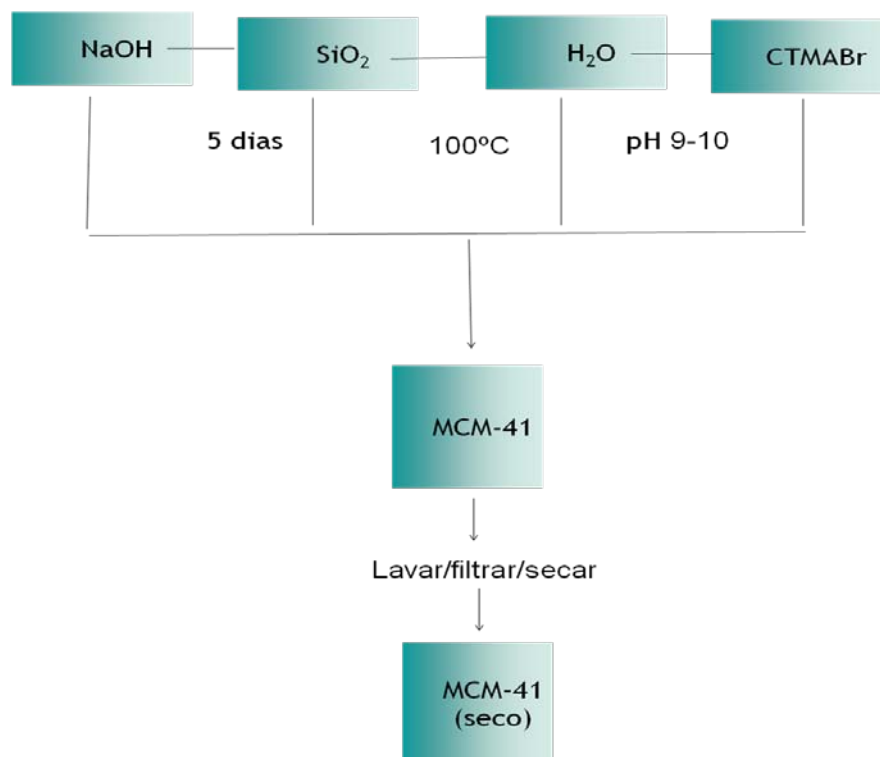


Figura 4.2 Esquema representativo da síntese do MCM-41.

4.1.2 Síntese do Al-MCM-41

O Al-MCM-41 (razão Si/Al = 50) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito no item 4.1.1 acrescentando-se a fonte de alumínio de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 1 CTMABr: 2 NaOH: 4 SiO₂ : 200 H₂O: x Al₂O₃ onde o valor de “x” foi ajustado para que a razão molar Si/Al fosse igual a 50). A quantidade de cada reagente utilizado para a síntese de 200 g do gel foi a seguinte: 17,11 g CTMABr: 11,68 g SiO₂: 3,71 g NaOH: 165,2 ml H₂O: 0,26 g Al₂O₃. O esquema representativo para esta síntese está mostrado na Figura 4.3.

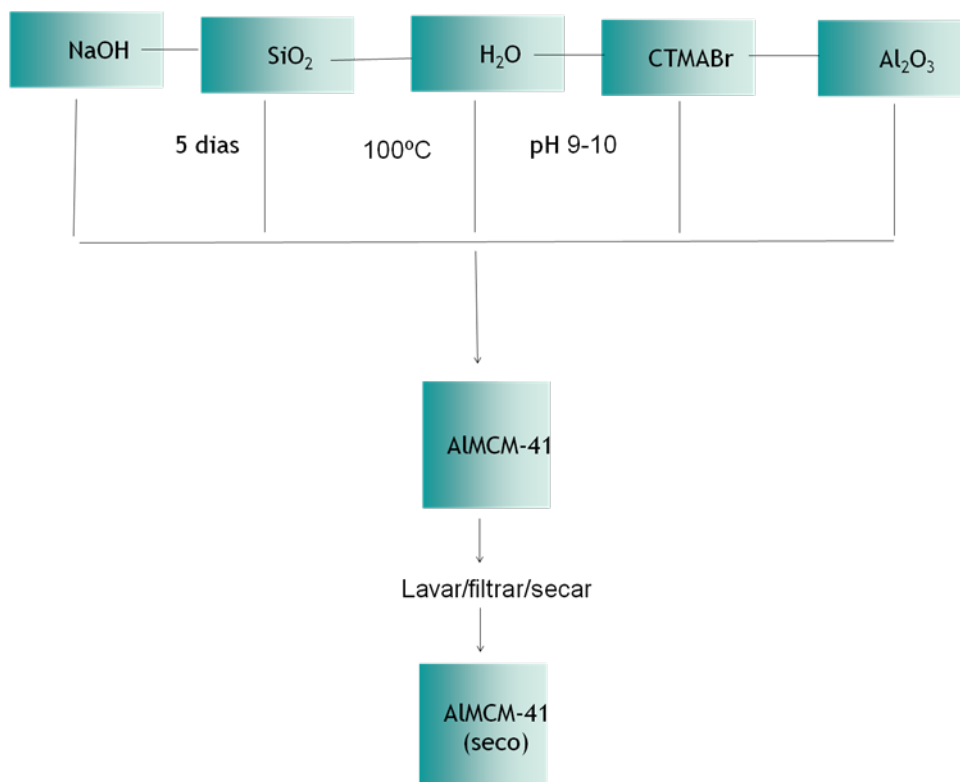


Figura 4.3 Esquema representativo da síntese do Al-MCM-41.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA VIA TG/DTG

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos catalisadores foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo, modelo 851, (Figura 4.4) com razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, utilizando-se atmosfera de hélio, com vazão de 25 mL min⁻¹. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina e uma amostra de aproximadamente 20 mg.

As amostras utilizadas são não calcinadas, a fim de se obter curvas termogravimétricas determinando-se as quantidades de água e de direcionadores orgânico presentes, bem como as faixas de temperatura onde estas moléculas são removidas. Estes dados foram fundamentais para se determinar a menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador dos poros dos catalisadores.



Figura 4.4 Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.

4.3 CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES

Para a remoção do CTMA+ dos poros da peneira molecular mesoporosa foi utilizada a técnica de calcinação. Neste procedimento, a amostra foi aquecida até atingir 450°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Ao chegar a 450 °C, o material permaneceu por uma hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Após esse tempo o gás foi trocado para ar sintético, ficando a amostra por mais uma hora a 450 °C com fluxo de 100 mL min⁻¹, obtendo-se assim o Al-MCM 41 livre de direcionador orgânico (ARAUJO et al., 2004). O sistema utilizado para a realização da calcinação está esboçado na Figura 4.5.

É válido ressaltar que esse e os demais procedimentos de calcinação visam à remoção dos direcionadores estruturais orgânico de maneira branda, evitando que estes sejam queimados de maneira rápida pelo oxigênio, o que acarretaria na liberação de grandes quantidades de calor dentro dos poros dos materiais, causando danos às estruturas catalíticas (SILVA, 2004).

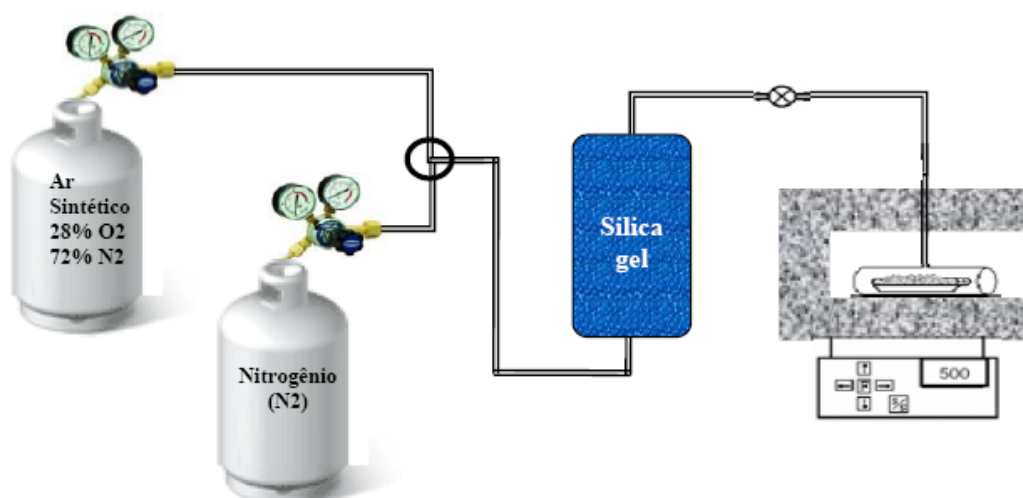


Figura 4.5 Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural dos catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

Os equipamentos utilizados para a caracterização do MCM-41 e Al-MCM-41 com razão Si/Al= 50, foram os seguintes:

- Termobalança da METTLER TOLEDO, modelo 851;
- Difratorômetro de Raios X da SHIMADZU, modelo XRD 6000;
- Microscópio Eletrônico de varredura da PHILIPPS, modelo XL 30- ESEM.
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier da BOMEM MB 104;
- Equipamento da QUANTACHROME, modelo NOVA- 1200.

4.4.1 Difração de raios- X (DRX)

As amostras foram caracterizadas pelo método do pó em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000, (Figura 4.6), utilizando uma fonte de radiações de $\text{CuK}\alpha$ filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os

dados foram coletados na faixa de 2θ de 1-10 graus com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

Pelos difratogramas de raios X foi possível identificar a estrutura hexagonal dos materiais MCM-41 e Al-MCM-41, pois observa-se a presença de quatro ângulos de Bragg que são representados em sua forma simplificada pelas reflexões nos planos (100), (110), (200) e (210), entretanto a existência de um único plano (100) tem sido determinante para evidenciar a presença da estrutura mesoporosa dos materiais da família do MCM-41 (CIESLA et al., 1999).

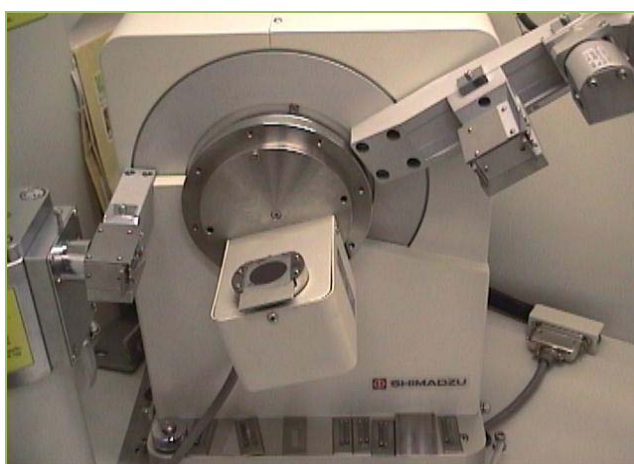


Figura 4.6 Difratômetro de Raios X.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores foram realizadas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM (Figura 4.7). Antes das análises as amostras foram aderidas à porta amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder dar uma boa qualidade e resolução de imagem.

Esta técnica permite verificar a morfologia do material formado. Dependendo do foco da análise observa-se a espessura e o tamanho do poro. O MCM-41 pode apresentar regiões não ordenadas ou lamelares (CIESLA et al., 1999).



Figura 4.7 Microscópio eletrônico de varredura.

4.4.3 Determinação da composição química via FRX

A determinação da composição química dos materiais mesoporosos foi realizado por microanálise de fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. O procedimento de preparação das amostras foi similar ao apresentado no item 4.3.3, visto que o FRX era acoplado ao MEV.

4.4.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier, FT-IR Bomem MB 104 (Figura 4.8), sendo utilizado o KBr como agente dispersante. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais presentes nos materiais mesoporosos sintetizados.

Os espectros das amostras MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas e não calcinadas foram obtidos no infravermelho médio na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Antes das análises as amostras foram previamente secas na estufa a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas e, em seguida, foram homogeneizadas

em um almofariz com o agente dispersante (KBr) numa concentração de aproximadamente 0,04 % da amostra. O material obtido foi prensado a uma pressão de 4,5 ton por 3 minutos formando uma pastilha fina e translúcida que encaminhadas ao equipamento, para obter-se os espectros.

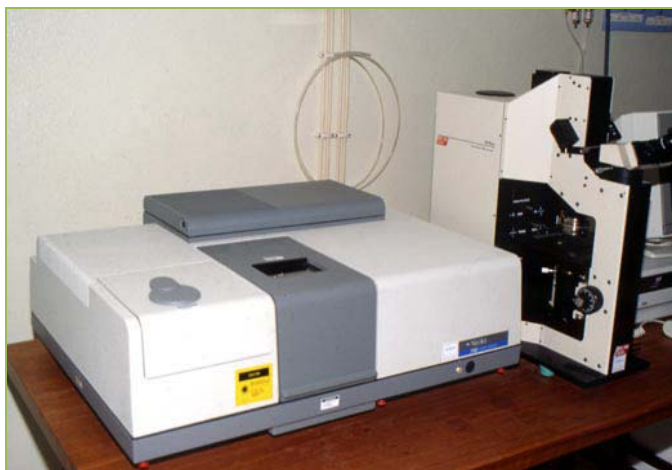


Figura 4.8 Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.5 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em equipamento Quantachrome modelo NOVA-1200 (Figura 4.9), a 77 K (-196°C). Cerca de 100 mg de cada amostra foi previamente tratada a 200 °C durante 3 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio. Todas as isotermas foram obtidas na faixa de P/P₀ variando de 0 a 1,0. Esta técnica é utilizada para obter propriedades superficiais dos materiais em estudo, onde, os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial (BRUNAUER et al., 1938), volume e distribuição de poros (BARRET et al., 1953).



Figura 4.9 Equipamento utilizado para análise das propriedades superficiais.

4.4.6 Determinação da Acidez Superficial

As medidas de acidez dos materiais mesoporosos sintetizados foram determinados pelo método de adsorção de base seguido de dessorção por aumento de temperatura. A base utilizada como molécula sonda foi a *n*- butilamina e a determinação da quantidade de base retida em cada faixa de temperatura foi realizada em um analisador termogravimétrico da METTLER TOLEDO TGA 851. A Figura 4.10 mostra o sistema de saturação das amostras com a molécula sonda.

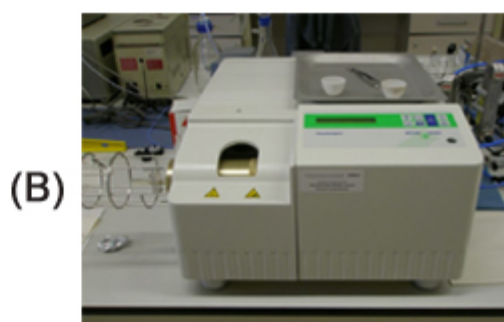
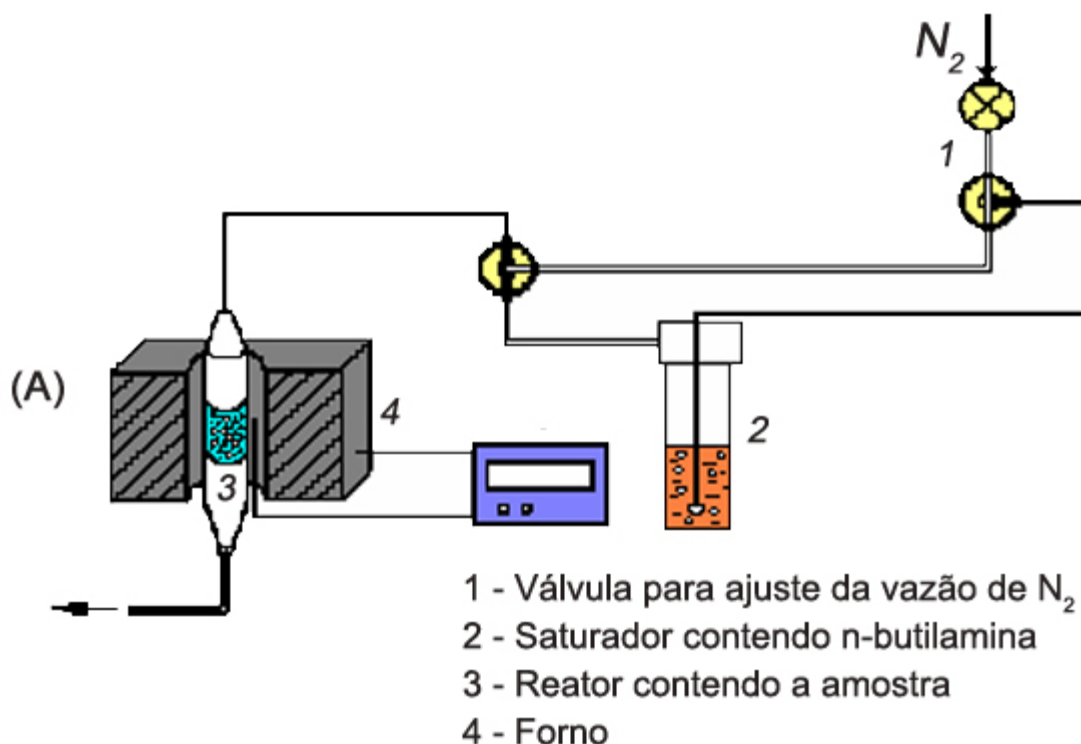


Figura 4.10 (A) Sistema utilizado para saturação da molécula sonda sobre os catalisadores sintetizados para medidas de acidez, seguida por (B) análise termogravimétrica.

O procedimento para saturar os centros ácidos dos materiais com a *n*-butilamina consistiu em submeter a amostra calcinada sob uma ativação a temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um fluxo de N_2 , vazão de 30 mL/min durante 2 h . Após este período a temperatura foi reduzida para $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os vapores de *n*-butilamina foram continuamente direcionados para a amostra pelo fluxo de N_2 por 1 hora , para que ocorra uma completa saturação dos sítios ácidos presentes no material. Após estes procedimentos, as amostras saturadas foram purificadas com N_2 puro na mesma temperatura, durante 1 hora , para que ocorra a remoção da base fisicamente adsorvida.

Após este tratamento, foi realizada a termodessorção da *n*- butilamina em uma termobalança, utilizando cerca de 15 mg da amostra saturada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 900 °C, sob fluxo de Helio a uma vazão de 25 mL/min. A acidez das amostras foi determinada em função da quantidade de *n*-butilamina termodessorvida de acordo com a equação 4.1 (ARAÚJO et al., 1993), (ARAÚJO et al., 1999).

$$A = \frac{1000.P.M_0}{M.M_F} \quad (4.1)$$

Onde: A= Acidez (mmol g⁻¹)

P= Perda de massa no evento

M₀= Massa inicial da amostra (g)

M_F= Massa final da amostra (g)

M= Massa molecular da *n*- butilamina (73 g mol⁻¹)

4.5 CARACTERIZAÇÕES DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO (RAT)

Foram realizados alguns procedimentos com o objetivo de caracterizar o Resíduo Atmosférico (RAT).

4.5.1 Determinação do grau API

O °API foi determinado no laboratório de síntese da Catálise e Petroquímica (LCP) na UFRN. O método consistiu em colocar 37,00 mL do RAT em uma proveta e pesar na balança analítica digital. A partir desses dados, aplicou-se na fórmula de densidade conforme a equação:

$$d = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (mL)}} \quad (4.2)$$

Obtido o resultado da densidade, aplicou-se na equação 4.3 para se determinar o grau API da amostra.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (4.3)$$

4.5.2 Determinação do teor de Enxofre

As determinações de enxofre foram realizadas em um espectrômetro de Fluorescência de Raios- X (FRX) por Energia Dispersiva, da Shimadzu, modelo EDX-800 (Figura 4.11). Para a determinação do elemento enxofre no RAT, a amostra foi homogeneizada e transferida para uma cubeta de 3/4 da sua capacidade, verificando-se se não houve vazamentos e aparecimento de bolhas, certificando-se que não ocorreram esses eventos, introduziu então a cubeta na câmara de análise. Todo o procedimento para esta análise foi baseado na norma (ASTM D 4294, 2003).



Figura 4.11 Espectrômetro de FRX por Energia dispersiva.

4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

As análises de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier, FT-IR Bomem MB 104, sendo utilizado o KBr como agente dispersante. O espectro de absorção do RAT foi obtido na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} . Antes da análise uma pequena quantidade da amostra foi homogeneizada e diluída em cerca de duas gotas de tolueno. Esta mistura foi colocada em forma de sanduíche, ou seja, entre duas pastilhas de KBr que foram obtidas numa prensa. Em seguida colocou-se no equipamento para obter-se o espectro.

4.5.4 Análise termogravimétrica (Degradação Térmica)

As análise termogravimétricas (TG/DTG) do RAT foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo, modelo 851, com razões de aquecimento de 5, 10 e 20 $^{\circ}$ C min^{-1} , utilizando atmosfera de hélio, com vazão de 25 mL min^{-1} . Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina e uma amostra de aproximadamente 20 mg.

Para estudar o comportamento térmico do RAT utilizou-se a termogravimetria que é uma técnica ideal para este fim, em que mede a perda de massa da substância em função da temperatura como também se pode obter o estudo cinético da reação que são parâmetros críticos para previsão em relação à conversão do RAT a coque através do modelo Free Kinetics de Vyazovkin que fornece a energia de ativação. Pela termogravimetria determinou-se também o teor de coque gerado na degradação térmica do resíduo atmosférico (RAT). Para se fazer o estudo cinético, é utilizado um Software instalado no computador que é conectado ao equipamento de análise termogravimétrica.

4.6 PIRÓLISE CATALÍTICA DO RAT ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas (TG/DTG) do RAT juntamente com os catalisadores foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo, modelo 851, com razões de aquecimento de 5, 10 e 20° C min⁻¹, utilizando atmosfera de hélio, com vazão de 25 mL min⁻¹. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina e uma amostra de aproximadamente 70 % do RAT juntamente com 30 % do catalisador.

Foi realizado também o estudo cinético da pirólise catalítica mediante o modelo Free Kinetics, detalhado no item 3.8.3 deste trabalho. Os resultados obtidos para a pirólise catalítica foram comparados com os obtidos através da degradação térmica do RAT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da caracterização do MCM-41 e Al-MCM-41, e em seguida, será mostrado o estudo das propriedades catalíticas desses materiais mesoporosos através da reação de pirólise do RAT.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROS

5.1.1 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) das amostras sintetizadas na forma não calcinada estão apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

Observam-se três eventos de perda de massa para todos os materiais, que podem ser atribuídos a: a) Na faixa de 25-187⁰C referente a dessorção de água fisiossorvida (fisicamente adsorvida) nos poros do material; b) Na faixa de 187- 381⁰C atribuído a remoção dos íons direcionadores (CTMA+) e c) Na faixa de 381- 525⁰C devido a remoção residual do CTMA+ e liberação de água que é proveniente da condensação secundária dos grupos silanóis.

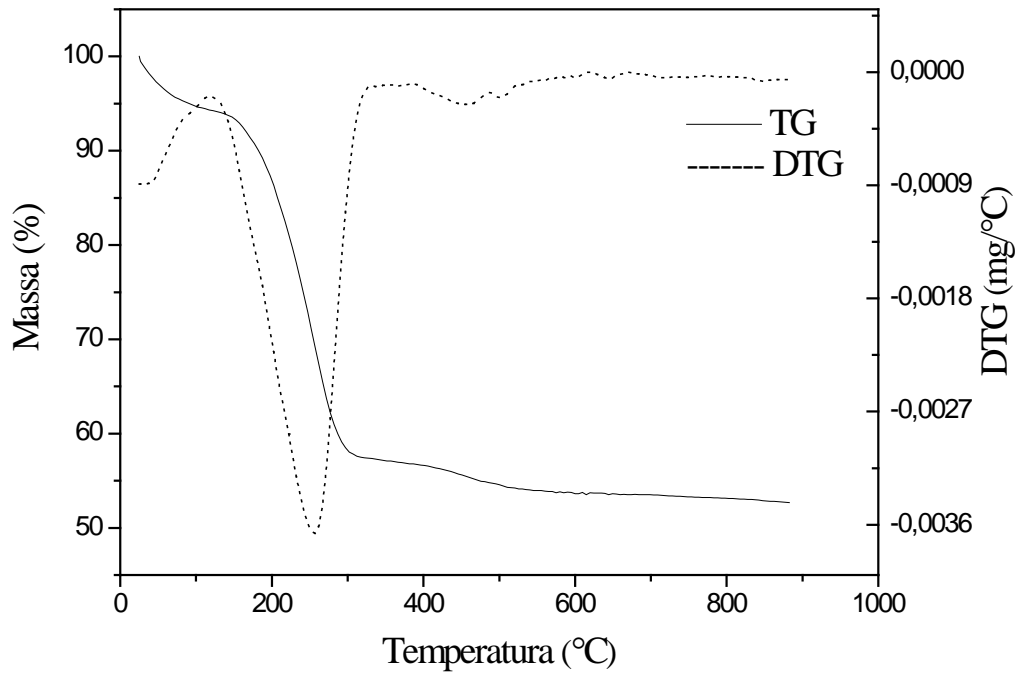


Figura 5.1 Curvas TG e DTG para o MCM-41 não calcinado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.

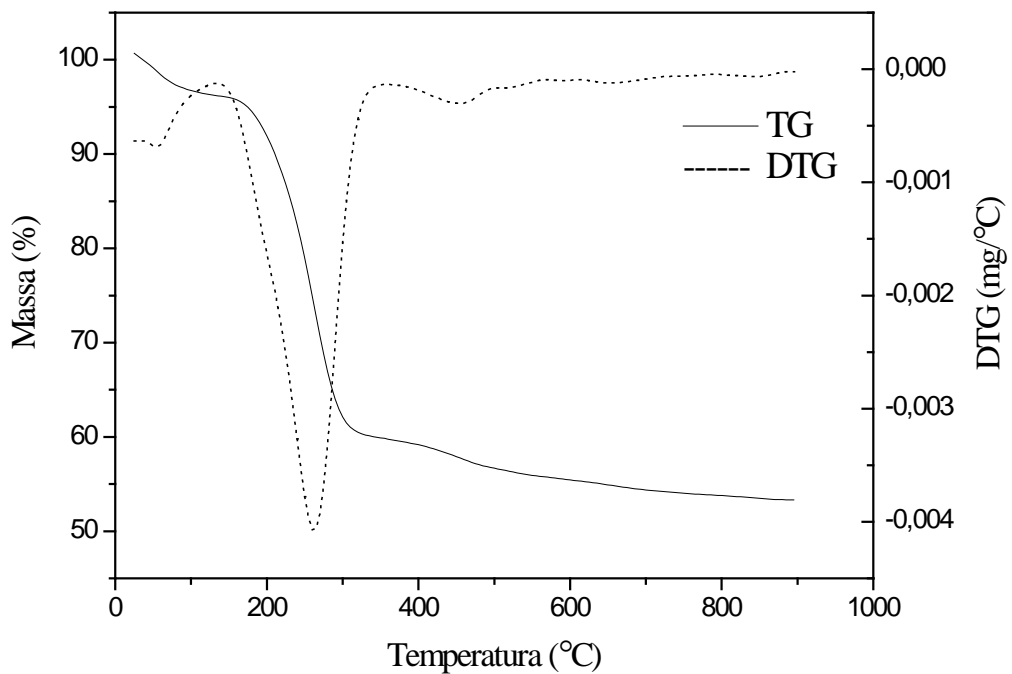


Figura 5.2 Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 não calcinado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$.

A Tabela 5.1 mostra as faixas de temperatura nas quais ocorrem os eventos de perda de massa para cada material, bem como a quantidade de material que sofreu decomposição.

Tabela 5.1 Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa para os materiais sintetizados

Amostra	Faixas de Temperatura (° C)	Perdas de Massa (%)
MCM-41	25-187	10,78
	187-381	32,44
	381-525	2,64
Al-MCM-41	25-130	4,45
	130-340	36,2
	340-490	3,19

De acordo com os dados da Tabela 5.1, observa-se diferença na faixa de temperatura na qual ocorreu remoção de moléculas de água, bem como para a decomposição do surfactante. A diferença do percentual de perda de massa entre os materiais, relativa ao primeiro evento, pode ser atribuída à umidade inevitável à qual cada amostra foi exposta antes da análise termogravimétrica, já que quando se trata de água fisicamente adsorvida e materiais mesoporosos à base de sílica, que são extremamente susceptíveis à umidade (BARROS, 2005). Com relação ao segundo evento de perda de massa, observa-se que houve um aumento na quantidade do material orgânico removido da amostra Al-MCM-41, isso pode ser explicado em função da forte interação entre o composto orgânico e a estrutura mesoporosa, atribuída a geração de carga negativa que o alumínio proporciona.

5.1.2 Difração de Raios- X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas para obter as propriedades estruturais das amostras MCM-41 e Al-MCM-41. Os difratogramas de raios X dos materiais calcinados são apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4. Para as duas amostras, observa-se a presença de três picos típicos, sendo um de elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (100) e, os outros dois, de menor intensidade, atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200),

característicos da estrutura hexagonal mesoporosa estudada por Beck et al(1992). Houve uma diminuição na intensidade do pico do plano (100), característico dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41, com a adição de alumínio na estrutura, indicando uma redução na organização da estrutura hexagonal do material, apresentando um arranjo de canais não muito regular.

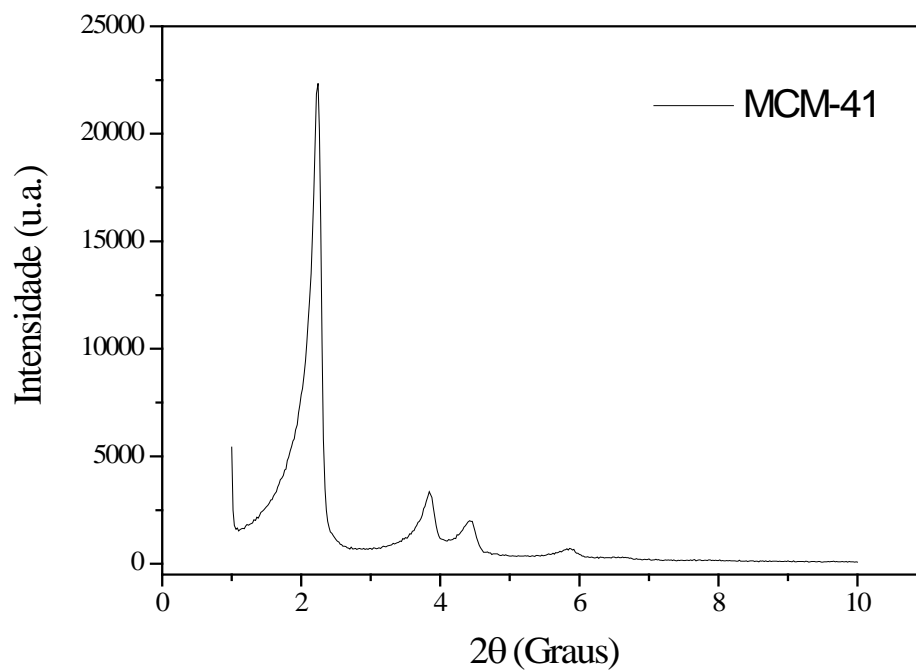


Figura 5.3 Difratoograma de raios X do material MCM-41 calcinado.

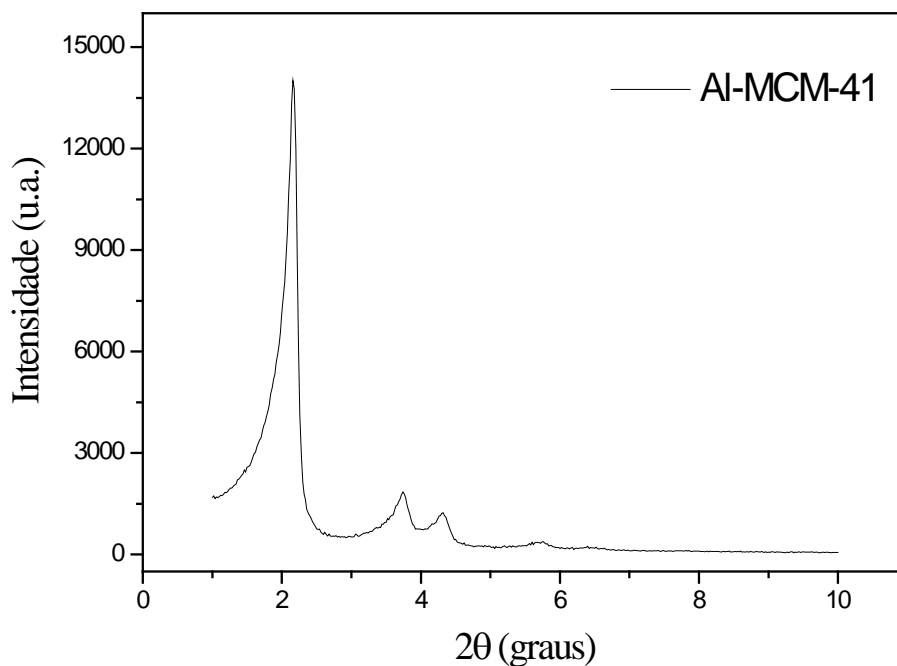


Figura 5.4 Difratoograma de raios X do material Al-MCM-41 calcinado.

O parâmetro do arranjo hexagonal (a_0) foi determinado pela equação 3.8, sendo que o $d(100)$ foi obtido pela equação 3.9 e o 2θ é correspondente ao pico de reflexão (100).

Não foram observadas mudanças significativas nos valores calculados para as amostras, apesar da presença do alumínio na amostra. Esses valores apresentados na Tabela 5.2, estão em concordância com dados apresentados na literatura por Beck et al. (1992), Kresge et al. (1992).

Tabela 5.2 Resultados obtidos relativos à difração de raios-X das amostras sintetizadas

Material Sintetizado	Índice (hkl)	2θ	$d(100)$ nm	a_0 nm
MCM-41	100	2,22	3,98	4,59
Al-MCM-41	100	2,13	4,16	4,80

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada com o intuito de caracterizar morfologicamente as amostras do MCM-41 e Al-MCM-41. As micrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6.

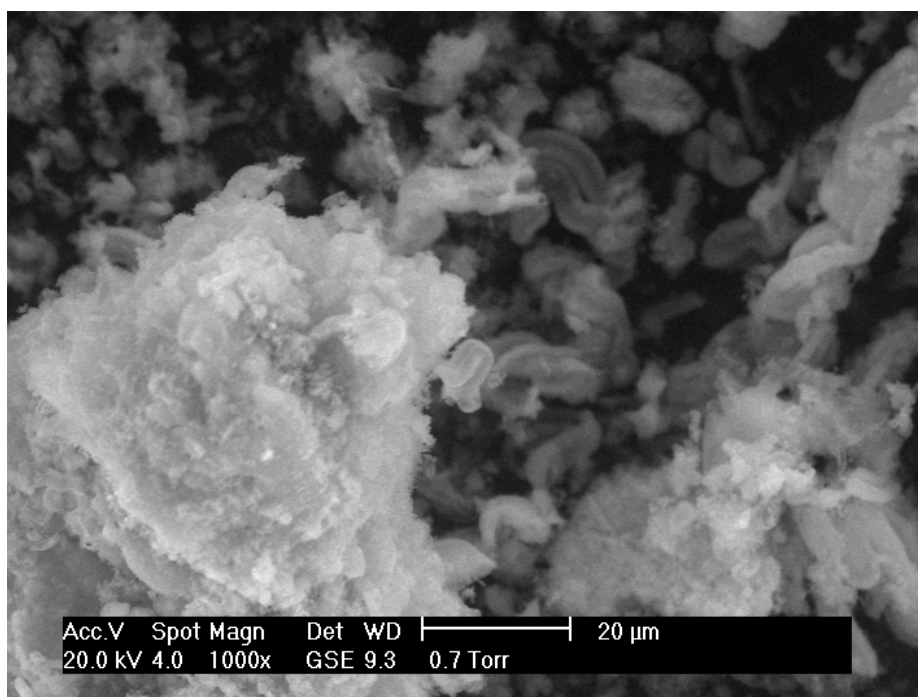


Figura 5.5 Microscopia eletrônica de varredura para o material MCM-41 calcinado.

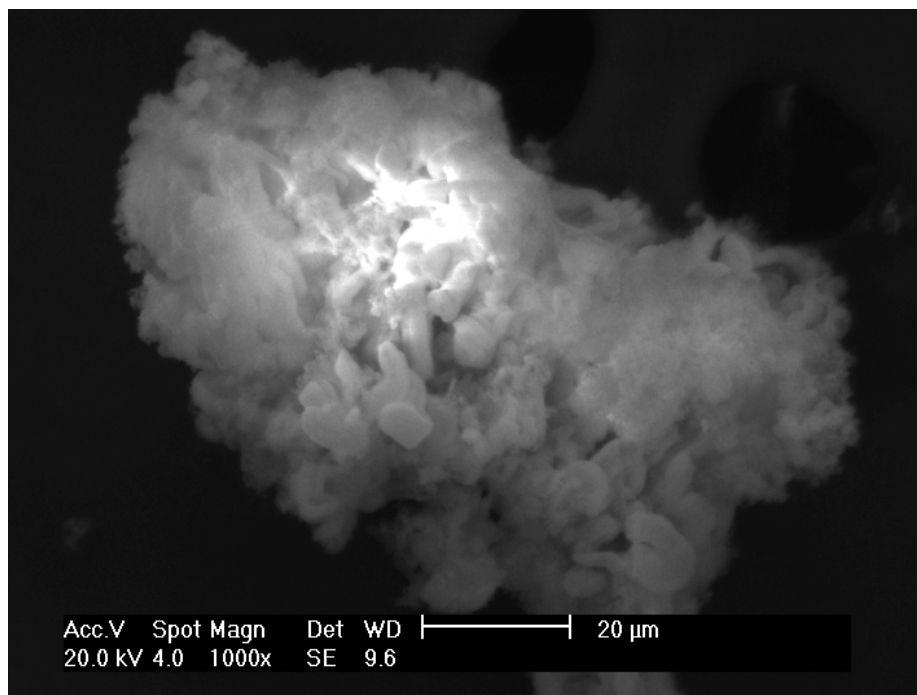


Figura 5.6 Microscopia eletrônica de varredura para o material Al-MCM-41 calcinado.

As micrografias mostram que a morfologia das partículas para os materiais mesoporosos variam bastante, o MCM-41 é formado pela aglomeração de partículas com formas arredondadas, enquanto para a estrutura do Al-MCM-41 observa-se uma diminuição na simetria e no tamanho das partículas que formam o aglomerado.

5.1.4 Determinação da composição química via FRX

A composição química semi-quantitativa dos materiais mesoporosos sintetizados na forma calcinada foi determinada por microanálise de Fluorescência de raios-X com energia dispersiva. As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os espectros de FRX para os materiais MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente. Foram observados três principais picos em 1,12, 1,46 e 1,68 keV, referentes as linhas NaK α , AlK α e SiK α .

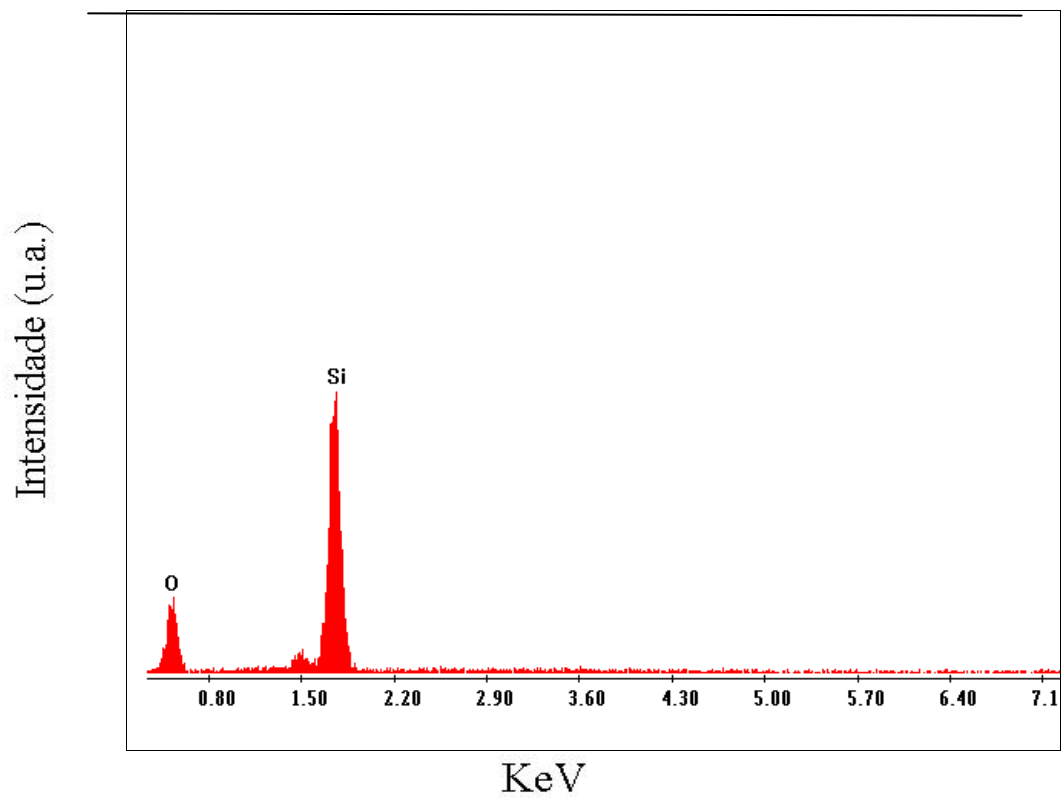


Figura 5.7 Espectro de FRX da amostra calcinada de MCM-41.

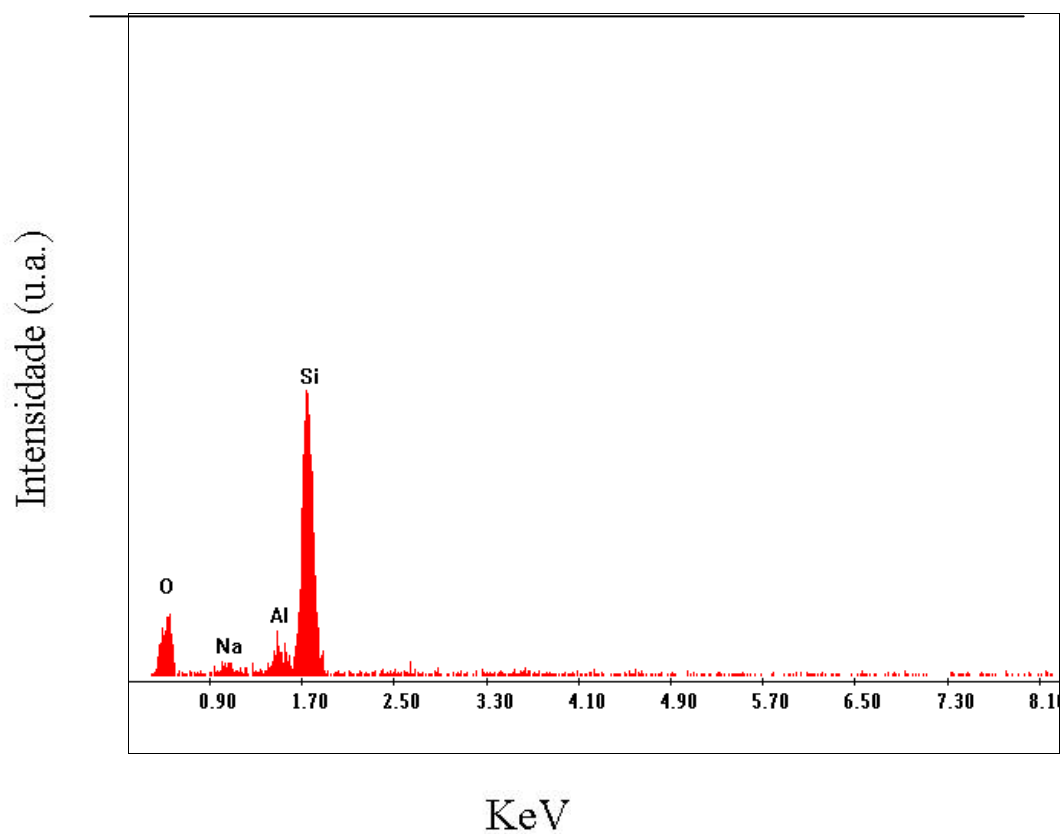


Figura 5.8 Espectro de FRX da amostra calcinada de Al-MCM-41.

5.1.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho sempre foram bastante utilizados para caracterização de materiais, principalmente de zeólitas. Atualmente, utiliza-se esta técnica para outros materiais, tais como os integrantes da família M41S. Nos espectros obtidos para o MCM-41, as absorções são atribuídas às vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos, do grupo Si-O presente na estrutura, aparecem na região $1235\text{-}1069\text{ cm}^{-1}$, já para as zeólitas esses valores são observados em 806 cm^{-1} (SOHN et al., 1986).

Nas Figuras 5.9 e 5.10 são mostrados os espectros para o MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente. Observa-se que ambos os espectros apresentam grande similaridade, isto se deve às absorções das ligações Si-O-Si e Al-O-Si, que ocorrem na mesma faixa espectral, entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (ZHOLOBENKO et al, 1997).

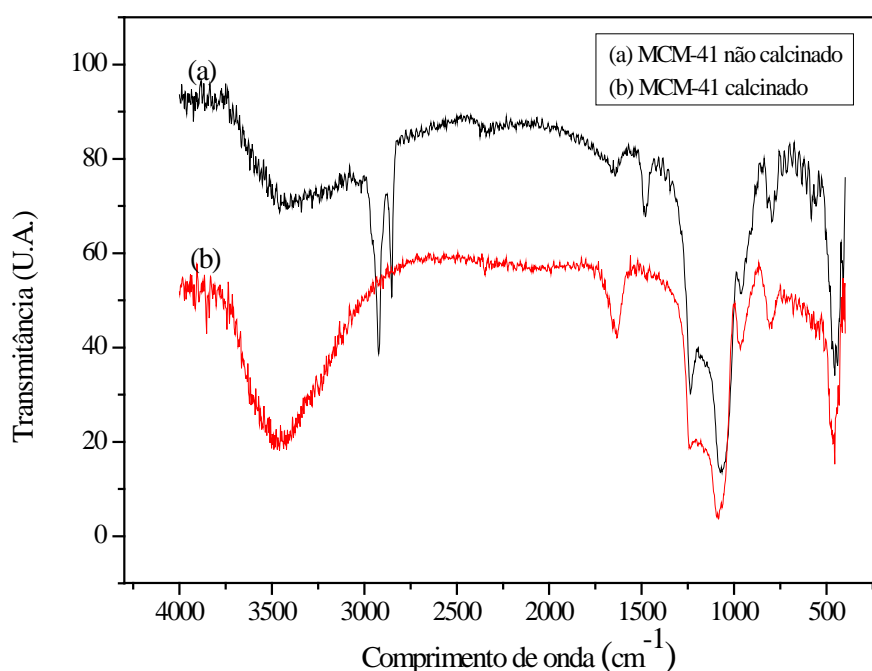


Figura 5.9 Espectros no infravermelho obtidos para o MCM-41.

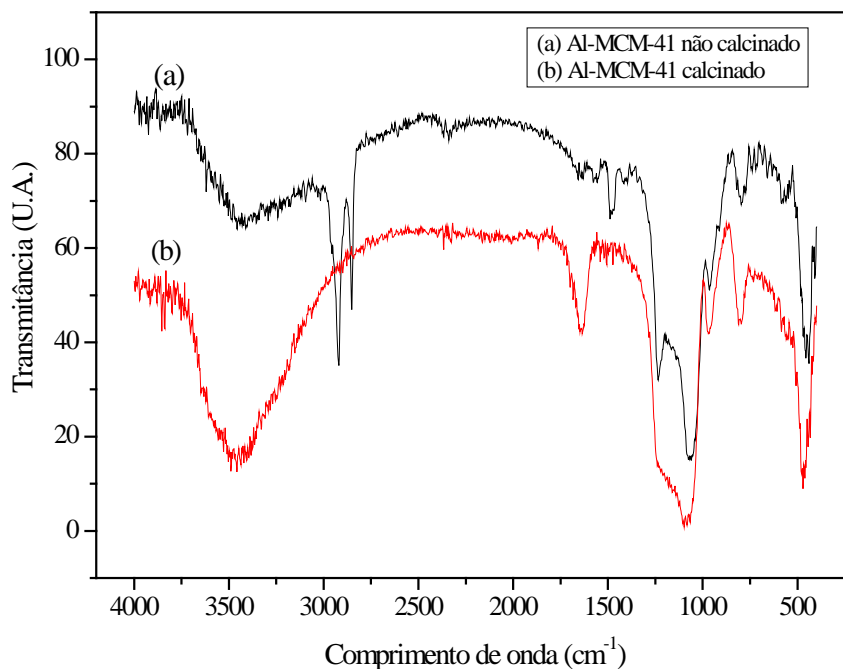


Figura 5.10 Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41.

Como esperado, pouca modificação importante foi observada nas absorções do Al-MCM-41, em relação ao material MCM-41. As amostras não-calcinadas apresentaram uma absorção larga (3440 cm^{-1}) relativa ao grupo silanol e/ou grupo hidroxila (água). Nas regiões próximas a $2930\text{ (CH}_3\text{)}$ e 2850 cm^{-1} podem ser observadas absorções fortes alusivas aos estiramentos (C-H) dos íons surfactantes CTM⁺. Tais absorções desaparecem após o processo de calcinação, indicando a liberação dos surfactantes, resultando na formação das cavidades porosas.

As absorções nas regiões próximas a 1470 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações deformacionais de C=C. Próximo a 1240 e 1070 cm^{-1} observam-se estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ($\text{-O-Si}\equiv$), respectivamente. Alguns trabalhos publicados reportaram que a absorção em 1070 cm^{-1} poderia estar relacionada com a incorporação do metal Al na rede de materiais silico-porosos (SELVARAJ et al.2003), já que para o MCM-41 o aparecimento dessa absorção ocorre na região de 1074 cm^{-1} . Esse deslocamento na região, para o material contendo alumínio é devido às vibrações simultâneas dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 . Nas regiões próximas a 800 cm^{-1} , podem ser observadas absorções relativas aos estiramentos simétricos dos grupos Si-O. Em regiões próximas a 450

cm^{-1} , observa-se o modo vibracional de ligação Si-O tetraedral. Todos os valores obtidos corroboram com dados espectroscópicos presentes na literatura (VIDYA et al., 2004).

Todos os valores encontrados a partir dos espectros no infravermelho dependem da temperatura em que as amostras foram calcinadas. Por exemplo, quando uma estrutura mesoporosa é calcinada a uma temperatura acima de 850°C ela é destruída, então a absorção em torno de 1085 cm^{-1} desloca-se para 1108 cm^{-1} e a da região em 970 cm^{-1} sofre redução ou simplesmente desaparece (CHEN et al., 1997)

Na Tabela 5.3 estão apresentados um resumo dos dados obtidos para os espectros na região do infravermelho dos materiais sintetizados não calcinados.

Tabela 5.3 Resumo das atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho dos materiais não calcinados

Amostra	Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
MCM-41	3440	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida
	2927- 2848	Moléculas do surfactante
	1465	Vibração deformacional de moléculas C=C
	1242- 1074	Estiramento assimétrico Si-O-Si
	950	Vibração ≡Si-OH ou ≡Si-O
	800	Estiramento simétrico Si-O
	451	Vibração da ligação Si-O tetraedral
Al-MCM-41	3425	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida
	2918- 2850	Moléculas do surfactante
	1481	Vibração deformacional de moléculas C=C
	1228- 1071	Estiramento assimétrico Al-O-Si
	960	Vibração ≡Si-OH ou ≡Si-O
	786	Estiramento simétrico Si-O
	442	Vibração da ligação Si-O tetraedral

5.1.6 Determinação da área superficial via adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K estão apresentadas nas Figuras 5.11 e 5.12 para o MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente. As duas amostras apresentam isotermas do tipo IV segundo a IUPAC (BIZ et al., 1998), com pressão inferior a 1,0. Com os dados obtidos nesta análise foi possível determinar a área superficial pelo método de BET, o

diâmetro médio dos poros pelo método do BJH e a espessura da parede de sílica de acordo com a Equação 5.1 (BERLINI et al., 2001), (CORMA et al., 1994). Os dados obtidos estão descritos na Tabela 5.4.

$$Wt = a_0 - d_p \quad (5.1)$$

Onde:

Wt = Espessura da parede de sílica

a_0 = Parâmetro de rede

d_p = Diâmetro de poro

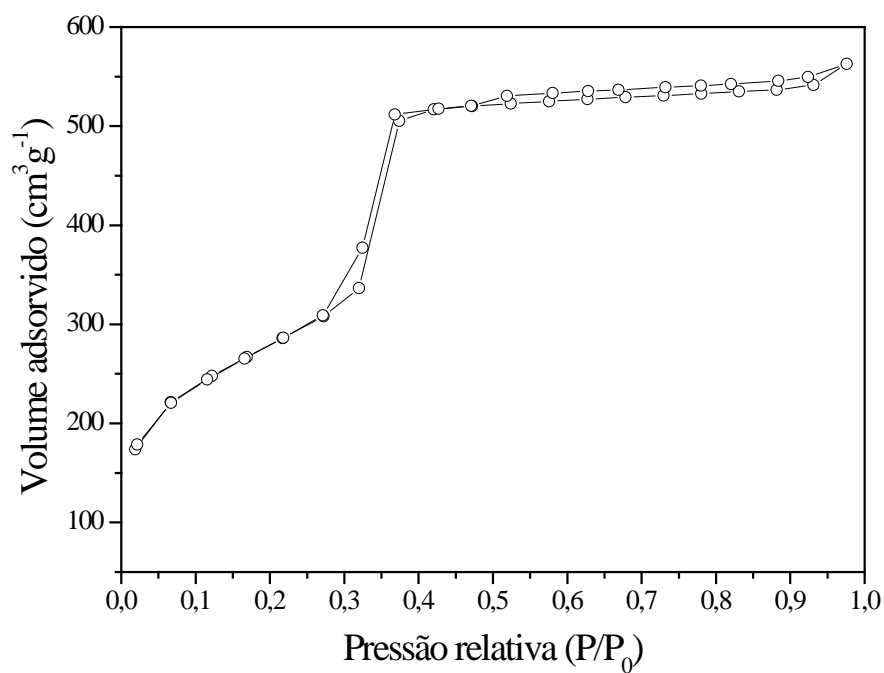


Figura 5.11 Isotermas de adsorção/ dessorção de Nitrogênio a 77 K da amostra MCM-41 calcinada.

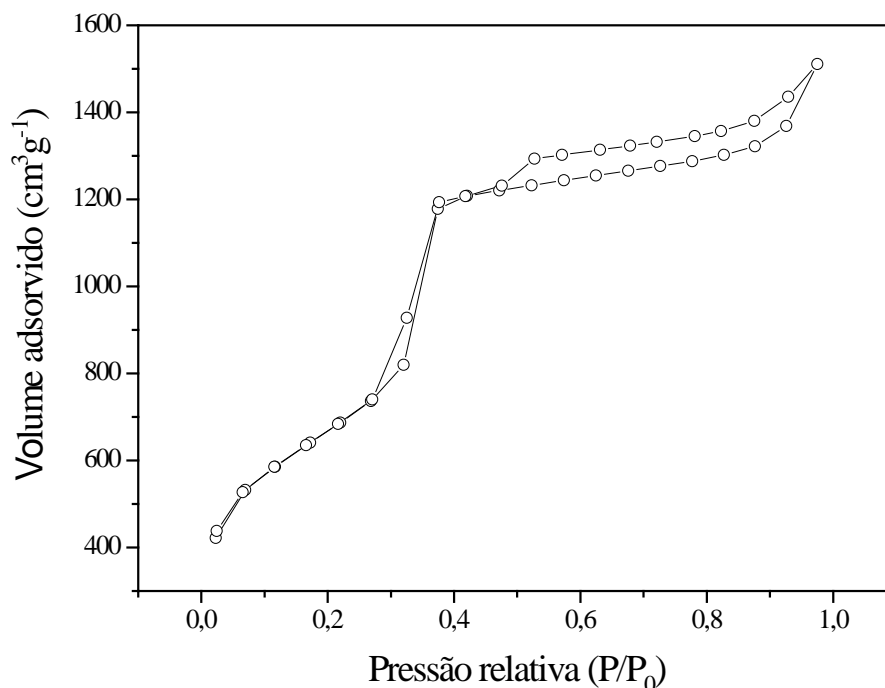


Figura 5.12 Isotermas de adsorção/ dessorção de Nitrogênio a 77 K da amostra Al-MCM-41 calcinada.

Tabela 5.4 Propriedades estruturais das amostras sintetizadas

Amostra	a_o (nm)	D_p (nm)	W_t (nm)	V_p (cm³ s⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)
MCM-41	4,59	1,6	2,99	0,13	998
Al-MCM-41	4,80	1,6	3,20	0,66	2397

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

As curvas de adsorção mostram que a quantidade de N₂ adsorvida aumenta gradualmente com o aumento da pressão relativa pela adsorção da multicamada. O aumento rápido da quantidade adsorvida é observada sobre a pequena faixa de pressão relativa P/P_o entre 0,3 a 0,4 devido à condensação do nitrogênio nos mesoporos. A amostra Al-MCM-41 apresenta valores semelhante aos obtidos para o MCM-41, com exceção do volume de poros, que foi maior para o Al-MCM-41 e a área superficial que foi extremamente elevada, atribuindo este fato a falta de calibração do equipamento.

5.1.7 Determinação da acidez superficial

As medidas de acidez superficial dos materiais sintetizados foram feitas através das curvas termogravimétricas, ocorrendo a dessorção térmica da molécula de n- butilamina dos sítios ácidos dos materiais. As curvas de TG e DTG estão apresentadas nas Figuras 5.13 e 5.14.

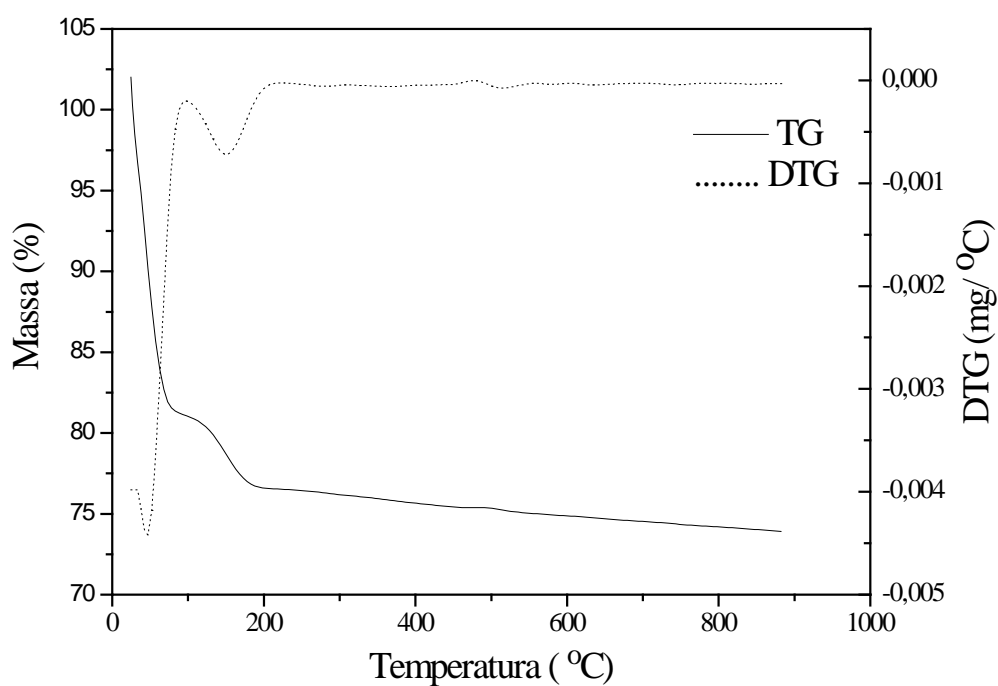


Figura 5.13 Curvas termogravimétricas mostrando a dessorção da n- butilamina na superfície do MCM-41.

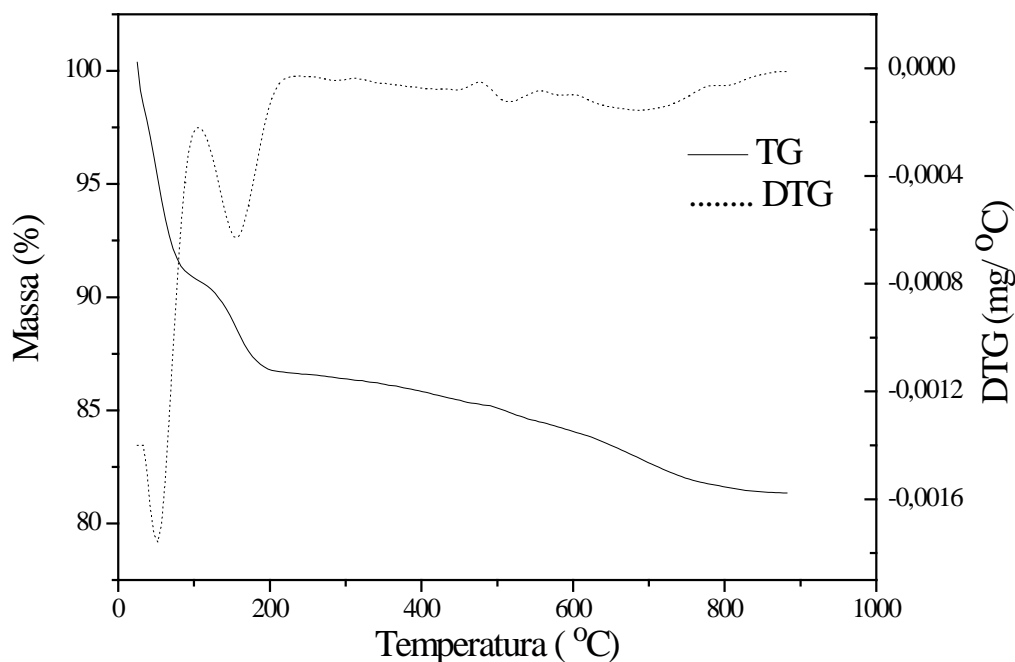
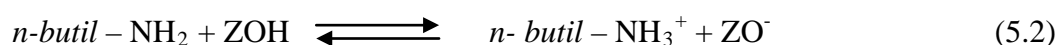
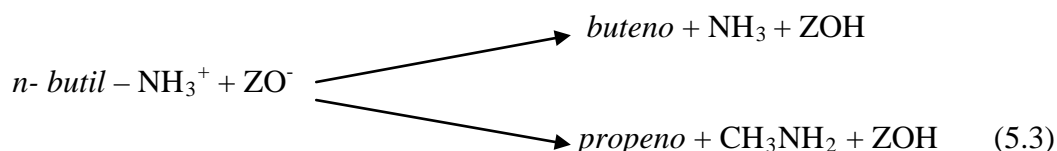


Figura 5.14 Curvas temogravimétricas mostrando a dessorção da *n*-butilamina na superfície do Al-MCM-41.

Para o MCM-41 considerou-se como evento de perda de massa a região que fica na faixa de 95 a 210°C, atribuído à dessorção da *n*-butilamina adsorvida quimicamente sobre os sítios ácidos dos materiais. Já para as curvas do Al-MCM-41 considerou-se dois eventos de perda de massa. O primeiro evento ficando em torno de 101 a 219°C e o segundo na faixa de 219 a 479°C. Atribuiu-se esse segundo evento a incorporação do alumínio.

Segundo Farneth et al., (1995) e Takahashi et al., (1976) a dessorção das moléculas de *n*-butilamina retidas nos sítios ácidos (adsorção química) ocorre através da decomposição do íon formado pela protonação da *n*-butilamina pelo sítio ácido, conforme indicado nas Equações 5.2 e 5.3, onde ZOH representa um sítio ácido de Bronsted. Esta reação pode ocorrer de duas formas, uma similar a degradação de Hoffman, onde ocorre a ruptura da ligação C-N produzindo amônio e buteno (principal forma de decomposição) ou através da quebra da ligação C-C formando metilamina e propeno.





O elemento Alumínio foi utilizado na composição do gel do MCM-41 como promotor de sítios ácidos. Estes sítios ativos poderão ser gerados pela desprotonação do Alumínio superficial:



Os prótons formados durante este processo devem interagir com o oxigênio ligado ao silício e formar grupos silanóis ácidos do tipo SiOH-H^+ , os quais aumentam a acidez total do material. Os silanóis formam sítios ácidos de Bronsted, enquanto as hidroxilas catiônicas geram acidez de Lewis.

Calculou-se a acidez de acordo com a equação 4.1 e os dados estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Propriedades ácidas dos catalisadores mesoporosos calculados por adsorção da n- butilamina

Amostra	Faixas de Temperatura (°C)		Força dos sítios ácidos		Acidez (mmol g ⁻¹)
	(I)	(II)	(I)	(II)	
MCM-41	95- 210	-	Fracos	-	0,0103
Al-MCM41	101- 219	219- 479	Fracos	Moderados	0,0119

De acordo com os resultados da Tabela 5.5, comprovou-se que o material Al-MCM-41 apresentou uma acidez superficial maior do que o MCM-41, sugerindo que o Al-MCM-41 seja mais promissor para a pirólise do RAT.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO (RAT)

5.2.1 Determinação do grau API

Primeiramente encontrou-se a densidade relativa pela equação 4.2 e em seguida aplicou-se na equação 4.3 para se obter o grau API do Resíduo atmosférico coletado no pólo de Guamaré- RN. Na Tabela 5.6 estão os dados encontrados a partir do procedimento citado acima.

Tabela 5.6 Densidade relativa e Grau API para o RAT

Densidade Relativa (g/ml)	Densidade ° API
0,897	26,24

De acordo com os dados obtidos, observa-se que o resíduo analisado apresenta a mesma característica (Grau API) de um petróleo médio, porém este provavelmente é oriundo de um petróleo pesado, que durante o processo de destilação tornou-se médio.

5.2.2 Determinação do Teor de Enxofre

Sabe-se que o RAT é constituído de vários elementos, entre eles: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre e alguns metais. Esses elementos são característicos de uma fração pesada (SPEIGHT, 1994). Foi possível determinar apenas o teor de enxofre através da Fluorescência de Raios- X (FRX) por Energia Dispersiva, de acordo com a norma ASTM D 4294, onde se obteve o gráfico que está apresentado na Figura 5.15. O equipamento determina a porcentagem de enxofre na amostra, que neste caso foi de 0,521%.

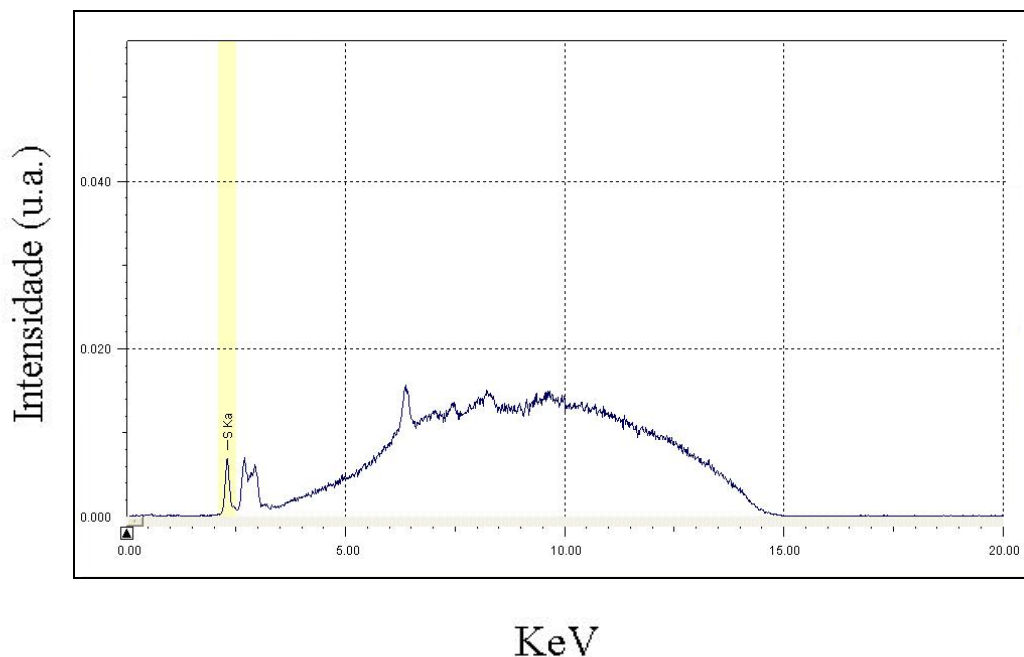


Figura 5.15 Teor de enxofre do RAT

5.2.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise por espectroscopia no infravermelho (Figura 5.16) do Resíduo Atmosférico (RAT) forneceu informações sobre os grupos funcionais presentes na molécula. Basicamente, o resíduo é constituído por hidrocarbonetos. São observadas absorções características da presença de alcanos ($2952\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$), picos de absorção referente a aromáticos ($1603\text{-}878\text{-}821\text{ cm}^{-1}$), deformação angular de CH_2 e CH_3 saturado (1456 cm^{-1}), deformação angular de CH_3 (1376 cm^{-1}), deformação de CH_2 provenientes de cadeia longas (730 cm^{-1}).

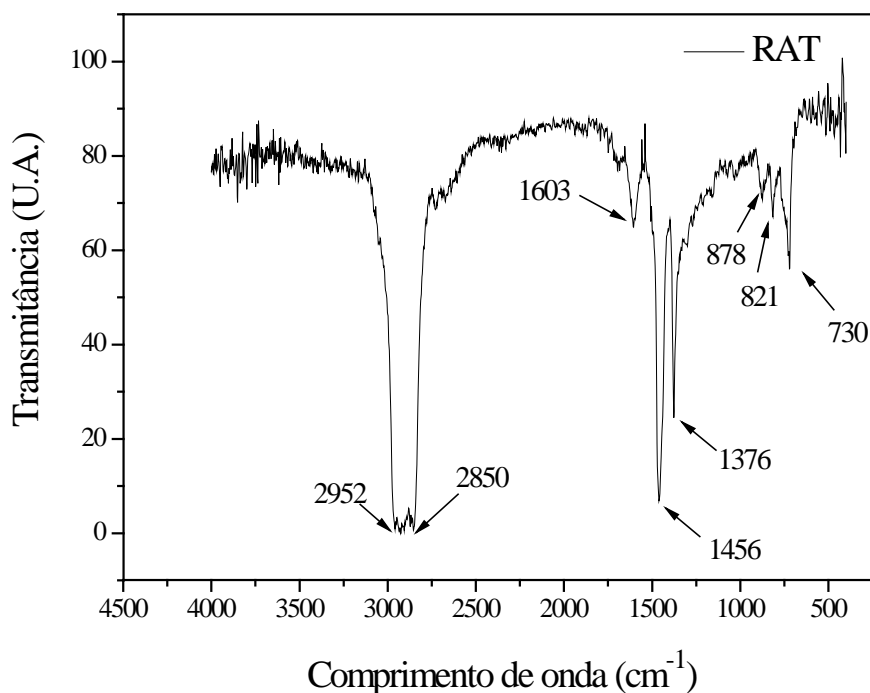


Figura 5.16 Espectro de infravermelho para o RAT.

Na Tabela 5.7 estão detalhadas todas as atribuições extraídas do espectro de infravermelho do RAT de acordo com cada região de absorção.

Tabela 5.7 Atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho do RAT

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
2952 - 2850	Picos de absorção das vibrações C-H (alcanos)
1603-878- 821	Picos de absorção de compostos aromáticos
1456	Deformação angular de CH ₂ e CH ₃ saturado
1376	Deformação angular de CH ₃
730	Deformação do CH ₂ oriundo de cadeias longas

5.2.4 Análise Termogravimétrica

Avaliou-se o teor de material liberado por destilação ou por degradação térmica e o coque produzido ao final da reação através da termogravimetria. Com as curvas de TG é

possível extrair também informações tais como: A temperatura inicial e final das perdas de massa. Ao final da análise pode-se verificar o teor de coque formado já que todo material leve foi liberado através da curva que vai se tornando paralela ao eixo X. A curva da derivada primeira da perda de massa em função da temperatura (DTG) representa a velocidade da perda de massa e os vales dessa curva a temperatura onde ocorre a taxa máxima de velocidade. A Figura 5.17 apresenta as curvas de TG e DTG com taxas de aquecimento a 5, 10 e 20° C/min.

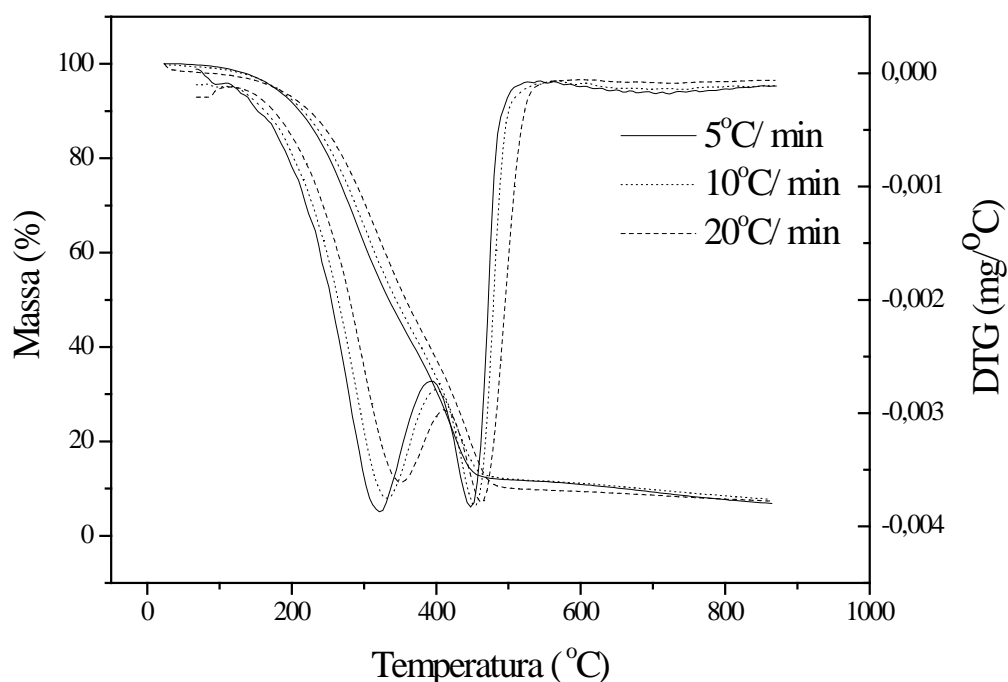


Figura 5.17 Curvas TG e DTG para 24 mg de RAT.

Foi observado que para a taxa de 5°C/min, enfatizando a curva de DTG que mostra com mais nitidez que ocorrem dois eventos de perda de massa: um na faixa de 70 e 360°C, e outro entre 360 e 490°C. De acordo com a literatura, essa primeira perda que ocorre antes de 400°C ocorre à destilação do material leve presente na amostra e após 400°C ocorre a liberação do material leve produzido durante o craqueamento térmico de hidrocarbonetos de alto peso molecular do RAT (RIBEIRO, 2005).

Para 10°C/min ocorreram também as duas perdas massa, sendo uma por volta de 77-370°C e a segunda em 370- 515°C/min e na taxa de 20°C/min repete-se o que foi observado

com as taxas iniciais. Sendo que o primeiro evento ocorre na faixa de 75- 382 °C e o segundo entre 382- 530°C.

Analisando o gráfico viu-se que à medida que a taxa de aquecimento foi aumentada, elevou-se também as temperaturas inicial e final da segunda perda de massa. Não houve uma significativa variação das quantidades de coque formadas durante a degradação do RAT à medida a taxa de aquecimento aumentou. A Tabela 5.8 apresenta os resultados do material residual (coque) formado ao final do tratamento térmico e o material liberado pela destilação e craqueamento obtidos a partir das curvas de TG e DTG da amostra analisada em três taxas de aquecimento.

Tabela 5.8 Resultados das quantidades dos materiais obtidos a partir das curvas TG e DTG do RAT

Taxa de aquecimento (°C/min)	Material liberado (%)	Coque a 900°C (%)
5	93,2	6,8
10	92,3	7,7
20	92,7	7,3

Para determinar a taxa de conversão da decomposição térmica do resíduo se tem uma dependência de alguns fatores, tais como: conversão (%), temperatura (°C) e tempo (min). Para a degradação do RAT utilizou-se o modelo cinético proposto por Vyazovkin que permite avaliar as reações utilizando variadas taxas de aquecimento, obtendo-se assim a informação cinética confiável. A teoria é baseada na idéia de que a energia de ativação, E (α), é constante para uma determinada conversão (método da isoconversão). Uma reação química é medida pelo menos por três razões de aquecimento diferentes (β) e as respectivas curvas de conversão são determinadas.

As Figuras 5.18 e 5.19 mostram a conversão da degradação do RAT em dois pontos diferentes, P1 e P2 respectivamente em função da temperatura. Observou-se que a degradação foi mais eficiente no (P2) do que no (P1), ou seja, a taxa de conversão foi mais elevada, indicando então que o aumento da temperatura influenciou a reação.

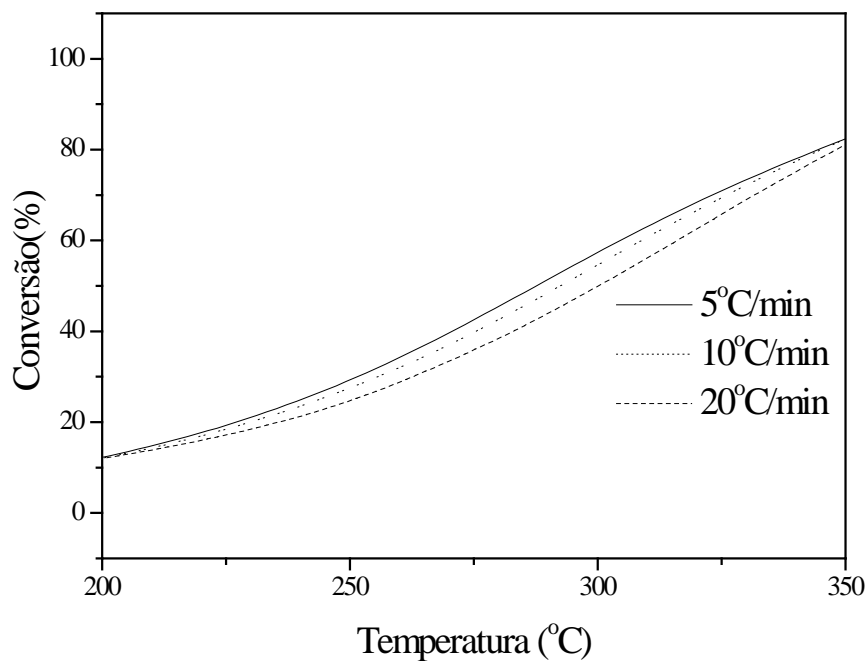


Figura 5.18 P1 da Conversão do RAT em função da temperatura.

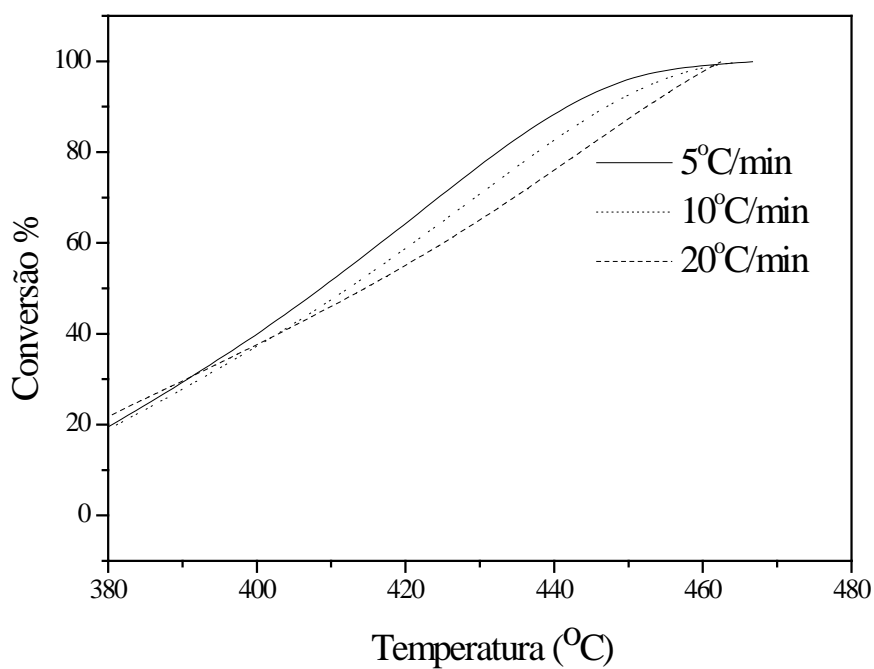


Figura 5.19 P2 da Conversão do RAT em função da temperatura.

A energia de ativação para a decomposição térmica do RAT nos dois pontos (P1 e P2) é mostrada na Figura 5.20. Para P1, a energia de ativação é 713 KJ/mol e para P2 este valor é

789 KJ/mol. Observa-se então, que o Ponto 1, descrito como a faixa de temperatura em que ocorre a destilação dos materiais leves, requer menos energia; No Ponto 2, que é a região na qual acontece o craqueamento dos componentes mais pesados, a energia tem um valor alto em relação ao P1 devido a essa reação ter uma maior complexidade para ocorrer.

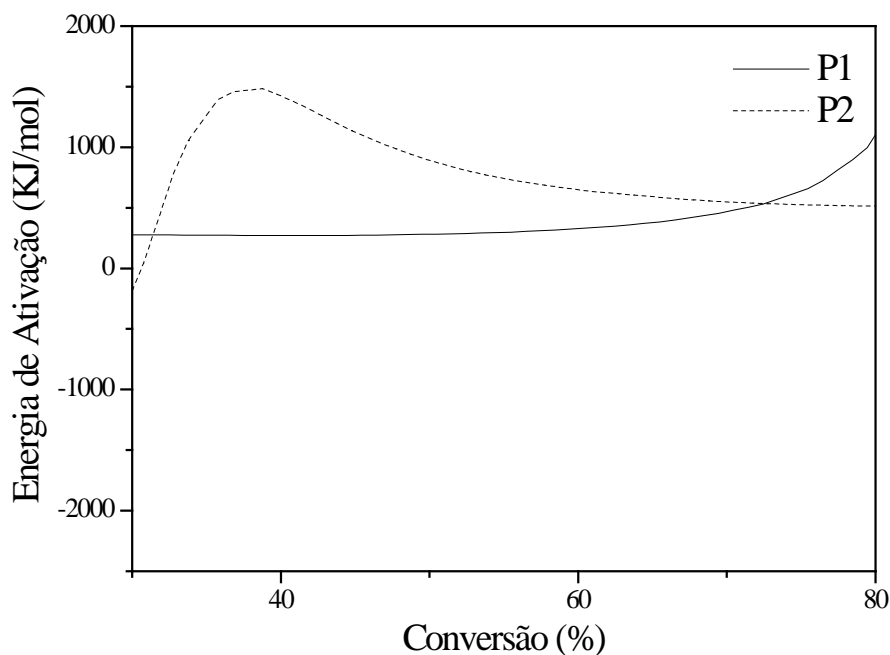


Figura 5.20 Energia de ativação dos P1 e P2 para o RAT.

Também foi possível estimar a temperatura para os processos de degradação do RAT, fornecendo uma estimativa do momento requerido ao processo em uma dada temperatura (Tabelas 5.9 e 5.10). Observou-se, por exemplo, que, para a degradação de 90% do RAT no P1, em um período de 1h, é necessária uma temperatura de 330°C enquanto para a mesma conversão no mesmo período de tempo no P2, a temperatura requerida é de 404°C.

Tabela 5.9 Parâmetro de Isoconversão para o RAT no P1

[°C] (min)	30 % °C	40 % °C	50 % °C	60 % °C	70 % °C	80 % °C	90 % °C
10	213	236	254	271	289	309	335
20	209	23	248	265	283	305	333
30	206	227	245	262	280	303	332
40	205	225	243	259	278	301	331
70	201	221	238	255	273	298	330
80	201	220	237	253	272	297	330
90	200	219	236	253	272	296	329
100	199	218	235	252	271	296	329
110	199	218	235	251	270	295	329
120	198	217	234	250	269	295	328
130	198	216	233	250	269	294	328

Tabela 5.10 Parâmetro de Isoconversão para o RAT no P2

[°C] (min)	50% °C	60% °C	70% °C	80% °C	90% °C	95% °C	99% °C	100% °C
10	392	398	404	410	417	427	435	452
20	390	395	399	405	412	422	431	449
30	389	393	397	402	409	419	429	447
40	388	392	395	400	407	417	427	446
50	388	391	394	399	405	415	426	445
60	387	390	393	397	404	414	425	444
70	387	390	392	396	403	413	424	443
80	387	389	392	396	402	412	423	442
90	386	389	391	395	401	411	422	442
100	386	388	390	394	400	410	422	441
110	386	388	390	393	399	410	421	441
120	386	388	389	393	399	409	420	440
130	385	387	389	392	398	409	420	440

5.3 PIRÓLISE CATALÍTICA DO RAT ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Através da Análise Termogravimétrica foi possível realizar a pirólise catalítica da mistura (RAT+Catalisador). As Figuras 5.21 e 5.22 e 5.23 mostram, respectivamente, as curvas de TG e DTG para as razões de aquecimento 5, 10 e 20°C/min. Os resultados obtidos na pirólise catalítica do RAT com o MCM-41 e Al-MCM-41 foram comparado aos dados da degradação térmica do RAT com o objetivo de testar a eficácia dos catalisadores no processo.

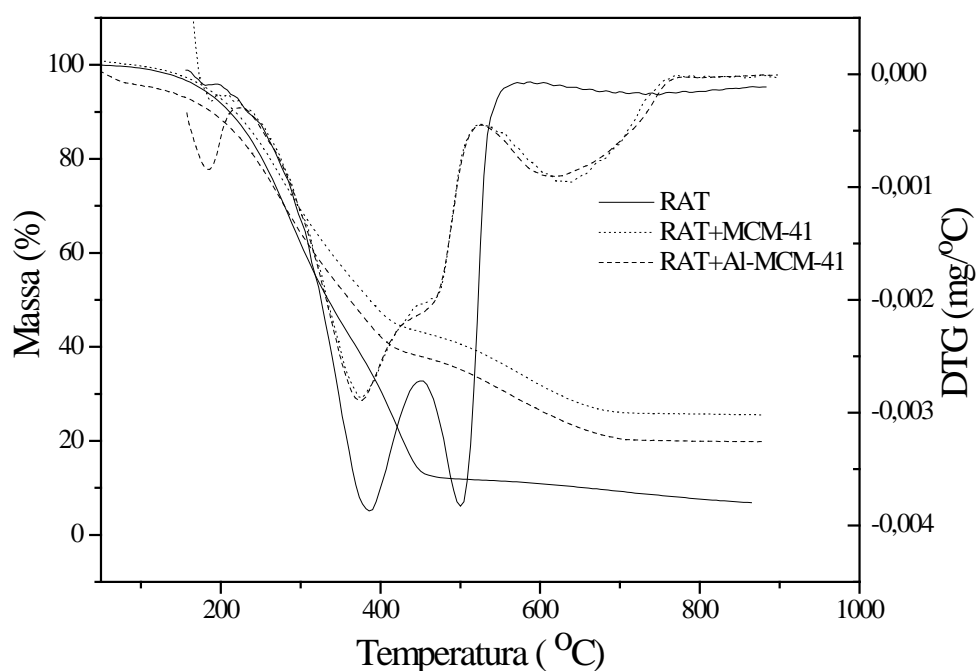


Figura 5.21 Curvas TG e DTG para o RAT, RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41 a 5°C/min.

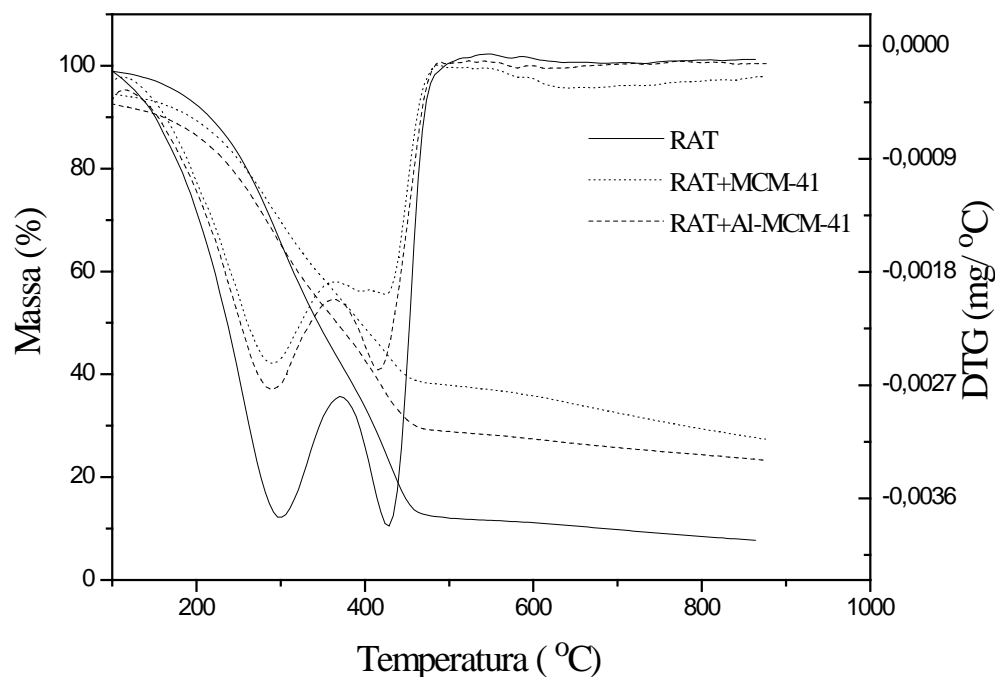


Figura 5.22 Curvas TG e DTG para o RAT, RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41 a 10 °C/min.

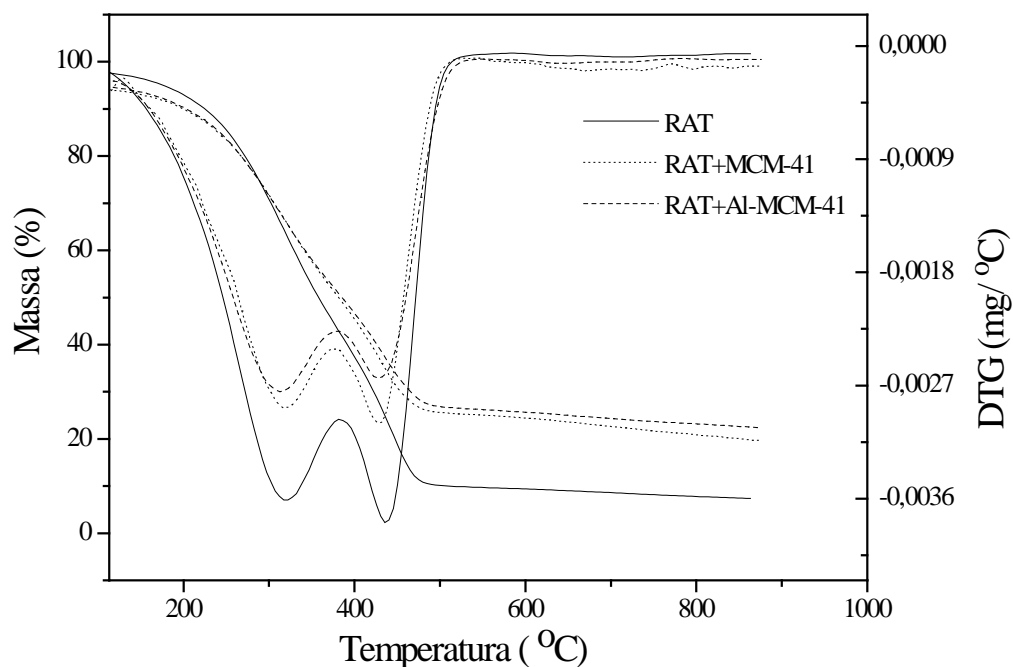


Figura 5.23 Curvas TG e DTG para o RAT, RAT+MCM-41 e RAT+Al-MCM-41 a 20 °C/min.

Na Figura 5.21 comparou-se o efeito do catalisador na pirólise catalítica do RAT a uma razão de aquecimento de 5 °C/min, enfatizando-se as curva de DTG que mostram com

mais nitidez que ocorrem dois eventos de perda de massa significativos para o RAT puro: um na faixa de 70 e 360°, e outro entre 360 e 490°C.. Para o RAT com o catalisador MCM-41 observou-se que houve uma diminuição das temperaturas das perdas de massa, ficando em torno de 42 e 75°C para a primeira perda, 75 a 447°C para a segunda e ainda ocorreu um terceiro evento na região de 447 a 725°C, que é atribuído a lenta difusão do RAT para fora dos poros do catalisador, devido a razão de aquecimento ser lenta (5°C/min), formando então coque (resíduo carbonáceo), que sofre decomposição a temperaturas bastante elevadas. Para a pirólise com o Al-MCM-41 foram observados novamente os três eventos de perda, onde o primeiro ocorreu na faixa de 30 a 93°C, o segundo entre 93 e 440°C e o terceiro evento na faixa de 440 a 725°C. Evidencia-se então que os catalisadores foram promissores na pirólise catalítica, pois o processo de pirólise iniciou-se a uma temperatura inferior a observada na degradação térmica do RAT tanto no primeiro evento quanto no segundo que é um dos mais importantes, pois é nesta faixa de temperatura em que ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Na Figura 5.22, as curvas foram obtidas a uma razão de aquecimento de 10⁰C/min, onde para a degradação térmica do RAT puro, observou-se dois eventos de perda de massa: um na faixa de 77 e 370°C, e outro entre 370 e 515°C. Para o RAT com o MCM-41, foram observados dois eventos de perda de massa, o primeiro em torno de 115 a 370°C e o segundo na região de 370 a 480°C. Para a pirólise com o Al-MCM-41 ocorreram dois eventos, sendo o primeiro na faixa de 115 a 360°C e o segundo entre 360 e 485°C. Nesta razão de aquecimento os catalisadores não foram eficientes no início da reação, mas no segundo evento o Al-MCM-41 mostrou-se eficiente diminuindo a temperatura de início da pirólise.

As curvas que estão plotadas na Figura 5.23 mostram os resultados obtidos na razão de aquecimento 20⁰C/min. Para o RAT puro, houve duas perdas de massa durante a degradação térmica, a primeira na região que vai de 80 a 382 °C e a segunda entre 382 a 530 °C. Já para a mistura RAT+MCM-41 estas regiões ficaram na faixa de 128 a 380°C e 380 a 526°C e na pirólise com o Al-MCM-41 a primeira faixa foi entre 118 a 370°C e a segunda compreende a faixa que vai de 370 a 532°C. Nesta razão, percebeu-se também que os catalisadores não promoveram efeito catalítico no início das reações, mas já na segunda região (craqueamento dos produtos pesados), estes foram promissores, uma vez que ocorreram diminuições das temperaturas do início dessas reações, sendo que o MCM-41 esta notação não foi tão significativa, sendo bem mais notável para o Al-MCM-41.

Destas curvas, foi possível extrair dados que evidenciaram a eficiência dos catalisadores, principalmente o Al-MCM-41 devido à força ácida, aos mesoporos e ao sistema unidimensional do Al-MCM-41 no craqueamento de moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa.

A Tabela 5.11 apresenta um resumo dos resultados discutidos sobre a pirólise Catalítica do RAT através da análise termogravimétrica.

Tabela 5.11- Perdas de massa em função das razões de aquecimento

Amostra	Razão de aquecimento (°C/min)	T (°C)	T max (°C)
RAT	5	70 - 360	289
		360 - 490	421
	10	77 - 370	301
		370 - 515	428
	20	80 - 382	320
		382 - 530	438
RAT+MCM-41	5	42 - 75	60
		75 - 447	278
	5	447 - 725	569
		115 - 370	291
	10	370 - 480	425
		20	128 - 380
20	380 - 526	427	
	5	25 - 93	58
5		93 - 440	278
	5	440 - 725	559
RAT+Al-MCM-41		10	115 - 360
	360 - 485		415
	20	118 - 370	313
20	370 - 532	427	

5.3.1 Estudo Cinético da pirólise catalítica do RAT através do Al-MCM-41

Como o Al-MCM-41 apresentou um melhor desempenho na pirólise do RAT, os procedimentos citados posteriormente irão ser referentes a este material. As Figuras 5.24 e 5.25 mostram a conversão da pirólise catalítica do RAT com o Al-MCM-41 em dois pontos diferentes. Observando-se que a degradação foi mais eficiente no primeiro evento de perda de massa (P1) do que segundo evento (P2), ou seja, a conversão ocorreu utilizando uma menor quantidade de energia.

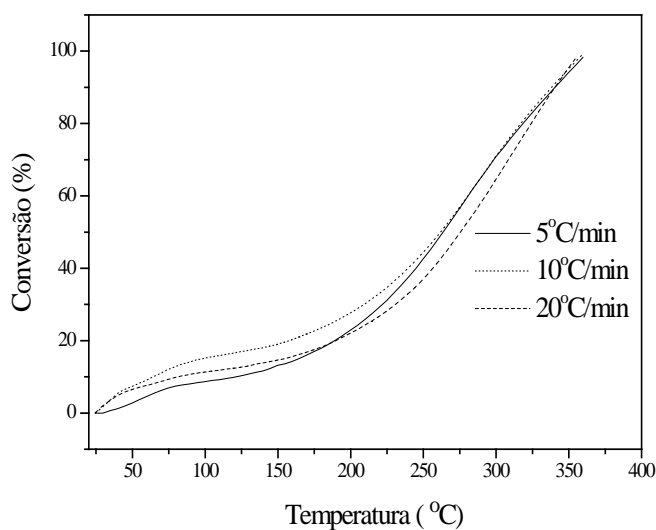


Figura 5.24 Conversão do RAT+Al-MCM-41 no P1.

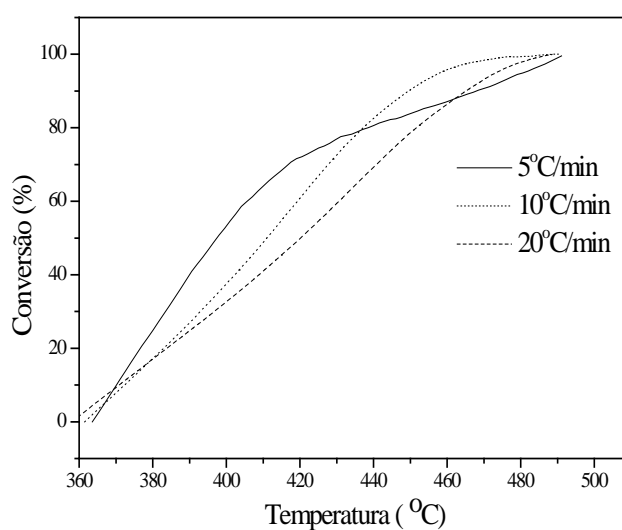


Figura 5.25 Conversão do RAT+Al-MCM-41 no P2.

A energia de ativação para a pirólise catalítica do RAT nos dois pontos (P1 e P2) é mostrada na Figura 5.26. Para o P1 a energia de ativação é 342 KJ/mol e para o P2 este valor é de 401 KJ/mol. Observa-se então que o Ponto 1, descrito como a faixa de temperatura em que ocorre a destilação dos materiais leves, requer uma energia menor; o Ponto 2, região na qual acontece o craqueamento dos componentes mais pesados, a energia tem um valor alto em relação ao P1 devido a essa reação ter uma maior complexidade para ocorrer.

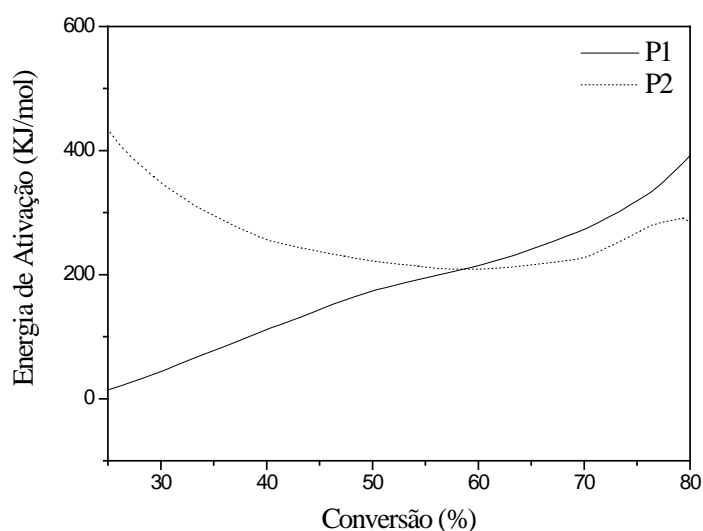


Figura 5.26 Energia de Ativação do RAT+Al-MCM-41 no P1 e P2.

Foi possível também estimar a temperatura para os processos da pirólise catalítica do RAT, fornecendo uma estimativa do momento requerido ao processo em uma dada temperatura (Tabelas 5.15 e 5.16). Observou-se, por exemplo, que para a degradação de 90% do RAT no P1 em um período de 1h, é necessária uma temperatura de 288°C enquanto para a mesma conversão no mesmo período de tempo para o RAT no P2, a temperatura requerida é 391°C.

Tabela 5.12 Parâmetro de Isoconversão para o RAT+Al-MCM-41 (P1)

[°C] (min)	40 % °C	50 % °C	60 % °C	70 % °C	80 % °C	90 % °C
10	180	215	240	259	279	300
20	154	203	231	252	272	296
30	141	196	226	247	269	293
40	131	191	223	244	266	291
50	125	188	220	242	264	289
60	119	185	218	240	262	288
70	115	182	216	239	261	287
80	111	180	215	237	260	286
90	107	179	213	236	259	285
100	105	177	212	235	258	285
110	102	176	211	234	257	284
120	100	174	210	233	256	283
130	98	173	209	232	256	283

Tabela 5.13 Parâmetro de Isoconversão para o RAT+Al-MCM-41 (P2)

[°C] (min)	50 % °C	60 % °C	70 % °C	80 % °C	90 % °C
10	372	379	387	397	414
20	-	-	375	386	405
30	-	-	-	380	400
40	-	-	-	375	396
50	-	-	-	372	393
60	-	-	-	-	391
70	-	-	-	-	389
80	-	-	-	-	388
90	-	-	-	-	386
100	-	-	-	-	385
110	-	-	-	-	384
120	-	-	-	-	383
130	-	-	-	-	382

Verificando as tabelas de isoconversão (Tabelas 5.9, 5.10, 5.12 e 5.13), observa-se que no caso das pirólise catalítica, as conversões foram realizadas utilizando uma temperatura mais baixa.

As curvas de Conversão em função do tempo, mesmo sob temperaturas diferentes, porém próximas, indicaram que o Al-MCM-41 apresentou atividade pronunciada como catalisador para a pirólise do RAT, diminuindo o tempo das conversões (Figura 5.27), em comparação à degradação térmica do RAT (Figura 5.28).

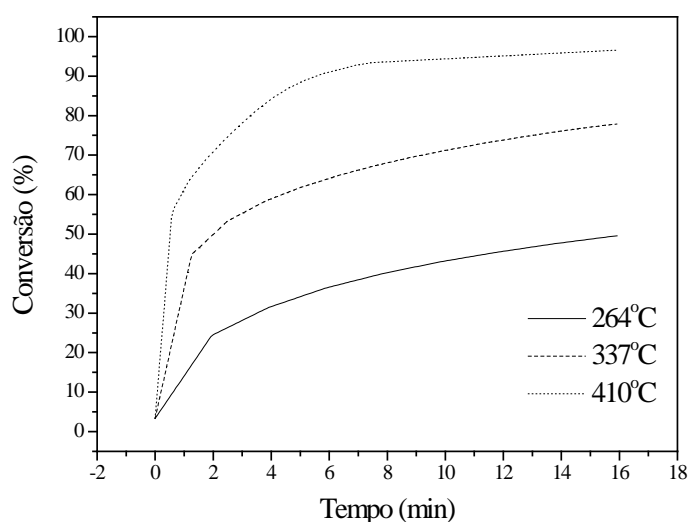


Figura 5.27 Conversão em função do tempo para a pirólise catalítica do RAT.

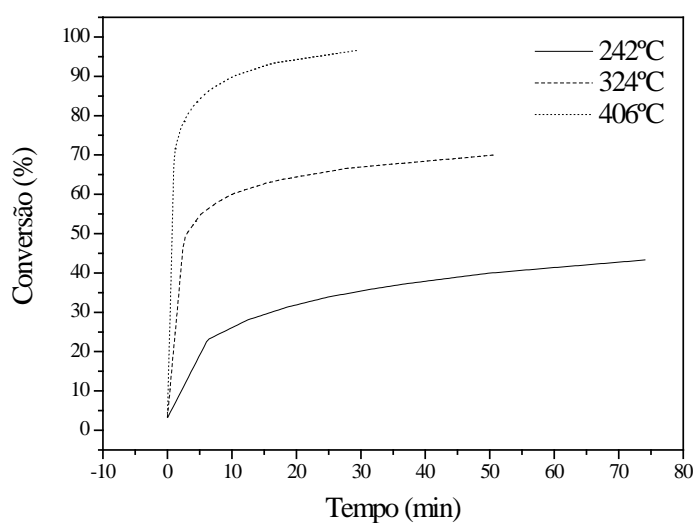


Figura 5.28 Conversão em função do tempo para a degradação térmica do RAT.

As Figuras 5.29 e 5.30 mostram as energias de ativação referentes aos Pontos 1 e 2 do RAT e do RAT+Al-MCM-41.

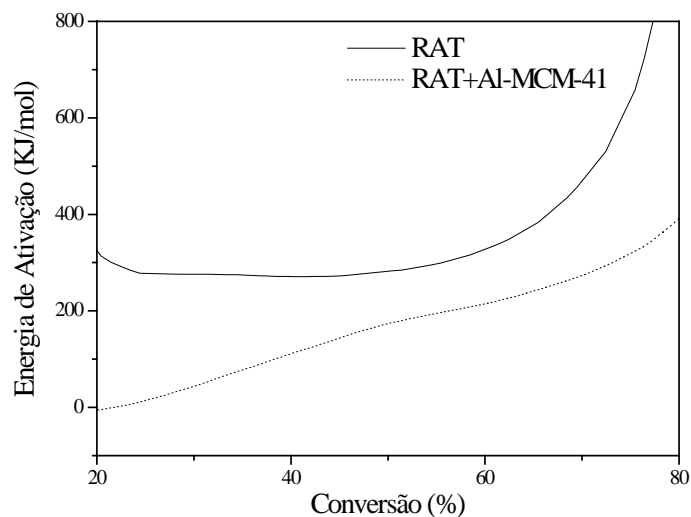


Figura 5.29 Energia de ativação do RAT e RAT+Al-MCM-41 no P1.

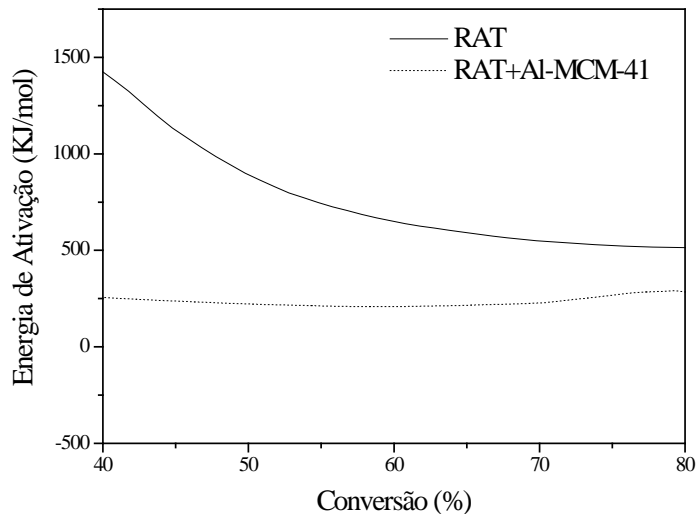


Figura 5.30 Energia de ativação do RAT e RAT+Al-MCM-41 no P2.

As energias de ativação para o P1 foram de 713 kJ/mol para o RAT e de 342 kJ/mol para o RAT+Al-MCM-41. Com isso pode-se dizer que houve uma diminuição significativa na energia quando utilizou-se o catalisador para a pirólise, evidenciando a atividade catalítica do Al-MCM-41 sobre o RAT.

Para o P2, observou-se a mesma atividade catalítica do Al-MCM-41 já que a energia de ativação para o RAT foi de 789 kJ/mol e para o RAT+Al-MCM-41 foi de 401 kJ/mol. Estes resultados foram bastante positivos para este estudo, pois mostra que houve um decréscimo bastante notável nos valores de energia significando que o catalisador promoveu efeito no ponto de maior importância que é onde ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos pesados presentes no RAT.

6 CONCLUSÃO

Os materiais mesoporosos sintetizados foram submetidos a várias técnicas com o intuito de caracterizá-lo e de testar sua atividade catalítica permitindo assim as seguintes conclusões:

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 foram sintetizados com sucesso através do método hidrotérmico, sendo comprovado pelas caracterizações.

Através dos espectros no infravermelho foi possível verificar a eficiência da calcinação para remoção do material orgânico presente nos materiais sintetizados.

Para a determinação da área superficial através da adsorção de nitrogênio, observou-se que o volume de poros para o Al-MCM-41 foi superior ao encontrado para o MCM-41.

Pelo estudo da acidez nos materiais mesoporosos através da adsorção de *n*-butilamina, o MCM-41 apresenta apenas sítios fracos, enquanto o Al-MCM-41 observa-se um aumento na força dos sítios ácidos de fracos para moderados, tornando este material com uma acidez maior.

O estudo das propriedades catalíticas dos materiais se deu através da pirólise do Resíduo Atmosférico (RAT) utilizando a termogravimetria, onde o RAT foi caracterizado através da espectroscopia de infravermelho, evidenciando a presença de alcanos, alcenos, aromáticos, sulfetos, compostos nitrogenados, água e impurezas.

Quando realizada a degradação térmica do RAT, a pirólise do RAT tanto com o MCM-41 quanto com o Al-MCM-41, a estrutura contendo o alumínio, promoveu um efeito catalítico bem mais satisfatório para o processo de craqueamento dos hidrocarbonetos pesados apresentados no P2 das reações, pois percebeu-se que houve uma diminuição da temperatura em que se inicia esta reação bem como a conversão dos hidrocarbonetos em produtos leves é bem maior em um tempo inferior ao observado para a pirólise com MCM-41. Ocorreu também uma diminuição da energia de ativação na pirólise catalítica com o Al-MCM-41.

Fazendo uma análise geral, este trabalho mostrou que o catalisador Al-MCM-41, devido a sua acidez ser considerada mais acentuada pela presença de sítios moderados, através da adição de alumínio na sua estrutura, apresentou um melhor comportamento na pirólise promovendo uma maior conversão a temperaturas menores e tempos reduzidos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as estruturas sintetizadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução, objetivando verificar o arranjo de poros e a espessura das paredes dos materiais sintetizados;
- Caracterizar o RAT por outros métodos, tais como: análise elementar de CHNS, espectrometria de massa, calorimetria exploratória diferencial e outras possíveis;
- Analisar via Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de Massa os produtos gerados através da pirólise catalítica do RAT;
- Testar o Al-MCM-41 com várias razões Si/Al para a pirólise do RAT, bem como fazer troca iônica nos materiais mesoporosos com o intuito de aumentar a acidez;
- Testar novos catalisadores para a pirólise do RAT, tais como: SAPO, SBA-15;
- Realizar novos estudos com outras amostras de RAT variando o grau API.

REFERÊNCIAS

ABADIE, E., Processos de Refinação, **Petrobras**, Rio de Janeiro, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy, **ASTM D 4294**, 2003.

ARAUJO, A. S. Síntese e caracterização de peneiras moleculares. **RECAT/6ºENCAT/Escola de Catálise**, p. 87- 113, 2006.

ARAUJO, A. S.; CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. **2º Curso Ibero Americano sobre catalisadores e adsorventes**, 2001, São Carlos, Brasil.

ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B. Model free-kinetics applied to CTMA+ removal of AIMCM-41 molecular sieves. **Thermochimica Acta**, v. 413, p. 235-240, 2004.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 462-467, 1999.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Determination of the surface área and mesopore volume for lanthanide- incorporated MCM-41 materials by using high resolution thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 345, p. 173-177, 2000.

ATKINS, P. **Físico- Química- Fundamentos**. 3. ed. LTC: Rio de Janeiro, p. 488.

BAGAJEWICZ, M. J.; JI, S. Rigorous procedure for the Design of Conventional Atmospheric Crude Fractionation Units. Part I: Targeting. **Industry Chemical Engineering**. v. 40, p. 617-626, 2001.

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal American Chemistry Society**, v. 73, p. 373- 380, 1953.

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

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. **American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BERLINI, C.; FERRARIS, G.; GUIDOTTI, M., MORETTI, G.; PSARO, R.; RAVASIO, N. A comparasion between [Ti]- MCM-41 and amorphous mesoporous sílica- titânia as catalysts for the epoxidation of bulky unsaturated alcohols. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 44, p. 595- 602, 2001.

BIONDA, K. S.; KUZMIC, V.; JEDNACAK, M. The influence of process parameters on catalytic cracking LPG fraction yield and composition. **Fuel Processing Technology**, v. 64 p. 107-115, 2000.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catalysis, Science and Engineering**, v. 40, p. 329-407, 1998.

BIZ, S.; OCCELLI, M.L.; AUROUX, A.; RAY, G.J. Effects of the nature of the aluminum source on the acidic properties of some mesostructured materials. **Microporous and mesoporous materials**, v. 26, n. 1-3, p. 193-213, 1998.
BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal American Chemistry Society**, v. 60, p. 309- 315, 1938.

BUSIO, M.; JANCHEN, J.; Van HOOFF, J.H.C. Aluminium incorporation in MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Microporous Materials**, v. 5, p. 211-218, 1995.

CHEN, C.Y.; BURKETT, S.L.; LI, H.X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41, **Microporous Materials**, v. 2, p. 27- 34, 1993.

CHEN, L.Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G.K. Thermal and hydrothermal stability of framework- substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous Materials**, v. 12 p. 323-330, 1997.

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous materials**, v. 27, p. 131- 149, 1999.

CONSIDINE, D. M. **Energy Technology Handbook**. Mc Graw Hill Co: California, p. 1792, 1977.

CORMA, A.; ORCHILLÉS, A. V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35, p. 21-30, 2000.

CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; PEREZ-PARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates, **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 569- 574, 1994.

COSTA, A. A. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores metaloporfínicos suportados em MCM-41**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília.

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

DEN HOLLANDER, M. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Fluid catalytic cracking (FCC): activity in the (milli) seconds range in an entrained flow reactor. **Applied Catalysis A: General, Amsterdam: Elsevier**, v. 187, p. 3-12, 1999.

EPA – OFFICE OF COMPLIANCE., **Profile of The Petroleum Refining Industry**, Washington, D.C. EPA. p. 119, 1995.

EVERETT, D. H. Pore systems and their characteristics. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 39, p. 1-21, 1988.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., Catálise heterogênea. **Fundação Calouste Gulbenkian**, p. 548, 2007.

FRASCH, J.; LEBEAU, B.; SOULARD, M.; PATARIN, J.; ZANA, R. In situ investigations on cetyltrimethyl ammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials. **Langmuir**, v. 16, p. 9049, 2000.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - Síntese e estudo de propriedades**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlo, São Carlos.

GONÇALVES, M. L. A. **Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo brasileiro**. 2002. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química/Departamento de Química Fundamental. Universidade de São Paulo, São Paulo.

GONÇALVES, M. L. A.; RIBEIRO, D. A.; MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; TEIXEIRA, M. A. G. Thermal behavior of refinery atmospheric residue from some different oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 387- 391, 2005.

HENSHAW, J. L., **Osha Technical Manual**, Washington: OSHA, 1998.

JI, S.; BAGAJEWICZ, M. Design of Crude Fractionation Units with Preflashing or Prefractionation: Energy Targeting. **Industry Engineering Chemistry**, v. 12 p. 3003 3011, 2002.

KAN´YANOV, V. F.; SIVIRILOV, P. P.; LEBEDEV, K.; SHABOTKIN, I. G. Initiated low temperature cracking of natural bitume. **Petroleum chemistry**, v. 36, p. 124-128, 1996.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710, 1992.

KUMAR, D.; JANICKE, M.; STUCKY, G.; CHMELKA, B.F. Aluminium incorporation in mesoporous molecular sieves. **Studies in surface and catalysis**, v. 84, p. 243-250, 1994.

LEFFLER, W. L. **Petroleum Refining for the Non-Technical Person**. 2. ed. Oklahoma, Penn Well Publishers, 1985.

LIEPOLD, A.; ROOS, K.; RESCHETILOWSKI, W. Mesoporous MCM-41 materials- effect of acidity and porosity on catalytic properties. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 11, p. 3007- 3012, 1996.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal American Chemistry Society**, v. 106, p. 6092- 6095, 1984.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. COPPE/ UFRJ.

MEDEIROS, R. A. **Caracterização tecnológica da zeólita natural chabazita e aplicação para degradação catalítica do polietileno**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MELO, R. A. A. **Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MEYERS, R. A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 3. ed. Mc Graw Hill Co: New York,. p. 900, 2003.

MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; GONÇALVES, M. L. A.; CERQUEIRA, W. V.; TEIXEIRA, M. A. G. Avaliação por análise térmica de resíduos de destilação de petróleo e catalisador usados na unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado, em **3º Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás**, 2005, Salvador.

MOTHÉ, A., **Análise térmica de materiais**. Editora: São Paulo, 2002.

MOTHÉ, C. G.; SILVA JR, C. S.; Petróleo pesado e ultrapesado- reservas e produção mundial, **TN petróleo**, v. 57, p. 76-81, 2008.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S. Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios- X, **Química Nova**, v. 24, p. 531- 539, 2001.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**. 4. ed. Ao Livro Técnico: Rio de Janeiro, 1986.

NUPEG. [http:// WWW.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0375/2008/polo_guamare.doc](http://WWW.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0375/2008/polo_guamare.doc), acessado em 02/2009.

PERRY, R. H.; GREEN, D. **Perry's chemical Engineers Handbook**. 7. ed. McGraw Hill: New York, p. 2640, 1997.

PINNAVAIA, T. J.; TANEV, P. T.; ZHANG, W.; WANG, J.; CHIBWE, M. Catalytic applications of mesoporous metallosilicate molecular sieves and methods for their preparation. **US patent**, v. 5, p. 855- 864, 1999.

RANI, V. R.; KISHAN, M. R.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. **Catalysis Communication**, v. 6, p. 531- 535, 2005.

RIBEIRO, D. A.; GONÇALVES, M. L. A.; TEIXERA, A. M. R. F.; MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, M. A. G. Estudos por análise térmica da influência dos asfaltenos no craqueamento de resíduos de destilação atmosférica de petróleos Brasileiros, em **3º Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás**, 2005, Salvador.

RESCHETILOWSKI, W.; KOCH, H. Is the catalytic activity of Al-MCM-41 sufficient for hydrocarbon cracking?. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 127- 129. 1998.

RESCHETILOWSKI, W.; KOCH, H.; LIEPOLD, A.; ROOS, K. Impact of accessibility and acidity on novel molecular sieves for catalytic cracking of hydrocarbons. **Chemical Engineering Technologic**, v. 21, p. 151- 158, 1998.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications. **Studies in surface and catalysis**, v. 102, p. 1-32, 1996.

SELVAM, P.; BADAMALI, S. K.; SAKTHIVEL, A. Influence of aluminium sources on the synthesis and catalitic activity of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. **Catalysis Today**, v. 63, p. 291-295, 2000.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B.; Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, p. 347-364, 2003.
SETTLE, F. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. **Prentice Hall: USA**, p. 995, 1997.

SHREVE, N. R.; BRINK JR, J. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. LTC: Rio de Janeiro, p. 730, 1980.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo para o Setor de Petróleo e Gás - PRH/ANP-14. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SKOOG, D. A.; LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analysis**. 5 ed. Saunders College Publishing: New York, p. 960, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Ed. Bookman Editora: Porto Alegre, p. 838, 2002.

SOHN, J.R.; DECANIO, S.J.; LUNSFORD, J.H.; ODENNELL, D. Determination of framework aluminium content in dealuminated Y- type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i. r. bands. **Zeolites**, v.3, p. 225- 227, 1986.

SOUZA, C. D. R. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento do n-heptano**. 2001 (a). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, M. J. **Beneficiamento da fração C5+ do pólo de Guamaré a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas**. 2001 (b). Dissertação (Mestrado, em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SPEIGHT, J. G. Characterization of heavy crude oil and petroleum residue. **Paris: Technip**, p. 29- 32 (b), 1994.

SPEIGHT, J. G.; YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G.V.; In: asphaltenes and asphalts. **Elsevier, Amsterdam**, v. 1, p. 7-61, 1994.

SUGUNGUN, M. M.; KOLESNIKOV, I. M.; VINOGRADOV, V. M.; KOLESNIKOV, S. I. Kinetic modeling of FCC process. **Catalysis Today**, v. 43, p. 315-325, 1998.

TISSOT, B.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence, **Springer, Berlin**, v. 2 p. 699, 1984.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Development of a mechanism for M41S materials, **Studies in Surface and Catalysis**, v. 84, p. 53- 59, 1994.

VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. **Thermochimica Acta**, v. 194, p. 221-230, 1992.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A. I. Estimation of the pre- exponential factor in the isoconversional calculation of effective kinetic parameters. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p. 2949- 2960, 1988.

VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, **Thermochimica Acta**, v. 340, p. 53, 1999.
VIDYA, K.; GUPTA, N. M.; SELVAM, P. Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 2035 -2048, 2004.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3. ed. John Wiley & Sons: New York, 1984.

YAMANISHI, E. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino de petróleo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

YANG, M. G.; NAKAMURA, I.; FUJIMOTO, K. Hydro-thermal cracking of heavy oils and its model compound. **Catalysis Today**, v. 43, p. 273-280, 1998.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industry Engineering Chemistry**, v. 35, p. 2075- 2090, 1996.

ZHOLOBENKO, V. L.; HOLMES, S. M.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v. 11, p. 83-86, 1997.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)